

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU RÉGIME D'UNE
DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE DANS
UN MELANGE HMDSO/N₂, SUR LES
PROPRIETES D'UN PROCEDE DE DEPOT

AVANT-PROPOS

Ces travaux de thèse sont le fruit d'une collaboration de trois ans et quelques mois, entre le Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface (Université Pierre et Marie Curie, EA 3492), et le département de Science et Analyse des Matériaux (CRP Gabriel Lippmann, Luxembourg). Ils ont été rendus possibles grâce au soutien financier du Fonds National de la Recherche du Luxembourg, et à l'apport des moyens techniques des deux laboratoires. La thèse s'est déroulée sous la direction du Pr. Farzaneh Arefi-Khonsari, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie. Les travaux ont également été encadrés par Patrick Choquet, chef de projet au CRP Gabriel Lippmann, ainsi que par David Duday.

Ce projet de thèse a pu être réalisé, grâce à la volonté des personnes qui m'ont encadré. Je tiens donc à remercier :

le Pr. Amouroux, pour m'avoir accueilli au sein du LGPPTS, et au Pr. Daniel Morvan, son successeur à la direction du laboratoire qui m'a apporté soutien et conseils dans la dernière mais non moins difficile ligne droite. Je remercie Monsieur Henri-Noël Migeon pour m'avoir accueilli au SAM également.

le Pr. Farzaneh Arefi-Khonsari, qui m'a apporté son soutien tout au long de ces trois ans. Je vous remercie également pour vos encouragements à collaborer avec nombre de professeurs internationaux.

Patrick Choquet, qui est arrivé à mi-parcours de ce projet, mais s'est pleinement investi et m'a aidé à organiser mes idées, notamment.

David Duday, qui est à l'origine du projet, et dont l'optimisme inaltérable nous a poussé à tenter plus que nous ne pensions le faire. Et ce n'est qu'un début !

Les membres du jury ont toute ma reconnaissance pour leurs remarques avisées et leurs encouragements à poursuivre dans le domaine de la recherche et du développement.

Notamment, merci au Pr. Ana Lacoste ainsi qu'à Vincent Puech d'avoir rapporter ma thèse.

Je remercie Gérard Henrion, dont l'aide et les conseils m'on été précieux. Merci également Pr. Francesco Fracassi, qui a accepté de venir de Bari pour participer à ce jury de thèse.

Beaucoup de personnes sont intervenues, et ont apporté une, voire plusieurs briques qui m'ont été indispensables pour construire cette thèse. J'adresse mes remerciements à :

le Pr. Sadéghi, avec lequel j'ai réalisé les mesures d'absorption par les métastables de l'azote, ainsi qu'à Amandine Coillet et Mohammad Jah-Jah pour leur aide dans la réalisation

des expériences et leur compagnie que j'ai beaucoup appréciée, de même que celle de Claudia Lazzaroni.

le Pr. Bougdira qui m'a permis de réaliser les mesures d'absorption IRTF dans la décharge.

les Pr. Akishev et Krcma, avec qui j'ai eu plaisir à échanger scientifiquement.

André Bouchoule, pour son aide précieuse sur l'histoire des DBD.

Thibault Le Loarer et Eric Michel qui, a eux deux, m'ont donné les éléments nécessaires pour établir le diagnostic électrique de la décharge.

Marie Jubault, Virginie Hody, Maryline Moreno, Alexandre Valt, Cédric Noël, Juliano Borges, Nicolas Boscher, et Enrico Gallino (il magnifico) pour ... et un peu plus même.

Armelle Vardelle pour le temps passé à réaliser les dépôts d'alumine sur mes électrodes.

Jean-Nicolas Audinot, Jérôme Guillot et leurs fameux ingénieurs (Esther Lentzen, Samya Ouarsighni, Sébastien François et Patrick Grysan) pour leurs analyses, et pour les nombreuses discussions que nous avons eu.

Jean-Luc Biagi et Thierry Girot pour leur aide sur le MEB, et pour nos tentatives à l'AFM, et à Rachid pour les plans de pièces.

Michel, aujourd'hui à la retraite, et qui a réalisé le réacteur, mais aussi à Arnaud Moschetta, génial créateur de la Mocket Box, et à Raphaël Froeliger, dont l'aide me fut précieuse sur les dispositifs.

Il y a enfin ces nombreuses personnes, impossibles à citer en intégralité et qui ont eu une importance fondamentale dans la réalisation de ce travail. Elles m'ont aidé à garder le moral, m'ont soutenu par leur présence, leurs mots, leurs gestes.

Merci à : Alexandre, Ali, Amandine, Anh, Arnaud, Asmae, Audrey, Bruno, Camille, Catalina, Cédric, Cédric, Christophe, Chung, Claudia, Enrico, Eric, Florence, François, Frédéric, Gaëlle, Guillaume, Hélène, Hubert, Inès, Isabelle, Jean-Christophe, Jean-Pierre, Jérôme, Juliano, Lamia, Laure, Laurent, Lex, Linda, Ludovic, Mahsa, Malek, Marie, Maryline, Mayerling, Membres de Doc'Up, Michelle, Mickael, Mohammad, Nathalie, Nicolas, Nir, Ousmane, Paul, Phillip, Rachid, Sabah, Samer, Sara, Simon, Stéphanie, Sylvain, Thierry, Vincent, Virendra, Virginie, et Willy. Chacun sait ce qu'il m'a apporté, et donc l'importance du merci qui en découle.

Et merci à Paul, Ali, et aux membres de Doc'Up pour les vocalises !

J'en oublie certainement, je leur prie de m'en excuser.

A ma famille, simplement dire : il l'a fait le petit c... mais ce n'est pas de ma faute. Merci.

Je terminerai évidemment par le plus grand des merci : félicitations mon cœur, tu supportes l'insupportable et je t'en remercie (ma famille aussi je crois).

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

NOTATIONS UTILISEES	XI
TABLE DES ILLUSTRATIONS	XV
INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I. INTRODUCTION AUX DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE	9
1. PRINCIPE DES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE	11
1.1. LA DBD : UN PLASMA HORS EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	11
1.1.1. NOTION D'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	11
1.1.2. CAS DE LA DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE.....	12
1.1.3. REGIMES DE FONCTIONNEMENT D'UNE DBD	13
2. HISTOIRE DES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE	22
3. TRANSITION DU REGIME DE TOWNSEND VERS LE REGIME FILAMENTAIRE	26
3.1. INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATIONNELS SUR LE REGIME DE DECHARGE	26
3.2. INFLUENCE DE LA FREQUENCE DU SIGNAL APPLIQUE	28
3.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION GAZEUSE	29
4. INTERACTION PLASMA-SURFACE SUR DES SUBSTRATS POLYMERES.....	32
5. DEPOT DE COUCHE MINCE A PARTIR DE HMDSO/N ₂ PAR DBD	33
6. RESULTATS TRAITANT DE L'EMISSION DU CN	37
7. CONCLUSION DU CHAPITRE I	40
CHAPITRE II. METHODE, EQUIPEMENT ET OUTILS D'ANALYSE	43
1. METHODE EXPERIMENTALE	45
2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	46
2.1. LE REACTEUR DBD	47
2.1.1. CIRCUIT GAZEUX	50
2.1.2. LE GENERATEUR	51
2.1.3. DISPOSITIFS DE CARACTERISATION	52
3. METHODES DE CARACTERISATION	54
3.1. CARACTERISATION DE LA PHASE GAZ	54
3.1.1. PROPRIETES ELECTRIQUES DE LA DECHARGE	54
3.1.2. CALCUL DE LA PUISSANCE DISSIPÉE DANS LA DECHARGE	61
3.1.3. PROPRIETES CHIMIQUES DE LA DECHARGE	64
3.1.4. ABSORPTION PAR LES ESPECES METASTABLES DE L'AZOTE	70
3.2. CARACTERISATION DE LA COUCHE MINCE DEPOSEE	72
3.2.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	72
3.2.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X.....	73
3.2.3. ABSORPTION INFRAROUGE PAR TRANSFORMÉE DE FOURIER SUR LES ECHANTILLONS.....	74
3.2.4. SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES A HAUTE RESOLUTION LATERALE	75
4. CONCLUSION DU CHAPITRE II	77
CHAPITRE III. QUALIFICATION DE LA DECHARGE DANS L'AZOTE : EVALUATION DES OUTILS D'ANALYSE ..	81
1. METHODE EXPERIMENTALE	83
2. DECHARGE SUR UN SUBSTRAT EN VERRE	83
2.1. PROPRIETES DU SUBSTRAT EN VERRE	84
2.2. PROPRIETES DE LA DECHARGE DE TOWNSEND DANS L'AZOTE.....	84

2.2.1.	CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE LA DECHARGE DE TOWNSEND	85
2.2.2.	SPECTRE D'EMISSION DE LA DECHARGE DE TOWNSEND	86
2.3.	INFLUENCE DU SIGNAL APPLIQUE SUR LE REGIME DE LA DECHARGE	87
2.3.1.	EFFET DE LA TENSION SUR LES PROPRIETES DE LA DECHARGE	87
2.3.2.	EFFET DE LA FREQUENCE SUR LES PROPRIETES DE LA DECHARGE	90
2.3.3.	EFFET DE LA DISTANCE INTER-ELECTRODE	92
2.4.	DISCUSSION	94
2.5.	MESURES DES METASTABLES DE L'AZOTE : METHODE D'IBBCEAS.....	96
3.	DECHARGE SUR UN SUBSTRAT DE CUIVRE	98
3.1.	PROPRIETES DU SUBSTRAT EN CUIVRE	98
3.2.	EFFET DE L'ETAT DE SURFACE DU SUBSTRAT EN CUIVRE.....	100
3.3.	ETUDE DE LA DECHARGE DANS L'AZOTE, SUR UN SUBSTRAT EN CUIVRE	101
3.3.1.	PROPRIETES DE LA DECHARGE EN FONCTION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	101
3.3.2.	DISTRIBUTION DES STREAMERS SUR LE SUBSTRAT EN CUIVRE	106
4.	SYNTHESE DU CHAPITRE III.....	107
4.1.	EVALUATION DES METHODES DE CARACTERISATION DE LA DECHARGE.....	107
4.2.	QUALIFICATION DE LA DECHARGE	108
4.2.1.	TRANSITION DU REGIME DE DECHARGE	108
4.2.2.	COMPARAISON DE LA DECHARGE EN FONCTION DU SUBSTRAT	109
CHAPITRE IV. INFLUENCE DU REGIME SUR LES PROPRIETES DU PROCEDE DE DEPOT		113
1.	PROPRIETES GENERALES DE LA DECHARGE HMDSO/N ₂	115
2.	ETUDE DE LA DECHARGE LORS DU PROCEDE DE DEPOT	118
2.1.	CAS DE LA DECHARGE SUR LE SUBSTRAT EN VERRE	119
2.1.1.	DETERMINATION DU REGIME DE LA DECHARGE.....	119
2.1.2.	PROPRIETES D'EMISSION DE LA DECHARGE	121
2.2.	CAS DE LA DECHARGE SUR LE SUBSTRAT EN CUIVRE.....	127
2.2.1.	DETERMINATION DU REGIME DE LA DECHARGE.....	127
2.2.2.	PROPRIETES D'EMISSION DE LA DECHARGE	128
2.3.	DISCUSSION	129
3.	CARACTERISATION DES FILMS MINCES	131
3.1.	COMPOSITION CHIMIQUE DES FILMS DEPOSES.....	132
3.1.1.	ANALYSE IRTF DES FILMS DEPOSES	132
3.1.2.	ANALYSE XPS DES FILMS	135
3.2.	MORPHOLOGIE DES FILMS DEPOSES	141
4.	SYNTHESE.....	145
CONCLUSION GENERALE.....		151
TRAVAUX CITES		ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
ANNEXE A : PROPRIETES DE L'HEXAMETHYL DISILOXANE OU HMDSO		167
ANNEXE B : UTILISATION DE L'ABAQUE DE PUISSANCE.....		169
ANNEXE C : MESURE D'ABSORPTION PAR LES METASTABLES DE L'ARGON		171
ANNEXE D : ABSORPTION IRTF DANS LE GAZ DE DECHARGE		179

NOTATIONS UTILISEES

NOTATIONS UTILISEES

La signification des sigles et des abréviations utilisés, ainsi que les correspondances entre les unités utilisées et les unités du système internationales sont reportées ici.

Sigles et Abréviations

DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
APGD (DLPA)	Atmospheric Pressure Glow Discharge (Décharge Luminescente à Pression Atmosphérique)
GDBD	Glow Dielectric Barrier Discharge
APTD	Atmospheric Pressure Townsend Discharge
HET	Hors Equilibre Thermodynamique
IRTF	Absorption InfraRouge à Transformée de Fourier
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy : Spectroscopie de photoelectrons X
nanoSIMS-50	Spectrométrie de masse d'ions secondaires à haute résolution latérale (50 nm)
IBBCEAS	Incoherent BroadBand cavity Enhanced Absorption Spectroscopy : Spectroscopie d'absorption amplifiée par une cavité résonnante
HMDSO	Hexamethyl disiloxane : $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$

Grandeurs Physiques

T_e, T_i, T_n ou $T_g,$ T_{rot}, T_{vib}	Températures : électronique, des ions, du gaz, de rotation et de vibration – habituellement exprimées en eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)
n_e, n_i	Densités électronique et ionique – habituellement exprimée en cm^{-3}
E_i	Energie d'ionisation – exprimée en eV
\vec{E}	Champ électrique – exprimé en $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
α, β et γ	Premier, second et troisième coefficients de Townsend
(n', n'')	Niveaux d'excitation supérieur et inférieur d'une transition radiative
(v', v'')	Niveaux de vibration supérieur et inférieur d'une transition radiative
(J', J'')	Niveaux de rotation supérieur et inférieur d'une transition radiative
S	Facteur de Holn-London
q	Facteur de Franck-Condon
G	Constante de vibration (cm^{-1})

Notations utilisées

λ, ν	Longueur d'onde, nombre d'onde – habituellement exprimés respectivement en nm et en cm^{-1}
h	Constante de Planck – $6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s
k	Constante de Boltzmann – $1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K ⁻¹
c	Célérité – $3 \cdot 10^8$ m.s ⁻¹
ϵ_0	Permittivité du vide- $8,85 \cdot 10^{-12}$ J.m ⁻¹
ϵ_r	Permittivité relative d'un milieu
U	Tension (V)
f, T	Fréquence (Hz), Période (s)
i	Courant (A)
Q	Charge (C)
C	Capacité diélectrique (F)
R_x	Résistance (Ohm)
P, \bar{P}	Puissance, Puissance moyenne (W)
W/F	Energie apportée par mole de précurseur (J.mol ⁻¹)
P_{HMDSO}	Pression partielle en HMDSO (Pa)
Q_{HMDSO}	Débit molaire en HMDSO (mol.s ⁻¹)
Q_{HMDSO}	Débit volumique en HMDSO (m ³ .s ⁻¹)
V_M	Volume molaire (m ³ .mol ⁻¹)
d	Distance inter-électrode (m)

Unités utilisées

Nous avons exprimé certaines grandeurs dans des unités particulières, n'appartenant pas au système international ; elles sont répertoriées ici avec leurs correspondances dans le système international.

Torr	Unité de pression ; 1 Torr = 133 Pa (unité équivalente : le mmHg)
Å	Unité de longueur ; 1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m
eV	Unité d'énergie ; 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J
°C	Unité de température ; $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15$
sccm	Unité de débit ; 1 sccm = $1 \cdot 10^{-6} \times 60$ m ³ /s dans les conditions normales de température et de pression
Slm	Unité de débit ; 1 Slm = $1 \cdot 10^{-3} \times 60$ m ³ /s dans les conditions normales de température et de pression
Mech/s, Gech/s	Unité de fréquence ; 1 Mech/s = $1 \cdot 10^6$ Hz – 1Gech/s = $1 \cdot 10^9$ Hz ; unité utilisée pour qualifier l'échantillonnage d'une mesure
ppm	Rapport sans unité ; 1 ppm = $1 \cdot 10^{-4}$ % en nombre de particules

TABLE DES ILLUSTRATIONS

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure i-1-1 : Représentation de Cram de la molécule d'hexametyldisiloxane, ou HMDSO _____ 4

Chapitre I

Figure I-1 : Evolution des températures électronique et ionique en fonction de la pression (1 Torr = 133 Pa); _____ 12

Figure I-2 : Temps pris par les différents processus énergétiques dans une DBD à pression atmosphérique [2] _____ 12

Figure I-3 : Schéma d'une avalanche électronique ; n_e : densité électronique _____ 14

Figure I-4 : Schéma représentant le claquage d'une décharge de Townsend _____ 14

Figure I-5 : Courant de décharge et lumière émise dans une DBD ; _____ 16

Figure I-6 : Tension aux bornes du gaz et courant le traversant dans une décharge homogène _____ 16

Figure I-7 : Caractéristique courant-tension d'un plasma froid généré entre deux électrodes ; visualisation des régimes de décharge [4] _____ 16

Figure I-8 : Développement d'un streamer : _____ 19

Figure I-9 : Progression de l'ionisation vers l'anode _____ 19

Figure I-10 : Progression de l'ionisation en direction de la cathode [5] _____ 20

Figure I-11 : Organisation spatiale des streamers dans un plasma d'air [10] ; cliché photographique pris à travers une électrode utilisant de l'eau comme conducteur _____ 21

Figure I-12 : Figure de Lichtenberg [11] _____ 22

Figure I-13 : Expérience de Théodose Du Moncel ; première Décharge à barrière diélectrique _____ 23

Figure I-14 : Dispositif de Werner Von Siemens pour la production d'ozone [14] _____ 24

Figure I-15 : Influence de la permittivité de la surface ϵ , sur l'obtention d'une décharge homogène [22] _____ 27

Figure I-16 : Domaine de tension pour lequel la décharge est homogène, pour différents gaps et matériaux diélectriques _____ 27

Figure I-17 : Gamme de tension pour laquelle la décharge est homogène, en fonction du débit d'azote _____ 28

Figure I-18 : émission optique du plasma dans une décharge de Townsend (GDBD) et dans une décharge filamentaire (FDBD) [3] _____ 30

Figure I-19 : Cliché MEB d'un substrat en polypropylène ; état de surface avant et après traitement par une décharge filamentaire _____ 32

Figure I-20 : Aspect de la surface de polyimide traité par une DBD dans l'air pendant 30 secondes _____ 33

Figure I-21 : Evolution de l'émission du CN en fonction du débit de précurseur [44] _____ 34

Figure I-22 : Pics XPS du carbone pour deux dépôts réalisés dans les conditions suivantes : _____ 35

Figure I-23 : Schéma représentant la production de particules dans une APED⁰ [46] _____ 36

Figure I-24 : Emission du système violet du CN ; _____ 37

Figure I-25 : Distribution des niveaux de vibration v du CN($B^2\Sigma$) en fonction du temps de traitement _____ 38

Figure I-26 : Diagramme d'énergie potentielle de la molécule CN ; le cercle en pointillé met en évidence le recouvrement des courbes d'énergie potentielle de CN ($C^4\Sigma^+$) et de CN($B^2\Sigma^+$) _____ 39

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma de synthèse de la méthode expérimentale de l'étude	45
Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental	46
Figure II-3 : Photographie du dispositif expérimental	47
Figure II-4 : Photographie du réacteur et de ses connexions	47
Figure II-5 : Coupe transversale du réacteur, présentant les différents éléments le composant	49
Figure II-6 : Aspect de la tension appliquée et du courant traversant le circuit	52
Figure II-7 : Mesures électriques effectuées sur le circuit générateur-réacteur	54
Figure II-8 : Schéma électrique du circuit en l'absence de la décharge	55
Figure II-9 : Ajout d'une capacité de mesure dans le circuit	57
Figure II-10 : Capacité du réacteur en fonction de la tension appliquée; Décharge non amorcée ($U_a = 5000$ V)	57
Figure II-11 : Valeurs calculées et expérimentales de la capacité équivalente C_R en fonction de la distance inter-électrode	58
Figure II-12 : Circuit électrique équivalent, tenant compte de la capacité parasite observée	58
Figure II-13 : Représentation du courant et des tensions aux bornes des composants	59
Figure II-14 : Mesure du courant de décharge à partir de l'équation (II.16)	60
Figure II-15 : Calcul de la puissance à l'aide de l'équation (II.23)	62
Figure II-16 : Schéma représentant les données accessibles à partir de la caractéristique Q-U	63
Figure II-17 : Tracé de la caractéristique Q-U et détermination de son aire (tracé sur une période)	64
Figure II-18 : Schéma du dispositif pour la mesure d'émission optique	65
Figure II-19 : Spectre d'émission d'une DBD dans l'azote; identification des principales espèces émettrices	65
Figure II-20 : Bandes d'émission de la série $\Delta v = -2$ dans le second système de l'azote, utilisées pour le calcul de la température de vibration de $N_2(C^3\Pi_u)$	67
Figure II-21 : Détermination de la température de vibration à partir de tracé de l'équation	68
Figure II-22 : Détermination de l'intensité des bandes d'émission $I_{\nu\nu''}$; exemple pour la transition (1,3) du second système positif de l'azote	68
Figure II-23 : Détermination de la température de vibration à partir du tracé de $\ln[I/(qv^4)] = f(G(v'))$	69
Figure II-24 : Détermination de la température de rotation à partir de la bande (0 ; 1) du $N_2(C^3\Pi_u)$	70
Figure II-25 : Spectre théorique d'absorption de la transition (2,0) du premier système positif de l'azote	72
Figure II-26 : Spectre XPS global d'une couche SiOCN:H; Détection des photoélectrons des couches Si 2s et 2p, C 1s, O 1s et N 1s et des électrons Auger du carbone, de l'azote et de l'oxygène (KLL)	73
Figure II-27 : Schéma de principe du spectromètre IRTF en mode ATR	74
Figure II-28 : Géométries des faisceaux primaires et secondaires dans	76
Figure II-29 : Nanofibres de carbone analysées avec le nanoSIMS-50	76

Chapitre III

Figure III-1 : Schéma du plan d'expérience pour la qualification de la décharge dans l'azote	83
Figure III-2 : Surface du substrat en verre ; agrandissement x5000	84
Figure III-3 : Mesure de la rugosité du substrat en verre par microscopie confocale ; $R_{rms} = 80 \text{ nm}$	84
Figure III-4 : Tension appliquée et courant mesuré lors de la décharge de Townsend	85
Figure III-5 : Calcul de U_g et i_{pl} à partir du circuit équivalent et comparaison avec les résultats de [3]	85
Figure III-6 : Mesure de la puissance dissipée dans la décharge à partir de U_g et i_{pl}	86
Figure III-7 : Emission excimer provenant de $O(^1S)N_2$ dans la décharge de Townsend ; substrat en verre	87
Figure III-8 : Courant dans le circuit pour une tension appliquée de 9,5 kV ;	88
Figure III-9 : Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée ;	88
Figure III-10 : Coefficient R^2 de la régression linéaire pour les différentes méthodes de calcul de la puissance (cf. Figure III-9)	89
Figure III-11 : Température vibrationnelle de N_2 ($C^3\Pi_u$) en fonction de la tension appliquée	89
Figure III-12 : Transition de régime avec l'augmentation de la fréquence d'excitation de la décharge ;	90
Figure III-13 : Evolution de la puissance dissipée avec l'augmentation de la fréquence d'excitation	91
Figure III-14 : Evolution de la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) avec la fréquence d'excitation	91
Figure III-15 : Evolution avec la fréquence du rapport d'intensité entre la bande (0,0) de N_2^+ dans le FNS et la bande (3,5) du N_2 dans le SPS	92
Figure III-16 : Tension appliquée pour : (gris) amorcer une décharge et (violet) qu'elle se développe sur toute la surface en fonction de la distance inter-électrode ; fréquence fixe	92
Figure III-17 : Influence de la distance inter-électrode sur (A) la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$)	93
Figure III-18 : Puissance dissipée dans la décharge en fonction de la fréquence (A, $U = 7,0 \text{ kV}$) et de la tension (B, $f = 20 \text{ kHz}$) ; $d = 0,5 \text{ mm}$	94
Figure III-19 : Evolution de (A) la température de vibration et (B) du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ avec la fréquence ;	94
Figure III-20 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en verre – $d = 0,5 \text{ mm}$	95
Figure III-21 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$	95
Figure III-22 : Abaque pour la détermination de la puissance dissipée dans la décharge	95
Figure III-23 : Mesure de la température du gaz pour différentes conditions expérimentales	96
Figure III-24 : Mesures de $\ln(I_0/I)$ enregistrées pour $U = 7,0 \text{ kV}$ et $U = 8,0 \text{ kV}$;	97
Figure III-25 : Aspect du cuivre avant et après le traitement de décapage	98
Figure III-26 : Pic XPS Cu 2p du substrat en cuivre analysé (A) avant et (B) après décapage	99
Figure III-27 : Pic Auger Cu LM2 du substrat en cuivre analysé (A) avant et (B) après décapage	99
Figure III-28 : Morphologie du substrat en cuivre	100
Figure III-29 : Influence de l'état de surface du cuivre sur le régime de la décharge opérant dans l'azote	100
Figure III-30 : (A) Courants mesuré et capacitif traversant le circuit et (B) courant de décharge dans les conditions suivantes : substrat en cuivre – $f = 13 \text{ kHz}$ – $U = 7,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$	101
Figure III-31 : (A) Courant mesuré et courant capacitif et (B) courant de décharge,	102
Figure III-32 : Evolution de (A) la température de vibration et (B) du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ avec la tension appliquée ; substrat en cuivre – $f = 13 \text{ kHz}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$	103
Figure III-33 : Puissance dissipée dans la décharge d'azote, en fonction de la tension appliquée ;	103
Figure III-34 : Courant mesuré et courant capacitif traversant la décharge opérée à une tension de	104
Figure III-35 : Variations de la température de vibration et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, avec l'augmentation de la fréquence d'excitation ; décharge sur cuivre – $U = 7,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$	104
Figure III-36 : Puissance dissipée dans la décharge d'azote sur cuivre, en fonction de la fréquence d'excitation ; $U = 7,0 \text{ kV}$ et $d = 1,0 \text{ mm}$	105
Figure III-37 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en cuivre, pour $d = 1,0 \text{ mm}$	105
Figure III-38 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en cuivre, pour $d = 0,5 \text{ mm}$	106
Figure III-39 : Puissance consommée pendant la décharge sur un substrat en cuivre, en fonction de la fréquence (A, $U = 7,0 \text{ kV}$) et de la tension (B, $f = 13 \text{ kHz}$) ; $d = 0,5 \text{ mm}$	106

Figure III-40 : Clichés MEB des marques laissées par les streamers sur le substrat en cuivre après traitement sous azote _____ 107

Chapitre IV

Figure IV-1 : Propriétés électriques de la décharge ; $f = 20 \text{ kHz}$ – $U = 7,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$ – substrat en verre	115
Figure IV-2 : Emission du CN_2	116
Figure IV-3 : Emission du NH	116
Figure IV-4 : Emission du CN ; système violet	116
Figure IV-5 : Emission du CN ; système rouge	116
Figure IV-6 : Emission du CH	116
Figure IV-7 : Emission du C_2	116
Figure IV-8 : Emission de la série $\Delta v=0$ du système violet du CN ;	117
Figure IV-9 : Emission non identifiée dans la décharge (A) entre 418 nm et 420 nm (comparaison avec un spectre simulé avec LIFBASE) et (B) entre 440 nm et 445 nm	118
Figure IV-10 : Diagramme tension-fréquence du régime de décharge, pour le procédé de dépôt ;	120
Figure IV-11 : Evolution de l'émission du système violet de CN avec le régime de décharge	121
Figure IV-12 : Emission du système violet de CN , en fonction du régime de décharge	122
Figure IV-13 : Emission du CN_2 , en fonction du régime de décharge	122
Figure IV-14 : Emission de CN_2 en fonction de la tension appliquée ; Substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$	123
Figure IV-15 : Emission de CN en fonction de la tension appliquée ; Substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$	123
Figure IV-16 : Emission des espèces carbonées en fonction de la concentration en HMDSO ;	124
Figure IV-17 : Distribution de la population des niveaux de vibration du $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$ en fonction de [HMDSO] ;	124
Figure IV-18 : Emission des espèces carbonées en fonction de la concentration en HMDSO ;	125
Figure IV-19 : Distribution de la population des niveaux de vibration du $\text{CN}(B^2\Sigma^+)$ en fonction de [HMDSO] ;	125
Figure IV-20 : Emission du CN en fonction de la concentration en précurseur	126
Figure IV-21 : Diagrammes tension-fréquence pour la détermination du régime de la décharge lors du procédé de dépôt ; Substrat en cuivre – [HMDSO] = 15 ppm ;	127
Figure IV-22 : Emission de la décharge dans les conditions du Tableau IV-3 (substrat en cuivre)	128
Figure IV-23 : Influence du substrat sur l'émission de (A) CN et (B) CN_2	129
Figure IV-24 : Schéma illustrant la zone d'analyse des films réalisés dans notre étude	131
Figure IV-25 : Spectre IRTF de HMDSO [71]	133
Figure IV-26 : Spectres IRTF des dépôts réalisés sur cuivre, dans les conditions de décharge de Townsend ($d = 0,5 \text{ mm}$) et filamentaire ($d = 1,0 \text{ mm}$) – $U = 8,0 \text{ kV}$ – $f = 13 \text{ kHz}$ – [HMDSO] = 15 ppm	133
Figure IV-27 : Absorption IRTF par les films déposés dans les conditions d'une décharge de Townsend, sur verre et cuivre	134
Figure IV-28 : Pics XPS du silicium $\text{Si } 2p$, correspondant aux dépôts réalisés dans les conditions décrites dans le Tableau IV-2	137
Figure IV-29 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge intermédiaire (peu de streamers), sur verre (cond.° (1) ; cf. Tableau IV-2)	138
Figure IV-30 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge intermédiaire (beaucoup de streamers), sur verre (cond.° (2) ; cf. Tableau IV-2)	139
Figure IV-31 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge filamentaire, sur verre (Exp. (3) ; cf. Tableau IV-2)	139
Figure IV-32 : Comparaison des contributions de C=N et C-Si au pic du carbone en fonction du régime ; dépôts obtenus sur verre	140
Figure IV-33 : Spectres XPS du carbone, pour les films déposés sur cuivre dans les conditions d'une :	140
Figure IV-34 : Clichés MEB des films obtenus pour différents régimes de décharge, sur verre et cuivre	142
Figure IV-35 : Clichés du film déposé sur cuivre à partir d'une décharge filamentaire	143
Figure IV-36 : Cartographie des éléments ^{63}Cu et ^{65}Cu , dans la zone d'impact des streamers sur la surface de cuivre ; échelle logarithmique	144
Figure IV-37 : Cliché MEB des films déposés sur :	145

Annexes

Figure A-1 : Représentation de Cram de la molécule d'hexametyldisiloxane, ou HMDSO _____ 167

Figure B-1 : Abaque pour la détermination de la puissance dissipée dans la décharge _____ 167

Figure C-1 : Scheme of the reactor configuration; _____ 173

Figure C-2 : Example of a Glow like barrier discharge at atmospheric pressure, in a noble gas [81] _____ 173

Figure C-3 : Scheme of the optical setup realized for this study _____ 174

Figure C-4 : Relationship between the discharge current and the recorded signal with the photodiode 7a _____ 175

Figure C-5 : Intensity measured from the photodiode 7b _____ 175

Figure C-6 : Absorbance as regard of the plasma current _____ 176

Figure C-7 : Absorption profile of the bands corresponding to the transition $3P^5_4P \leftarrow 3P^2$ and $3P^4_4P \leftarrow 3P^0$; _____ 177

Figure D-1 : Dispositif expérimental pour la mesure d'absorption par IRTF _____ 180

Figure D-2 : Spectre infrarouge du mélange HMDSO/N2 _____ 181

Figure D-3 : Absorption infrarouge du mélange gazeux avant et pendant une décharge filamentaire ; _____ 182

Figure D-4 : Absorption infrarouge d'une décharge filamentaire ; $f = 30 \text{ kHz} - U_a = 8,0 \text{ kV} - d = 1,0 \text{ mm}$ _____ 183

Figure D-5 : Spectres d'absorption IR enregistrés dans une décharge obtenue dans les conditions suivantes : $f = 13 \text{ kHz} - d = 1,0 \text{ mm} - (A) U_a = 9,0 \text{ kV}$ et $(B) U_a = 9,5 \text{ kV}$ _____ 183

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les travaux réalisés durant la thèse font partie d'un projet financé par le Fonds National de la Recherche au Luxembourg intitulé TRASU, dont l'objectif est de répondre aux besoins d'industriels en matière d'innovation dans le domaine du traitement de surface. C'est un projet coordonné entre les deux centres de recherche luxembourgeois, Le CRP Gabriel Lippmann et le CRP Henri Tudor, où huit industriels luxembourgeois sont partenaires. Sept laboratoires et centres de recherche dont le LGPPTS⁽¹⁾ sont aussi associés au projet.

Une des activités du projet est notamment dédiée à la recherche et au développement de surfaces fonctionnalisées, afin de répondre à des problématiques d'adhésion entre supports conducteurs et/ou isolants. La fonctionnalisation de la surface est apportée par le dépôt d'un film mince portant des fonctions amines ou acides carboxyliques. On a choisi de répondre à cette problématique par l'élaboration de couches minces organosiliciées pour plusieurs raisons. La première est liée à la grande variété de précurseurs disponibles et dont l'utilisation ne nécessite pas de mesures de sécurité trop importantes. La seconde se rapporte à la gamme de films pouvant être élaborée qui est suffisamment large pour permettre une optimisation fine du procédé (de films très organiques au dépôt de silice amorphe). Enfin, en associant une couche mince aux fonctions chimiques nécessaires à l'adhésion, on peut répondre à une autre problématique importante, la protection des métaux contre la corrosion, sujet également abordé dans le projet TRASU.

Les films sont déposés à partir d'une décharge à barrière diélectrique, à la pression atmosphérique. Les travaux réalisés depuis une vingtaine d'année ont montré que ce type de procédé avait un intérêt au niveau industriel ; il permet en effet des traitements au défilé, il ne nécessite pas de système de pompage coûteux et la vitesse de dépôt obtenue à partir d'une décharge à barrière diélectrique, est comparable à celle obtenue avec un procédé PECVD basse pression. Malheureusement, à l'heure actuelle, les mécanismes de dépôt sont encore méconnus et par conséquent le contrôle du procédé reste délicat.

Par conséquent, associée aux recherches finalisées, une recherche méthodologique avait été prévue dans le projet. Elle avait pour objectif de pouvoir caractériser les différentes conditions de décharge dans un réacteur DBD avec et sans la présence du précurseur, cela afin d'identifier les processus jouant un rôle dans le procédé de dépôt. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre le SAM⁽²⁾ et le LGPPTS. Le projet de thèse présenté dans ce mémoire est donc transversal aux différentes thématiques industrielles.

⁽¹⁾ Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface

⁽²⁾ Département de Science et Analyse des Matériaux, CRP Gabriel Lippmann

Nous avons choisi de travailler dans un mélange HMDSO/N₂. La molécule HMDSO, présentée sur la Figure i -1, dont les propriétés physiques sont répertoriées en annexe A, a déjà été utilisée dans de nombreux travaux, mais rarement sans ajout d'oxydant à la pression atmosphérique. Cette molécule est en général utilisée pour la réalisation de couches type SiO_x. Les dépôts inorganiques ne permettent cependant pas une fonctionnalisation de la surface par des amines, notamment. La molécule reste intéressante pour la réalisation de films organiques, de par sa grande quantité de carbone, ainsi que sa facilité d'utilisation.

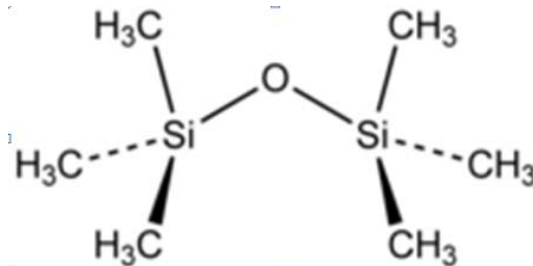


Figure i -1 : Représentation de Cram de la molécule d'hexaméthylidisiloxane, ou HMDSO

Nous avons choisi d'utiliser l'azote comme gaz principal pour permettre la création de fonctions azotées, absentes de la molécule initiale. Nous n'avons volontairement pas utilisé de molécule contenant déjà des fonctions azotées, ceci afin d'éviter toute incertitude quant à l'origine de leur présence dans le film.

Par rapport à cet objectif de thèse qui est de pouvoir déterminer l'influence du régime de la décharge sur ses caractéristiques chimiques, et les conséquences que cela entraîne sur les propriétés du film déposé, nous avons recherché les méthodes adéquates pour la caractérisation de la décharge.

Le mémoire est présenté de la manière suivante.

Dans le chapitre I, nous présentons tout d'abord un rappel théorique, puis historique sur les décharges à barrière diélectrique. Nous reportons ensuite les principaux travaux, à partir desquels nous avons articulé notre étude et fondé nos raisonnements. En particulier, nous avons détaillé le rôle des différents paramètres expérimentaux sur le régime de la décharge. Après avoir présenté des travaux qui étudient l'effet d'une décharge filamentaire sur un substrat en polymère, nous avons concentré notre étude bibliographique sur la réalisation de films polymériques. Les travaux déjà réalisés à partir d'une décharge à barrière diélectrique, dans un mélange HMDSO/N₂ font l'objet d'une description détaillée.

Le chapitre II est dédié à la présentation de la méthodologie avec laquelle nous avons abordé l'étude et du dispositif conçu à cet effet. Nous y détaillons également les méthodes de caractérisations utilisées pour l'étude de la phase gazeuse et pour la caractérisation physico-chimique des couches minces.

Les chapitres suivants traitent de nos résultats expérimentaux. La plupart des méthodes de caractérisation de la décharge sont éprouvées dans le chapitre III, qui traite de l'étude de la décharge dans l'azote pur. Les particularités de notre dispositif, par rapport aux propriétés de la décharge y sont également décrites.

Enfin, nous abordons dans le quatrième et dernier chapitre la caractérisation de la décharge, dans un mélange HMDSO/N₂. Nous y reportons également la caractérisation des films minces déposés et tentons de relier leur propriétés aux caractéristiques de la décharge.

Une conclusion générale avec des perspectives pour de futures recherches sur cette thématique achève ce manuscrit.

PREMIER CHAPITRE

Chapitre I. INTRODUCTION AUX DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE

Ce premier chapitre a pour objectif d'apporter les notions importantes à la compréhension du projet de thèse, et de réaliser un état de l'art aussi juste que possible sur les connaissances disponibles pour sa réalisation. Ainsi, les théories importantes sur lesquelles l'analyse des résultats repose sont explicitées ici.

La première partie du chapitre est consacrée à la définition et aux propriétés des décharges à barrière diélectrique. Leurs caractéristiques générales sont exposées à cette occasion. Les différents types de décharge sont détaillés.

Il est intéressant également de connaître l'histoire de ces décharges, pour mieux appréhender la logique qui a amené différentes équipes de recherche à travailler sur la thématique développée dans le projet. C'est l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

La troisième partie aborde l'ensemble des travaux publiés, sur lesquels repose notre analyse. Les travaux concernant la caractérisation de la décharge d'azote et les résultats obtenus sur le dépôt de couches minces dans un mélange HMDSO/N₂ sont donc rapportés. Cette partie et ce chapitre sont conclus par la présentation de résultats intéressants et transposables à nos travaux.

Ce chapitre ne se veut pas exhaustif ; tout au long de ce manuscrit, d'autres références sont également rapportées et les travaux qu'elles décrivent sont comparés à ceux obtenus au cours de la thèse.

1. PRINCIPE DES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE

Une décharge à barrière diélectrique est produite entre deux électrodes entre lesquelles est disposé au moins un matériau diélectrique. Ce diélectrique doit permettre d'éviter le passage à l'arc de la décharge.

La décharge produite est hors équilibre thermodynamique et peut être développé dans une grande plage de pression, c'est à dire entre 10^2 Pa et 10^8 Pa. Cependant, la décharge à barrière diélectrique est majoritairement utilisée autour de la pression atmosphérique (entre 10^4 et 10^5 Pa). En effet, la plupart des avantages de cette technologie est liée à sa pression de fonctionnement proche de la pression atmosphérique.

Le terme DBD est généralement utilisé pour qualifier une décharge à barrière diélectrique. Il sera donc utilisé régulièrement tout au long de ce mémoire.

Cette première partie a pour objectif de présenter les DBD. Nous allons présenter leurs propriétés d'abord de manière générale puis plus spécifiquement celles relatives aux décharges volumiques dans une configuration plan-plan. Ce type de décharge correspond en effet à celle utilisée pour la réalisation du projet.

1.1. La DBD : un plasma hors équilibre thermodynamique

1.1.1. Notion d'équilibre thermodynamique

Les plasmas peuvent être classés en deux grandes familles ; la première, celle dites des plasmas thermiques ou chauds, englobe l'ensemble des plasmas en équilibre thermodynamique complet ou partiel. Dans ce cas, les électrons, les ions et les espèces neutres ont tous une distribution énergétique similaire ; une seule température définit alors l'état du plasma ; elle est au moins égale à 5000 K. Ce sont les plasmas d'arc, les plasmas de fusion et les torches radiofréquences notamment. Ces plasmas sont obtenus à pression élevée, c'est-à-dire entre 10^3 Pa et 10^8 Pa. L'importante fréquence de collisions favorise en effet les échanges d'énergie entre les espèces et donc l'obtention d'un équilibre entre les espèces.

La seconde famille est celle des plasmas hors équilibre thermodynamique (HET). Dans ce cas, les électrons acquièrent une grande quantité d'énergie ($T_e \geq 10,000K$), tandis que les ions et les espèces neutres n'en acquièrent que faiblement ($T_i, T_n \sim 300$ à 700 K). Pour cela, il faut que les échanges énergétiques soient faibles et donc en général, ces plasmas sont obtenus à pression réduite. Les plasmas capacitifs, inductifs et micro-ondes fonctionnant à basse pression ($\leq 10^2$ Pa), voire très basse pression ($\leq 10^{-2}$ Pa) sont des exemples de plasma HET.

L'effet de la pression sur les températures respectives des électrons et du gaz est résumé sur la Figure I-1.

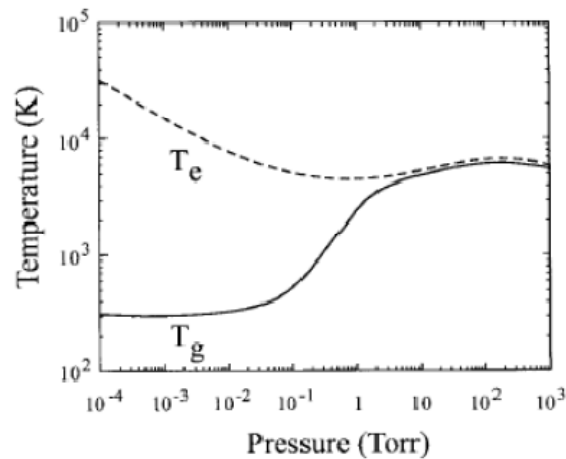


Figure I-1 : Evolution des températures électronique et ionique en fonction de la pression (1 Torr = 133 Pa); Décharge de Mercure [1]

1.1.2. Cas de la décharge à barrière diélectrique

La pression ne peut définir à elle seule le caractère thermique ou non de la décharge. Par exemple, les décharges micro-onde à pression atmosphérique sont des plasmas HET. Cependant, la température du gaz peut tout de même atteindre 3000 K.

Les décharges à barrière diélectrique sont également hors équilibre thermodynamique. Lors de la création de ce type de plasma, l'arc électrique est évité par la présence du diélectrique.

En effet, les charges créées dans le plasma sont accélérées sous l'effet du champ vers l'une ou l'autre des électrodes. Lorsque ces charges arrivent à la surface du diélectrique, elles s'y accumulent, ce qui génère un champ électrique s'opposant à celui appliqué. Lorsque la résultante devient trop faible, c'est à dire inférieure à la tension de maintien de la décharge, il y a extinction. Ainsi les conditions du passage à l'arc ne peuvent être atteintes, car l'avalanche électronique est très rapidement stoppée. Les temps peuvent varier de quelques dizaines de nanosecondes à quelques microsecondes, en fonction du régime de la décharge (voir paragraphe 1.2.3). La Figure I-2 illustre les temps correspondant aux différents processus régissant la décharge. Le chauffage du gaz par collisions est un processus lent et donc n'a pas le temps de se produire avant que la décharge ne s'éteigne.

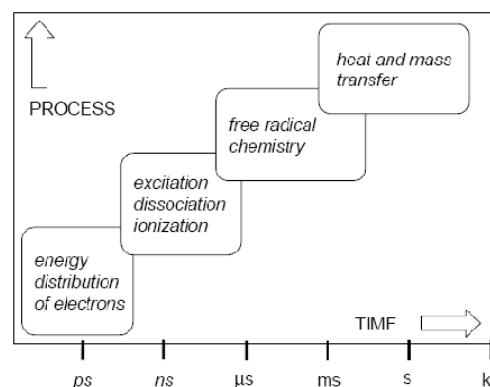


Figure I-2 : Temps pris par les différents processus énergétiques dans une DBD à pression atmosphérique [2]

Les charges accumulées sur le diélectrique empêchent le maintien de la décharge. Pour la réamorcer, il faut évacuer les charges présentes en surface du ou des diélectriques. Une tension continue ne peut satisfaire à cette obligation. Il est donc nécessaire d'appliquer une tension alternative, ou pulsée. Le caractère non continu est une propriété intrinsèque aux décharges à barrière diélectrique.

1.1.3. Régimes de fonctionnement d'une DBD

Dans la plupart des cas, la DBD opère dans un régime filamentaire. Il consiste en une série de microdécharges, de faible dimension ($\sim 100 \mu\text{m}$), réparties sur la surface de la zone de création du plasma. Dans certaines conditions, un régime homogène peut être observé, dans lequel la décharge se développe uniformément sur toute la surface définie par les électrodes. L'observation des différences engendrées par l'un ou l'autre des régimes sur le procédé de dépôt de couche mince, fait l'objet d'une partie importante du travail réalisé dans ce projet ; aussi ce paragraphe revient en détail sur chacun des régimes et sur les paramètres permettant la transition de l'un vers l'autre.

La première décharge traitée est la décharge homogène. Le mécanisme d'amorçage de ce type de décharge est en effet bien connu et correspond à ce qui est rencontré dans le cas des plasmas à basse pression. Cette base sera utile pour mieux comprendre ensuite le mécanisme d'amorçage d'une décharge filamentaire, traitée dans la seconde partie.

Décharge homogène

Sous la nomenclature « décharge homogène », sont regroupées deux régimes différents : le régime luminescent et le régime de Townsend. Quel que soit ce régime de décharge, son initiation reste la même. Nous présenterons donc dans un premier temps le mécanisme d'amorçage de Townsend ; c'est un mécanisme bien connu, notamment à basse pression. La différence entre les deux régimes dans une décharge à barrière diélectrique, opérant à pression atmosphérique est ensuite présentée.

Initiation de Townsend

Le principe du mécanisme d'amorçage de Townsend repose sur la création d'une avalanche électronique sous un champ faible. Ce qui est exposé ici est valable quelle que soit la pression. Cela nécessite qu'il y ait, au départ, un nombre suffisant d'électrons présents dans la zone de décharge. Ils sont appelés électrons primaires, ou électrons germes. Sous l'effet du champ électrique dont la valeur est donnée par l'équation (I.1), ils sont accélérés.

$$\|\vec{E}\| = \frac{U}{d} \quad (\text{I.1})$$

U correspond à la tension appliquée et d, la distance séparant les deux électrodes.

En considérant un seul électron, son accélération par le champ lui fait acquérir de l'énergie, suffisante pour ioniser une espèce neutre du gaz par collision ; les deux électrons résultant de cette réaction sont alors à nouveau accélérés et entrent à leur tour en collision avec

d'autres espèces. Ce processus engendre une cascade ou avalanche électronique. Elle est schématisée Figure I-3.

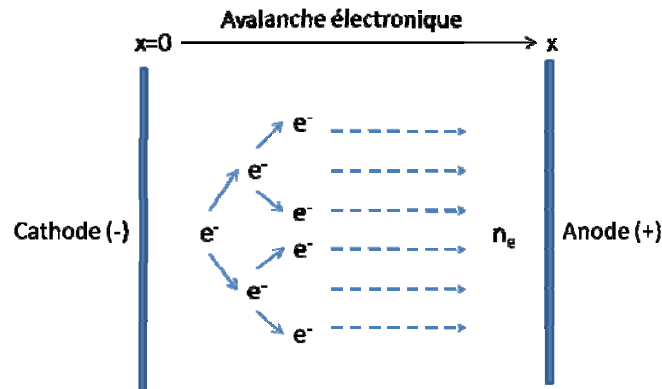


Figure I-3 : Schéma d'une avalanche électronique ; n_e : densité électronique

Pour définir l'augmentation de la densité d'électrons le long de cette avalanche, on détermine un coefficient d'ionisation α , aussi appelé premier coefficient de Townsend, tel que

$$\frac{dn_e}{dx} = \alpha * n_e \quad (I.2)$$

$$n_e(x) = n_e^0 * e^{\alpha x} \quad (I.3)$$

Soit

n_e^0 représente la densité d'électrons primaires, c'est-à-dire avant le début de l'avalanche. Entre les électrodes séparées par une distance d , la production d'électrons sera égale à $n_e^0 [\exp(\alpha d) - 1]$ (valeur maximale).

Dans le même temps, les ions sont accélérés dans le sens opposé, c'est à dire vers la cathode et peuvent, au contact de celle-ci, provoquer une émission d'électrons, dits secondaires. La probabilité d'émission d'un électron par collision d'un ion avec la cathode est appelé coefficient d'émission secondaire, ou troisième coefficient de Townsend et il est noté γ . Il est généralement compris entre 10^{-4} et 10^{-2} pour un diélectrique. Il dépend du matériau et de l'état de surface de la cathode, mais aussi de l'ion considéré et de l'énergie avec laquelle il arrive à la surface. Le schéma de la Figure I-3 peut être complété, en prenant ce processus en compte.

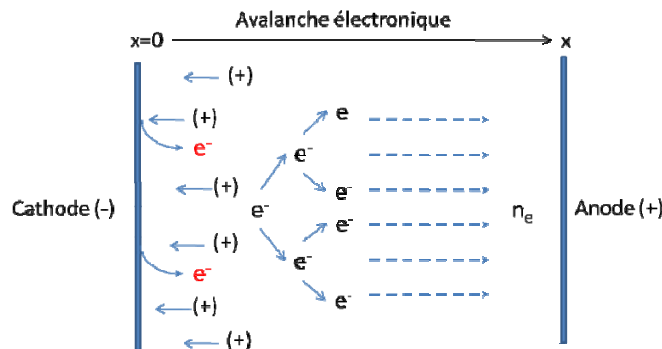


Figure I-4 : Schéma représentant le claquage d'une décharge de Townsend

L'émission secondaire peut également être due à d'autres espèces à forte énergie, comme des espèces excitées et les photons. La contribution de chaque espèce est donc comptabilisée dans l'expression du coefficient γ .

Pour que la décharge soit maintenue, il faut que le processus d'émission cathodique des électrons permette la création de suffisamment d'électrons pour amorcer de nouvelles avalanches. Au minimum, il faut produire autant d'électrons qu'il y en avait avant l'avalanche. Cela se traduit par les relations (I.4) et (I.5).

$$\gamma * n_e^0(e^{\alpha d} - 1) \geq n_e^0 \quad (I.4)$$

Avec

$$n_e = n_i = n_e^0(e^{\alpha d} - 1)$$

$$\alpha d \geq \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)$$

D'où

(I.5)

Lorsque cette condition est remplie, la décharge est auto entretenue par l'émission secondaire de la cathode. C'est le processus d'amorçage de Townsend. Il est à noter qu'en présence d'espèces électronégatives, le premier coefficient de Townsend doit être pondéré par un coefficient d'attachement des électrons. Il est noté β et est également appelé second coefficient de Townsend. On remplace dans ce cas α par l'expression $(\alpha - \beta)$ dans l'équation (I.2) et il est nécessaire de tenir compte des ions négatifs dans les calculs.

Régimes luminescent et de Townsend dans une DBD

La décharge ne reste pas établie constamment. Ainsi, il n'y a pas d'ion permettant une émission secondaire de la cathode, pendant les temps où la décharge électrique est éteinte. Pour initier périodiquement le claquage de Townsend, un autre mécanisme doit donc se produire, pour obtenir suffisamment d'électrons primaires avant l'amorce.

La création d'électrons dans la décharge demande la présence d'espèces énergétiques. Ces dernières doivent avoir des temps de vie suffisamment long pour créer les électrons plusieurs microsecondes après l'extinction de la décharge précédente. Cette contrainte ne peut pas être satisfaite pour n'importe quel gaz. Ainsi les décharges homogènes n'ont été obtenues, à de rares exceptions près⁽³⁾, que dans les gaz rares et l'azote. L'ajout d'autres gaz dans des quantités mesurées est cependant possible.

Les décharges réalisées dans un gaz rare n'ont pas les mêmes caractéristiques que celles générées dans l'azote. Le courant traversant la décharge est sensiblement différent et les zones dans lesquelles la lumière est émise ne sont pas non plus les mêmes (Figure I-5). Ces résultats amènent à penser que les mécanismes d'obtention de la décharge diffèrent sensiblement. Les résultats obtenus par Massines et al. [3] ont largement contribué à la compréhension de ces deux modes de décharge. Leurs travaux ont consisté en la comparaison du courant traversant la décharge et de la tension aux bornes du gaz, dans l'hélium et l'azote.

⁽³⁾ Des travaux rapportent la possibilité d'obtenir une décharge dans l'air.

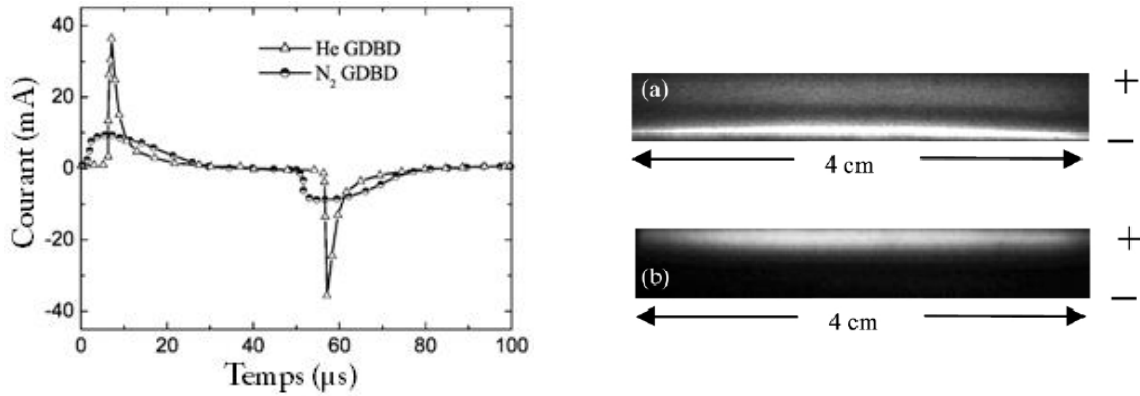


Figure I-5 : Courant de décharge et lumière émise dans une DBD ; Décharge dans l'hélium (triangles, a) et l'azote (cercles, b) [3]

Dans l'hélium, l'augmentation du courant de décharge conduit à une chute de la tension de décharge, tandis qu'elle reste stable dans le cas de l'utilisation d'azote. Ces résultats sont reportés Figure I-6.

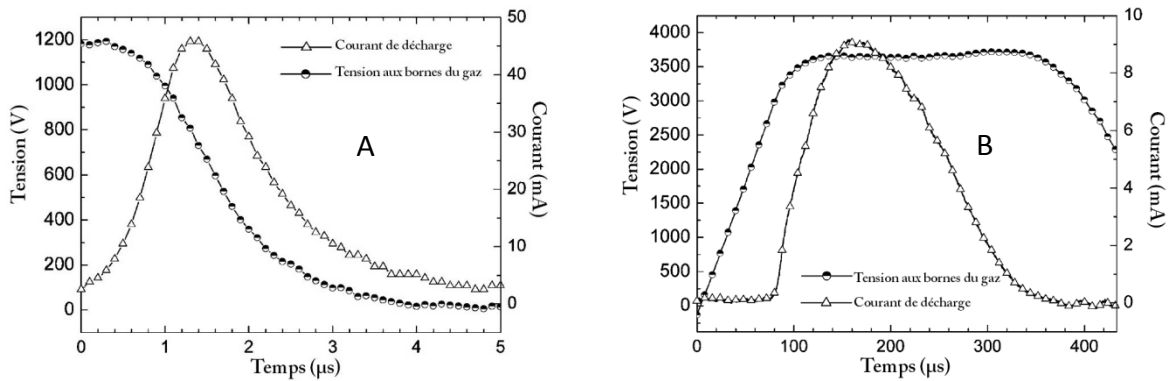


Figure I-6 : Tension aux bornes du gaz et courant le traversant dans une décharge homogène [3] ; (A) dans l'hélium et (B) dans l'azote

La Figure I-7 présente la caractéristique courant-tension permettant de situer les différents régimes de décharge. Au regard des résultats de la Figure I-6, la décharge dans l'hélium se situe sur le segment CD, tandis que la décharge dans l'azote correspond plutôt au segment BC.

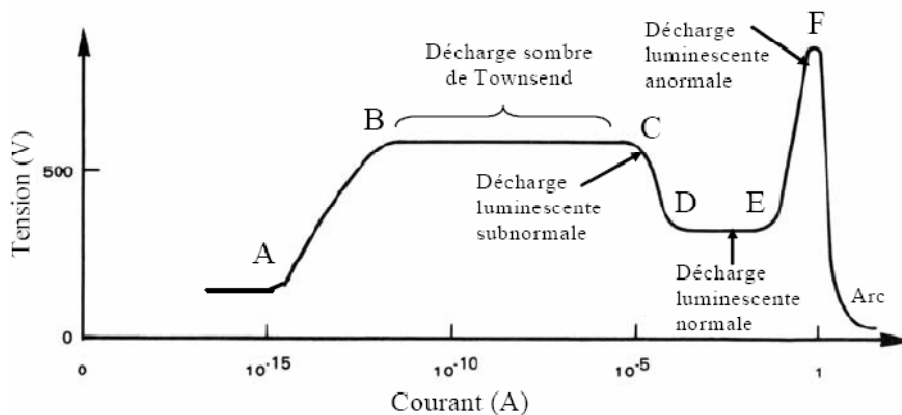


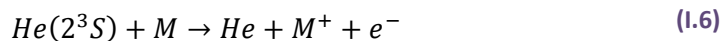
Figure I-7 : Caractéristique courant-tension d'un plasma froid généré entre deux électrodes ; visualisation des régimes de décharge [4]

Dans le cas de l'hélium, la décharge évolue donc vers une décharge luminescente subnormale voire normale. La présence d'une colonne positive dans le cas d'une décharge d'hélium est d'ailleurs mise en évidence par le cliché montré sur la Figure I-5. Dans le cas de l'azote en revanche, la décharge reste dans un régime de Townsend.

Ces différences proviennent du fait que les électrons primaires, permettant l'initiation de Townsend, sont produits par des mécanismes différents.

Décharge luminescente dans l'hélium

Dans le cas de l'hélium, les espèces métastables de cet atome ont une énergie tellement élevée (19,4 eV), qu'ils peuvent facilement ioniser d'autres espèces par un mécanisme de Penning, donné par l'équation (I.6). L'ionisation Penning est même possible entre deux espèces métastables de l'hélium.



L'ionisation des molécules d'azote présentes en tant que trace dans la décharge est majoritairement due à ce processus. L'ion N_2^+ est directement produit dans un état radiatif ($B^2\Sigma_u^+$, $E_i = 18,6$ eV) ⁽⁴⁾ et est donc aisément visible par spectroscopie d'émission, à la longueur d'onde $\lambda=391,4$ nm.

Le nombre d'électrons germes nécessaires pour réamorcer la décharge de Townsend à la pression atmosphérique est obtenu par ce mécanisme. Pendant la décharge, ce dernier continue de se produire, faisant transiter la décharge vers un régime luminescent. Ce type de décharge est appelé « Décharge Luminescente à Pression Atmosphérique » ou DLPA (APGD⁵ en anglais). Il est à noter que des processus similaires ont lieu dans l'argon, à la différence près qu'il est nécessaire qu'une faible quantité d'impuretés soit présente dans la décharge. Les métastables de l'argon n'ont pas une énergie suffisante pour permettre la réaction (I.6) entre deux atomes d'argon dans l'état métastable.

Décharge de Townsend dans l'azote

L'ionisation Penning est en revanche impossible avec les espèces métastables de l'azote, dont l'énergie est beaucoup plus faible (6,7 eV). En revanche, ces métastables, qui sont majoritairement créés à l'anode pendant la décharge (zone lumineuse, cf. Figure I-5), se retrouvent au niveau de la cathode lorsque la polarité change. Ainsi ils peuvent être à l'origine d'une émission d'électrons provenant de la cathode. Plus la densité en espèces métastables sera élevée, plus cette émission sera importante ; cela permet de répondre au critère d'une initiation de Townsend. Pendant la décharge, les métastables sont produits à proximité de l'anode ; le mécanisme d'émission secondaire par les métastables ne peut donc pas se produire et l'ionisation du gaz est donc moins importante. Cela conduit à l'obtention d'une « Décharge de Townsend à Pression Atmosphérique » ou DTPA (APTD⁽⁶⁾ en anglais).

⁽⁴⁾ E_i : énergie d'ionisation

⁽⁵⁾ Atmospheric Pressure Glow Discharge

⁽⁶⁾ Atmospheric Pressure Townsend Discharge

Les propriétés de ce type de décharge diffèrent donc des celles exposées pour le régime luminescent. Elles sont exposées dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Caractéristiques d'une décharge de Townsend, pour une distance inter-électrode $d = 1,0$ mm [4]

Durée du pulse de courant	$\sim 1/4$ période
Rayon	Surface de l'électrode
Densité de courant	0,4-4 mA/cm ²
Densité électronique	10^7 - 10^8 cm ⁻³
Energie moyenne des électrons	4 eV
Densité des métastables	10^{13} cm ⁻³

Les espèces métastables ont un rôle fondamental dans l'obtention d'une décharge homogène ; ils sont à l'origine de la présence de suffisamment d'électrons primaires pour permettre une initiation de Townsend de la décharge et ce, quelque soit le gaz parmi ceux cités. Dans une décharge d'azote, les espèces $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ($E = 6,7$ eV) provoquent une émission secondaire d'électrons par collision avec la cathode.

D'autres résultats montrent qu'un contrôle au niveau de l'alimentation électrique, ou une configuration particulière des électrodes permettent aussi d'obtenir une décharge homogène dans une DBD à pression atmosphérique. Ces travaux ne correspondent pas tout à fait à ceux qui sont entrepris dans ce projet, aussi ne sont-ils pas traités ici.

Décharge filamentaire

Une décharge filamentaire consiste en la création d'une multitude de microdécharges localisées et indépendantes les unes des autres, aussi appelées streamers.

Dans le paragraphe précédent, il a été vu que le claquage sous faible champ électrique est une des conditions pour l'initiation de Townsend. Lorsque ce champ devient trop fort, le mécanisme change entre les deux électrodes et il conduit à l'obtention d'une décharge filamentaire.

Critère d'amorçage de la décharge [5]

Les décharges filamenteuses sont initiées, tout comme les décharges homogènes, par une avalanche électronique primaire. Mais du fait du fort champ perçu par les électrons, ils subissent une accélération bien plus importante et donc une plus forte ionisation. Rapidement, entre les électrons très mobiles et les ions beaucoup plus statiques, un champ de charge d'espace est créé. Le schéma de cette situation est donné sur la Figure I-8. Trois zones distinctes sont visualisables.

Dans la zone I, les lignes de champ générées par le dipôle s'orientées dans le même sens que le champ appliqué ; le champ perçu par les électrons est donc très fort et permet aux électrons d'accélérer vers l'anode ; le front d'ionisation progresse dans le même sens que les électrons (Figure I-9).

Dans la zone II, le champ est faible en raison de l'opposition du champ de charge d'espace avec le champ appliqué ; on a alors la création d'un plasma faiblement ionisé.

Dans la zone III, la situation la propagation est différente. L'émission de photons par les espèces excitées, générées pendant l'avalanche primaire, peut engendrer une ionisation secondaire ; les électrons sont ensuite accélérés vers les ions positifs, créant une avalanche secondaire ; les nouveaux ions positifs forment alors une nouvelle charge d'espace positive. Le front d'ionisation progresse dans ce cas là, dans le sens opposé au déplacement des électrons. Les photons peuvent également être responsables d'une émission secondaire d'électrons provenant de la cathode, ce qui engendre un phénomène similaire. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure I-10. A noter que la photoionisation est également présente dans la zone I et participe à l'accélération du front d'ionisation.

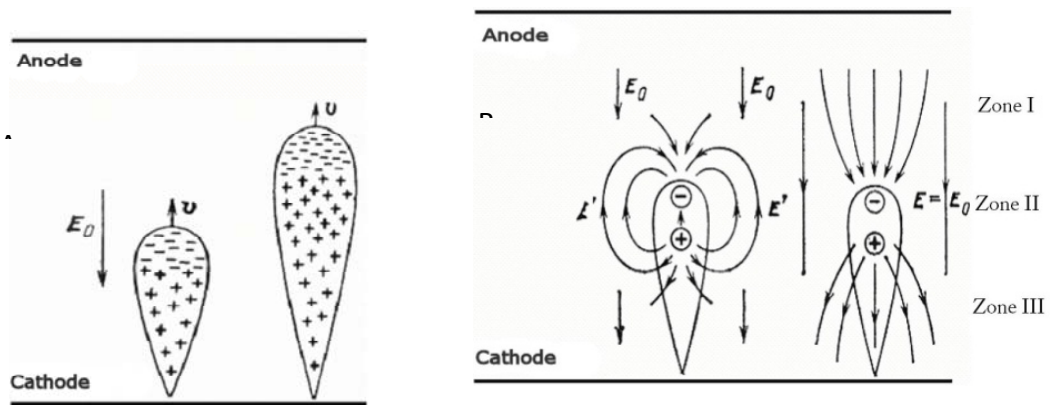


Figure I-8 : Développement d'un streamer :
(A) Propagation de l'avalanche électronique et (B) champ résultant de la charge d'espace [5]

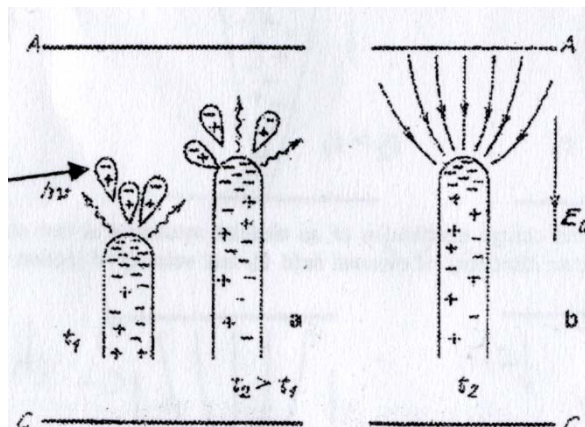


Figure I-9 : Progression de l'ionisation vers l'anode

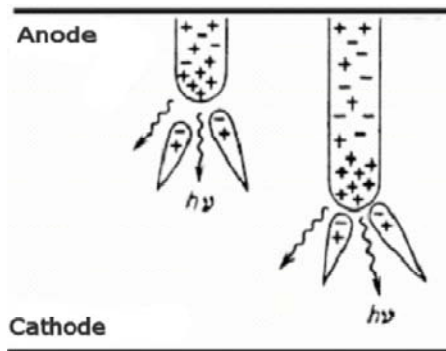


Figure I-10 : Progression de l'ionisation en direction de la cathode [5]

L'ionisation provoquée par les photons a fait l'objet de quelques travaux expérimentaux [6] [7]. Notamment, il a été montré qu'une émission de photons à partir de certains niveaux de l'azote, pouvaient induire l'ionisation d'une molécule d'oxygène. L'ionisation de l'oxygène requiert en effet une énergie de 12 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde de 100 nm environ. Sroka [8] a observé un spectre d'émission entre 70 nm et 100 nm dans une décharge couronne à basse pression, dans l'oxygène. Penney et al. [6] ont pu mesurer des courants de photo-ions dans l'oxygène, l'azote et l'air également.

En résumé, les décharges filamenteuses sont initiées dans les premiers instants de la même manière que les décharges homogènes, c'est à dire par le biais d'avalanches primaires ; de même, les charges accumulées sur le diélectriques sont responsables dans les deux cas de la coupure du plasma. La différence se fait donc entre ces deux phases. La décharge filamenteuse est initiée lorsque le coefficient d'ionisation α est plus important, favorisant l'apparition rapide et localisée d'un champ de charge d'espace ; les décharges homogènes sont obtenues, quant à elles, dans les conditions favorisant la création d'électrons avant l'initiation de la décharge. Une autre différence importante à mettre en valeur ici est le fait qu'une décharge homogène, et plus particulièrement une décharge de Townsend est influencée par le matériau situé sur la cathode ; au contraire la décharge filamenteuse se développe en volume, indépendamment des électrodes.

Un canal de courant se forme ainsi entre les deux électrodes ; c'est le streamer, également appelée microdécharge. Les charges s'accumulent alors sur le diélectrique et s'opposent à la progression des autres charges dans leur direction. Quand cette opposition devient trop importante, le canal de courant est coupé et la décharge s'arrête. La durée de la microdécharge n'excède pas quelques dizaines de nanosecondes.

Propriétés des filaments

Les propriétés des filaments sont bien évidemment très différentes de celles des plasmas obtenus par des décharges homogènes. Elles sont répertoriées dans le Tableau I-2. Il est à noter que la température dans un streamer correspond à une température proche de la température ambiante ; il n'y a pas de chauffage du gaz pendant la décharge, en raison du temps trop court de celle-ci comparé au temps nécessaire pour les échanges thermiques (Figure I-2).

Tableau I-2 : Propriétés relatives aux microdécharges [9][Borra]

Durée du pulse de courant	~ 10 ns
Rayon du filament	~100 μm
Densité de courant	100-1000 A/cm ²
Densité d'énergie	1-10mJ/cm ³
Densité électronique	10 ¹⁴ -10 ¹⁵ cm ⁻³
Energie moyenne des électrons	1 à 2 eV (zone II) ; > 10 eV dans le front d'ionisation (zone I)
Taux d'ionisation	10 ⁻⁴

Organisation spatio-temporelle des filaments

Comme mentionné précédemment, la formation d'un streamer s'accompagne du dépôt d'une certaine quantité de charge à la surface du ou des diélectriques. La réduction du champ apparent empêche ainsi un autre streamer de se créer au même endroit tant que les charges n'ont pas été évacuées, c'est-à-dire tant que la polarité de la tension reste la même. Il existe donc une zone sur la surface, centrée sur le streamer, sur laquelle aucun autre streamer ne peut être initié. La Figure I-11 présente un exemple de cette organisation.

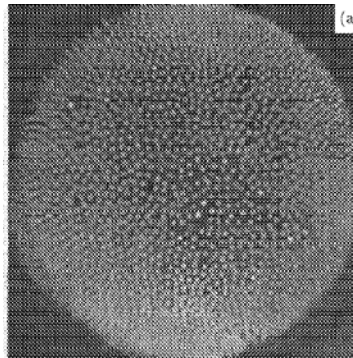


Figure I-11 : Organisation spatiale des streamers dans un plasma d'air [10] ; cliché photographique pris à travers une électrode utilisant de l'eau comme conducteur

Un agrandissement des points brillants permet de distinguer leur aspect, appelé figure de Lichtenberg (Figure I-12).

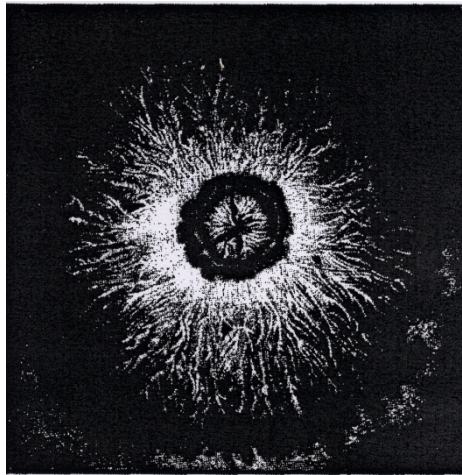


Figure I-12 : Figure de Lichtenberg [11]

Il est généralement admis que les streamers sont créés aléatoirement sur la surface. Donc, si le traitement n'est pas homogène, il le devient de manière statistique après un grand nombre de périodes. Cependant, il peut arriver que les streamers amorcent de manière répétitive au même endroit ; lorsque la polarité s'inverse, les charges peuvent s'ajouter au champ appliqué et favoriser ainsi la formation d'une nouvelle microdécharge, au même endroit que la précédente. C'est ce qu'on appelle un effet mémoire. Il résulte de ce comportement une organisation particulière et figée des streamers sur la surface de l'électrode.

Cette première partie a permis de rappeler les propriétés les plus importantes des décharges à barrière diélectrique. Afin de comprendre la cadre scientifique dans lequel s'inscrit le projet de recherche présenté ici, il est intéressant de décrire quelle a été l'évolution des décharges à barrière diélectrique, du point de vue de leur compréhension et des applications qui en ont été issues. En effet, l'existence des décharges à barrière diélectrique remonte à la moitié du XIX^{ème} siècle. Les progrès associés à ce procédé sont ensuite associés aux progrès scientifiques et technologiques apportés aux équipements électriques et aux besoins exprimés par la société industrielle.

2. HISTOIRE DES DECHARGES A BARRIERE DIELECTRIQUE

Les décharges à barrière diélectrique constituent l'un des procédés plasma parmi les plus anciens, mais ont toutefois connu un développement plus chaotique que les plasmas fonctionnant à basse pression. Les industriels lui prêtent toutefois un intérêt plus important depuis la deuxième moitié du XX^{ème} siècle et plus particulièrement encore depuis 20 ans. Tout au long de ce paragraphe, nous allons mettre en relief les raisons de cet intérêt grandissant.

Les premières décharges à barrière diélectrique

Les premiers écrits relatant la réalisation d'une décharge à barrière diélectrique semblent converger vers l'expérience mise au point par Théodose Du Moncel, en 1853 [12] [13]. Ce montage consistait en un positionnement en vis-à-vis de deux plaques de verre, à l'extérieur desquelles des feuilles d'étain avaient été déposées. L'espace les séparant était de l'ordre de 2 mm. Les pôles d'une bobine de Ruhmkorff⁽⁷⁾ étaient chacun reliés à l'une des feuilles d'étain. La décharge produite fut décrite comme un « flux lumineux bleuâtre » [12], ou encore une « pluie de feu de couleur bleue » [13]. C'est la première fois que le « feu électrique⁽⁸⁾ » était observé entre deux matériaux isolants. L'absence apparente de création de chaleur et le caractère silencieux de la décharge par rapport aux arcs habituellement créés, amenèrent les scientifiques à lui donner le nom particulier d'effluve électrique.

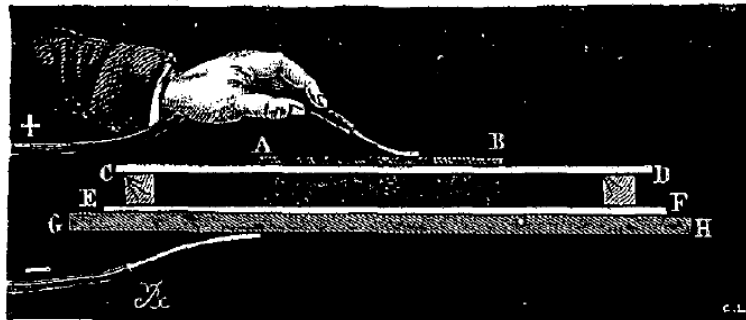


Figure I-13 : Expérience de Théodose Du Moncel ; première Décharge à barrière diélectrique
AB & HG : feuille d'étain ; CD & EF : plaques de verre

Andrews et Tait la nommèrent en 1860 décharge silencieuse, dénomination qui est toujours d'actualité aujourd'hui dans certaines publications.

L'expérience qui a donné ses premiers titres de noblesse à ce type de décharge n'est cependant pas celle là. Le réacteur de l'industriel allemand Werner Von Siemens⁽⁹⁾ permet de démontrer l'efficacité des DBD pour la production d'ozone. Le schéma de son dispositif est présenté Figure I-14. Comme dans le système développé par Théodose Du Moncel, la tension était appliquée par le biais d'une bobine de Ruhmkorff. Le verre était utilisé comme diélectrique et les électrodes étaient en étain.

⁽⁷⁾ La bobine de Ruhmkorff fut inventée en 1851 par Heinrich Daniel Ruhmkorff, mécanicien de précision allemand ; elle fut très vite adoptée pour de nombreux travaux, car elle permettait d'obtenir de fortes tensions non continues (jusqu'à plusieurs dizaines de kilovolts).

⁽⁸⁾ Les savants firent le rapprochement entre les décharges et le feu du fait de la production de lumière et de chaleur dans chacun des phénomènes. Des expériences avaient même montré l'influence d'une décharge sur des flammes [13].

⁽⁹⁾ Cet industriel est également connu pour ses nombreuses innovations dans le domaine électrique : développement de grandes lignes télégraphiques, esquisse de la première dynamo, alimentation du métropolitain par un 3^{ème} rail, et des tramways par voie aérienne... L'unité de la conduction électrique porte son nom.

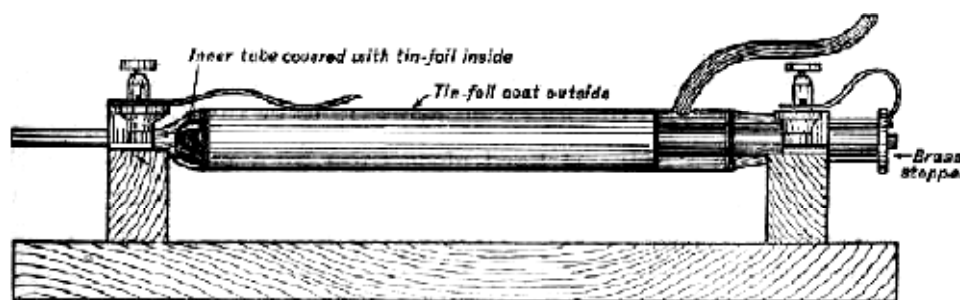


Figure I-14 : Dispositif de Werner Von Siemens pour la production d'ozone [14]

Cependant, les électrodes étaient cylindriques et disposées selon une géométrie coaxiale, au lieu d'être planes et en vis-à-vis. Les bases pour un procédé de production industriel d'ozone étaient posées, mais l'application rendant cette production nécessaire n'était cependant pas encore trouvée.

La guerre contre les microbes

Le XIX^{ème} siècle fut également celui de l'avènement de la microbiologie. En un peu plus de trente ans, les scientifiques admirent l'existence des microbes, virus et champignons, ainsi que leur responsabilité dans les épidémies rencontrées au cours du XIX^{ème} siècle [15] [16] [17]. Aussitôt, des techniques pour purifier les eaux furent développées. Les systèmes de filtrage démontrèrent dans un premier temps une certaine efficacité. Celui de Chamberland en particulier connut un grand succès. Mais aucun filtre n'était efficace contre les virus. Ces derniers étaient trop petits (< 1 µm) pour être récoltés, les porosités les plus fines étant micrométriques. L'utilisation de l'hypochlorite de sodium permit de résoudre ce problème. L'ébullition était plus efficace mais ne pouvait pas être transposée aux grandes quantités d'eau.

Le développement industriel, 35 ans plus tard

Les résultats obtenus par Ohlmüller en 1890 mirent en évidence l'effet bactéricide de l'ozone. Cette découverte fut fondamentale et malgré quelques défauts, l'ozone présentait des avantages significatifs par rapport au chlore. Le Tableau I-3 présente ce comparatif.

Tableau I-3 : Comparatif des traitements à l'ozone et au chlore de l'eau de consommation

Oxydant	Avantages	Inconvénients
Ozone	Ne reste pas dans l'eau Pas de goût Pas de stockage nécessaire	Investissement important Coût de l'électricité
Chlore	Peu cher Efficace sur l'ensemble du réseau de distribution Bonne solubilité	Apparition d'organochlorés cancérigènes Rémanence dans les eaux traitées Goût à l'eau

L'intérêt de sa production devint évident et la configuration proposée par Siemens fut logiquement adoptée pour concevoir un premier prototype industriel en 1893 à Oudshorn, en Hollande. Avant cette date, ce réacteur dont on pensait alors qu'il provoquait l'électrolyse du gaz, avait fait ses preuves pour la décomposition de nombreuses molécules, telles que l'ammoniac (travaux de Thénard, 1872) et le sulfure d'hydrogène (travaux de

Berthelot, 1882). Le succès de ce prototype démontra définitivement l'efficacité de l'ozone pour le traitement des eaux destinées à la consommation.

Les équipements industriels furent ensuite installés partout en Europe et notamment à Nice en 1906, seule installation de cette époque encore en fonctionnement aujourd'hui.

En même temps que le procédé se perfectionnait, de nombreuses études de ce type particulier de décharge furent entreprises. En 1932, Buss publia un article dans lequel il montrait le caractère filamentaire de la décharge à barrière diélectrique. Il obtint également les figures de Lichtenberg sur un papier photographique et donna de nombreuses informations sur la densité de filaments se produisant à la surface. Ces travaux furent par la suite complétés par Klemenc en 1937. On s'était auparavant aperçu, en 1928 (Rogovski), que l'initiation de la décharge ne pouvait se faire selon un mécanisme de Townsend. Le concept de la propagation des streamers fut proposé par deux équipes de recherche quasi simultanément, un peu plus de dix ans plus tard. Raether et al. en Allemagne, ainsi que Meek et Loeb aux Etats-Unis décrivirent ce phénomène entre 1939 et 1941. Manley proposait en 1943 une méthode pour établir le rendement énergétique de la décharge [18]. Elle est encore utilisée aujourd'hui par un grand nombre d'auteurs ; elle est également à l'origine d'une des techniques utilisées pendant ce projet et sera donc traitée plus en détail dans le chapitre suivant.

A la fin des années 1950, le chlore était préféré à l'ozone pour le traitement de l'eau. La première guerre, pendant laquelle ce gaz avait été utilisé comme arme dans les batailles, avait engendré une augmentation conséquente des stocks de chlore. Son prix s'était effondré et l'ozone ne pouvait plus rivaliser. L'intérêt de sa production devenait donc limité. Il fallait trouver d'autres applications à l'ozone. En 1957, ce composé instable montra son efficacité pour oxyder les métaux dissous et devint de nouveau attractif.

En parallèle, les décharges à barrière diélectrique trouvèrent également de nouvelles applications. La première lampe excimer utilisant une décharge à barrière diélectrique remonte à 1955. Bitzer et Slottow avaient développé les premiers pixels intégrant une décharge à barrière diélectrique entre 1964 et 1966. En 1971, le premier écran avec une résolution de 512*512 pixels fut commercialisé par la société Owens-Illinois.

Les lasers CO₂ firent leur apparition en 1967. Ils permettaient d'atteindre des puissances sans précédent et utilisaient pour cela une DBD pour exciter les molécules de CO₂, par l'intermédiaire d'azote excité. Jacques Beaulieu développa le premier laser CO₂ cette année là et Yagi l'améliora significativement en 1977.

En 1968, Bartnikas découvrit le premier qu'une décharge homogène, ou pseudo homogène était possible en utilisant de l'hélium. Il continua ces travaux et observa des phénomènes similaires dans l'azote en 1971. Okazaki et al entreprirent également des recherches sur ce sujet et publièrent en 1987 un papier important reprenant les propriétés et applications envisageables de ce type de décharge. Ils leur donnèrent le nom d' « Atmospheric Pressure Glow Discharge » ou APGD.

Parallèlement à ces découvertes, le monde a lentement pris conscience de l'importance de préserver l'environnement. Cela s'est traduit dans les faits par la ratification du protocole de

Montréal, aujourd'hui signé par 191 états. Les contraintes environnementales n'ont alors cessé d'augmenter et les décharges à barrière diélectriques sont vite apparues comme un procédé efficace, notamment dans le traitement des fumées et gaz pollués avant rejet dans l'atmosphère. Plus de 120 ans après les travaux de Berthelot (1876), les décharges à barrières diélectriques trouvaient enfin un débouché industriel dans la destruction de gaz nocifs [19] [20] [21].

Ces vingt dernières années ont été consacrées, pour plusieurs équipes de recherche, à la compréhension des décharges homogènes et à leurs applications pour le traitement de surface et le dépôt de couches minces. La suite de ce chapitre est donc consacrée à la synthèse des résultats de ces travaux. Cette partie est essentiellement consacrée aux décharges dans l'azote. Les décharges opérées dans les gaz rares sont toutefois succinctement traitées.

3. TRANSITION DU REGIME DE TOWNSEND VERS LE REGIME FILAMENTAIRE

De nombreux travaux ont été réalisés pour comprendre les raisons de la transition d'un régime de Townsend vers un régime filamentaire. Le premier paragraphe de cette partie est donc consacré à leur synthèse. Dans un second temps, les résultats les plus marquants concernant les décharges filamenteuses et de Townsend pour le traitement de surface et le dépôt de couche minces seront exposés.

3.1. Influence des paramètres opérationnels sur le régime de décharge

L'influence des paramètres opérationnels sur le régime de décharge ont notamment été menés par Li, Gobulovskii et al [22] [23]. L'objet de leur étude a principalement porté sur l'effet du matériau diélectrique sur le domaine d'obtention d'une décharge homogène. L'influence de la distance inter-électrodes (également appelée gap ci-après), de la tension appliquée, ainsi que du débit de gaz, ont été étudiés.

L'équipement consiste en deux électrodes planes, de 5 cm de rayon en vis-à-vis, chacune recouverte par un matériau diélectrique. Le générateur fournit un signal sinusoïdal à une fréquence de 7 kHz pour une gamme de tension de [0 ; 20] kV. Le réacteur n'est pas placé sous vide avant le procédé et le débit gazeux varie entre 0 et 15 l/min.

La tension est mesurée via une sonde haute tension. La connaissance du régime de décharge est obtenue par mesure du courant la traversant.

Il apparaît que la valeur de la capacité induite par la barrière n'est pas un facteur déterminant dans l'obtention d'une décharge de Townsend. En revanche, les auteurs ont pu

montrer que la permittivité de la surface est un élément déterminant pour la conservation d'une décharge homogène. Ce résultat est illustré Figure I-15.

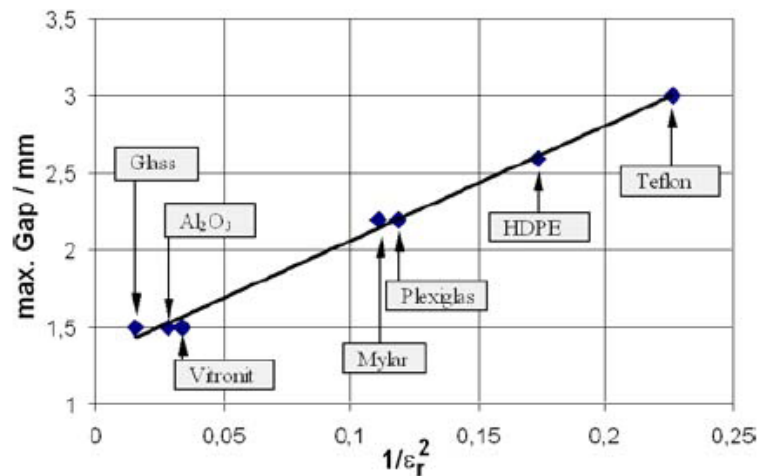


Figure I-15 : Influence de la permittivité de la surface ϵ_r sur l'obtention d'une décharge homogène [22]

Ces résultats illustrent l'influence de deux paramètres cruciaux pour l'obtention d'une décharge homogène, que sont le gap et la permittivité du diélectrique au contact de la décharge.

L'influence du gap s'explique assez aisément. Si la distance entre les électrodes est plus importante, il est plus facile pour l'avalanche électronique primaire d'atteindre la densité critique, lui permettant d'évoluer vers le streamer. En revanche, il est plus difficile de conclure sur le rôle de la permittivité du diélectrique. L'hypothèse la plus probable est qu'elle influe sur l'émission secondaire de la cathode.

L'influence de la tension a également pu être mise en évidence. En effet, il existe un domaine de tension restreint pour lequel la décharge reste homogène. Cette propriété est illustrée sur la Figure I-16. Les expériences ont été menées avec trois diélectriques différents : une lame d'alumine, une lame d'alumine recouverte d'une fine couche de téflon (~100 μm) et une autre recouverte de silicone (400 μm).

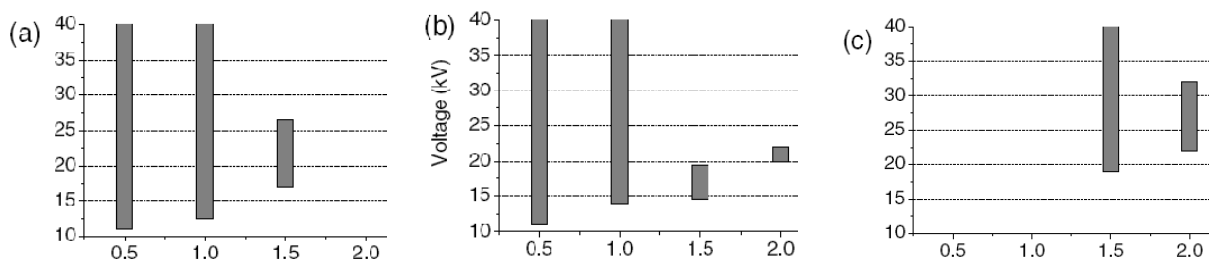


Figure I-16 : Domaine de tension pour lequel la décharge est homogène, pour différents gaps et matériaux diélectriques

Abscisse : Gap exprimé en mm ; Ordonnée : Tension pic-pic exprimée en kV ;
Diélectrique utilisé : (a) Al₂O₃ ; (b) Al₂O₃/Téflon ; (c) Al₂O₃/Silicone [23]

La limite basse de la tension correspond à la tension d'amorçage de la décharge, tandis que la limite haute de la tension correspond à la transition vers le régime filamentaire.

L'augmentation de la tension induit un champ plus important dans le gaz. Le coefficient d'ionisation α augmente, facilitant l'obtention de la densité électronique nécessaire à la formation du streamer.

Enfin, l'effet du débit d'azote dans la décharge a été étudié. Cette étude rapporte le domaine de tension pour lequel la décharge de Townsend est obtenue, pour différents débits injectés. Le diélectrique utilisé est une lame d'alumine sur laquelle est déposé un élastomère en silicone. Comme le résultat de la Figure I-17 le montre, un débit gazeux important permet de conserver une décharge homogène même avec une tension élevée. Les auteurs expliquent ce résultat comme une possible conséquence du refroidissement des électrodes et du gaz dans la décharge.

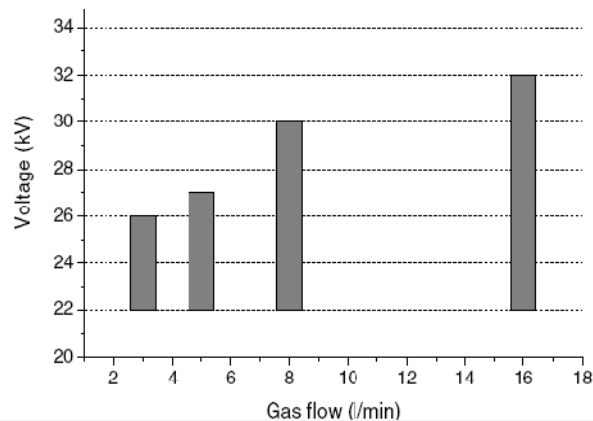


Figure I-17 : Gamme de tension pour laquelle la décharge est homogène, en fonction du débit d'azote

Cependant, la désorption d'espèces venant de la surface du diélectrique peut également être à l'origine de la transition vers une décharge filamentaire, comme nous le verrons au paragraphe 3.3. L'hypothèse selon laquelle un débit plus important permettrait d'éliminer plus rapidement ces espèces et favoriserait ainsi la décharge homogène, doit donc également être envisagée.

3.2. Influence de la fréquence du signal appliqué

Les travaux d'Okasaki et al. [24] ont permis de déterminer le besoin, dans une décharge d'hélium, d'appliquer un signal de fréquence supérieure à 1 kHz. En effet, l'homogénéité d'une décharge réalisée dans l'hélium dépend de la concentration en espèces métastables au moment de l'amorçage. Or plus la fréquence est basse, plus le temps entre deux décharges s'allonge ; les métastables de l'hélium sont donc consommés par collision. Les réactions correspondantes sont appelées réactions de quenching⁽¹⁰⁾. Au moment de l'amorçage, la densité de métastables restants est alors trop faible pour créer suffisamment d'électrons primaires dans la décharge.

⁽¹⁰⁾ De l'anglais signifiant extinction ; ce terme est employé pour désigner les réactions dans lesquelles les espèces énergétiques observées perdent de leur énergie, faisant ainsi chuter leur concentration.

Concernant les décharges opérant dans l'azote, la littérature fait référence à l'utilisation de fréquences comprises entre 5 et 20 kHz, permettant d'obtenir une décharge de Townsend [23] [25] [26]. Peu de travaux traitant l'effet de la fréquence sur les propriétés d'une DBD opérant dans l'azote sont répertoriés. Oksusz et al. ont observé qu'en augmentant la fréquence de 80 Hz à 5 kHz, la décharge évoluait vers un régime homogène [27]. Malheureusement trop peu de détails sont donnés dans cette publication.

Naudé et al. [28] ont noté qu'une fréquence trop haute pouvait conduire à une décharge filamentaire. Ils expliquent ainsi que comme pour la tension, le front de montée en tension ne doit pas être trop brusque, pour conserver une décharge homogène. Or pour une même tension appliquée, le front de montée est plus raide à 30 kHz qu'à 10 kHz, par exemple. Cela peut être à l'origine d'instabilités propres à induire une transition du régime de Townsend vers le régime filamentaire.

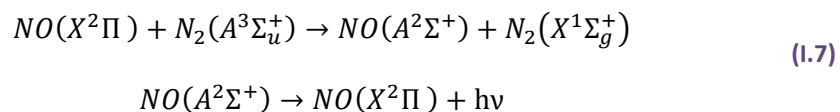
3.3. Influence de la composition gazeuse

Plusieurs auteurs ont travaillé sur cette thématique. Nous allons exposer dans un premier temps les travaux de Massines et al. ; ils permettent de comprendre à quel niveau la composition du gaz influe sur le régime de la décharge. Les résultats obtenus par Miralàï et al. sont ensuite explicités.

Travaux de Massines et al. [3] [29] [30] [31] [32]

Lorsque l'azote est utilisé comme gaz majoritaire dans la DBD, la concentration en espèces métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ joue un rôle prépondérant sur les propriétés de la décharge, comme cela a été vu au Chapitre I. Dans une décharge homogène, la concentration en espèce métastable est donc censée être plus importante que lorsque le régime est filamentaire.

Cette propriété a pu être déterminée grâce à des mesures de spectroscopie d'émission optique. En effet, l'émission du système $\gamma^{(11)}$ du NO est conditionnée, à pression atmosphérique, par la réalisation des réactions de l'équation (I.7).



Des mesures ont été réalisées dans une décharge filamentaire et dans une décharge homogène. L'intensité d'émission a été normalisée à partir de la transition (0,0) du second système positif de l'azote. Les résultats, présentés sur la Figure I-18, confirment que l'émission provenant du système γ du NO est plus importante dans une décharge homogène que dans une décharge filamentaire.

⁽¹¹⁾ Système γ du NO : Transition $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$

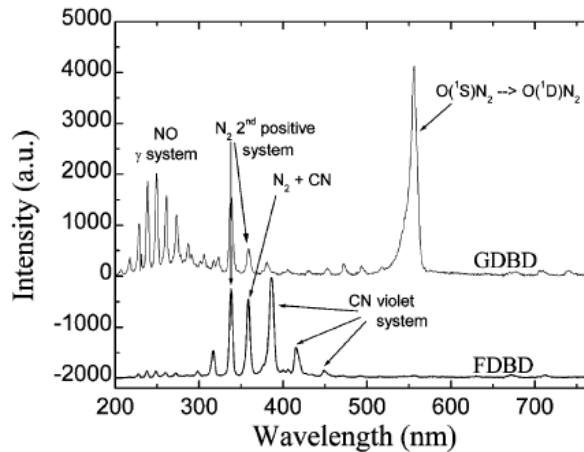
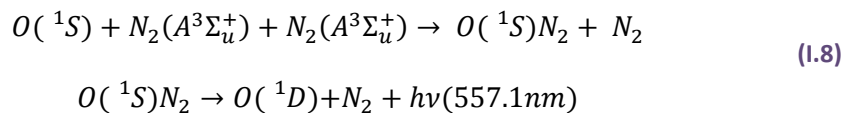
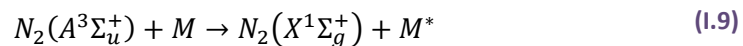


Figure I-18 : émission optique du plasma dans une décharge de Townsend (GDBD) et dans une décharge filamenteuse (FDBD) [3]

De plus, la bande appelée « auroral green line », attribuée à l'excimer $O(^1S)N_2$, a été observée uniquement dans la décharge homogène. Cette émission est obtenue à la suite de deux réactions successives décrites par l'équation (I.8). L'occurrence de cette émission, plus encore que celle du monoxyde d'azote, est caractéristique de la présence d'azote métastable en grande quantité.



Les facteurs tendant à réduire la densité des espèces métastables de l'azote vont conduire à la transition vers une décharge filamenteuse. Parmi ces facteurs, le nombre élevé de collisions favorise les échanges énergétiques. C'est le principe des réactions de « quenching » du $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, déjà citées précédemment.



En fonction de la nature de l'espèce M, la cinétique de la réaction sera plus ou moins rapide. Ainsi, certaines molécules sont très efficaces pour la consommation des métastables.

Par exemple, la constante cinétique de la réaction de quenching avec les atomes d'hydrogène est égale à $2.10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, valeur dix fois plus importante qu'en utilisant l'oxygène atomique [29]. Les travaux ont été menés pour deux diélectriques différents, le premier en alumine et le second en polymère ne contenant que du carbone et de l'hydrogène. Après avoir pompé le gaz de la chambre jusqu'à une pression de 10^{-1} Pa , le réacteur a été rempli par de l'azote, puis le débit a été coupé entre les électrodes. La décharge homogène n'a pas pu être maintenue au-delà d'une puissance dissipée de 3 W/cm^2 lorsque le polymère est utilisé comme diélectrique. Lorsque l'alumine est utilisée en remplacement du polymère, la puissance maximale atteinte est de 10 W/cm^2 . Les auteurs expliquent qu'à forte puissance, il y a une plus grande quantité d'espèces désorbées de la surface des électrodes. Dans le cas du polymère, la quantité d'hydrogène désorbée pour une

puissance de 3 W/cm^2 est suffisante pour provoquer la transition, alors que dans le cas de l'alumine, il faut 10 W/cm^2 pour désorber suffisamment d'oxygène.

Cependant, la plus grande cinétique dans la réaction de quenching avec les atomes d'hydrogène, comparée à ceux d'oxygène, n'explique pas forcément ce comportement. Il est en effet raisonnable d'envisager que la gravure du polymère est plus facile que celle de l'alumine. Ainsi dans le premier cas, une plus grande quantité d'espèces, hydrogène atomique et autres, se retrouvent dans la phase gazeuse, comparé au cas de figure dans lequel le diélectrique est constitué d'alumine.

Les auteurs rapportent également qu'il est possible d'ajouter plusieurs milliers de ppm de N_2O sans passer en régime filamentaire. C'est un moyen très intéressant utilisé dans leurs travaux, d'introduire des espèces oxydantes en restant dans un régime de Townsend.

Ils ont enfin démontré que l'utilisation de silane ou de HMDSO, dans une proportion inférieure à 50 ppm, permet de conserver un régime de Townsend. Un mélange contenant 4 ppm de HMDSO et 96 ppm de N_2O leur a également permis d'obtenir des couches minces avec une décharge homogène.

Travaux de Miraläi et al. [33]

De même que dans les travaux exposés précédemment, le réacteur utilisé est dans un premier temps placé sous vide. Les électrodes sont planes, espacées de 0,5 mm. L'électrode de masse est recouverte par une plaque en pyrex de 1,5 mm ; l'électrode haute tension est recouverte d'un dépôt d'alumine contenant 13 % de TiO_2 .

Dans un premier temps, ils ont pu constater la présence d'une décharge homogène lorsque l'azote seul est ajouté à la décharge. Dans l'air en revanche, la décharge est filamentaire. L'air contient 20% d'oxygène. La question qui ressort de ces observations, est de savoir quelle est la concentration limite, à partir de laquelle la décharge devient homogène. Cette étude a été réalisée dans des mélanges O_2/N_2 et H_2/N_2 .

Ainsi, ils ont observé qu'il suffit d'introduire 500 ppm d'oxygène dans la décharge pour voir des streamers apparaître, et 1000 ppm pour que le régime devienne purement filamentaire. Entre 500 ppm et 1000 ppm d'oxygène ajouté, la décharge est dite intermédiaire ; la décharge de Townsend est toujours présente, mais de plus en plus de filaments se développent. La concentration seuil avant le développement des streamers passe à 2500 ppm pour le mélange H_2/N_2 , en conservant les autres paramètres constants. Ce résultat est en apparente contradiction avec le résultat donné précédemment dans ce paragraphe, expliquant que la cinétique de quenching est plus rapide avec l'hydrogène atomique, qu'avec l'oxygène atomique. En fait, le dihydrogène ajouté, de même que le dioxygène, ne produit pas que de l'azote atomique dans la décharge ; notamment, la production de NH est importante dans ce type de plasma. D'autres réactions existent bien sûr. A l'arrivée, les cinétiques de quenching des métastables semblent donc être plus lentes lorsque les espèces présentes dans la décharge sont issues du mélange H_2/N_2 , comparée à celles issues du mélange O_2/N_2 .

Le gap utilisé dans cette étude est inférieur au gap généralement utilisé dans la plupart des autres travaux (0,5 mm contre 1 mm habituellement). Cependant, Brandenburg et al. ont

également pu déterminer la limite en oxygène à 500 ppm, alors que l'espace entre les électrodes était de 1,4 mm [25]. Massines et al. avaient aussi montré, avec un gap de 1 mm, qu'au-delà de 400 ppm en oxygène dans l'azote, la décharge devenait filamentaire [26].

4. INTERACTION PLASMA-SURFACE SUR DES SUBSTRATS POLYMERES

Les décharges induisant la présence de streamers, telles les décharges corona ont été utilisées dès la fin des années 1970 pour le traitement de matériaux isolants notamment, du fait des réactions électrochimiques (oxydation, réduction) qu'elles induisent [34] [35]. Certaines espèces formées dans la décharge peuvent également être classées selon leur caractère acido-basique (selon la définition de Lewis), telles que cela a été expliqué par Brisset et al. [36]. En particulier l'espèce O_2 dans l'état d'excitation $^1\Delta_g$ possède un caractère acide que n'a pas la molécule dans son état fondamental, tout comme le radical NH dont le caractère acide est obtenu après excitation. En revanche les espèces telles que N et NH_2^- ont un caractère basique. Ces propriétés ont été depuis longtemps utilisées pour différentes applications, et notamment l'amélioration de l'adhésion de films en poly(éthylène) [37].

Foulon-Belkacemi et al. [38] ont montré que la surface du polypropylène était modifiée autant d'un point de vue chimique que d'un point de vue morphologique, par la modification du taux d'humidité de l'air dans lequel la décharge était amorcée, mais aussi en fonction de la distance entre les électrodes et l'intensité du courant induit. En particulier, ils ont montré qu'il existait une énergie critique pour la formation de nodules qui, au-delà d'un certain temps, amènent à la formation de cristaux.

Il est reconnu qu'un streamer induit la détérioration de la surface d'un polymère. La Figure I-19 obtenue par L. Tatoulian [39], illustre les conséquences d'une décharge filamentaire sur un substrat polymérique, ici le polyéthylène.

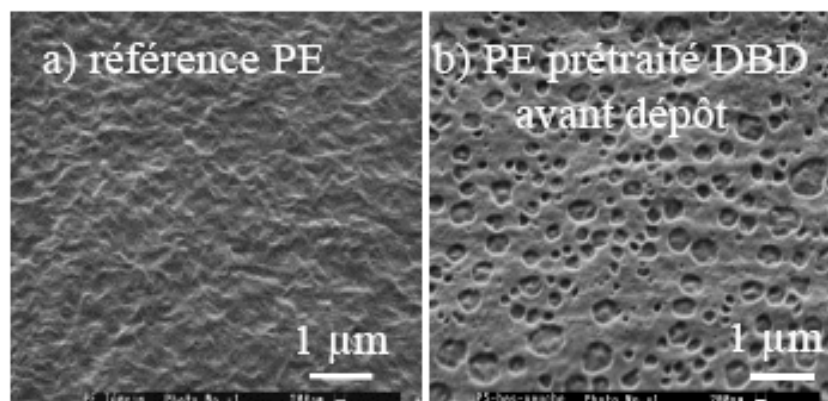


Figure I-19 : Cliché MEB d'un substrat en polypropylène ; état de surface avant et après traitement par une décharge filamentaire

Seebock et al. [40] ont quant à eux étudié ce phénomène de gravure sur leur substrat. L'équipement utilisé pour leurs travaux est constitué de deux électrodes planes circulaires en vis-à-vis de 0,6 cm et 2 cm de diamètre respectivement. Elles sont espacées de 100 µm.

La décharge est réalisée dans l'air ambiant. L'échantillon est déposé sur l'électrode de masse.

Cet équipement a permis de traiter un film de polyimide dans lequel des poudres d'alumine sont insérées. Dans certains cas, les streamers peuvent rester au même endroit. Un cratère est alors observé à la surface du substrat. La Figure I-20 présente deux clichés obtenus par MEB des conséquences d'un tel traitement.

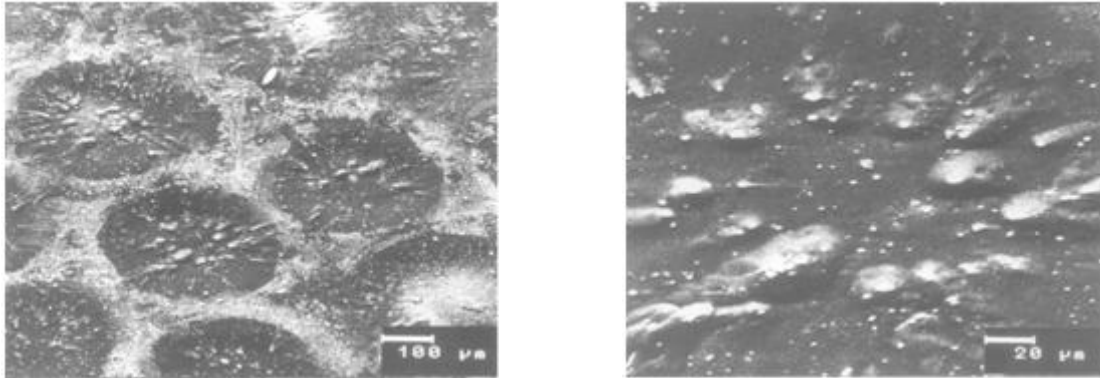


Figure I-20 : Aspect de la surface de polyimide traité par une DBD dans l'air pendant 30 secondes

La taille du cratère dépend du temps de traitement, en revanche le centre de chacun est séparé d'environ 300 µm des autres. Cela est cohérent avec les figures de Lichtenberg. Le substrat est progressivement gravé à l'endroit où les streamers se développent.

Les streamers induisent des phénomènes de gravure du poly imide, polymère pourtant considéré comme dur et résistant. Les mécanismes de gravure restent cependant mal compris.

Nous allons maintenant nous intéresser aux résultats publiés, concernant le dépôt de couche mince par DBD dans un mélange HMDSO/N₂.

5. DEPOT DE COUCHE MINCE PAR DBD

Nous abordons dans un premier temps des travaux relatifs au dépôt à partir d'un mélange HMDSO/N₂. Etrangement, très peu de résultats concernant la caractérisation de la phase gaz pour ce type de procédé sont reportés dans la littérature. La plupart des travaux traitent de la réalisation de couches minces types SiOC:H, utilisant l'HMDSO dilué dans un gaz rare [41] [42], ou le dépôt de couches SiO_x en ajoutant dans le mélange gazeux une espèce oxydante comme l'oxygène [43] ou le protoxyde d'azote N₂O [32]. Certains auteurs ont cependant abordés le sujet du dépôt par DBD dans un mélange HMDSO/N₂ [44] [45]; les résultats de Trunec et al. sont présentés ici car ils se rapprochent de l'étude que nous avons menées.

Travaux de Trunec : dépôt de couches minces SiOCN par DBD [44]

Leurs travaux ont été menés sur un équipement dont la pression a été préalablement descendue à 1 mbar, avant de la remonter à la pression atmosphérique par adjonction d'azote. Le générateur fournit une tension sinusoïdale à une fréquence de 6 kHz. Les deux électrodes sont recouvertes par du verre et espacées de 1 mm. La surface traitée avec ces électrodes est un disque dont le diamètre est de 80 mm. L'HMDSO est ajouté dans la décharge à hauteur de 900 ppm à 4200 ppm, dans un débit d'azote de 6.6 à 8,4 l/min. La puissance dissipée dans la décharge est de l'ordre de 1 W/cm².

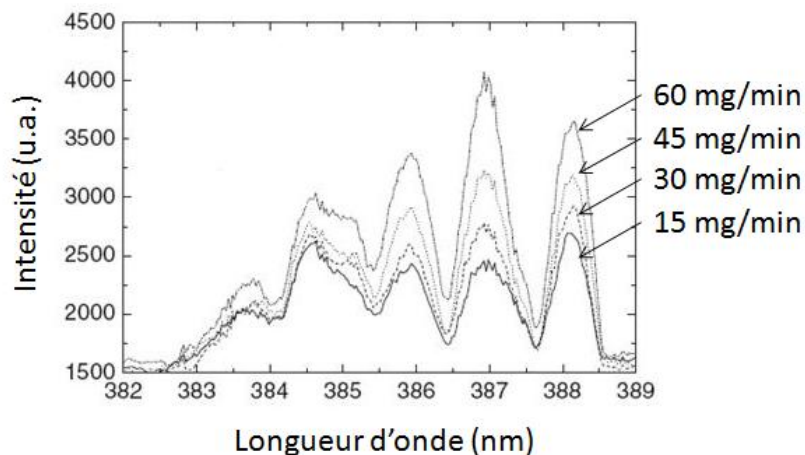


Figure I-21 : Evolution de l'émission du CN en fonction du débit de précurseur [44]

Ils expliquent que la décharge reste homogène pour des concentrations en HMDSO inférieures à 1%. Cette valeur semble assez élevée, et est en contradiction avec les quantités précédemment citées.

Les auteurs rapportent que l'émission de la série $\Delta v = 0$ du système violet⁽¹²⁾ du CN augmente avec le débit de précurseur. La structure, c'est-à-dire la distribution des bandes de ce système évolue également. La Figure I-21 permet de distinguer ces évolutions.

Une analyse des dépôts a également été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier et de la spectroscopie de photoélectrons X. L'analyse FT-IR révèle une quantité importante de liaisons différentes, comme indiquée dans le Tableau I-4. Celui-ci détaille les pics identifiés dans le cas de deux échantillons, obtenus à partir d'un mélange gazeux HMDSO/N₂ à 3300 ppm et à partir d'un mélange contenant 900 ppm d'un mélange HMDSO/HMDSN (6% en HMDSO), dans l'azote.

⁽¹²⁾ Transition $B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$

Tableau I-4 : Bandes d'absorption infrarouge observées lors de l'analyse des dépôts [44]

Wavenumber (cm ⁻¹)	Comments	Vibration
445, 457	Narrow	$\rho(\text{Si}_2\text{O})$, $\nu(\text{Si}_3\text{N})$
667	Narrow	$\nu_s(\text{SiC}_2)$ in R_2Si
801	Broad	$\nu(\text{SiC}_x)$, $\rho(\text{CH}_3)$ in R_xSi , $\delta(\text{Si}_2\text{O})$
845	Broad	$\nu(\text{SiC}_x)$, $\rho(\text{CH}_3)$ in R_xSi
930	Broad	$\nu(\text{SiN})$, $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{N})$, Si-OH
980-1230	Broad bands	Si-O-Si, Si-O-C, C-N, Si-NH-Si
1263	Narrow	$\delta_s(\text{CH}_3)$ in R_xSi
1550, 1560	Broad	C=N
1668, 1660	Broad	C=N
2170-2180	Broad	$\nu(\text{SiH})$
2962, 2967	Narrow	$\nu_s(\text{CH}_3)$
2927	Narrow	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2854	Narrow	$\nu_s(\text{CH}_2)$
3000-3600	Two broad bands	$\nu(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{NH})$ and $\nu(\text{OH})$

Les analyses des échantillons montrent que les dépôts sont riches en carbone et en azote, quel que soit le mélange utilisé. L'azote n'est pas présent dans HMDSO, ce qui implique que l'azote est incorporé dans le film pendant le procédé. La présence des liaisons Si-CH₃ est importante car ces liaisons sont présentes dans les précurseurs utilisés. Elles peuvent donc être un indice pour déterminer le degré de dissociation des molécules.

Les résultats XPS confirment par ailleurs la grande quantité d'azote introduit dans la couche, c'est-à-dire entre 9% et 21%. La déconvolution des pics XPS du carbone notamment a été entreprise. Deux spectres du carbone sont présentés Figure I-22.

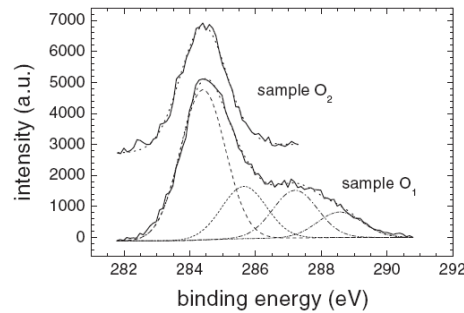


Figure I-22 : Pics XPS du carbone pour deux dépôts réalisés dans les conditions suivantes :
 O₁ : [HMDSO]/[N₂] = 2100 ppm – O₂ : [HMDSO]/[N₂] = 3500 ppm

Etant donné les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption IRTF sur les films, l'hypothèse retenue par les auteurs est que le carbone est principalement lié avec l'azote et le silicium. Ainsi ils analysent le pic du carbone en considérant la présence de la liaison siloxane, dont l'énergie de liaison est fixée à 284,4 eV. Les liaisons sp³C-N et sp²C-N sont reportées respectivement entre 285,1 eV et 286,2 eV et entre 287,3 eV et 287,8 eV. Le pic le plus lointain est attribué aux liaisons avec l'oxygène, qui peuvent aussi être présentes. L'absence de liaisons CN pour l'échantillon O₂ (cf. Figure I-22) suggère que l'augmentation de la concentration en précurseur induit une diminution de la proportion des liaisons C-N et

C=N. Les auteurs n'apportent pas d'explication à ce phénomène ; cet aspect peut toutefois être relié au paramètre $W/F^{(13)}$ de Yasuda, c'est-à-dire au fait que la dissociation du précurseur dépend du rapport entre la puissance dissipée et la concentration en précurseur. Dans le cas présent, pour une puissance donnée, lorsque le débit de précurseur augmente, le taux de fragmentation des liaisons du carbone diminue ; il devient donc plus difficile pour l'azote de réagir avec. L'azote agit donc comme un réactif dans la décharge et s'incorpore dans le film, se liant préférentiellement au carbone. Le débit de précurseur influe de manière significative sur l'émission du système violet du CN.

Nous émettons cependant une réserve quant aux concentrations en précurseur rapportées lors du procédé de dépôt. Ces quantités semblent très élevées pour l'obtention d'une décharge homogène. Il sera intéressant de comparer par la suite ces résultats aux nôtres, où la quantité de précurseur injecté est beaucoup plus faible.

Borra et al. [46] [47] : Formation de particules

Les auteurs indiquent que dans les décharges à pression atmosphérique, le dépôt de couches minces est principalement une conséquence de la production de clusters en phase homogène et qui sont par la suite déposés sur la surface. Une croissance à partir de radicaux migrant vers la surface reste possible, mais le faible libre parcours moyen à pression atmosphérique n'y est pas favorable. Borra et al. ont repris les conditions amenant la production de particules dans une décharge à barrière diélectrique.

Les particules sont générées selon un processus avec plusieurs étapes. Dans un premier temps, les espèces sont produites en phase gazeuse. Lorsque la pression de vapeur dépasse la pression de vapeur saturante, il y a nucléation en phase gazeuse. Ces particules peuvent ensuite continuer de grossir (croissance) ou coaguler pour former des particules de plus grandes dimensions. Le schéma de la Figure I-23 illustre ce mécanisme. Pendant ce processus les particules se chargent.

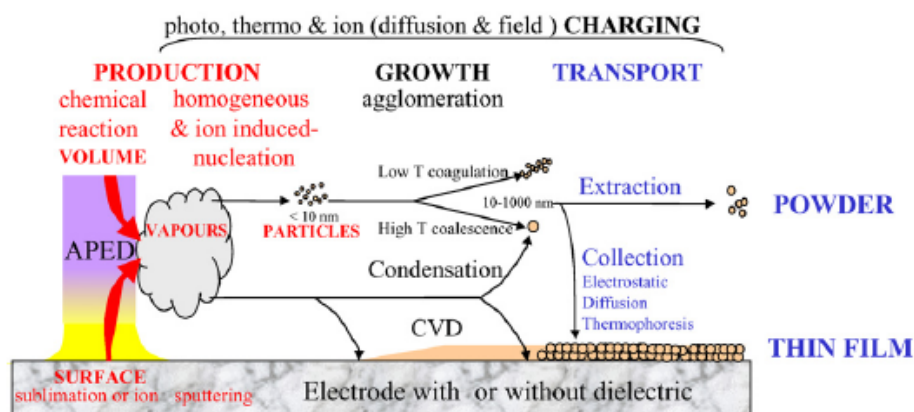


Figure I-23 : Schéma représentant la production de particules dans une APED⁽¹⁴⁾ [46]

⁽¹³⁾ W/F : Energie fournie par mole de précurseur introduit dans la décharge

⁽¹⁴⁾ Atmospheric Pressure Electrical Discharge : ce terme englobe l'ensemble des décharges entre deux électrodes obtenues à pression atmosphérique, dont les DBD font partie.

6. RESULTATS TRAITANT DE L'EMISSION DU CN

Nous avons précédemment évoqué le comportement intéressant du CN en fonction du débit de précurseur injecté dans la décharge. Nous allons voir maintenant que d'autres recherches ont été menées sur le profil de l'émission du système violet du CN. Nous présentons dans un premier temps les travaux de Scuardelli et al. qui ont observé un comportement similaire à celui observé par Trunec et al., mais dans un mélange CH_4/N_2 . Ensuite, nous présenterons les conclusions des travaux de Washida et al. qui proposent un mécanisme pour expliquer cette évolution de l'émission du CN.

Travaux de Scuardelli [48] : étude de l'émission du $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma)$ dans une DBD

Récemment, les auteurs ont étudié l'émission d'une décharge à barrière diélectrique lors d'un procédé de traitement d'un mélange CH_4/N_2 . Ils ont étudié l'émission du système violet du CN et plus particulièrement la série $\Delta v = 0$. Pendant le procédé, le mélange n'est pas renouvelé et tourne en circuit fermé ; ainsi le méthane est progressivement consommé.

Le réacteur utilisé est à géométrie coaxiale, le verre et le quartz sont utilisés comme diélectrique. Le générateur quant à lui fournit une tension de 16 kV à une fréquence de 6 kHz à 15 kHz. La puissance dissipée dans la décharge est d'environ 10 W. Aucune donnée supplémentaire n'est accessible.

Ils ont étudié l'évolution de la distribution vibrationnelle du CN ($\text{B}^2\Sigma$), à partir de l'émission du système violet de cette molécule. La déconvolution des pics a été réalisée à l'aide du logiciel LIFBASE® [49], qui permet de remonter au ratio des populations des différents niveaux vibrationnels, même dans le cas où la distribution n'est pas de Boltzmann.

Dans une première série d'essais, en partant d'une pression partielle en CH_4 de 5 Torr, l'émission du CN a été mesurée en fonction du temps. Une émission importante à partir des niveaux vibrationnels 5 à 8 par rapport aux niveaux 0 à 4 est observée dans les premiers instants (Figure I-24). Cette émission diminue par la suite. Un dépôt sur les parois est observé lors du procédé.

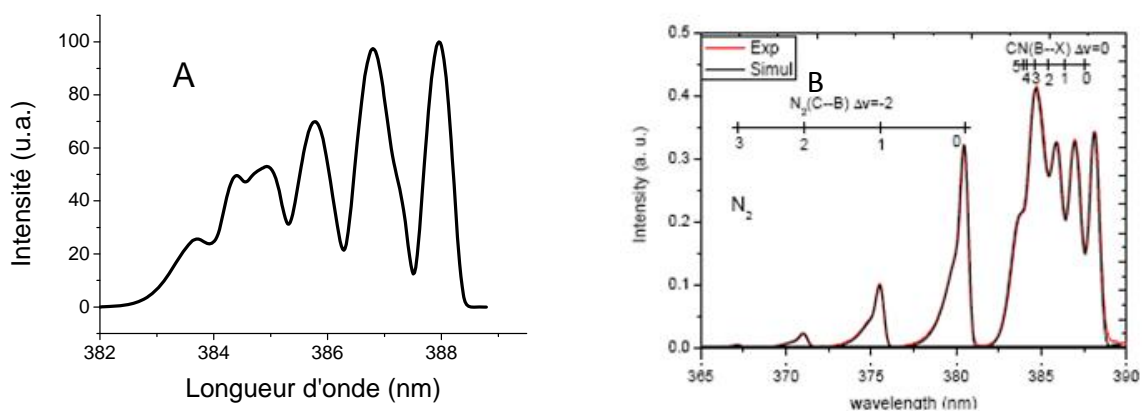


Figure I-24 : Emission du système violet du CN ;

A : Emission attendue (distribution de Boltzmann ; $T_{\text{vib}} = 10\,000\text{ K}$, $T_{\text{rot}} = 340\text{ K}$) déterminée par LIFBASE© [49]

B : Emission observée et simulation réalisée par Scuardelli et al. [48]

Cette émission ne correspond pas à la désexcitation de molécules CN ($B^2\Sigma$) dans une distribution de Boltzmann. Les résultats, sur la distribution de cette population déterminée par LIFBASE, pour les différents temps de traitement sont présentés sur la Figure I-25.

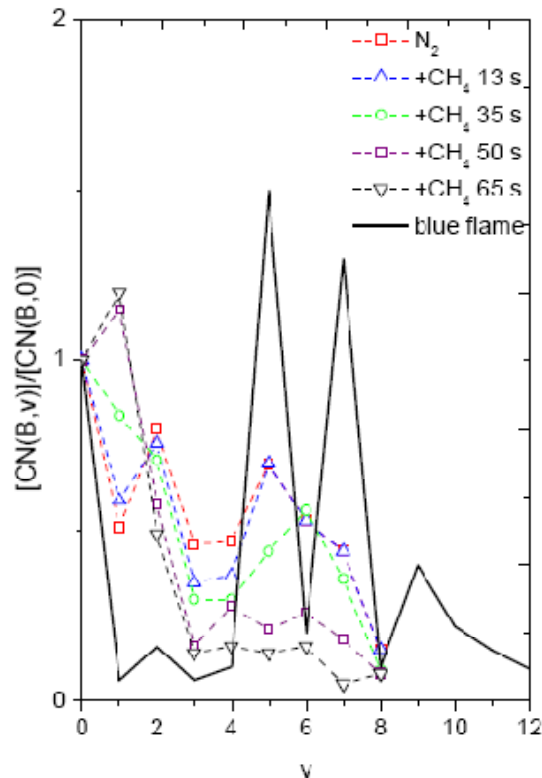


Figure I-25 : Distribution des niveaux de vibration v du $CN(B^2\Sigma)$ en fonction du temps de traitement

Le tracé continu de la Figure I-25 correspond à la distribution déduite de l'émission du CN dans une flamme bleue, décrite par Boden et al. [50].

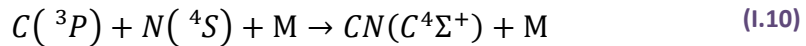
Dans une seconde série d'essais, en amorçant une décharge contenant uniquement de l'azote et alors que les parois du réacteur n'ont pas été nettoyées, l'émission provenant des niveaux énergétiques $v'=5$ à $v'=9$, devient à nouveau importante. L'intensité de cette émission diminue avec le temps, mais le profil de l'émission reste identique. La même expérience réalisée dans l'azote ne mène à aucune émission du CN. Les auteurs attribuent donc l'émission du CN à la réaction préalable de l'azote de la décharge avec le carbone présent dans la décharge et/ou sur les parois du réacteur.

Ce référant à la publication de Boden et al. [50], Scuardelli et al. expliquent donc que ce mécanisme est dû à un transfert énergétique entre les métastables de l'azote et le CN dans l'état fondamental, qui serait donc préalablement produit. Cependant nous allons voir que d'autres travaux permettent d'avancer une autre explication pour expliquer cette émission particulière.

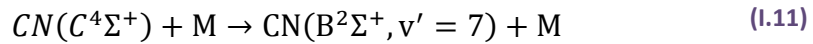
Travaux de Washida et al. [51]

La cinétique d'émission des bandes correspondant à la transition $CN(B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$, a été étudiée en fonction de la concentration en atomes de carbone et d'azote dans la décharge et de la pression dans leur système. Le réacteur est constitué d'un tube maintenu à une pression de quelques Torr. D'un côté, un mélange d'azote et d'argon est introduit, après être passé dans

une cavité micro onde. De l'autre du C_2N_2 est également introduit. Cette méthode conduit à la présence de carbone et d'azote atomiques en quantité suffisante pour étudier leurs réactions. Les auteurs ont pu démontrer l'occurrence d'un mécanisme incluant deux réactions successives et conduisant à la production de CN dans l'état ($B^2\Sigma$, $v'=7$). Ce mécanisme est présenté par les équations (I.10) et (I.11).



$$k=10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$$



La réaction (I.11) est très rapide, car elle correspond à un transfert entre deux niveaux de la même molécule, dont les énergies potentielles sont identiques et à un recouvrement optimal de leurs fonctions d'onde. Le diagramme d'énergie potentielle présenté Figure I-26 permet de mieux s'en rendre compte.

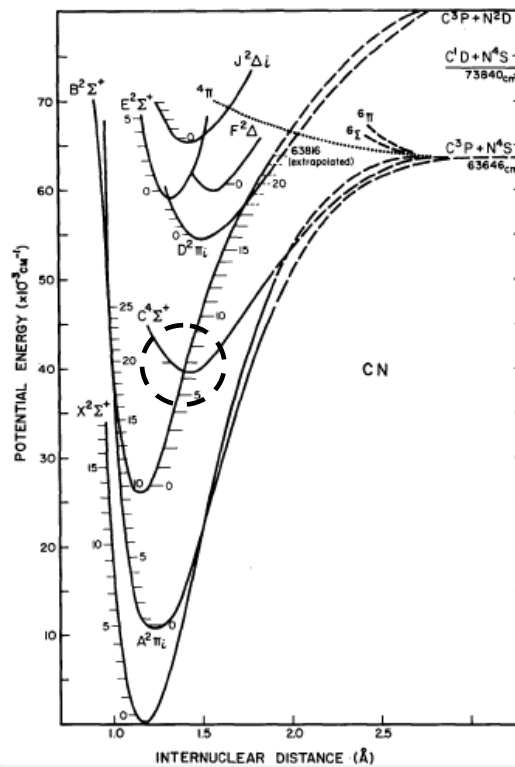


Figure I-26 : Diagramme d'énergie potentielle de la molécule CN ; le cercle en pointillé met en évidence le recouvrement des courbes d'énergie potentielle de CN ($C^4\Sigma^+$) et de CN ($B^2\Sigma^+$)

Pour la même distance interatomique et la même énergie potentielle, la molécule CN peut se trouver soit dans l'état ($C^4\Sigma^+$, $v'=0$), soit dans l'état ($B^2\Sigma$, $v'=7$). Comme le niveau (C) est obtenu par la réaction (I.10), le niveau (B) peut se retrouver fortement peuplé. La condition nécessaire pour cela est qu'au départ, les concentrations en carbone atomique et en azote atomique soient importantes, de même que celle du troisième corps M. Cette dernière dépend de la pression du système.

De nombreux auteurs ont par la suite repris ces résultats. Notamment, Diamy et al. ont mis en évidence ce mécanisme dans la post décharge d'un plasma micro onde basse pression dans un mélange CH_4/N_2 [52]. La constante cinétique de cette réaction est également

donnée dans cette publication et vaut $k = 10^{-32} \text{ cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$, en considérant le troisième corps comme étant N_2 .

7. CONCLUSION DU CHAPITRE I

Nous avons introduit dans ce premier chapitre les connaissances qui nous semblent importantes pour aborder les travaux menés pendant cette thèse. L'historique des procédés de décharges nous a paru intéressant à rappeler, pour situer plus aisément ce travail, par rapport aux précédents travaux déjà entrepris sur les DBD. Cette thématique est en effet récente, alors que les DBD constituent l'une des plus anciennes technologies plasma. Avant cela, nous avons clarifié la notion de décharge à barrière diélectrique et exprimé les propriétés principales de ce type de plasma. En particulier, les différences liées aux régimes de décharge, ont été explicitées. Dans l'introduction, l'intérêt et l'aspect innovant de ce travail ont été mis en valeur. La dernière partie de ce chapitre présente les travaux à partir desquels il a été réalisé. Leurs résultats ont été décrits et analysés de manière critique ; ceci nous permettra par la suite d'interpréter nos résultats sur la base d'hypothèses cohérentes avec ces récentes découvertes.

Le chapitre suivant va nous permettre de décrire le dispositif utilisé pour nos travaux. Nous en exposerons donc les avantages pour cette étude. Nous développerons également les différentes techniques d'analyse que nous avons utilisées, avec les hypothèses que nous avons retenues.

DEUXIEME CHAPITRE

Chapitre II. METHODE, EQUIPEMENT ET OUTILS D'ANALYSE

Nous détaillons dans ce chapitre notre approche pour aborder l'étude présentée dans ce mémoire. La méthodologie que nous avons choisie fait donc l'objet de la première partie de ce chapitre.

Cette approche nous a amené à élaborer un dispositif expérimental spécifique, qui est détaillé dans la seconde partie.

La troisième partie du chapitre est consacrée aux méthodes de caractérisation que nous avons utilisées pour l'observation de la décharge ainsi que des couches minces. Les méthodes et les outils d'analyse de la phase gazeuse sont tout d'abord détaillés ; les techniques de caractérisation des couches minces suivent et concluent le Chapitre II.

1. METHODE EXPERIMENTALE

Nous détaillons dans cette partie la stratégie que nous avons élaborée pour répondre à nos objectifs, décrits dans l'introduction de ce rapport.

Nous avons décidé de caractériser la décharge d'abord d'un point de vue électrique. Nous avons ensuite observé les propriétés d'émission et d'absorption de la décharge, ainsi que les propriétés des films déposés. En effet, les propriétés électriques de la décharge déterminent la réalisation de réactions en phase homogène, mais aussi celles ayant lieu sur la surface du film. Ces dernières modifient la composition chimique de la phase gazeuse par le biais des processus de gravure notamment. Il existe donc un lien étroit entre les propriétés électriques et chimiques de la phase gazeuse et les caractéristiques des films déposés. Le schéma de la Figure II-1 illustre ces influences respectives que nous avons caractérisées dans ce travail. Les différentes méthodes que nous avons employées pour caractériser la décharge et le film sont également citées.

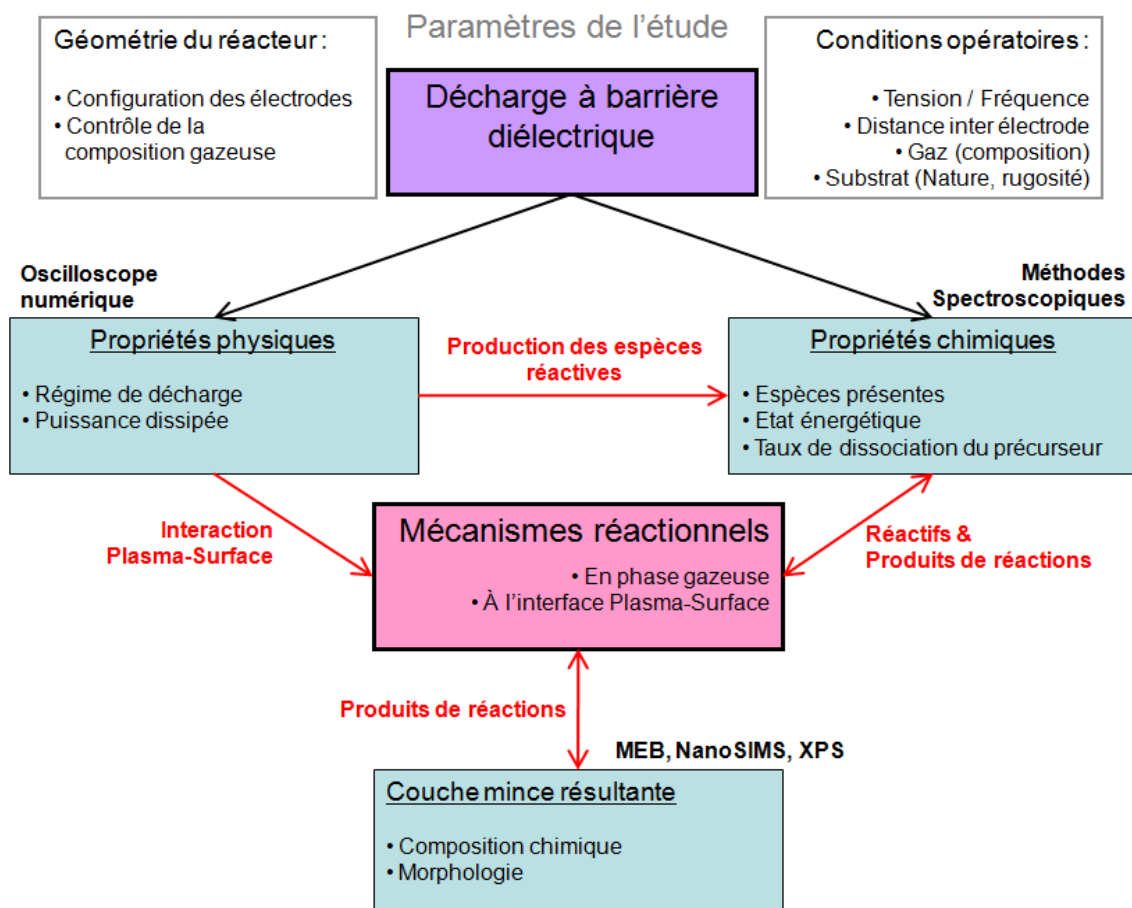


Figure II-1 : Schéma de synthèse de la méthode expérimentale de l'étude

Pour mettre en œuvre cette méthodologie, nous avons mis en place un dispositif expérimental que nous allons maintenant présenter.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La première étape de ce projet a été de développer un système répondant à nos besoins.

L'équipement devait permettre, dans un premier temps, d'étudier l'effet du régime de décharge sur les propriétés du procédé. Cela implique de pouvoir maîtriser l'ensemble des paramètres influant sur le régime de la décharge, comme par exemple le contrôle de la composition du gaz. De nombreuses équipes de recherche réalisent un pompage du réacteur à 10^2 Pa voire 10^{-1} Pa, avant de remonter en pression à l'aide du gaz souhaité [3] [44]. Cette technique est efficace mais ne correspond pas aux contraintes imposées. En effet, le projet a pour but de répondre à des problématiques industrielles et l'intérêt des plasmas à pression atmosphérique réside justement dans l'absence de système de pompage. Par conséquent, nous n'avons pas prévu de pompage avant le procédé de décharge. Nous n'avons pas non plus souhaité utiliser un polymère comme barrière diélectrique, malgré le besoin d'avoir un matériau à faible ϵ_r (cf. Chapitre I). L'utilisation d'un polymère peut en effet être à l'origine de la présence d'espèces non souhaitées dans la décharge. Les polymères sont en effet efficacement gravés dans ce type de décharge.

Nous avons fait en sorte de pouvoir ajuster la distance inter-électrode de manière précise. Nous avons souhaité pouvoir ajuster la fréquence et la tension indépendamment l'une de l'autre, dans une gamme nous permettant la transition du régime de décharge. La gamme de fréquence devait donc commencer à quelques kilohertz et aller jusqu'à plusieurs dizaines de kilohertz. Les gammes de tension reportées dans la littérature sont généralement comprises entre 5 kV et 20 kV. Nous avons aussi fait en sorte de faciliter l'intégration des outils de caractérisation de la décharge autour de la décharge.

Le dispositif se décompose en trois parties : le réacteur DBD, le système d'injection des gaz et le circuit électrique. Le schéma simplifié du dispositif est présenté sur la Figure II-2. La suite du paragraphe va permettre de détailler l'ensemble de ses composants.

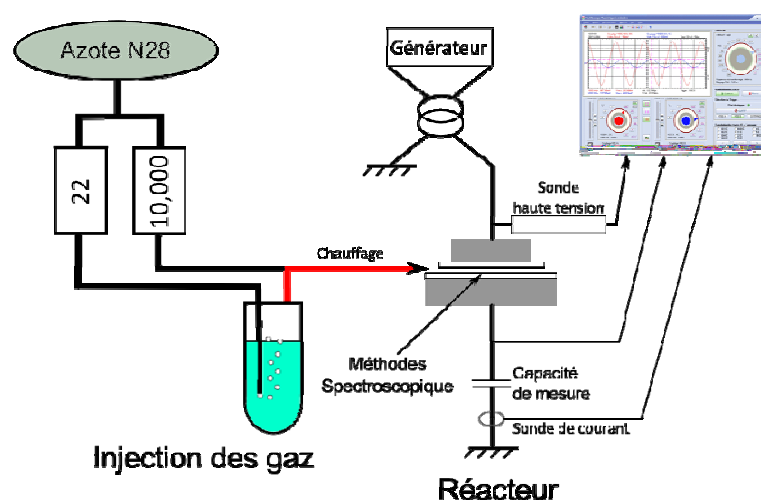


Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental

L'ensemble de ces éléments peut être distingué sur la photographie de la Figure II-3.

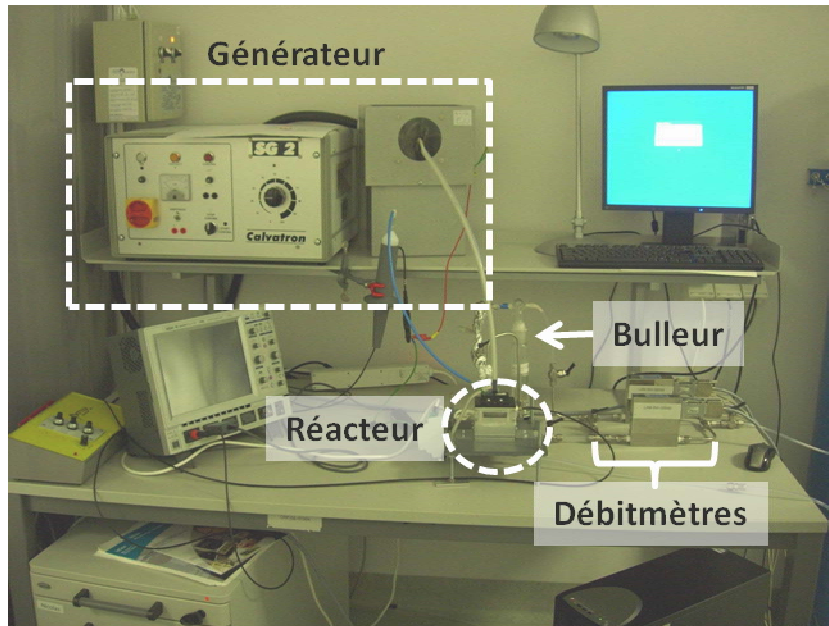


Figure II-3 : Photographie du dispositif expérimental

Un agrandissement au niveau du réacteur a été réalisé pour distinguer sa connectique. Il est présenté sur la Figure II-4.

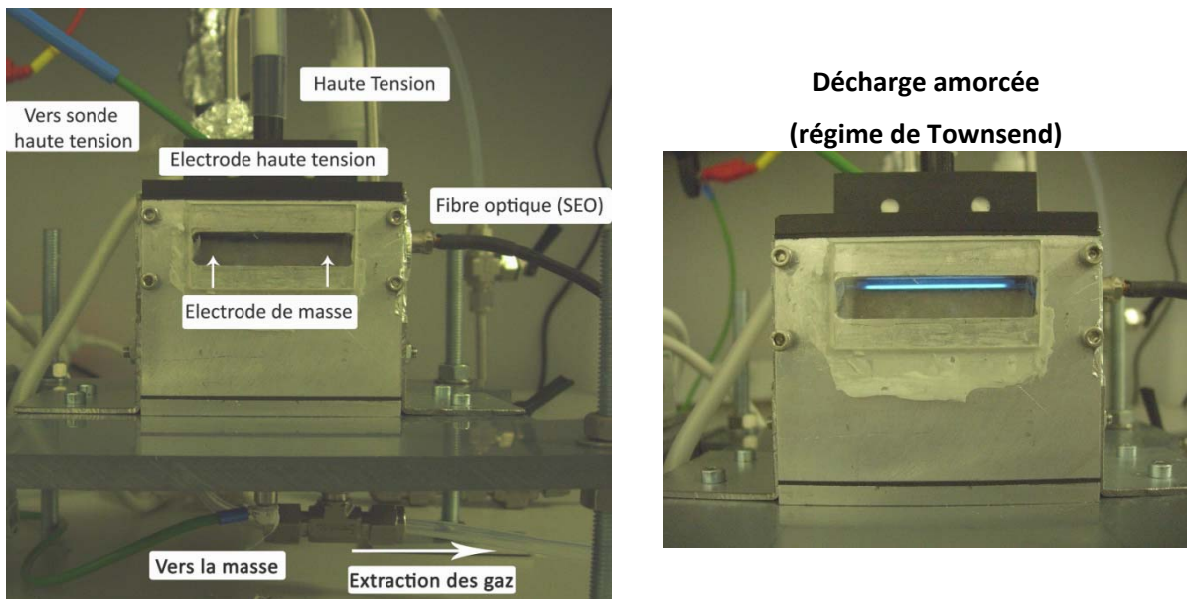


Figure II-4 : Photographie du réacteur et de ses connexions

2.1. Le réacteur DBD

Electrodes et espace de décharge

L'espace de décharge est délimité par deux électrodes planes parallèles. Elles sont toutes deux recouvertes par un diélectrique en verre, de 1 mm d'épaisseur. Nous avons choisi le verre comme diélectrique pour sa faible permittivité. De plus, par comparaison avec un

polymère tel que le téflon, il est plus résistant aux réactions chimiques des espèces du plasma.

L'électrode haute tension est la plus petite, avec une surface de $2 \times 4 \text{ cm}^2$. La surface du diélectrique en verre est de $2,2 \times 4,4 \text{ cm}^2$ environ. La décharge ne se propage que sur la surface en contact avec l'électrode métallique ; nous évitons ainsi les possibles perturbations dues aux effets de bord. Le diélectrique est fixé à l'aide d'un élastomère silicone (CAF4®) réparti de manière homogène sur la surface. L'épaisseur de cette couche d'élastomère est inférieure à 0,1 mm et évite la présence d'air entre le diélectrique et l'électrode, pouvant être à l'origine de l'apparition de points chauds qui provoquent la rupture du diélectrique.

L'électrode reliée à la masse est légèrement plus grande avec des dimensions de $3 \times 5 \text{ cm}^2$. Le diélectrique, en verre également est légèrement plus petit ($2,6 \times 4,8 \text{ cm}^2$) ; il est centré sur l'électrode et le même élastomère est utilisé pour le fixer. Celui-ci est disposé autour de la lame de verre pour assurer une bonne isolation. Les schémas de chacune des deux électrodes sont présentés sur la Figure II-5.

Une fine lamelle de verre de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur est déposée sur l'électrode haute tension. Elle sert de protection ; après chaque dépôt, nous retirons cette lamelle et en disposons une neuve. L'électrode est donc toujours propre en début de procédé, ce qui assure une bonne reproductibilité de la mesure. Pour ne pas perturber le système, elle est maintenue par un scotch double face déposé à l'extérieur de la zone où la décharge s'amorce. Nous négligeons la fine couche d'air présente entre le diélectrique et la lamelle collée dessus ($< 50 \mu\text{m}$). Le substrat est déposé avec le même soin sur l'électrode de masse. Cette dernière est déposée sur une tige filetée, ce qui permet d'ajuster la distance entre les deux électrodes entre 0,5 mm et 2 mm. Pour déterminer avec précision cette distance, des cales de 0,5 et 1 mm sont utilisées. L'incertitude ici est de $50 \mu\text{m}$ pour les distances inter-électrode $d = 0,5 \text{ mm}$ et $d = 1,0 \text{ mm}$. Elle augmente à $100 \mu\text{m}$ pour un espacement plus important.

Chambre du réacteur

Un schéma en coupe transversale du réacteur est présenté sur la Figure II-5.

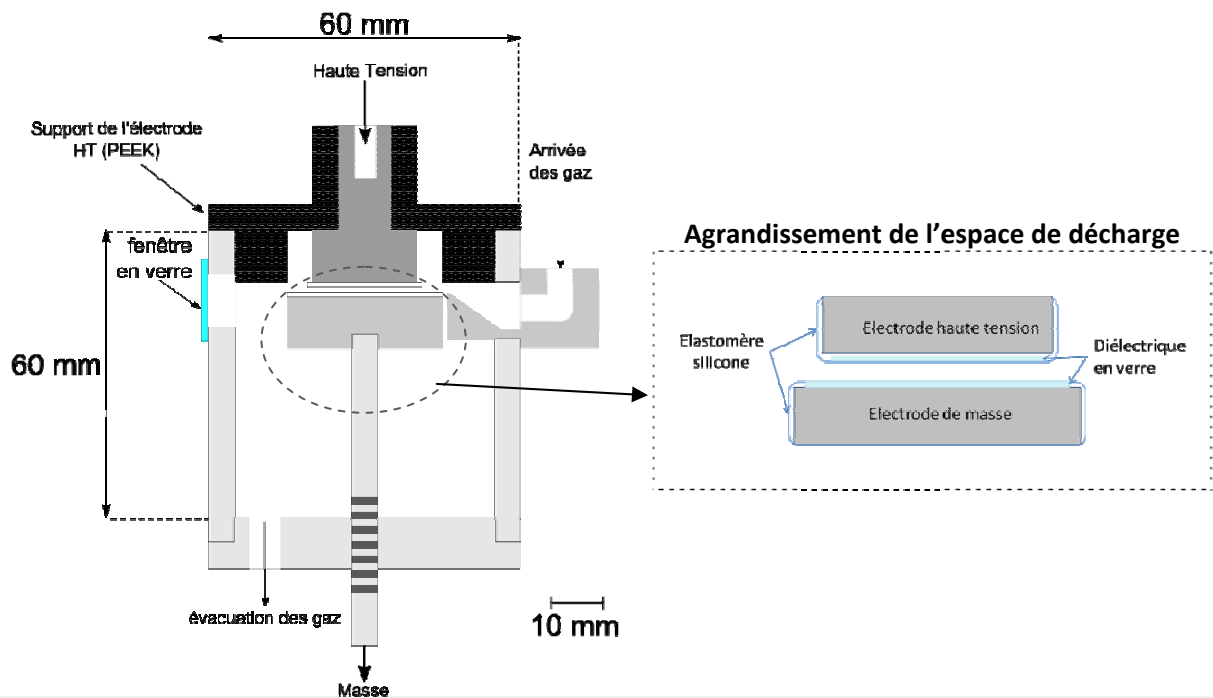


Figure II-5 : Coupe transversale du réacteur, présentant les différents éléments le composant

Pour contrôler la composition du gaz sans système de pompage, nous avons opté pour un réacteur aux petites dimensions. Notre souhait de pouvoir nous déplacer sans contrainte avec le système dans différents laboratoires partenaires est une raison supplémentaire pour avoir choisi cette taille de réacteur.

Plus le volume est petit, plus il est facile de chasser le gaz initial, au profit de celui que l'on injecte. Le temps au bout duquel la composition du gaz dans le réacteur est suffisamment proche de celle que l'on injecte, est ainsi raccourci. Dans notre cas, l'objectif est de pouvoir ramener la concentration en oxygène en dessous de 500 ppm. Pour cela, le volume intérieur du réacteur ne dépasse pas 170 cm³.

Le gaz est introduit directement dans l'espace inter-électrode de manière à ce que le volume délimité par les électrodes soit correctement balayé par le débit gazeux. Le support de l'électrode haute tension permet de fermer le réacteur. Ce système facilite ainsi la manipulation des échantillons. Toutes les pièces sont imbriquées les unes dans les autres avec un jeu inférieur à 0,1 mm. Pour limiter au maximum l'entrée d'air extérieur, des joints plats sont placés au niveau de la pièce par laquelle le gaz est introduit. Cette partie est en effet moins étanche que le reste du réacteur. Un tuyau de 3 m est ajouté en sortie de réacteur pour limiter la rétrodiffusion de l'air extérieur vers le réacteur. Le réacteur se retrouve alors en légère surpression ; ainsi, s'il existe un léger défaut d'étanchéité, le gaz a tendance à sortir, plutôt que de rentrer. Tout ceci favorise donc le contrôle de la composition gazeuse.

2.1.1. Circuit gazeux

Le circuit d'introduction des gaz est illustré sur le schéma de la Figure II-2. Le gaz utilisé est de l'azote N₂⁽¹⁵⁾, commercialisé par l'Air Liquide. Deux débitmètres massiques sont installés en sortie de bouteille. Le premier, de valeur nominale égale à 22 sccm, contrôle le débit d'azote qui est dirigé vers un bulleur, rempli d'HMDSO. Le gaz en ressort saturé en précurseur. Le tuyau qui ressort du bulleur est chauffé au minimum à 60 °C pour éviter tout phénomène de recondensation. Ce mélange gazeux rejoint alors le circuit principal, dans lequel le débit est contrôlé à partir d'un autre débitmètre massique, dont la valeur nominale est de 10 000 sccm.

L'ensemble des tuyaux sont en acier. Ainsi il n'y a pas de risque qu'ils soient poreux ou qu'ils réagissent avec le précurseur. Ces risques ne sont pas nuls avec les tuyaux en polymère. De plus, l'acier conduit mieux la chaleur, avantage important sur la portion chauffée du circuit.

L'incertitude sur les débits, liée aux débitmètres, est inférieure à 2 % lorsque la valeur désirée est comprise entre 5 % et 95 % du débit nominal du débitmètre. Nous pouvons donc introduire une quantité comprise entre 2 et 20 sccm d'azote dans le bulleur avec une précision satisfaisante. La différence de débit entre les deux circuits parallèles engendre toutefois de légères fluctuations, inférieures à 0,2 sccm pour le débit gazeux passant à travers le bulleur.

Détermination du débit de HMDSO

Afin de déterminer avec précision le débit de HMDSO introduit dans la décharge et donc sa concentration dans le gaz de décharge, nous considérons que l'azote introduit dans le bulleur en ressort saturé. La pression de vapeur saturante en HMDSO peut être exprimée à partir de la loi des gaz parfaits, explicitée dans l'équation (II.1).

$$F_{HMDSO} = \frac{P_{HMDSO} \cdot Q_{N_2(b)}}{R \cdot T} \quad (II.1)$$

F_{HMDSO}: flux molaire de HMDSO en mol/s

Q_{N₂(b)}: flux volumique d'azote dans le bulleur en m³/s

Avec *P_{HMDSO}*: pression de vapeur saturante en HMDSO (5,6 · 10³ Pa à 300 K)

R : constante des gaz parfait ; 8,314 J/(mol · K)

T : température du système, égale à 300 K

Nous nous intéressons à la concentration en HMDSO dans l'azote introduit dans le réacteur. Le débit molaire de ce dernier est obtenu à partir de l'équation (II.2).

⁽¹⁵⁾ Qualité de l'azote >99,998% (impuretés : O₂ et H₂O)

$$F_{N_2} = \frac{Q_{N_2}}{V_M} \quad (II.2)$$

Avec F_{N_2} : flux molaire d'azote (mol/s)
 Q_{N_2} : flux volumique d'azote (m³/s)
 V_M : Volume molaire du gaz (m³/mol)

Il correspond à la somme du débit d'azote directement introduit dans le réacteur et de celui saturé en HMDSO. Cependant ce dernier peut être négligé par rapport au premier.

La concentration en HMDSO peut maintenant être calculée à partir des équations (II.1) et (II.2). Nous souhaitons l'exprimer en ppm.

$$[HMDSO] = \frac{F_{HMDSO}}{F_{N_2}} \cdot 10^6 = \frac{P_{HMDSO} \cdot Q_{N_2(b)} \cdot V_M}{R \cdot T \cdot Q_{N_2}} \cdot 10^6 \quad (II.3)$$

Or
$$V_M = \frac{R \cdot T}{P}$$

P : pression du système, considérée comme égale à $1,013 \cdot 10^5$ Pa

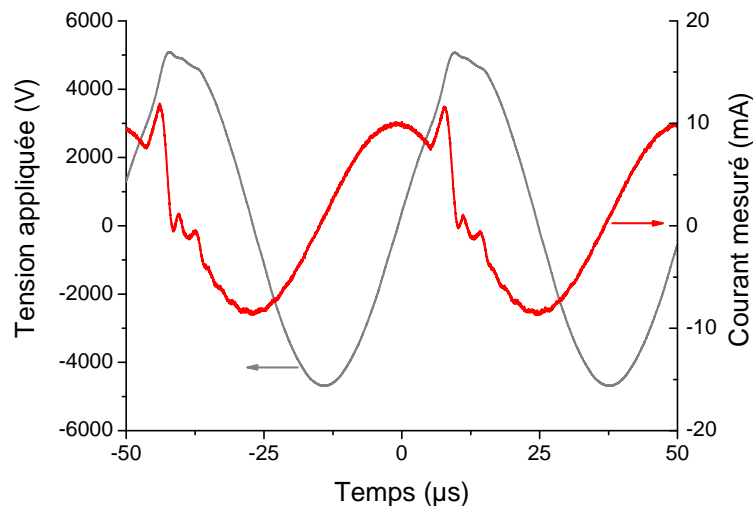
D'où
$$[HMDSO] = \frac{P_{HMDSO} \cdot Q_{N_2(b)}}{P \cdot Q_{N_2}} \cdot 10^6 \quad (II.4)$$

Le tuyau sortant du système de bullage est un tuyau de 1/4" de diamètre et d'une longueur inférieure à 40 cm. Ainsi pour un débit minimal de 1 sccm, le temps de parcours du gaz dans ce tuyau est de 12 minutes. Ce tuyau doit donc être au préalable, saturé en HMDSO pour garantir la concentration du mélange gazeux lors du procédé.

2.1.2. Le générateur

Le générateur de haute tension utilisé est un générateur Calvatron® conçu par la société STT⁽¹⁶⁾. Ce type d'appareil est habituellement utilisé pour le traitement de surface par DBD. C'est un équipement très simple, offrant la possibilité d'ajuster séparément la tension et la fréquence du signal. Ce dernier ne correspond cependant pas à une sinusoïde parfaite, ce qui a des conséquences sur la forme du courant traversant le circuit. La Figure II-6 présente l'aspect de la tension appliquée et du courant résultant, en l'absence de décharge.

⁽¹⁶⁾ Société de Transfert Technologique



**Figure II-6 : Aspect de la tension appliquée et du courant traversant le circuit
U = 5 kV ; f = 20 kHz ; d = 1 mm ; Décharge non amorcée**

Il a été expliqué dans le premier chapitre qu'une perturbation de la tension appliquée, est un phénomène pouvant favoriser la création d'une décharge filamentaire. Cependant, nous verrons dans le chapitre suivant que cette caractéristique n'est pas rédhibitoire quant à l'obtention de la décharge de Townsend. La photographie de la Figure II-4 présente d'ailleurs une décharge de Townsend.

2.1.3. Dispositifs de caractérisation

Nous avons étudié les propriétés électriques et optiques de la décharge. Nous allons maintenant présenter les dispositions qui ont été prises pour intégrer les outils d'analyse nécessaires.

Mesures électriques

La tension appliquée, la fréquence du signal, mais aussi le courant traversant la décharge et la charge déplacée durant le procédé de décharge sont autant de grandeurs électriques que nous souhaitons connaître. La tension et la fréquence appliquées sont des paramètres réglables du procédé. La mesure du courant est nécessaire pour la détermination du régime de décharge. La charge transférée est aussi utile pour la détermination de la puissance dissipée dans la décharge, dans la méthode de Manley (paragraphe 3.1.2).

Pour déterminer la tension appliquée, il faut pouvoir mesurer cette tension entre le générateur et la masse du système. Il est donc nécessaire d'utiliser une sonde haute tension. En envoyant le signal de sortie de cette sonde vers un oscilloscope, nous visualisons le signal de tension et déterminons sa valeur maximale (que nous appelons tension appliquée) et la fréquence à laquelle ce signal est fixé.

L'oscilloscope utilisé est de marque Lecroy®. Il s'agit d'un modèle WS 432, de bande passante égale à 300 MHz ; le signal peut être échantillonné jusqu'à 2 Géch/s⁽¹⁷⁾. Nous nous contenterons la plupart du temps d'un échantillonnage de 500 Méch/s⁽¹⁸⁾, soit un point de mesure toutes les 2 ns. La sonde haute tension est une sonde PPE 20 kV commercialisée chez Lecroy® également. Sa bande passante est de 100 MHz et la tension maximale supportée est de 20 kV.

Nous mesurons le courant à l'aide d'une sonde à effet Hall, également de marque Lecroy®. C'est un modèle AP030 pouvant mesurer des courants jusqu'à 30 A avec une bande passante de 50 MHz.

Enfin, la charge peut être déterminée de deux façons. La première méthode consiste à mesurer le courant et à en calculer l'intégrale. Cette technique pose problème pour deux raisons. La première est liée à la discrétisation du courant. La fiabilité de l'intégrale est alors limitée par la résolution de l'échantillonnage. Il faut donc pour obtenir une valeur correcte de la charge, augmenter la fréquence d'échantillonnage. Cela entraîne une augmentation de la taille des fichiers. Le second problème concerne la présence de bruit lors de la mesure. Ce bruit ne peut être supprimé en moyennant la mesure du courant, car les microdécharges s'amorcent de manière aléatoire. L'intégration sur un signal bruité peut amplifier l'erreur sur le signal.

La seconde technique consiste à mesurer la tension aux bornes d'une capacité de mesure C_m . La charge d'une capacité est en effet reliée à la tension à ses bornes par l'équation (II.5) :

$$Q = C \cdot U \quad (\text{II.5})$$

Nous nous affranchissons ainsi des principaux problèmes liés à l'intégration du courant. L'échantillonnage peut être réduit sans altérer la qualité de la mesure et le bruit peut être moyenné puisque dans ce cas, nous ne souhaitons pas observer les pics aléatoires du courant liés aux streamers. Nous avons donc préféré adopter cette technique.

Nous devons cependant prendre en compte le fait que la capacité utilisée ne doit pas influencer les propriétés du réacteur. Nous verrons au paragraphe 3.1.1 comment déterminer sa valeur.

Le schéma de la Figure II-7 permet de visualiser les grandeurs électriques que nous mesurons.

⁽¹⁷⁾ 1 Géch/s = $1 \cdot 10^9$ points de mesure par seconde

⁽¹⁸⁾ 1 Méch/s = $1 \cdot 10^6$ points de mesure par seconde

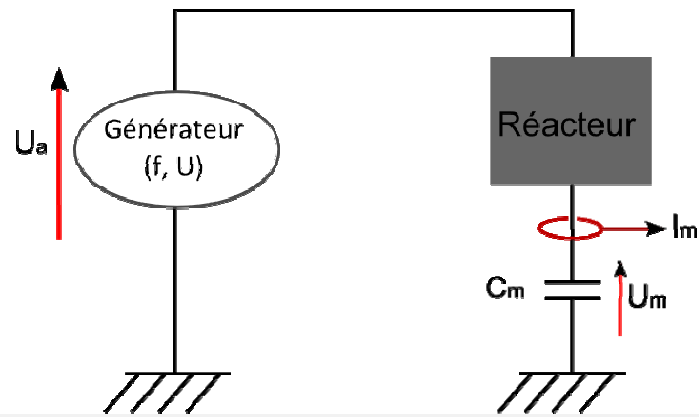


Figure II-7 : Mesures électriques effectuées sur le circuit générateur-réacteur

Ouvertures pour les analyses optiques de la décharge

Nous avons prévu des ouvertures permettant d'installer les systèmes optiques que nous avons souhaités utiliser pour la caractérisation de la décharge. Ces fenêtres permettent d'observer la décharge dans la direction transversale à l'écoulement des gaz, ce qui évite toute perturbation liée à un éventuel dépôt parasite. Des schémas spécifiques pour chaque technique d'analyse utilisée seront présentés ultérieurement. La description des dispositifs de mesure sera réalisée en même temps.

3. METHODES DE CARACTERISATION

Cette partie est consacrée à la présentation des méthodes utilisées pour réaliser les caractérisations de la phase gazeuse et celles des films déposés. Nous présentons notamment les informations accessibles par chaque méthode et les précautions nécessaires pour interpréter les résultats.

La première partie expose les techniques utilisées pour la caractérisation de la décharge. Les méthodes d'analyse des films sont présentées dans un deuxième temps.

3.1. Caractérisation de la phase gaz

Nous détaillons ici les méthodes qui nous ont permis de caractériser la décharge d'un point de vue électrique et chimique.

3.1.1. Propriétés électriques de la décharge

Nous avons évoqué l'intérêt de connaître le régime de fonctionnement de la décharge, la puissance consommée pendant le procédé et les propriétés des grandeurs électriques de la décharge. Le régime de décharge se détermine par une simple mesure du courant. Nous

allons donc aborder ici les méthodes permettant de remonter aux paramètres électriques de la décharge puis celles utilisées pour calculer la puissance dissipée.

Suivi des paramètres électriques de la décharge – utilisation d’un circuit équivalent

La technique décrite dans cette partie est largement inspirée des travaux réalisés par [53].

Les caractéristiques du courant engendré par le plasma, ainsi que celles de la tension aux bornes du gaz ont été décrites dans la littérature. Elles ont par ailleurs été reportées dans le chapitre 1. Pour remonter à leurs valeurs expérimentalement, nous allons décrire le circuit générateur-réacteur comme un circuit constitué de composants élémentaires. Nous rappelons que le réacteur est composé, de manière simplifiée, de deux électrodes recouvertes chacune par un diélectrique et espacées d’une certaine distance pour permettre la création de la décharge. La capacité de mesure introduite dans le paragraphe 2.1.3 n’est pas exprimée dans les schémas pour lesquels elle n’est pas utile ; elle n’influence pas les propriétés de la décharge, donc par souci de clarté nous ne l’introduisons que lorsque cela s’avèrera nécessaire.

Circuit électrique en l’absence de la décharge

Chaque diélectrique équivaut à une capacité, de même que le gaz ; ce dernier est en effet isolant en l’absence de décharge.

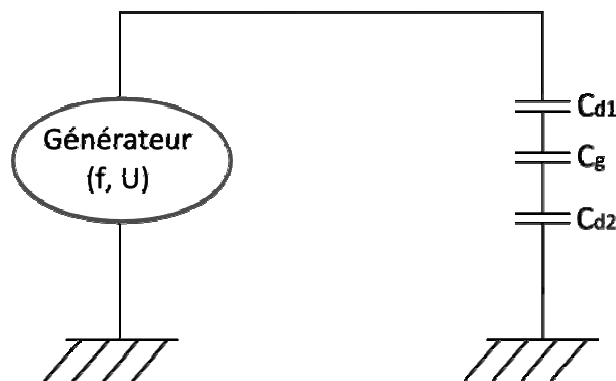


Figure II-8 : Schéma électrique du circuit en l’absence de la décharge

La capacité équivalente du réacteur, notée C_R , peut être aisément déterminée grâce à l’équation (II.6) :

$$\frac{1}{C_R} = \frac{1}{C_{d1}} + \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_{d2}} \tag{II.6}$$

Chacune des capacités du réacteur peut être calculée à partir de l’équation (II.7) et des caractéristiques de chaque diélectrique.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{e} \tag{II.7}$$

Avec $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m la permittivité du vide S : surface considérée pour le condensateur
 ϵ_r : permittivité relative du matériau considéré e : épaisseur du diélectrique

Les deux électrodes sont chacune recouvertes d'une lame de verre d'épaisseur 1 mm. La surface de l'électrode la plus petite (électrode connectée au générateur de haute tension) est de 8,0 cm². Nous considérerons cette surface comme celle sur laquelle se développe le plasma. L'erreur sur cette valeur, qui dépend faiblement des conditions opératoires (dans la gamme de tension étudiée) est estimée à ± 0,2 cm² sur la base de nos observations (surface délimitée par le dépôt). Une distance d les sépare, le volume ainsi délimité est considéré comme le volume de développement de la décharge. La permittivité du verre est de 4,7 tandis que celle de l'azote vaut 1 et ne varie pas de manière significative avec l'ajout d'autres composés dans les quantités considérées.

Tableau II-1 : Valeurs des capacités dans le réacteur

Capacité	Diélectrique (ϵ_r)	Surface	Epaisseur	Valeur
C_{d1}	Verre (4,7)	$(8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$(1,15 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$38 \pm 3 \text{ pF}$
C_g	Azote (1)	$(8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$d \text{ (m)}$	$\frac{7,1}{d} \cdot 10^{-3} \text{ pF}$
C_{d2}	Verre (4,7)	$(8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$	$(1,15 \pm 0.05) \cdot 10^{-3} \text{ m}$	$38 \pm 3 \text{ pF}$

Nous rappelons ici que l'incertitude sur la distance inter-électrode est comprise entre 0,05 mm et 0,1 mm. L'épaisseur de la capacité C_{d1} correspond à la somme des épaisseurs du diélectrique et de la lamelle de protection. Lorsque nous traitons un substrat en cuivre, la lamelle initialement intégrée dans le calcul de C_{d2} est supprimée et C_{d2} prend pour valeur $33 \pm 3 \text{ pF}$.

La capacité du réacteur peut donc être calculée sur la base de ces données. Les capacités liées aux diélectriques sont de même valeur lorsque nous utilisons un substrat en verre. On considère dans ce cas une seule valeur de capacité C_d . Les calculs sont détaillés pour ce cas de figure. Pour le cuivre en revanche il faudra considérer C_{d1} et C_{d2} de manière distincte dans nos calculs.

Pour valider nos calculs, il est nécessaire de déterminer expérimentalement la capacité du réacteur. Le tracé de la charge transférée Q en fonction de la tension appliquée U_a est une droite passant par l'origine et dont la pente vaut C_R . Cette charge est la même en tout point du circuit. Afin d'en réaliser la mesure, nous introduisons maintenant la capacité de mesure C_m . La valeur de la charge est égale au produit de la capacité de mesure par la tension mesurée à ses bornes, notée U_m (équation (II.8)).

$$Q = C_m \cdot U_m = C_R \cdot U_a \quad (\text{II.8})$$

Ainsi le circuit se présente de la manière suivante :

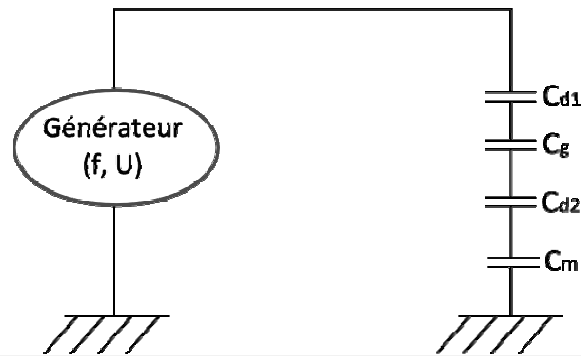


Figure II-9 : Ajout d'une capacité de mesure dans le circuit

Lorsque le substrat utilisé est le verre, l'expression de la capacité équivalente $C_{\text{éq}}$ devient :

$$\frac{1}{C_{\text{éq}}} = \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_m} = \frac{2}{C_d} + \frac{1}{C_g} + \frac{1}{C_m} \quad (\text{II.9})$$

La capacité C_m ne doit pas perturber les propriétés du réacteur ; il faut donc que le terme dépendant de sa valeur soit négligeable devant les autres. C_m doit donc être très grande devant les autres, dont les valeurs sont de quelques 10^{-12} farads ; nous avons donc utilisé un condensateur de 1,634 nF.

Pour différentes valeurs de la distance inter-électrode, la capacité du réacteur est calculée et mesurée. Un exemple de la mesure de la charge en fonction de la tension appliquée est présenté sur la Figure II-10.

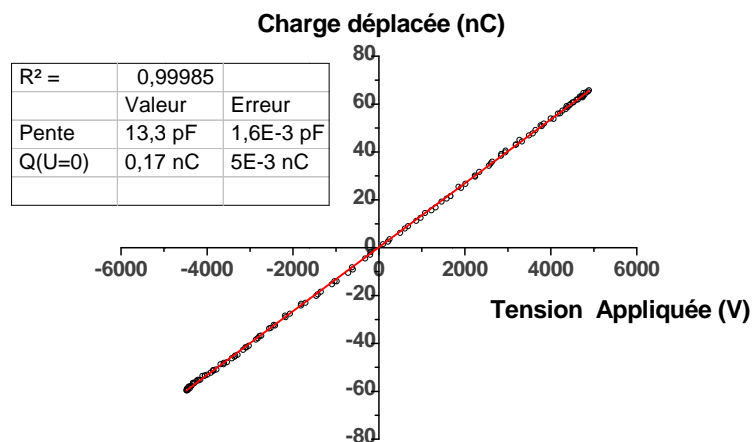


Figure II-10 : Capacité du réacteur en fonction de la tension appliquée; Décharge non amorcée ($U_a = 5000$ V)

Le tracé de la capacité expérimentale en fonction de la distance inter-électrode est comparé aux valeurs théoriques calculées ; l'ensemble de ces résultats est reporté sur la Figure II-11.

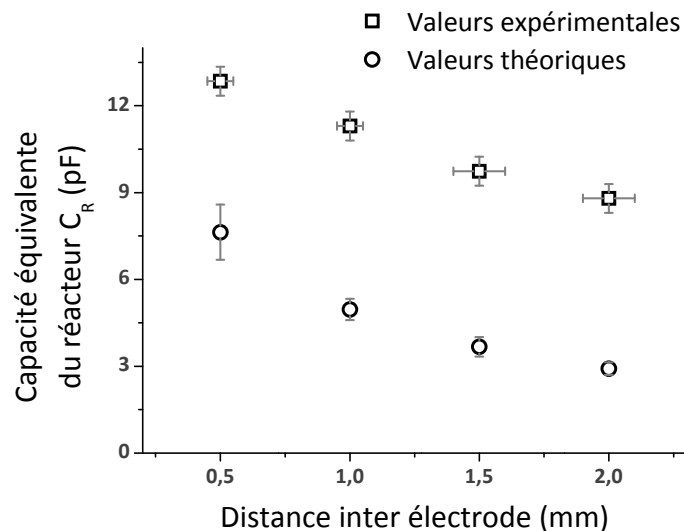


Figure II-11 : Valeurs calculées et expérimentales de la capacité équivalente C_R en fonction de la distance inter-électrode

Il existe une différence importante entre les valeurs que nous avons mesurées et celles que nous avons calculées à partir du Tableau II-1. L'écart est cependant constant, avec les différentes mesures effectuées. Ce décalage est cohérent avec la possible présence d'une capacité diélectrique parasite notée C_p , en parallèle avec le circuit du réacteur. Sa valeur est trouvée égale à $6,1 \pm 0,3$ pF. Nous n'avons pas pu déterminer la provenance exacte cette capacité. Toutefois, sa valeur apparaît compatible avec celle d'une capacité induite par un câble coaxial. Cette observation a aussi été faite par [53] sur leur dispositif.

Nous corrigeons donc le circuit équivalent en introduisant cette capacité parasite. Le circuit résultat est illustré sur la Figure II-12.

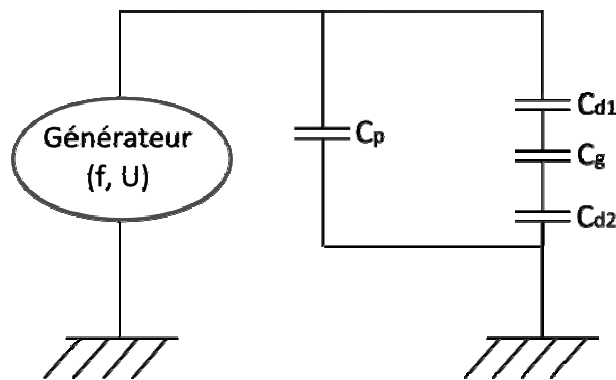


Figure II-12 : Circuit électrique équivalent, tenant compte de la capacité parasite observée

Circuit électrique en présence d'une décharge

Le gaz devient partiellement conducteur ; nous symbolisons cet état de la décharge par une résistance R_g en parallèle de la capacité C_g . La conductivité du gaz dépend de la densité et de la température électroniques ; la valeur de la résistance va donc évoluer en fonction des caractéristiques de la décharge. En conséquence, elle peut dans le cas général être remplacée par un rhéostat. Le circuit équivalent ainsi décrit est présenté sur la Figure II-13. En utilisant ce circuit et les mesures du courant et de la tension appliquée, il est maintenant possible de remonter à d'autres paramètres tels que le courant généré par la décharge et la

tension aux bornes du gaz. Nous pouvons même, à partir de ces valeurs, déterminer la puissance dissipée dans la décharge.

Il est par ailleurs intéressant de noter que dans ce cas, la capacité équivalente du circuit, que l'on appelle désormais capacité totale ou C_T , a pour valeur :

$$C_T = C_p + C_R \quad (II.10)$$

Détails du calcul de U_d et i_{pl}

Les tensions aux bornes de chaque composant peuvent être explicitées à partir du schéma de la Figure II-13.

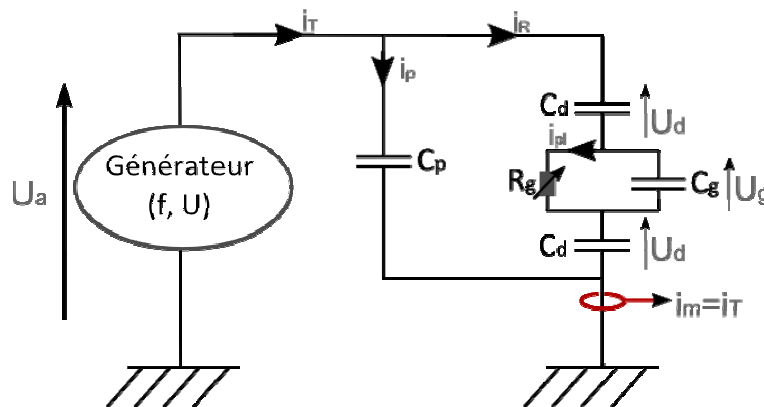


Figure II-13 : Représentation du courant et des tensions aux bornes des composants

Dans un premier temps, la tension appliquée U_a est exprimée en fonction de U_g et de U_d .

$$U_a = 2U_d + U_g \quad (II.11)$$

Maintenant, chacun des termes de l'équation (II.11) est développé en tenant compte des courants traversant chaque partie du circuit. Notamment, il faut tenir compte du courant i_{pl} traversant la résistance et qui symbolise le courant de décharge.

$$U_d = \frac{\int (i_T - i_p) \cdot dt}{C_d} \quad (II.12)$$

$$U_g = \frac{\int (i_T - i_p - i_{pl}) \cdot dt}{C_g} \quad (II.13)$$

Ces équations sont tirées de l'équation (II.5).

L'équation (II.11) peut maintenant être réécrite à partir des équations (II.12) et (II.13). En la dérivant, on obtient l'équation (II.14).

$$\frac{dU_a}{dt} = \frac{2(i_T - i_p)}{C_d} + \frac{(i_T - i_p - i_{pl})}{C_g}$$

Soit
$$\frac{dU_a}{dt} = \frac{i_T}{C_R} - \frac{i_p}{C_R} - \frac{i_{pl}}{C_g} \quad (II.14)$$

En remplaçant le courant parasite par sa valeur, le courant total peut être exprimé comme la somme de deux termes :

$$i_T = (C_R + C_p) \cdot \frac{dU_a}{dt} + \frac{C_d}{2C_g + C_d} \cdot i_{pl} \quad (II.15)$$

Le premier terme correspond à l'expression d'un courant capacitif. Le second terme fait quant à lui référence au courant de décharge, qui est ici recherché. Il peut être exprimé à partir de l'équation (II.15) :

$$i_{pl} = \frac{2C_g + C_d}{C_d} \cdot \left[i_T - (C_R + C_p) \frac{dU_a}{dt} \right] \quad (II.16)$$

Nous avons calculé le courant de décharge i_{pl} dans les conditions de la Figure II-6. Il est sensé être nul car la décharge n'est pas amorcée. Le résultat est présenté sur la Figure II-14.

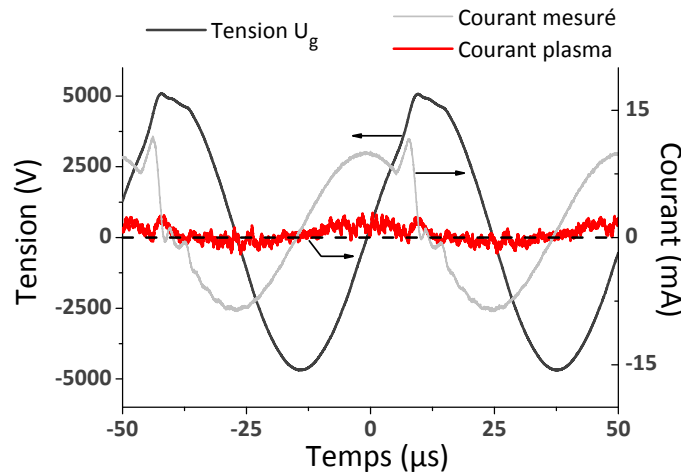


Figure II-14 : Mesure du courant de décharge à partir de l'équation (II.16)
 $f = 20 \text{ kHz} - U = 7,0 \text{ kV} - d = 1,0 \text{ mm}$; décharge non amorcée

Le courant de décharge calculé est quasi nul, ce qui est logique, car la décharge n'est pas amorcée ; le courant mesuré correspond à un courant purement capacitif.

Pour calculer la puissance dissipée, il reste désormais à exprimer la tension aux bornes du gaz U_g .

$$U_g = U_a - 2U_d \quad (II.17)$$

Or

$$U_d = \frac{1}{C_d} \cdot \int i_R \cdot dt \quad (II.18)$$

En développant cette équation, l'expression de U_d devient :

$$U_d = \frac{1}{C_d} \cdot \left(\int i_T \cdot dt - \int i_p \cdot dt \right) \quad (II.19)$$

On en déduit que

$$U_g = U_a - \left(\frac{1}{2C_g + C_d} \int i_{pl} \cdot dt + \frac{C_g}{2C_g + C_d} U_a \right) \quad (II.20)$$

De là, il est alors très facile de connaître la valeur de la puissance dissipée dans la décharge en fonction du temps $P(t)$, qui est égale au produit de la tension U_g par le courant i_{pl} . En effet le schéma de la Figure II-13 nous permet de mettre en évidence que seul le rhéostat, qui reflète la décharge, est à l'origine d'une dissipation d'énergie.

$$P(t) = U_g(t) \cdot i_{pl}(t) \quad (II.21)$$

En moyennant sur un nombre entier N de périodes T , nous obtenons la puissance moyenne injectée dans la décharge.

$$\bar{P} = \frac{\int_0^{NT} P(t) \cdot dt}{NT} \quad (II.22)$$

Comme nous l'avons précédemment exprimé, les grandeurs mesurées sont échantillonnées par les outils de mesure ; les données correspondent à des ensembles discrets de valeurs. Ainsi, une simple moyenne arithmétique sur un nombre entier de périodes permet de connaître la valeur de la puissance moyenne dissipée dans la décharge.

Nous avons donc ici une première méthode pour calculer la puissance. Il reste à vérifier l'hypothèse formulée au début de notre raisonnement, selon laquelle la capacité correspondante au gaz est constante au cours de la période.

Sa valeur théorique pour un espace inter-électrode égal à 1 mm, est estimée à $7,1 \pm 0,5$ pF. Vis à vis de l'équation (II.9), cette valeur doit être comparée à la valeur de C_d , qui a été estimée à 38 ± 3 pF.

Le principal point noir de ce modèle réside dans l'erreur faite sur C_g qui n'est pas estimée et peut atteindre 20 %. En effet, la capacité induite par le gaz C_g diminue pendant la décharge sans être obligatoirement nulle. Cette erreur se répercute notamment sur les calculs de puissance. Or nous raisonnons sur des variations du même ordre de grandeur. Aussi nous faut-il comparer cette technique avec les deux autres méthodes exprimées ci-après.

Des modélisations plus complexes ont été réalisées, notamment par Naudé et al. [28], pour mieux tenir compte des propriétés de la décharge. Toutefois, nous avons jugé que celle présentée ici apporte les réponses qui nous intéressent. Pour cela, il faut la valider en comparant les valeurs de puissances obtenues avec le modèle de Lissajous. Ensuite, la cohérence des résultats avec ceux cités dans la littérature est une étape importante dans la validité de la méthode. En particulier, il est indispensable que la puissance dissipée dans la décharge soit nulle lorsque le plasma est éteint et que la tension aux bornes du gaz soit constante lorsque la décharge opère dans un régime de Townsend.

3.1.2. Calcul de la puissance dissipée dans la décharge

De manière pratique, il existe, en plus de celle décrite précédemment, deux méthodes permettant de calculer la puissance dissipée dans la décharge. Cette partie est consacrée à leur présentation.

Mesure de la puissance par le calcul direct de $U \cdot I$

Pour obtenir la puissance moyenne dissipée, nous pouvons simplement considérer le produit du courant mesuré par la tension appliquée. Cette grandeur correspond à la puissance fournie par le générateur. Seule la décharge constitue un élément dissipateur d'énergie ; l'énergie dissipée par les capacités est nulle sur une période.

$$P_{\text{gén}}(t) = U_a(t) \cdot i_T(t) \quad (\text{II.23})$$

Il suffit alors de calculer la valeur moyenne de la puissance sur un nombre entier de périodes, comme expliqué précédemment.

Un exemple de cette méthode est présenté sur la Figure II-15.

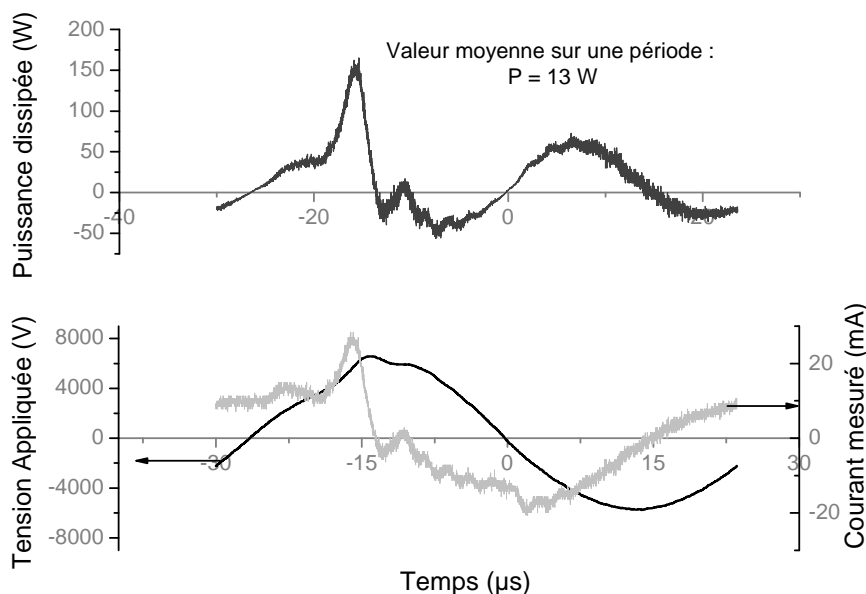


Figure II-15 : Calcul de la puissance à l'aide de l'équation (II.23)
Décharge dans l'azote, à 20 kHz sous une tension de 7kV (d = 1 mm)

La puissance $P_{\text{gén}}(t)$ est la puissance totale délivrée par le générateur. Elle peut être séparée en deux composantes : la puissance active et la puissance réactive. Seule la première correspond à la puissance effectivement dissipée. L'autre correspond au déplacement des électrons et sa moyenne doit être nulle sur une période. En théorie donc, sa valeur moyenne sur une période est égale à la puissance calculée dans l'équation (II.22).

Cette méthode présente cependant des limites ; le bruit présent lors des mesures, ainsi que leur caractère discret, peut engendrer des incertitudes qu'il nous est difficile d'évaluer.

La méthode développée par Manley [54] permet le calcul de la puissance par le biais d'autres mesures. Elle est très utilisée par la communauté scientifique et est notamment utilisée pour évaluer l'efficacité des ozoneurs. Elle est présentée ci-dessous.

Méthode de Manley – Diagramme de Lissajous

Cette méthode pour a été décrite par Manley en 1943 [54]. Plusieurs auteurs ont repris et exposé cette technique [2] [55], aussi nous contenterons nous de décrire la méthode sans en expliciter les calculs. Elle consiste à tracer la charge transférée déduite de la mesure de U_m en fonction de la tension appliquée U_a . La relation qui les lie est exprimée par l'équation (II.8).

Nous avons vu sur la Figure II-10 que lorsque la tension n'est pas suffisante pour amorcer le plasma, la caractéristique Q-U décrit une droite dont la pente est égale à C_R . Nous avons également exprimé le fait que la capacité du gaz n'est plus la même lorsque la décharge est initiée ; en conséquence, la capacité du réacteur change également. La caractéristique Q-U représente alors un parallélogramme, dont un schéma est présenté sur la Figure II-16. L'aire de ce diagramme est égale à l'énergie dissipée durant un cycle [2].

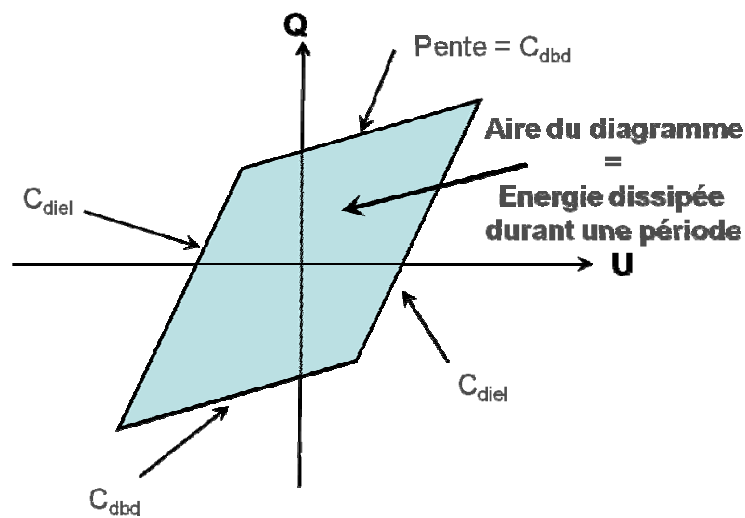


Figure II-16 : Schéma représentant les données accessibles à partir de la caractéristique Q-U

La pente égale à C_{dbd} correspond à la capacité du circuit lorsque la décharge est éteinte. Celle qui est égale à C_{diel} représente quant à elle la capacité équivalente du circuit, lorsque la décharge est allumée.

En pratique, nous traçons la caractéristique Q-U grâce au logiciel Origin® en prenant garde de tracer un nombre entier N de cycles. Un exemple du calcul de l'aire est montré sur la Figure II-17.

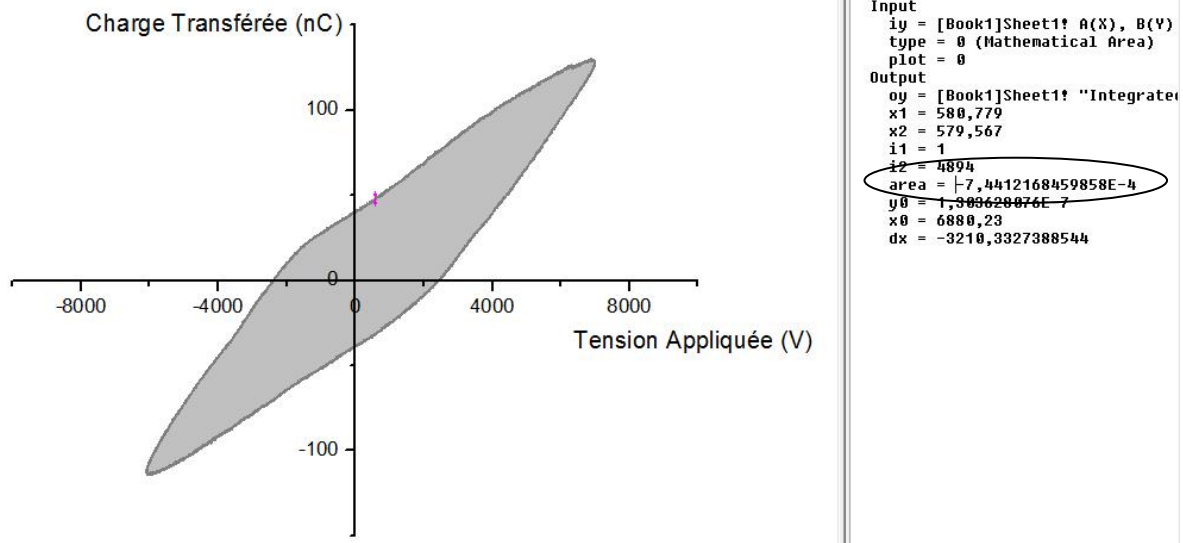


Figure II-17 : Tracé de la caractéristique Q-U et détermination de son aire (tracé sur une période)
Décharge dans l'azote, à 20 kHz sous une tension de 7kV (gap = 1 mm)

L'aire calculée dans notre exemple est l'aire mathématique, elle possède donc un signe qui dépend du sens dans lequel le diagramme se dessine. Nous ne retenons pour le calcul que sa valeur absolue. Cette valeur est égale à N fois l'énergie dissipée par période. La puissance dissipée est aisément obtenue à partir de l'équation (II.24).

$$\bar{P} = \frac{\text{Aire}}{N} \cdot f \quad (\text{II.24})$$

Dans notre exemple, l'énergie dissipée durant une période est égale à $7,44 \cdot 10^{-4}$ J. La puissance correspondante est alors de 15 W, soit un peu moins de 2 W/cm².

3.1.3. Propriétés optiques de la décharge

Les espèces produites durant la décharge peuvent être détectées soit par émission, dans le cas d'espèces dont le temps de vie radiatif est très court, soit par absorption pour les espèces stables ou métastables.

Nous allons dans un premier temps exprimer les informations que nous exploitons à partir des mesures d'émission. Nous détaillerons ensuite l'intérêt des mesures d'absorption large bande dans une cavité confocale.

Mesures d'émission optique

Le spectromètre d'émission optique que nous utilisons est un SpectraPro -2500i avec une focale de 50 cm, fabriqué par Princeton Instrument. Il est équipé de 3 réseaux. Le premier, de 300 traits/mm, est blasé à 300nm. Il possède une très bonne sensibilité mais sa trop faible résolution n'est pas faite pour étudier le spectre avec suffisamment de précision ; nous ne l'utilisons donc pas. Le second de 1200 traits/mm, blasé à 500 nm, permet d'obtenir une résolution d'environ 0,7 Å. Il balaye un large spectre en longueur d'onde et nous

l'utilisons pour enregistrer des spectres entre 200 nm et 900 nm. Il est cependant important de noter qu'il n'est réellement efficace qu'entre $\lambda/2$ et $3\lambda/2$, λ correspondant à la longueur d'onde à laquelle le réseau est blasé.

Le schéma du dispositif pour les mesures d'émission optiques est présenté sur la Figure II-18. Sur ce schéma, le gaz s'écoule d'arrière en avant. La photographie de la Figure II-4 permet de se situer plus facilement par rapport à ce schéma.

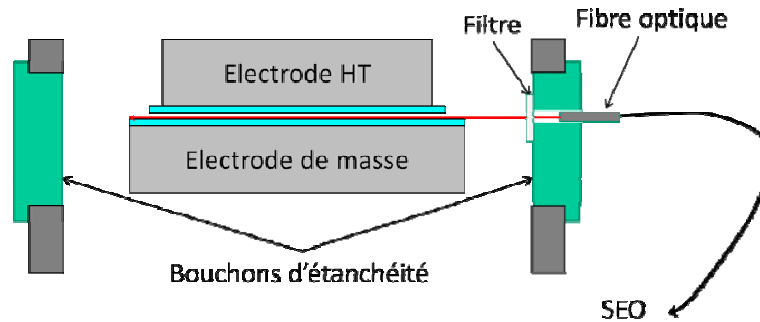


Figure II-18 : Schéma du dispositif pour la mesure d'émission optique

Nous présentons dans un premier temps le spectre d'émission optique enregistré pour une décharge à barrière diélectrique pour un régime filamentaire dans l'azote (Figure II-19).

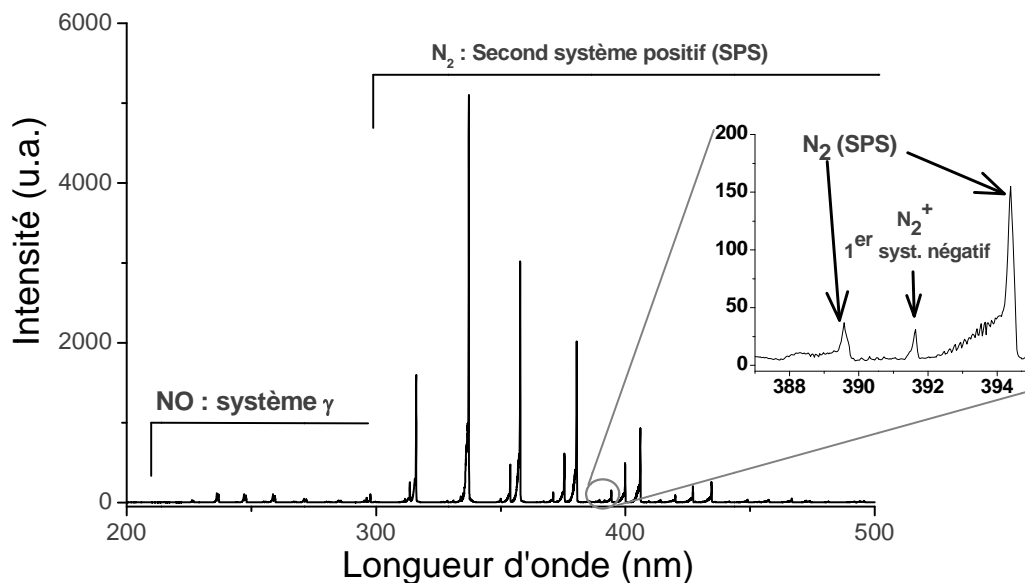


Figure II-19 : Spectre d'émission d'une DBD dans l'azote; identification des principales espèces émettrices
Cas d'une décharge filamentaire ($f = 30$ kHz ; $U = 7$ kV ; $d = 1$ mm)

La mesure de l'émission des espèces excitées permet dans un premier temps d'identifier les transitions radiatives ayant lieu dans la décharge. Sur la Figure II-19, nous distinguons les transitions du second système positif⁽¹⁹⁾ de l'azote, ainsi que celles du système γ ⁽²⁰⁾ du NO et une transition du premier système négatif⁽²¹⁾ du N_2^+ . Cette raie d'émission, qui correspond à la transition (0,0) dans le premier système négatif de N_2^+ , est comparée à celle de la

⁽¹⁹⁾ Transition ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$)

⁽²⁰⁾ Transition ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$)

⁽²¹⁾ Transition ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$)

transition (2,5) dans le second système positif de N_2 . Nous allons suivre le rapport de leurs intensités, que nous nommerons rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, pour caractériser l'émission provenant de N_2^+ .

$$\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)} = \frac{I_{N_2^+}(\lambda = 391.4nm)}{I_{N_2}(\lambda = 394.2nm)} \quad (II.25)$$

Ce rapport est utilisé à basse pression pour évaluer la température électronique [56]. A pression atmosphérique, la fréquence élevée des collisions empêche ce calcul.

Nous allons voir maintenant comment déterminer la température de vibration de l'azote dans l'état $C^3\Pi_u$ et pourquoi nous nous y intéressons.

Détermination de la température vibrationnelle du $N_2(C^3\Pi_u)$

Dans le cas d'une distribution de Boltzmann des niveaux de vibration, il est possible de déterminer la température de vibration de l'état électronique supérieur d'une transition [57]. Nous nous sommes intéressés à celle de l'état $C^3\Pi_u$ du N_2 . Cet état est en effet connu pour être majoritairement peuplé par collision électronique directe [58] [59]. De ce fait, la cinétique du peuplement des niveaux de vibration de cet état électronique dépend de la distribution en énergie des électrons. D'un autre côté, le temps de vie de l'azote dans cet état électronique est compris entre 30 et 40 ns [58] [60], ce qui limite les effets de quenching. L'émission du second système positif de l'azote va donc être fonction de l'énergie des électrons. Nous allons donc pouvoir comparer cette mesure avec celle du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$. Des travaux ont toutefois montré que les effets de quenching des espèces $N_2(C^3\Pi_u)$ existaient à pression atmosphérique. Il nous faudra donc être prudent dans nos interprétations.

La formule présentée dans l'équation (II.26) relie l'intensité d'une raie à la température vibrationnelle de l'état considéré.

$$I(v', v'') = K \cdot q_{v'v''} \cdot v^4 \cdot \exp\left(\frac{-h \cdot c \cdot G(v')}{k \cdot T_{vib}}\right) \quad (II.26)$$

(v', v'') : (niveau de vibration supérieur, niveau de vibration inférieur)

v : nombre d'onde correspondant à la transition $(A, v') \rightarrow (B, v'')$ en cm^{-1}

T_{vib} : Température vibrationnelle de l'état électronique supérieur en K

Avec

c : célérité ($3 \cdot 10^{10} cm/s$)

$G(v')$: constante de vibration en cm^{-1}

K : Constante

h : constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)

$q_{v'v''}$: facteur de Franck Condon

k : constante de Boltzmann : $1,38 \cdot 10^{-23} J/K$

Les facteurs de Franck-Condon sont répertoriés dans [61]. La constante de vibration se calcule aisément par l'équation (II.27).

$$G(v') \simeq \omega_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \cdot \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (II.27)$$

Dans notre cas
$$\begin{aligned} \omega_e &= 2035,1 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_e x_e &= 17,08 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad [57]$$

Les termes ω_e et $\omega_e x_e$ sont des constantes qui dépendent de l'état électronique considéré et sont répertoriées dans les tables d'Herzberg [57]. Par conséquent, une relation simple reliant la température de vibration à l'intensité d'émission de la transition considérée peut être établie ; elle est donnée par l'équation (II.28).

$$\ln\left(\frac{I(v', v'')}{q_{v'v''} \cdot v^4}\right) = \ln(K) - \frac{h \cdot c \cdot G(v')}{k \cdot T_{vib}} \quad (II.28)$$

Pour des raisons pratiques, nous calculons la température de vibration à partir de l'intensité des pics d'émission de la série correspondant à $\Delta v = v' - v'' = -2$. En effet, la différence d'intensité des raies de la série $\Delta v = 0$ est trop importante, il est alors difficile de mesurer l'intensité de quatre raies ; la précision de mesure est alors réduite. La transition (0,1) de la série $\Delta v = -1$ est située au même endroit que certaines transitions du système violet du CN, ce qui peut là aussi induire des incertitudes importantes. Dans la série $\Delta v = -3$, la perturbation est générée par l'émission du N_2^+ , tout comme dans la série $\Delta v = -4$, au milieu de laquelle se trouve également l'émission du CH. La série $\Delta v = -2$ est *in fine* la série permettant la mesure de la température de vibration avec la plus petite incertitude. Le spectre de cette série est représenté sur la Figure II-20. Les constantes dont nous avons besoin dans l'équation (II.28) y sont également répertoriées.

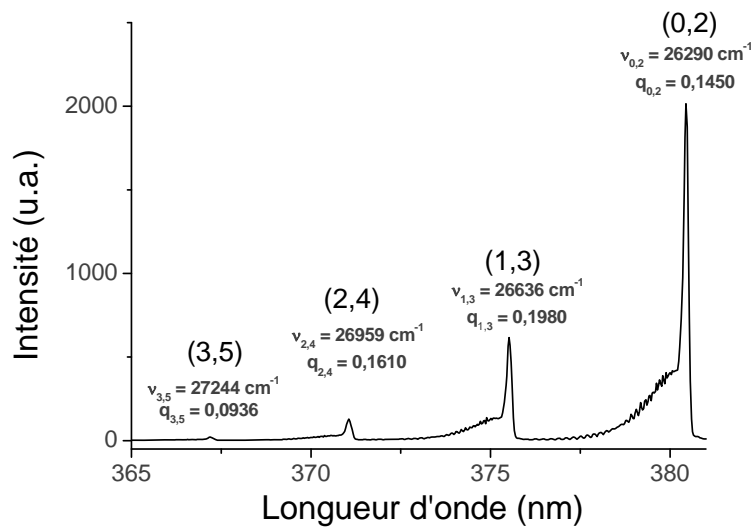


Figure II-20 : Bandes d'émission de la série $\Delta v = -2$ dans le second système de l'azote, utilisées pour le calcul de la température de vibration de $N_2(C^3\Pi_u)$

L'intensité de chaque raie est mesurée en intégrant le pic. Nous réalisons alors le tracé de Boltzmann $\ln\left(\frac{I(v', v'')}{q_{v'v''} \cdot v^4}\right) = f(G(v'))$ qui correspond à une droite ; nous observons sur la Figure II-21 que le tracé correspond effectivement à une droite, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,988$.

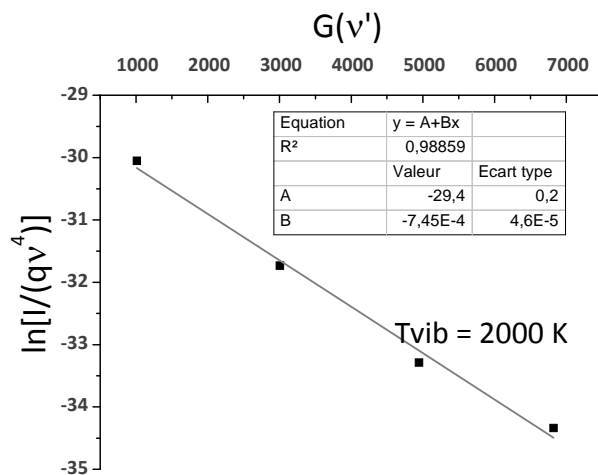


Figure II-21 : Détermination de la température de vibration à partir de tracé de l'équation

La résolution du spectromètre utilisé ne nous permet pas d'obtenir une précision satisfaisante sur les bandes de rotation, ce qui engendre une incertitude sur la mesure d'intensité des raies. Nous avons par conséquent préféré s'affranchir des composantes rotationnelles en ne considérant que la transition entre les niveaux de rotation fondamentaux. L'intensité de cette bande est évaluée grâce à la déconvolution de la raie, comme présentée sur la Figure II-22. Nous traçons deux enveloppes gaussiennes pour considérer les bandes de rotation et une autre gaussienne pour la bande de transition fondamentale. Nous n'appliquons pas de contraintes, mais nous nous fions à la qualité du recouvrement des spectres. L'objectif ici est de récupérer l'intensité de la composante fondamentale. La qualité de la reconstruction du pic et celle de la régression linéaire nous permettent de juger de la pertinence de la mesure. La désomation des raies d'émission est réalisée avec le logiciel Origin®. Le tracé de Boltzmann est réalisé à partir du même spectre que précédemment et il est présenté sur la Figure II-23.

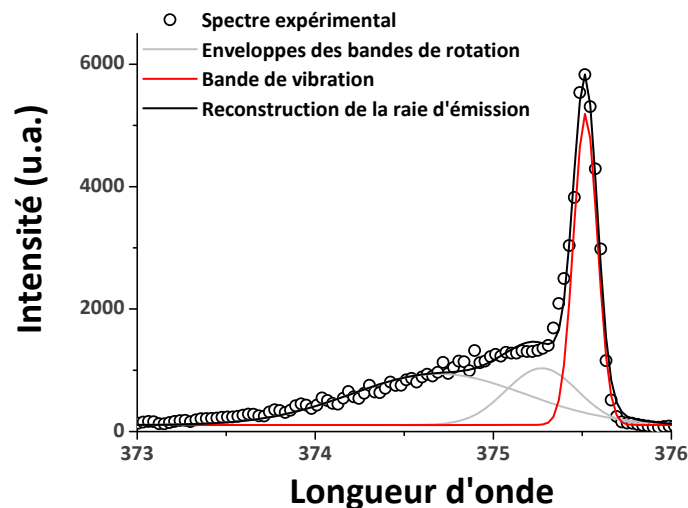


Figure II-22 : Détermination de l'intensité des bandes d'émission $I_{v,v''}$; exemple pour la transition (1,3) du second système positif de l'azote

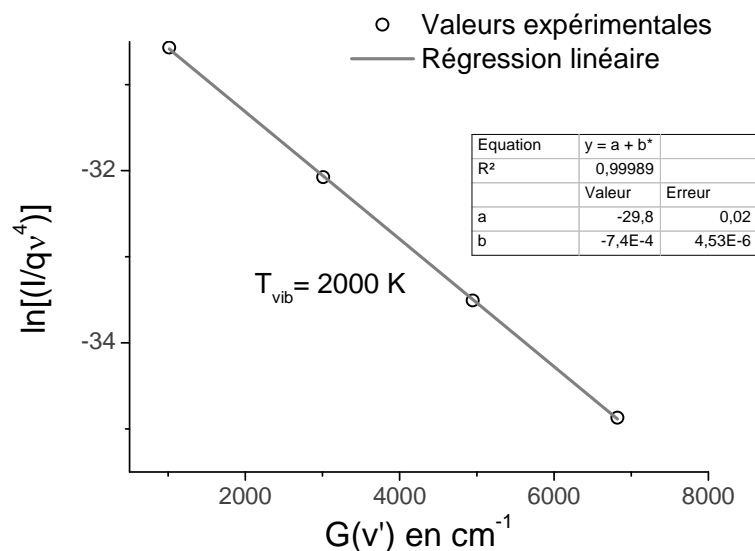


Figure II-23 : Détermination de la température de vibration à partir du tracé de $\ln[I/(qv^4)] = f(G(v'))$

Avec cette seconde méthode, l'erreur faite sur les pics de faible intensité est réduite, car nous parvenons plus facilement à nous affranchir du bruit de la mesure.

L'incertitude sur la température de vibration a été calculée en répétant les mesures au minimum trois fois. L'écart entre les mesures n'a jamais dépassé 100 K.

Détermination de la température de rotation d'une espèce

Sauf exception, la température de rotation d'une espèce est assimilée, à pression atmosphérique, à la température du gaz. Ceci est dû à la forte pression qui permet un transfert efficace de l'énergie entre les molécules. Des exceptions existent lorsque certains niveaux de rotation sont peuplés via des réactions chimiques préférentielles. Un exemple bien connu est le peuplement des hauts niveaux de rotation de la molécule N_2 ($C^3\Pi_u$) par les métastables de l'argon.

De même que pour la mesure de la température de vibration explicitée ci-avant, la distribution rotationnelle répond à un certain nombre d'équations, à condition que cette distribution soit régie par les équations de Boltzmann. L'intensité de la bande d'émission est calculée à partir de la formule suivante :

$$I(\nu) \propto \nu^4 \cdot S(n'v'J', n''v''J'') \cdot e^{-E/kT_{rot}} \quad \text{II.29}$$

ν : fréquence de la transition

S : Facteur de Holn-London

n', n'' : niveaux d'excitation supérieur et inférieur, respectivement

v', v'' : niveaux de vibration supérieur et inférieur, resp^t

J, J' : niveaux de rotation supérieur et inférieur, resp^t

E : énergie du niveau supérieur

k : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T_{rot} : température de rotation

Les constantes S et E sont déterminées à partir des tables de Herzberg [57]. Nous mesurons la température rotationnelle à partir de l'émission du second système positif de l'azote. Afin d'estimer cette valeur avec le moins d'incertitude possible, nous faisons la mesure sur plusieurs bandes d'émission. Les transitions (0 ; 1), (0 ; 2) et (0 ; 3) du second système positif sont donc utilisées pour les calculs de la température rotationnelle.

Un exemple de simulation est donné sur la Figure II-24. La mesure est donnée avec une incertitude d'environ ± 30 K. Cette valeur est estimée expérimentalement à partir de l'écart observé entre les valeurs mesurées pour les différentes transitions.

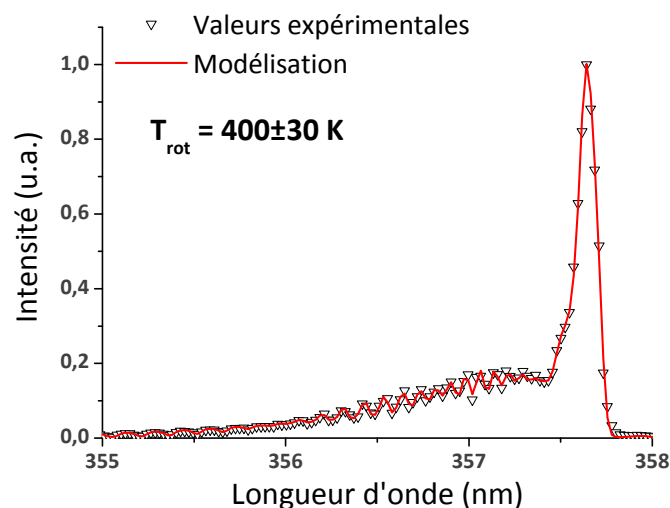


Figure II-24 : Détermination de la température de rotation à partir de la bande (0 ; 1) du N₂ (C³Π_u)

3.1.4. Absorption par les espèces métastables de l'azote

La mesure par les méthodes d'absorption permet de déterminer la densité d'espèces stables ou métastables de manière quantitative ou semi quantitative. Les avantages des techniques d'absorption sont nombreux. Premièrement, l'expérimentateur détermine l'énergie du photon qui doit être absorbée, en fonction de la transition qu'il souhaite observer. Par conséquent, cela permet de n'étudier que la transition considérée. De plus, le processus est plus simple que dans le cas de l'émission, car l'absorption n'est conditionnée que par la densité de l'espèce et par la section efficace d'absorption. L'inconvénient réside cependant dans le fait qu'elle ne peut être utilisée pour toutes les espèces. Il faut en effet pouvoir les mesurer pendant leur existence, ce qui est difficile pour celles à courte durée de vie. De plus, il est nécessaire de disposer d'une source de photons résolue en énergie à la bonne longueur d'onde.

De nombreuses méthodes ont été développées pour permettre de remonter aux résultats souhaités en fonction des contraintes particulières des systèmes étudiés (CRDS⁽²²⁾, ICLAS⁽²³⁾, IBCEAS⁽²⁴⁾). Une équipe du laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble s'est tout

⁽²²⁾ CRDS : Cavity Ring Down Spectroscopy

⁽²³⁾ ICLAS : IntraCavity Laser Absorption Spectroscopy

⁽²⁴⁾ IBCEAS : Incoherent Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

particulièrement spécialisée dans l'étude des plasmas à partir de ces méthodes d'absorption.

Dans notre cas, la méthode d'analyse par absorption a été utilisée pour mesurer la densité en azote métastable dans la décharge, tant ce paramètre apparaît important dans la chimie de la décharge. Nos travaux ont été réalisés dans ce laboratoire de Grenoble avec le professeur Nader Sadéghi. La mesure de la concentration des molécules à partir d'une transition donnée est difficile en raison du grand nombre d'états excités existants. Dans les décharges à barrière diélectrique, il a été montré que la densité d'azote dans l'état métastable ($A^3\Sigma_u^+$) pouvait atteindre 10^{13} cm^{-3} [60]. Sachant qu'une énergie de photon donnée ne permet qu'une transition à partir d'un seul niveau, la densité correspondante à la transition considérée est nettement plus faible. En conséquence, la technique doit avoir une très bonne sensibilité. De plus, il est nécessaire de pouvoir balayer une gamme de longueurs d'onde suffisante pour mesurer l'absorption de tout le pic et donc les différentes contributions rotationnelles.

Spectroscopie d'absorption amplifiée par une cavité résonnante [62]

Le terme anglophone donné à cette technique est « incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy », ou IBCEAS.

Son principe reprend la loi d'absorption de Lambert-Beer, c'est-à-dire l'absorption est proportionnelle à la densité de l'espèce étudiée et de la longueur du chemin optique. En multipliant le nombre de passages dans la décharge, c'est-à-dire en augmentant la longueur de trajet optique, la sensibilité de la mesure est améliorée. De plus l'utilisation d'un laser large bande permet de balayer un spectre de longueurs d'ondes suffisamment large pour récupérer l'ensemble du pic.

La multiplication des passages est obtenue grâce au positionnement de deux miroirs parallèles à très fort coefficient de réflectivité et parallèles, formant une cavité. Les photons multiplient les passages dans la décharge en réfléchissant sur les miroirs. Un temps de passage caractéristique dans la cavité peut être mesuré⁽²⁵⁾ et permet, à partir de la taille de la cavité de remonter au nombre de passage à travers la décharge. Cette valeur est appelée le facteur d'amplification.

Cette technique apparaît donc tout à fait adéquate pour répondre aux contraintes de la mesure. Les détails de l'expérience sont données dans l'annexe C. Avant de réaliser les expérimentations, le spectre d'absorption théorique, tenant compte d'une densité en métastables de $1.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ a été simulé. Pour cela, il a fallu déterminer le nombre de passage dans la décharge du faisceau laser. Connaissant l'intensité initiale du laser, un spectre théorique a alors été établi. Le Tableau II-2 présente les données à partir desquelles nous avons calculé le spectre de la Figure II-25.

⁽²⁵⁾ Pour cette mesure, on mesure le temps de décroissance du signal transmis, à partir du moment où la source est éteinte. Cette décroissance est exponentielle, et une constante de décroissance peut être déterminée, correspondant au temps caractéristique de la présence d'un photon dans la cavité.

Tableau II-2 : Données expérimentales nécessaires au calcul du spectre d'absorption théorique

Longueur de décharge traversée	4 cm	Chemin optique : $4 \cdot 10^{-2} \cdot 200 = 8 \text{ m}$
Nombre de passages	200 passages	
Densité maximale des métastables prévue	$1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$	

L'absorbance maximale à laquelle il faut s'attendre est de l'ordre de 3 % à 4 %.

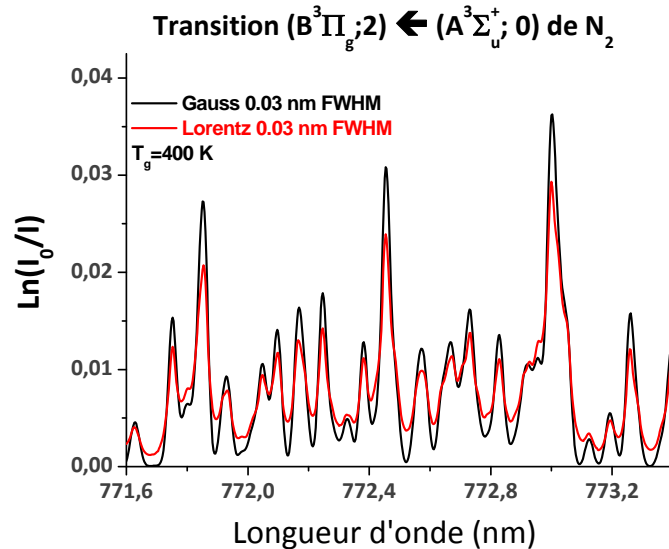


Figure II-25 : Spectre théorique d'absorption de la transition (2,0) du premier système positif de l'azote

3.2. Caractérisation de la couche mince déposée

3.2.1. Microscopie électronique à balayage

L'équipement que nous utilisons est un StéréoScan 430i de la marque Leica. Il permet de visualiser la morphologie des couches minces avec une résolution d'environ 50 nm. Nous pouvons les observer de dessus, ou en coupe transversale. Seuls les dépôts présents sur un substrat de verre ont été observés en coupe transversale. Il est en effet aisé de réaliser une coupe nette du substrat de verre, alors que pour le cuivre une préparation beaucoup plus contraignante serait nécessaire. Un dépôt d'or de quelques nanomètres d'épaisseur est réalisé à partir d'un évaporateur (Bal-Tec MED 020) avant toute mesure afin d'assurer une bonne conductivité de l'échantillon.

Un détecteur EDX permet également d'analyser de manière qualitative les éléments présents dans un volume d'environ 1 μm de diamètre.

3.2.2. Spectroscopie de Photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS, est une technique d'analyse de surface (quelques monocouches atomiques). Elle permet de déterminer la composition atomique de la surface d'un échantillon ainsi que l'environnement chimique des atomes sondés.

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectromètre Thermo VG Microlab350 muni d'une source de rayons X à double anode Al $K\alpha$ et Mg $K\alpha$ non monochromatiques fonctionnant à 300 W et d'un analyseur à secteur sphérique. Les spectres globaux, pour l'identification des éléments à la surface de l'échantillon, ont été enregistrés par pas de 1 eV et 100 eV de « pass energy ». Un spectre est présenté sur la Figure II-26.

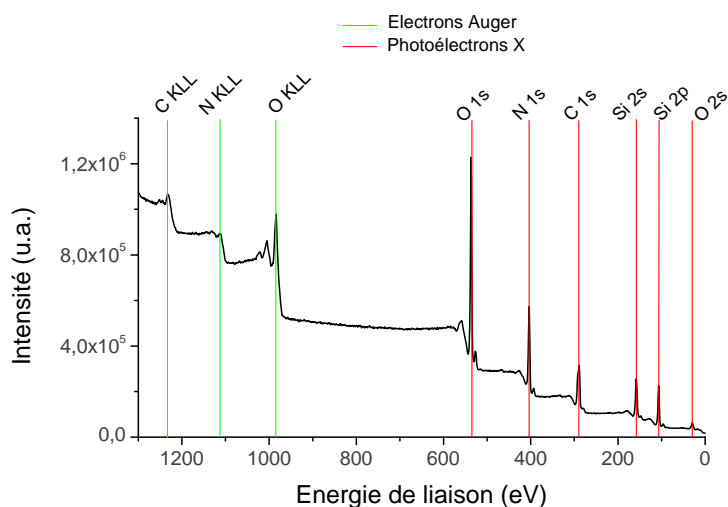


Figure II-26 : Spectre XPS global d'une couche SiOCN:H; Détection des photoélectrons des couches Si 2s et 2p, C 1s, O 1s et N 1s et des électrons Auger du carbone, de l'azote et de l'oxygène (KLL)

Les spectres XPS permettent de distinguer les pics d'oxygène, d'azote, de carbone et de silicium.

Des spectres haute résolution sont acquis pour les pics Si 2p, O 1s, C 1s et N 1s. C'est à partir de ces données que sont réalisées l'analyse élémentaire et la déconvolution, pour connaître l'environnement chimique des éléments. Au préalable, nous déterminons une ligne de base de type Shirley pour chacun des pics. Lors de la déconvolution, les pics sont considérés comme ayant un profil de Voigt (70 % Gaussien, 30 % Lorentzien) et leur largeur à mi hauteur ne doit pas excéder 2.5 eV. En général, nous veillons autant que possible à ce que les bornes imposées par nos contraintes ne soient pas atteintes.

Les liaisons déterminées lors de cette étape doivent être cohérentes d'un élément à l'autre ; si une liaison C-Si est détectée dans le pic du carbone, on doit pouvoir mettre en évidence la liaison Si-C sur le pic du silicium. Ce point est déterminant pour la pertinence de l'analyse.

Une analyse du dépôt en volume a également été entreprise. Une analyse d'extrême surface ne reflète pas forcément les caractéristiques réelles du dépôt lors de sa formation. La surface se réorganise la plupart du temps et les radicaux favorisent une oxydation après traitement, lors de la remise à l'air. De plus, lors de précédentes analyses au laboratoire du SAM, une pollution de carbone a été régulièrement détectée sur les substrats analysés. En conséquence, une étape de nettoyage par bombardement à l'argon est opérée sur une

surface de 7*7 mm². La tension d'accélération est fixée à 3 kV, pour un courant de 2 µA. Ce décapage induit malgré tout des incertitudes, tant au niveau de la composition élémentaire que des liaisons présentes dans la couche. En effet la pulvérisation de la matière par un bombardement peut s'opérer de manière préférentielle suivant l'élément considéré. De plus, l'énergie apportée par l'argon a pour conséquence de réorganiser la surface, en détruisant certaines liaisons et en en créant d'autres.

Il nous est donc indispensable, pour conserver une bonne fiabilité sur nos analyses, de comparer ces résultats avec ceux obtenus par absorption IRTF des couches minces réalisées.

3.2.3. Absorption Infrarouge par Transformée de Fourier sur les échantillons

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet la détection des fonctions chimiques présentes dans le volume du film. Son principe est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge par excitation des différents modes de vibration des liaisons chimiques présentes dans la couche. Nous utilisons pour nos échantillons la méthode de réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflectance, cf. Figure II-27).

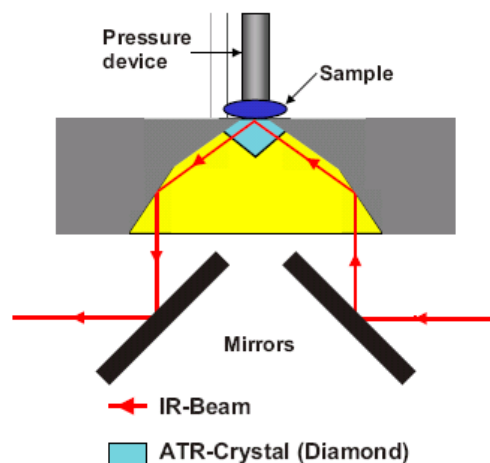


Figure II-27 : Schéma de principe du spectromètre IRTF en mode ATR

Les spectres IRTF sont obtenus à l'aide d'un spectromètre *Optic Tensor 27*, commercialisé par Bruker. Cette méthode de mesure convient particulièrement pour l'analyse d'échantillons, pour lesquels la mesure par transmission ne convient pas. Dans notre cas, la nature des substrats utilisés nous contraint à utiliser le mode ATR. Le cuivre n'est pas transparent au rayonnement infrarouge et le verre absorbe aux énergies correspondant aux vibrations que nous souhaitons caractériser. Les caractéristiques techniques de la cellule ATR sont données dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques de la cellule ATR utilisée lors des pour nos caractérisation

Cristal ATR	Diamant Type Ila Diamant 45° 2 × 2 mm ²
Domaine en nombre d'onde	6500 - 400 cm ⁻¹
Plateau ATR	Diamant soudé sur un disque en carbure de Tungstène
Diamètre de la surface étudiée	0.8 mm
Profondeur de pénétration	2.0 μm (pour un indice de réfraction égal à 1,5 à 1000 cm ⁻¹)
Anvil	Saphir (3.8 mm de diamètre)

Les spectres sont obtenus sur la base de 50 mesures. La ligne de base de chaque spectre est mesurée dans l'air, sans échantillon, puis retirée des mesures faites sur les échantillons.

3.2.4. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à haute résolution latérale

L'analyse ionique par émission secondaire (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) est basée sur la pulvérisation de quelques couches atomiques de la surface d'un échantillon induite par un bombardement énergétique d'ions primaires, qui déclenche une cascade de collisions atomiques permettant l'éjection de particules⁽²⁶⁾. Parmi elles, des ions secondaires qui caractérisent la zone analysée sont accélérés, filtrés en énergie, séparés selon leur masse (m/z) dans un spectromètre de masse et ils sont enfin détectés. Cette technique d'analyse, qui possède une très grande sensibilité comparée à l'XPS⁽²⁷⁾, permet également de réaliser de l'imagerie élémentaire avec une résolution latérale jusqu'à 50 nm. Le NanoSIMS-50 utilisé au laboratoire de Science et Analyse des Matériaux, permet de focaliser le faisceau d'ions primaires jusqu'à un diamètre de 50 nm.

Les ions primaires du faisceau incident sont soit des ions Cs⁺, soit des ions O⁻. A la différence d'un SIMS conventionnel, les faisceaux primaires et secondaires du nanoSIMS-50 sont dans une géométrie coaxiale (Figure II-28). Cette disposition permet de réduire les effets d'ombrage et d'avoir une plus courte distance entre l'échantillon et la première lentille, favorisant ainsi l'extraction. Cependant, cela impose aux ions des deux faisceaux d'être de signe opposé. Ainsi, un faisceau d'ions Cs⁺ permet la détection d'ions négatifs, alors que les ions détectés sont positifs lorsque nous utilisons le faisceau d'ions O⁻.

⁽²⁶⁾ Atomes, clusters, ions, électrons,...

⁽²⁷⁾ Quelques ppm en SIMS contre 1% en XPS

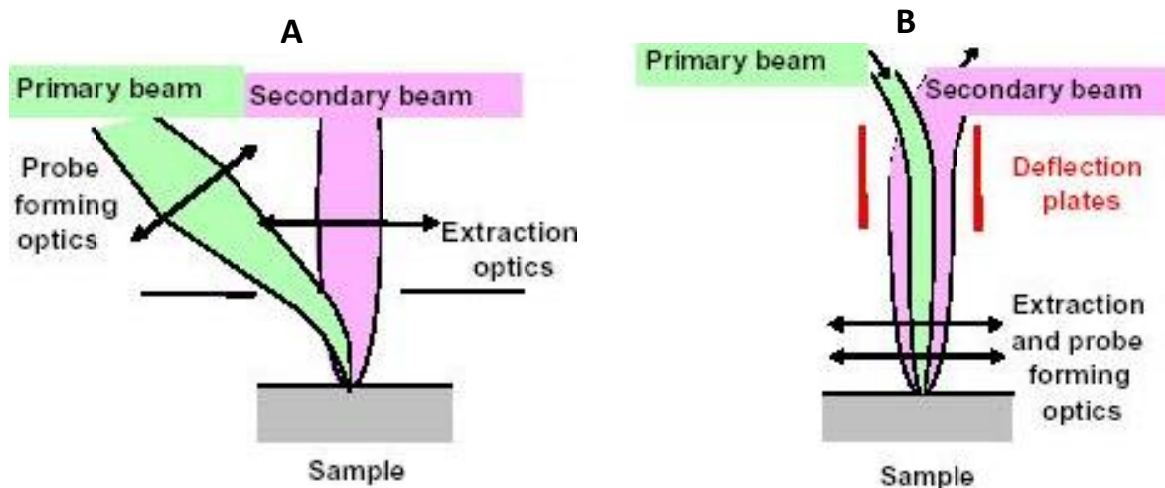


Figure II-28 : Géométries des faisceaux primaires et secondaires dans
Un SIMS conventionnel
le NanoSIMS-50

En plus d'une excellente transmission⁽²⁸⁾, même à haute résolution en masse, le nanoSIMS-50 du SAM est équipé d'une multicollection, qui permet la détection simultanée de cinq masses. En mode image, le faisceau d'ions primaires balaie la surface de l'échantillon. Un exemple d'image obtenue lors de l'analyse de nanofibres de carbone est montré sur la Figure II-29 [63]. Les zones dans lesquelles le carbone est présent sont bien différenciées de celles où nous observons l'oxygène, provenant de l'alumine du substrat.

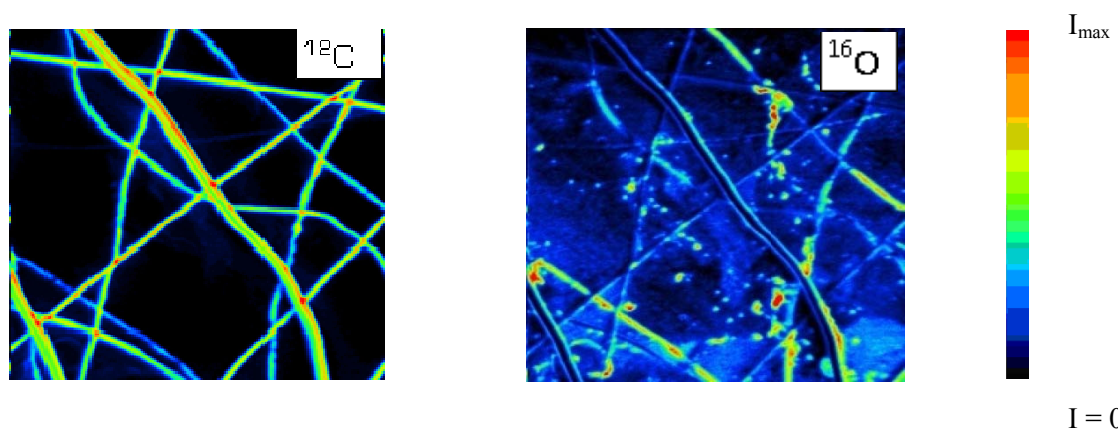


Figure II-29 : Nanofibres de carbone analysées avec le nanoSIMS-50
Source Cs^+ ; Surface analysée de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ [63]

Dans notre étude, nous avons cartographié le silicium, l'oxygène, le carbone et l'azote. Les conditions les plus favorables pour réaliser cette cartographie ont été obtenues pour un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 2 pA, avec une énergie d'impact de 16 keV. Nous avons ainsi détecté la présence des ions secondaires négatifs $^{28}\text{Si}^-$, $^{16}\text{O}^-$, $^{12}\text{C}^-$, $^{12}\text{C}_2^-$ et $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$.

⁽²⁸⁾ Rapport d'ions détectés sur les ions quittant l'échantillon.

4. CONCLUSION DU CHAPITRE II

Nous avons voulu dans le Chapitre II, expliciter les bases sur lesquelles nous avons établi notre raisonnement.

Nous avons ainsi présenté la méthode mise en œuvre pour répondre à notre problématique. Elle consiste essentiellement à comprendre les différences de régime de décharge en fonction des paramètres de la décharge, et cela en fonction du substrat utilisé. Pour comprendre ces différences, nous avons mis en relation les propriétés électriques et optiques de la décharge, avec celles des films déposés. Le dispositif expérimental a été décrit en détail en identifiant ses avantages et ses limites. Enfin, les nombreuses méthodes utilisées pour l'acquisition et l'interprétation des résultats ont été explicitées. Chacune d'entre elles apporte des renseignements spécifiques qui participent à l'obtention d'une image du procédé. Même partielle, cette image permet de raisonner de façon globale sur les mécanismes ayant lieu lors du procédé de dépôt.

Le chapitre III est consacré à la première partie de l'étude, c'est-à-dire à la caractérisation de la décharge dans l'azote.

TROISIEME CHAPITRE

Chapitre III. QUALIFICATION DE LA DECHARGE DANS L'AZOTE : EVALUATION DES OUTILS D'ANALYSE

Ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus avec une décharge dans l'azote. Ils nous permettent de situer les caractéristiques du réacteur vis-à-vis des résultats reportés dans la littérature. Nous avons également évalué la pertinence des méthodes d'analyse pour l'étude que nous souhaitons mener. Nous abordons la question de la pertinence des méthodes de calcul de la puissance dissipée dans la décharge. Les calculs issus des mesures d'émission optique de la décharge sont également discutés.

Après un court paragraphe introduisant la méthodologie que nous avons employée, nous décrivons les résultats obtenus en utilisant chacun des substrats. La décharge obtenue sur le substrat en verre est traitée en premier, suivie de la décharge sur cuivre. Dans chacun des cas, nous avons déterminé le régime de la décharge, ainsi que la puissance dissipée, en fonction de la tension appliquée, de la fréquence et de distance inter-électrode. Les mesures d'absorption par les métastables de l'azote à l'aide de la méthode IBCEAS, ont été entreprises pour un substrat en verre. Elles n'ont malheureusement pas donné de résultats convaincants ; les raisons de cet échec sont abordés dans ce chapitre.

L'ensemble de ces résultats fait l'objet d'une synthèse en conclusion de ce chapitre ; nous nous appuyerons dessus par la suite, pour l'analyse de la décharge pendant le procédé de dépôt, qui fait l'objet du chapitre suivant.

1. METHODE EXPERIMENTALE

Nous allons étudier l'effet de chacun des paramètres expérimentaux que nous avons reporté dans la Figure III-1, sur les propriétés de la décharge.

Le schéma de la Figure III-1 correspond au plan d'expérience prévu pour cette partie. Les résultats des travaux menés sont présentés au paragraphe suivant. A partir de ces résultats nous avons synthétisé les informations importantes sur lesquelles nous nous baserons par la suite.

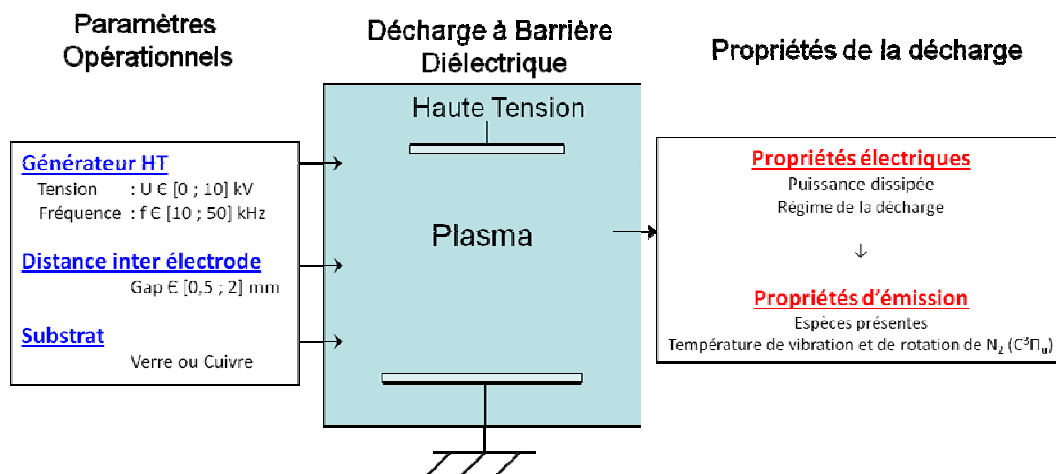


Figure III-1 : Schéma du plan d'expérience pour la qualification de la décharge dans l'azote

Nous avons également entrepris une étude sur l'absorption UV-visible par les espèces métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ à l'aide de la méthode IBBCEAS (cf. Chapitre II, §3.1.4).

2. DECHARGE SUR UN SUBSTRAT EN VERRE

Après avoir présenté les propriétés morphologiques du substrat en verre, nous exposerons celles de la décharge de Townsend que nous sommes parvenus à obtenir. Nous avons notamment comparé nos résultats avec ceux reportés dans la littérature. Nous avons ensuite réalisé une étude systématique de l'effet des paramètres opérationnels sur le régime et l'émission de la décharge. Une synthèse est ensuite rédigée dans laquelle nous expliquerons pourquoi le suivi de la température de rotation n'est pas pertinent. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus lors des essais de mesure des métastables de l'azote par IBBCEAS.

2.1. Propriétés du substrat en verre

Le substrat diélectrique utilisé est une lamelle de verre sodocalcique, commercialisé par *Thermo Scientific Menzel*. L'épaisseur de la lamelle est comprise entre 0,13 mm et 0,17 mm, sa largeur est de 24 mm et sa longueur est de 50 mm. Sa composition, déterminée par XPS, est donnée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Analyse élémentaire du substrat en verre, réalisée par XPS

Elément	Si	O	Na	Ca	Zn
Proportion (%)	27	67	2	2	ϵ

La morphologie de la surface de l'échantillon a été observée par microscopie électronique à balayage. Un cliché de la surface est donné sur la Figure III-2.

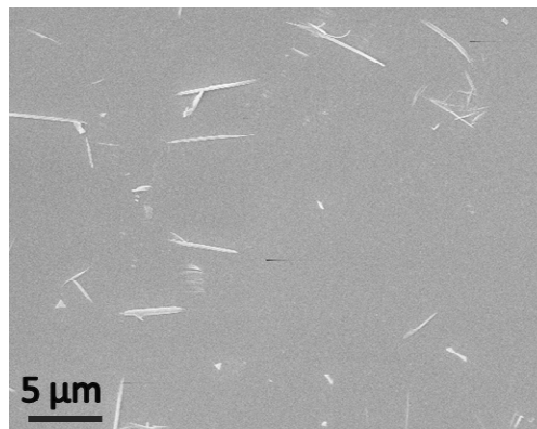


Figure III-2 : Surface du substrat en verre ; agrandissement x5000

La rugosité de l'échantillon est très faible. Une mesure par microscopie confocale (Figure III-3) a permis de déterminer la valeur de rugosité R_{rms} autour de 80 nm.

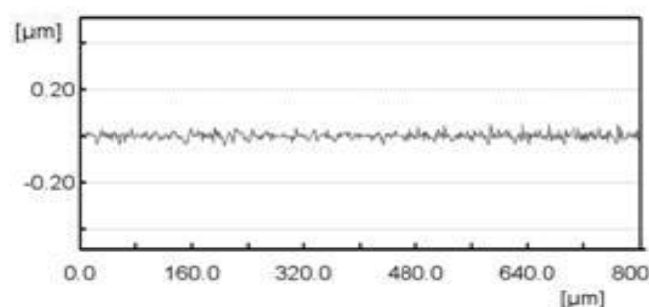


Figure III-3 : Mesure de la rugosité du substrat en verre par microscopie confocale ; $R_{rms} = 80$ nm

2.2. Propriétés de la décharge de Townsend dans l'azote

La décharge de Townsend que nous présentons ici, a été obtenue pour une fréquence de 20 kHz et une tension appliquée égale à 7,0 kV. Les électrodes sont distantes de 1,0 mm. Le débit d'azote est fixé à 7,0 l/min. Cette dernière valeur sera conservée tout au long de nos travaux.

Nous avons dans un premier temps étudié les propriétés électriques de la décharge. La tension aux bornes du gaz ainsi que le courant de décharge ont été déterminés. Nous en avons ensuite déduit la puissance dissipée dans la décharge (chap. II, §3.1.1). Cette valeur est comparée à celles obtenues à partir de la méthode de Manley et du calcul direct $U \cdot i$ (cf. chap. II, §3.1.2).

Dans le paragraphe suivant nous présentons l'analyse de l'émission mesurée pendant la décharge. Les espèces présentes, les transitions correspondantes et la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) sont notamment précisées. Nous n'avons pas observé d'émission provenant de N_2^+ .

2.2.1. Caractéristiques électriques de la décharge de Townsend

Nous présentons sur la Figure III-4 les grandeurs que nous mesurons, c'est-à-dire la tension appliquée et le courant traversant le circuit.

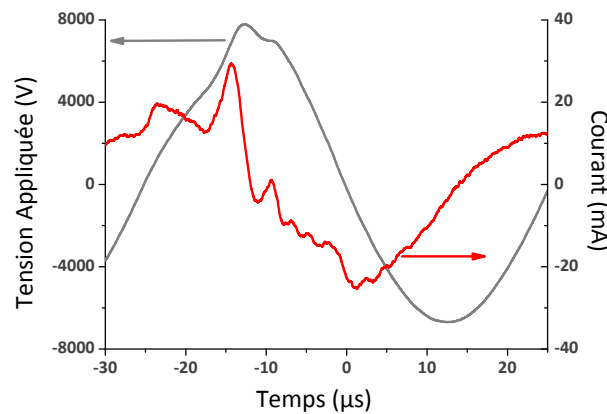


Figure III-4 : Tension appliquée et courant mesuré lors de la décharge de Townsend

La décharge ne présente pas de filament, le courant ressemble beaucoup à celui d'une décharge de Townsend (cf. chap. I, §1.1.3). A partir du circuit équivalent, nous remontons à U_g et i_{pl} qui sont tracés sur la Figure III-5.

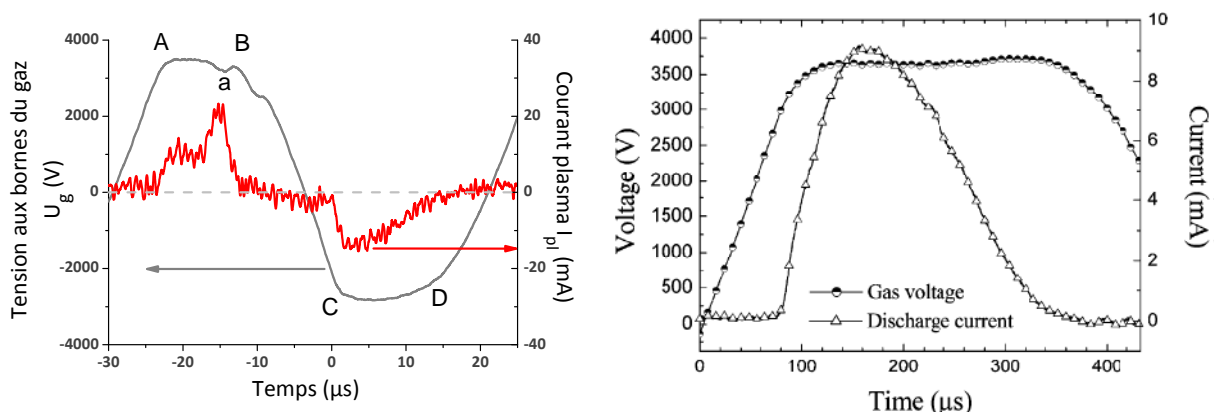


Figure III-5 : Calcul de U_g et i_{pl} à partir du circuit équivalent et comparaison avec les résultats de [3]

Ces deux tracés nous donnent un premier indice sur la fiabilité du modèle. A l'amorçage du plasma, la tension atteint un palier (sections AB et CD). Ensuite (points B et D), la tension chute. Dans la demi-période positive, la tension diminue après la seconde augmentation du

courant qui correspond à la troncature de la tension au niveau du générateur. Les imperfections par rapport au tracé présenté dans [3] sont attribuées aux propriétés particulières du signal appliqué, de même que le creux (a). La tension aux bornes du gaz est ici de 3500 V. Lors de la demi-période négative, les propriétés de la tension U_g et du courant de décharge i_{pl} sont plus conformes à la représentation habituelle de ces grandeurs dans une décharge de Townsend.

La valeur de U_g est plus faible lors de la demi-période négative (2800 V), ce qui est en accord avec les caractéristiques du générateur présentées dans le chapitre précédent. Le produit de la tension U_g avec le courant i_{pl} nous permet de remonter à la valeur de la puissance dissipée pendant la décharge (Figure III-6A). En absence de décharge, la puissance dissipée est nulle, aux incertitudes près. En calculant sa moyenne sur la durée d'une période nous pouvons estimer sa valeur. Pour cela, une méthode simple consiste à intégrer $P(t)$, le tracé obtenu sur la Figure III-6B correspond donc à l'énergie dissipée au cours du temps. On distingue deux augmentations qui correspondent aux instants où la décharge est amorcée (c'est-à-dire puissance dissipée > 0). Il suffit ensuite de mesurer l'augmentation d'énergie observée sur cette période. En multipliant cette valeur par la fréquence du signal (ici 20 kHz) nous obtenons la valeur de la puissance moyenne consommée dans la décharge, égale à 14,4 W soit, 1,8 W/cm².

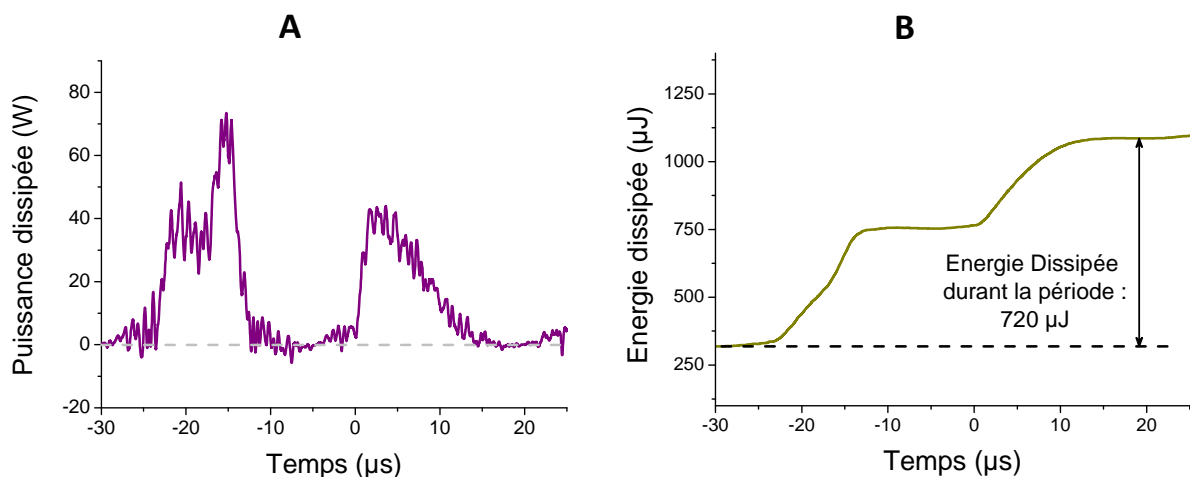


Figure III-6 : Mesure de la puissance dissipée dans la décharge à partir de U_g et i_{pl}
A – Tracé de la puissance dissipée $P(t)$ dans la décharge référence
B - Détermination de l'énergie dissipée pendant une période

Cette valeur doit maintenant être comparée à celles obtenues par les deux autres techniques, à savoir la méthode de Manley et le calcul direct $U \cdot i$. Nous avons fait les calculs et obtenu des valeurs respectivement égales à 1,9 W/cm² et 1,8 W/cm².

2.2.2. Spectre d'émission de la décharge de Townsend

Nous présentons dans ce paragraphe les caractéristiques du spectre d'émission de la décharge de Townsend. Le Tableau III-2 recense l'ensemble des transitions observées. La plupart des bandes du spectre correspondent à celles présentées sur la Figure II-19.

Tableau III-2 : Récapitulatif des émissions observées dans la décharge de Townsend dans l'azote

Espèces émettrices	Transitions observées	Longueurs d'onde de l'émission (nm)
N ₂	C ³ Π _u → B ³ Π _g : 2 nd système positif (SPS)	[300 ; 500]
	B ³ Π _g → A ³ Σ _u ⁺ : 1 ^{er} système positif (FPS)	[500 ; 800]
	C ⁵ Π _g → A ⁵ Σ _g ⁺ : Système infrarouge d'Herman	[700 ; 900]
NO	A ² Σ ⁺ → X ² Π : Système γ	[200 ; 300]
O(¹ S)N ₂	Emission excimer	557,1 nm

Nous n'avons pas observé d'émission provenant du N₂⁺. En revanche l'émission excimer à 557,1 nm a été observée. Elle est d'ailleurs montrée sur la Figure III-7. La température vibrationnelle du N₂ (C³Π_u) a été mesurée à 1850 K.

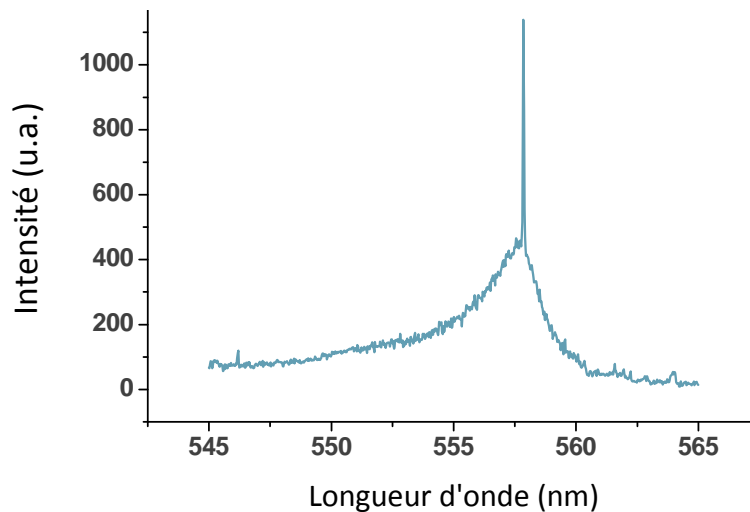


Figure III-7 : Emission excimer provenant de O(¹S)N₂ dans la décharge de Townsend ; substrat en verre

2.3. Influence du signal appliqué sur le régime de la décharge

2.3.1. Effet de la tension sur les propriétés de la décharge

La décharge s'amorce à 6,5 kV mais la totalité de la surface des électrodes n'est pas recouverte par la décharge en dessous de 7,0 kV. Nous avons donc restreint notre domaine de recherche aux valeurs comprises entre 7,0 kV et 10,0 kV par pas de 0,5 kV.

En conservant la fréquence constante à 20 kHz, nous avons observé les effets de la tension appliquée sur la puissance dissipée et sur le régime de la décharge. L'émission engendrée par la décharge a aussi été étudiée.

Propriétés électriques

La décharge reste homogène jusqu'à 9,0 kV. Au delà des microdécharges apparaissent comme l'illustre la Figure III-8.

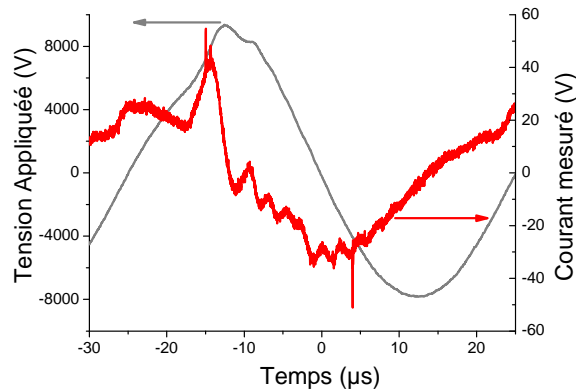


Figure III-8 : Courant dans le circuit pour une tension appliquée de 9,5 kV ; Gaz : N₂ ; Gap = 1 mm ; f = 20 kHz ; substrat en verre

La puissance dissipée dans la décharge a été calculée par les trois méthodes décrites au chapitre 2 ; les résultats sont reportés sur la Figure III-9.

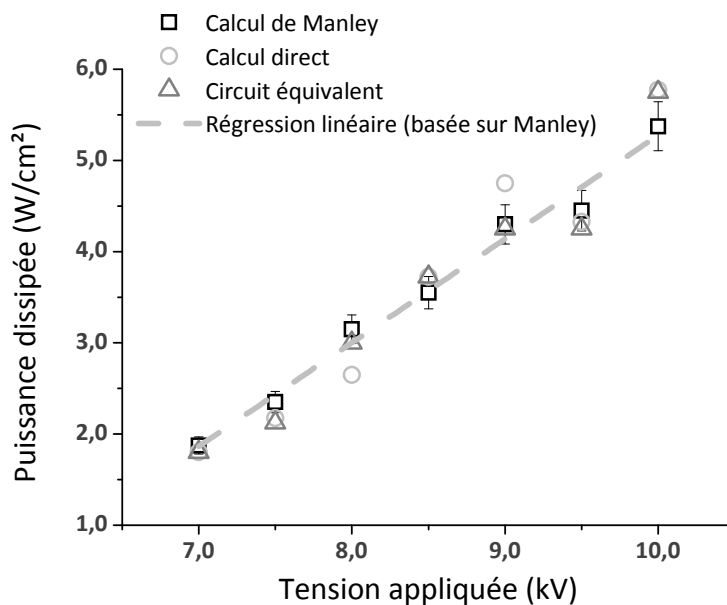


Figure III-9 : Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée ; Comparaison des techniques de calcul

La puissance consommée augmente linéairement avec la tension appliquée ce qui est en accord avec [53]. Cependant, la distribution des points correspondants au calcul direct s'éloigne sensiblement de la droite comparativement aux autres techniques. Les fluctuations autour de cette droite sont moins importantes lorsque le calcul est basé sur le circuit équivalent et la méthode de Manley. Les coefficients de corrélation de la régression linéaire dont la comparaison est faite à partir de la Figure III-10 sont révélateurs de ces observations.

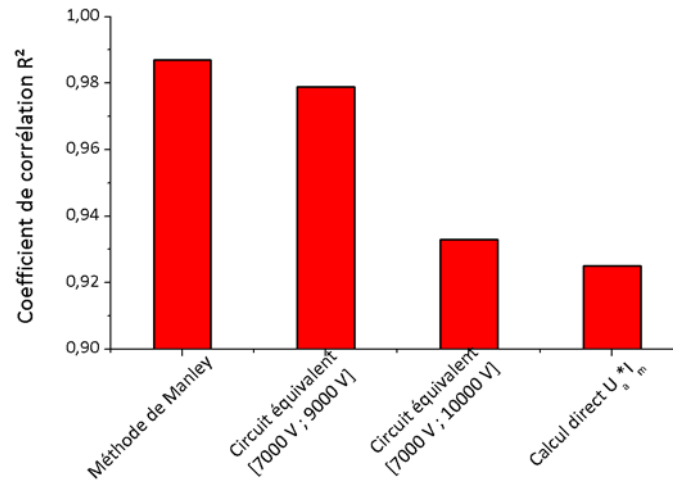


Figure III-10 : Coefficient R² de la régression linéaire pour les différentes méthodes de calcul de la puissance (cf. Figure III-9)

Lorsque la tension augmente, le circuit équivalent semble perdre en fiabilité. L'augmentation de l'écart par rapport à la droite se fait lors de l'apparition des filaments dans la décharge. Une hypothèse possible pour expliquer cette incertitude est une mauvaise prise en compte de l'énergie réellement dissipée par les streamers. La sonde de courant utilisée possède en effet une bande passante de 70 MHz, ce qui est peut être insuffisant pour mesurer des pics de courants de quelques dizaines de nanosecondes.

Par la suite, nous ne conserverons donc que la méthode de Manley pour le calcul de la puissance dissipée. Nous verrons cependant que la mesure du courant reste pertinente pour déterminer l'apparition des streamers.

Caractéristiques de l'émission

La Figure III-11 présente dans un premier temps l'évolution de la température vibrationnelle de N_2 ($C^3\Pi_u$).

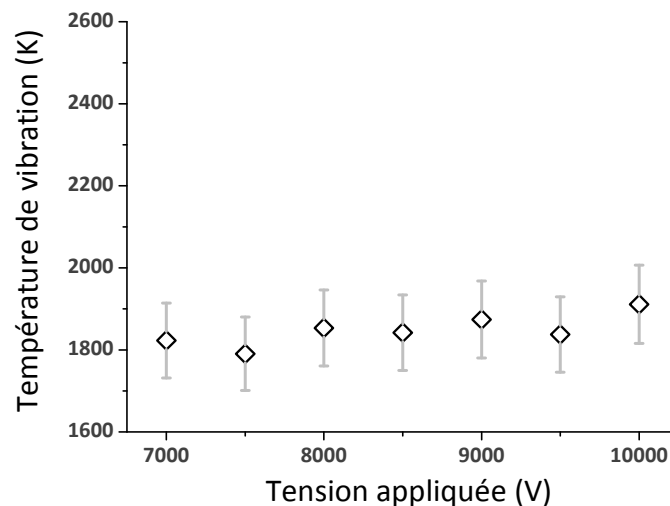


Figure III-11 : Température vibrationnelle de N_2 ($C^3\Pi_u$) en fonction de la tension appliquée

Il n'y a pas d'évolution significative de la température de vibration avec la tension appliquée. De plus, l'émission du N_2^+ n'apparaît qu'à partir de la tension $U_a = 9,0$ kV et le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$

ne dépasse pas 0,05. Ces résultats tendent à montrer que la tension appliquée n'influe pas sur la distribution énergétique des électrons (cf. chapitre II, §3.1.3).

2.3.2. Effet de la fréquence sur les propriétés de la décharge

Dans cette partie nous avons conservé la tension appliquée à 7,0 kV. La distance inter-électrode est également conservée à 1 mm et le flux de gaz à 7,0 Slm.

Propriétés électriques

Nous avons observé dans un premier temps l'évolution du régime de décharge en fonction de la fréquence appliquée. L'apparition de streamers est observée à 26 kHz. Les oscillogrammes de la Figure III-12 illustrent le changement de régime en présentant le courant aux fréquences $f = 20$ kHz, $f = 28$ kHz et $f = 40$ kHz.

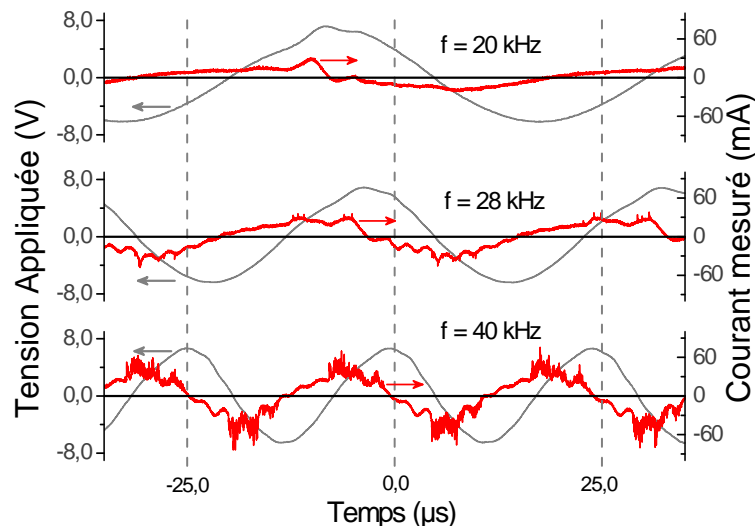


Figure III-12 : Transition de régime avec l'augmentation de la fréquence d'excitation de la décharge ; Comparaison des méthodes de calculs

Entre 20 kHz et 30 kHz, nous avons augmenté la fréquence par pas de 2 kHz. Nous observons entre 26 kHz et 28 kHz l'apparition des microdécharges. Ce comportement est similaire à celui décrit par Naudé et al. [28]. Il faut préciser qu'en augmentant la fréquence d'excitation, des oscillations apparaissent progressivement dans le signal de courant. Ces harmoniques sont dues aux imperfections du transformateur. En effet, il n'y a pas d'accord d'impédance dans le circuit et cela peut engendrer ce genre de perturbations lorsque la fréquence augmente.

L'augmentation de la fréquence induit également une augmentation de la puissance dissipée dans la décharge.

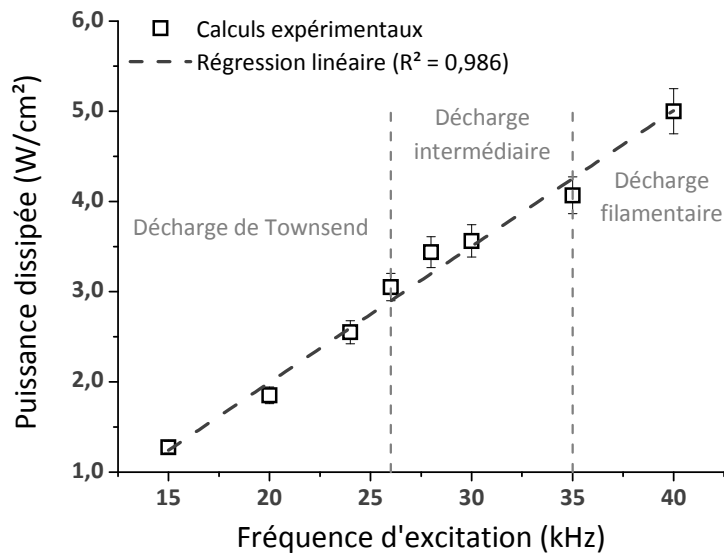


Figure III-13 : Evolution de la puissance dissipée avec l'augmentation de la fréquence d'excitation

Nous n'avons pas observé de modification de l'évolution de la puissance, lorsque se produit une transition du régime de décharge. Sur la Figure III-13, le tracé est linéaire malgré les différentes transitions observées.

Caractéristiques de l'émission

Nous traçons dans un premier temps la température de vibration de $N_2(C^3\Pi_u)$ (Figure III-24).

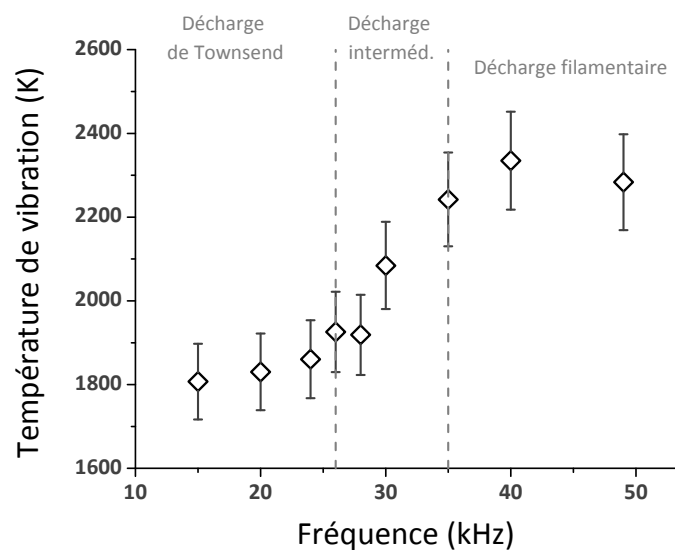


Figure III-14 : Evolution de la température de vibration de $N_2(C^3\Pi_u)$ avec la fréquence d'excitation

L'émission du N_2^+ évolue de la même manière. Le tracé de $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ est représenté sur la Figure III-15. Ces deux grandeurs illustrent l'augmentation de l'énergie des électrons dans la décharge.

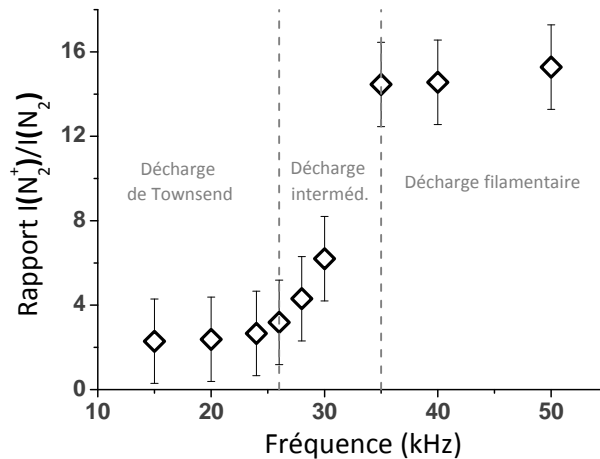


Figure III-15 : Evolution avec la fréquence du rapport d'intensité entre la bande (0,0) de N₂⁺ dans le FNS et la bande (3,5) du N₂ dans le SPS

2.3.3. Effet de la distance inter-électrode

La distance inter-électrode joue un rôle important dans l'obtention de la décharge homogène. Nous avons pu voir au Chapitre I qu'un streamer se développe si l'avalanche produit un nombre important d'électrons créant ainsi un champ de charge d'espace qui s'ajoute alors au champ appliqué. Pour cela, la décharge doit se propager sur une distance suffisamment longue. Un gap trop petit empêche donc la propagation de l'avalanche et l'initiation du streamer.

Nous avons caractérisé la décharge pour des distances allant de 0,5 mm à 2 mm par pas de 0,5 mm. Pour ces essais nous avons conservé la fréquence d'excitation constante à 20 kHz.

Propriétés électriques

Nous avons déterminé pour chaque distance inter-électrode, la tension à partir de laquelle la décharge est initiée ainsi que celle à partir de laquelle elle est maintenue sur les 8 cm² de la surface des électrodes. Nous présentons ces résultats sur le diagramme de la Figure III-16.

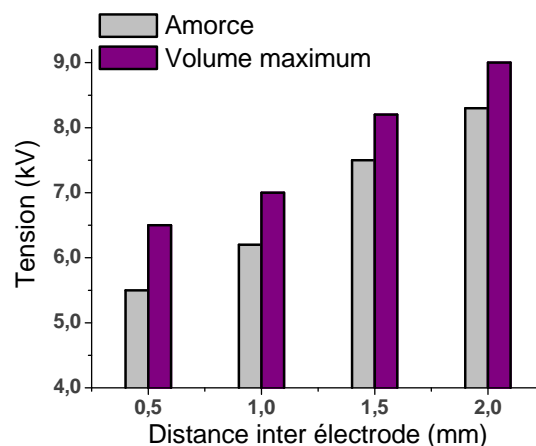


Figure III-16 : Tension appliquée pour : (gris) amorcer une décharge et (violet) qu'elle se développe sur toute la surface en fonction de la distance inter-électrode ; fréquence fixe

La décharge reste homogène pour une distance inter-électrode inférieure ou égale à 1,5 mm. Lorsque les électrodes sont écartées de 2 mm, des microdécharges se développent et le régime devient intermédiaire.

Caractéristiques de l'émission

Nous avons maintenu la tension constante à 9,0 kV afin de toujours considérer une décharge développée sur l'intégralité des électrodes. La fréquence a été fixée à 20 kHz. Nous avons calculé la température de vibration de l'état électronique $C^3\Pi_u$ de N_2 . Elle reste constante aux alentours de 1850 K pour un gap compris entre 0,5 et 1,5 mm. A 2,0 mm, la température de vibration augmente légèrement à 2000 K, signe que le régime de décharge a évolué vers un régime intermédiaire. Nous avons pu le confirmer grâce au calcul de la grandeur $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$. Ces résultats sont présentés sur la Figure III-17.

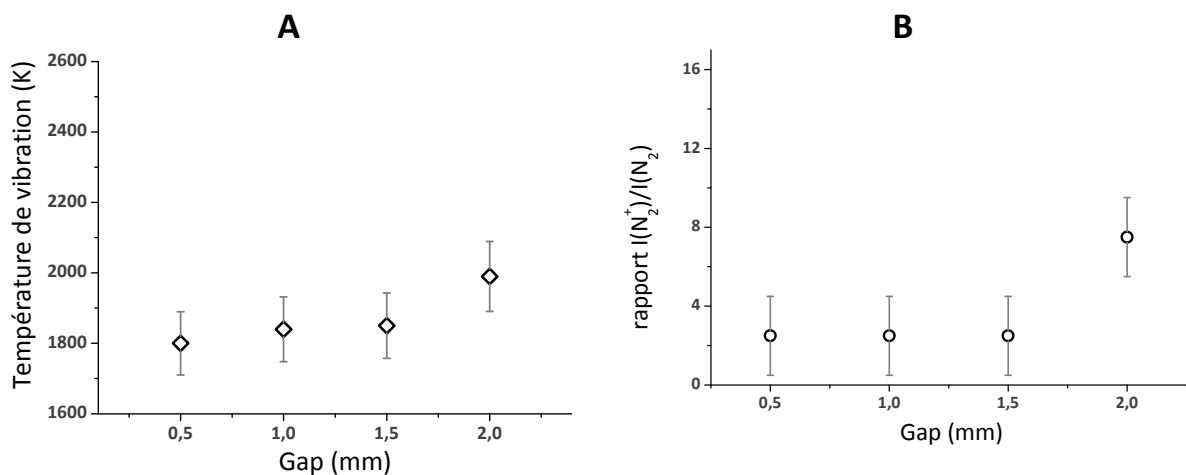


Figure III-17 : Influence de la distance inter-électrode sur (A) la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) et (B) du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$; $f = 20$ kHz et $U_a = 9,0$ kV

Lorsque la distance inter-électrode est supérieure à 1,0 mm, les valeurs de tension accessibles sont réduites. Par la suite, nous avons donc restreint nos mesures pour une distance inter-électrode de 0,5 mm ou 1,0 mm. Les caractéristiques de la décharge opérant pour $d = 0,5$ mm sont maintenant données.

Caractéristiques de la décharge pour $d = 0,5$ mm

Nous avons observé l'influence du signal appliqué sur les propriétés électriques et chimiques de la décharge s'amorçant entre deux électrodes séparées de 0,5 mm. Dans ce cas, la décharge reste dans un régime de Townsend quelles que soient les conditions de fréquence et de tension utilisées. La puissance a été calculée ; elle est présentée sur la Figure III-18. Nous avons constaté une baisse de 35 % par rapport aux valeurs trouvées pour un gap de 1,0 mm.

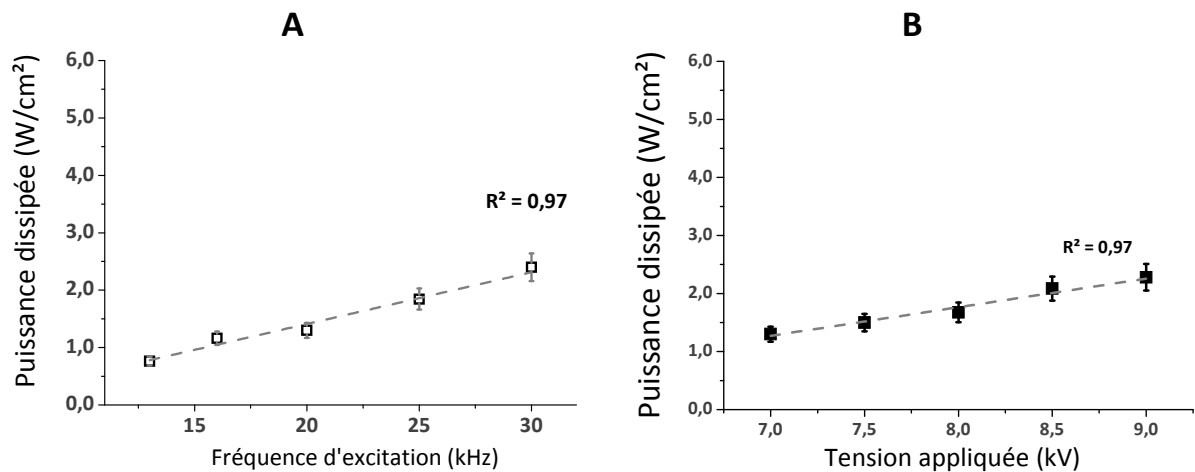


Figure III-18 : Puissance dissipée dans la décharge en fonction de la fréquence (A, U = 7,0 kV) et de la tension (B, f = 20 kHz) ; d = 0,5 mm

La température de vibration et le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ sont reportés en fonction de l'évolution de la fréquence sur la Figure III-19. Nous n'avons pas observé de brusque changement et les valeurs obtenues sont voisines de celles faites pour une distance inter-électrode de 1,0 mm. Le résultat est similaire lorsque l'on fait varier la tension.

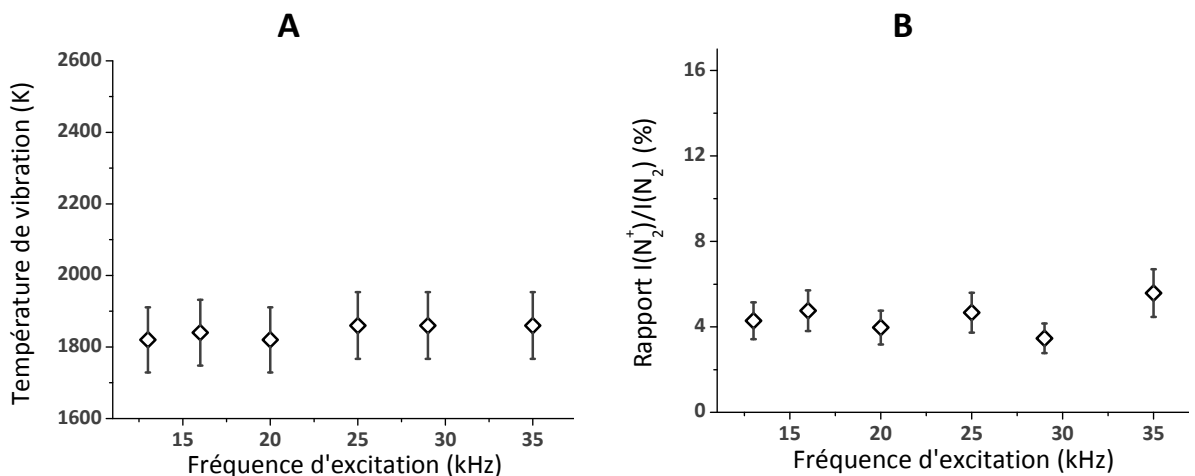


Figure III-19 : Evolution de (A) la température de vibration et (B) du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ avec la fréquence ; d = 0,5 mm et U_a = 7,0 kV

La puissance dissipée augmente avec la fréquence et la tension, mais la température de vibration et l'énergie des électrons restent constantes

2.4. Discussion

Si l'on relie les résultats de [58] et [26] au fait d'obtenir une décharge de Townsend pour une distance inter-électrode de 1,5 mm, nous pouvons avancer l'hypothèse que la concentration en oxygène dans la décharge est donc inférieure à 500 ppm.

Pour synthétiser les résultats obtenus, nous présentons le domaine de tension et de fréquence d'obtention de la décharge et nous reportons le régime associé pour les distances

inter-électrode $d = 0,5 \text{ mm}$ et $d = 1,0 \text{ mm}$. La plage de fréquence est comprise entre 13 kHz et 50 kHz et la tension varie de 0 à 10,0 kV.

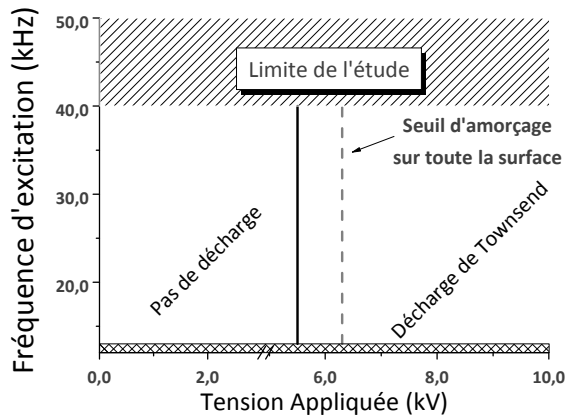


Figure III-20 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en verre – $d = 0,5 \text{ mm}$

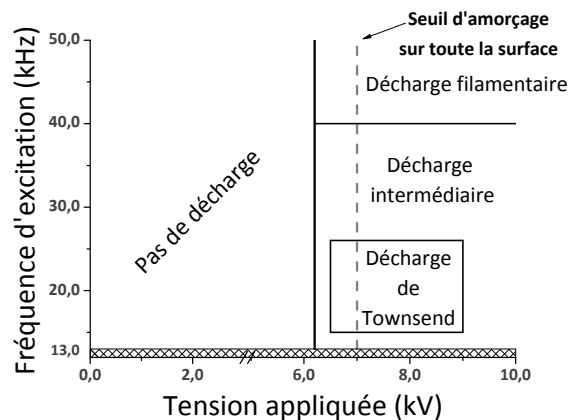


Figure III-21 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$

Pour une distance entre les électrodes de 0,5 mm, la décharge ne s'amorce que dans un régime de Townsend quelles que soient les propriétés du signal électrique, dans les plages étudiées. En revanche, lorsque la distance inter-électrode est fixée à 1,0 mm la fréquence d'excitation et la tension appliquée influent sur le régime de la décharge.

La Figure III-22 illustre l'évolution de la puissance en fonction de la fréquence pour deux tensions, $U_a = 7,0 \text{ kV}$ et $U_a = 9,0 \text{ kV}$. Ces valeurs correspondent aux limites de la gamme de tension pour laquelle la décharge s'amorce sur toute la surface des électrodes dans laquelle on peut initier un régime de Townsend⁽²⁹⁾. A partir de cette figure nous pouvons déterminer les différentes conditions de fréquence et de tension pour lesquelles le régime change, alors que la puissance reste constante. Les explications concernant l'utilisation de ce graphe sont données dans l'Annexe B.

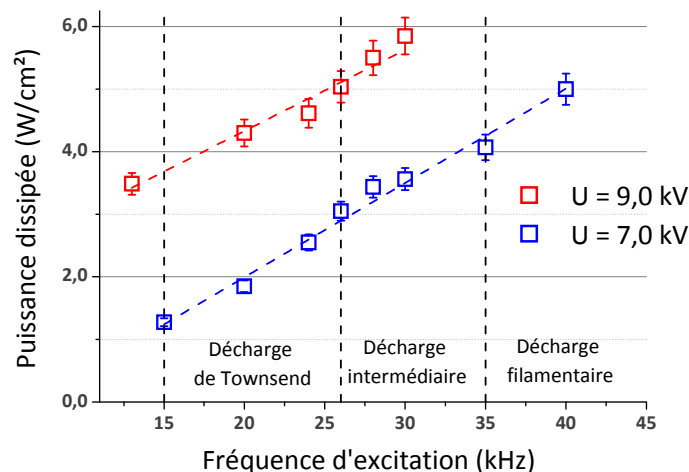


Figure III-22 : Abaque pour la détermination de la puissance dissipée dans la décharge Cas d'une distance inter-électrode de 1,0 mm

⁽²⁹⁾ à condition que la fréquence n'excède pas 26 kHz

Nous avons également réalisé le calcul de la température du gaz pour les différentes conditions (cf. Chapitre II, § 3.1.3). La température de rotation reste comprise entre 350 K et 430 K et évolue principalement en fonction de la puissance dissipée dans la décharge. Quelques exemples sont donnés sur la Figure III-23.

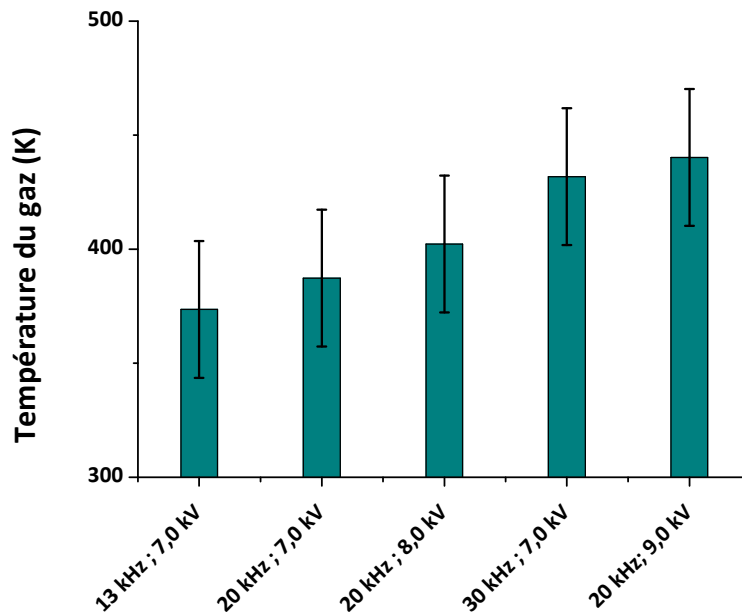


Figure III-23 : Mesure de la température du gaz pour différentes conditions expérimentales

L'incertitude sur la mesure est cependant importante. L'écart entre les valeurs mesurées est trop faible par rapport à ces incertitudes. Il n'est donc pas possible de tirer une conclusion à partir de ces résultats.

2.5. Mesures des métastables de l'azote : Méthode d'IBBCEAS

Nous avons étudié la décharge d'azote dans les conditions d'obtention du régime de Townsend. La fréquence d'excitation est fixée à 20 kHz et la distance inter-électrode à 1,0 mm. L'étude a été réalisée pour deux tensions, qui sont $U_a = 7,0$ kV et $U_a = 8,0$ kV.

Nous avons réglé la gamme de fréquences du laser pour être centré sur la transition que nous souhaitons observer. Nous avons pour cela utilisé une décharge référence dans l'argon⁽³⁰⁾ et nous nous sommes placés entre les transitions $3P^5_4P \leftarrow 3P^2$ et $3P^4_4P \leftarrow 3P^0$, correspondant respectivement aux longueurs d'onde $\lambda = 772,38$ nm et $\lambda = 772,42$ nm. Le spectre théorique dans cette gamme de longueurs d'onde est présenté sur la Figure III-24 avec les mesures enregistrées pour les deux conditions étudiées.

⁽³⁰⁾ Décharge luminescente DC à 1 mbar dans l'argon

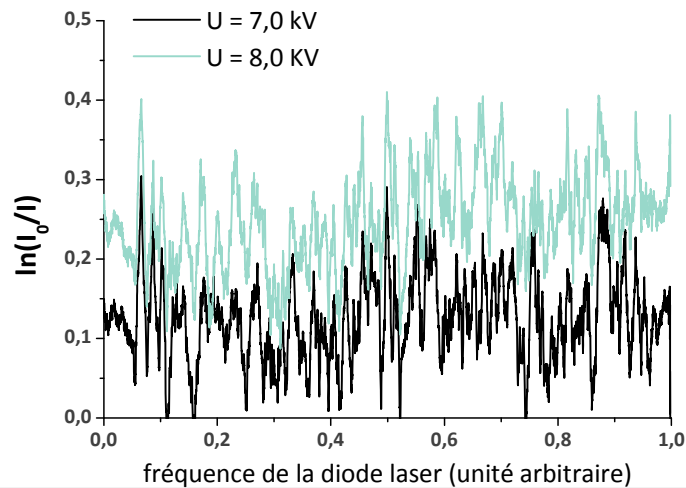


Figure III-24 : Mesures de $\ln(I_0/I)$ enregistrées pour $U = 7,0 \text{ kV}$ et $U = 8,0 \text{ kV}$; la gamme de fréquences observée correspond à environ $0,08 \text{ nm}$, centrée sur $772,4 \text{ nm}$

L'amplitude du bruit de mesure atteint 30 % alors que nous nous attendions, dans le meilleur des cas, à mesurer une amplitude des signaux de quelques pourcents. La mesure ne sera donc pas possible.

Une analyse plus fine des mesures effectuées révèle que l'intensité transmise lorsque la décharge est amorcée diminue sensiblement. Etant donné que la géométrie du dispositif n'évolue pas pendant le procédé, la seule raison de cette diminution est une déviation du faisceau. En effet, pour que le signal soit transmis à travers la cavité, il est nécessaire que le faisceau du laser emprunte le même trajet optique à chaque passage. Cette hypothèse n'apparaît pas possible au regard de nos résultats. La raison la plus probable de cette déviation du laser est une variation de l'indice de réfraction dans le volume de la décharge. L'utilisation de la cavité ne tolère pas ce type de variation. Par conséquent, l'utilisation d'une cavité résonante pour la mesure de la densité des métastables d'azote dans une DBD ne semble pas être une technique adaptée, au vu des résultats obtenus.

En modifiant les conditions de mesure, des résultats intéressants ont cependant été obtenus dans une décharge d'argon sans l'utilisation d'une cavité. Nous avons réalisé un dispositif permettant au faisceau de faire 3 passages dans la décharge. Nous avons déterminé par ce biais l'élargissement de la bande d'absorption de la transition $3P^54P \leftarrow 3P^2$, à $772,38 \text{ nm}$. Les résultats sont présentés en Annexe C de ce mémoire. Un dispositif similaire, avec un nombre plus important de passages pourrait peut-être permettre la détection d'un signal d'absorption par les métastables de l'azote.

3. DECHARGE SUR UN SUBSTRAT DE CUIVRE

3.1. Propriétés du substrat en cuivre

Le substrat utilisé est une feuille de cuivre de 105 μm d'épaisseur obtenue par électrodéposition. Sa rugosité de surface est d'environ 2 μm . Une couche d'oxyde est présente à sa surface. Il a été procédé à un décapage chimique pour l'éliminer. Le substrat est décapé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique dilué (5%), rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol et enfin séché grâce à un flux d'azote sec. Les conditions exactes de la procédure de nettoyage du substrat sont données dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Procédure de décapage chimique du substrat en cuivre⁽³¹⁾

Etape	Procédure	Temps
Décapage	Immersion dans une solution d'acide sulfurique à 5%, avec agitation	15 s
Rinçage	Immersion dans de l'eau distillée Rinçage à l'éthanol absolu (écoulement)	< 2 sec ~ 5 sec
Séchage	Flux d'azote sec	Jusqu'au séchage complet du substrat

Après le traitement, la rugosité de surface du substrat diminue jusqu'à une valeur de 0,9 μm . Des clichés photographiques, obtenus en microscopie optique permettent de visualiser la différence entre les deux substrats (Figure III-25).

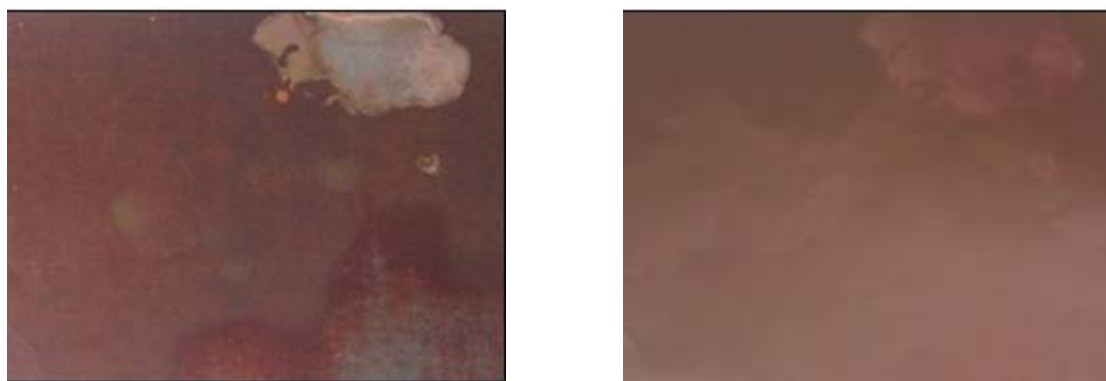


Figure III-25 : Aspect du cuivre avant et après le traitement de décapage

Les analyses XPS du substrat de cuivre mettent en évidence l'efficacité du procédé de décapage du substrat en cuivre. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau III-4.

⁽³¹⁾ Conditions déterminées lors d'une thèse également liée à TRASU ; elles permettent un nettoyage optimal, sans attaque du substrat

Tableau III-4 : Analyse élémentaire du substrat en cuivre par XPS, avant et après décapage par l'acide sulfurique

Élément	Avant décapage	Après décapage
Cu (Cu 2p)	22	56
O (O 1s)	50	25
C (C 1s)	20	19
N (N 1s)	5	ε
S (S 2p)	2	ε
Cl (Cl 2p)	1	ε

Nous observons une diminution de la concentration en oxygène de 50 % à 25 % sur la surface de l'échantillon. Les taux respectifs d'azote, de soufre et de chlore sont également réduits, jusqu'à des valeurs inférieures à la limite de détection de l'appareil. La quantité de carbone, liée à la contamination de surface, reste constante aux alentours de 20 %. L'analyse des pics XPS et Auger du cuivre confirment l'effet du traitement acide sur le cuivre (Figure III-26). La couche d'oxyde/hydroxyde est réduite, le cuivre est alors présent sous sa forme métallique, voire de Cu₂O. L'aspect du pic Auger Cu LM2 confirme ce résultat (Figure III-27).

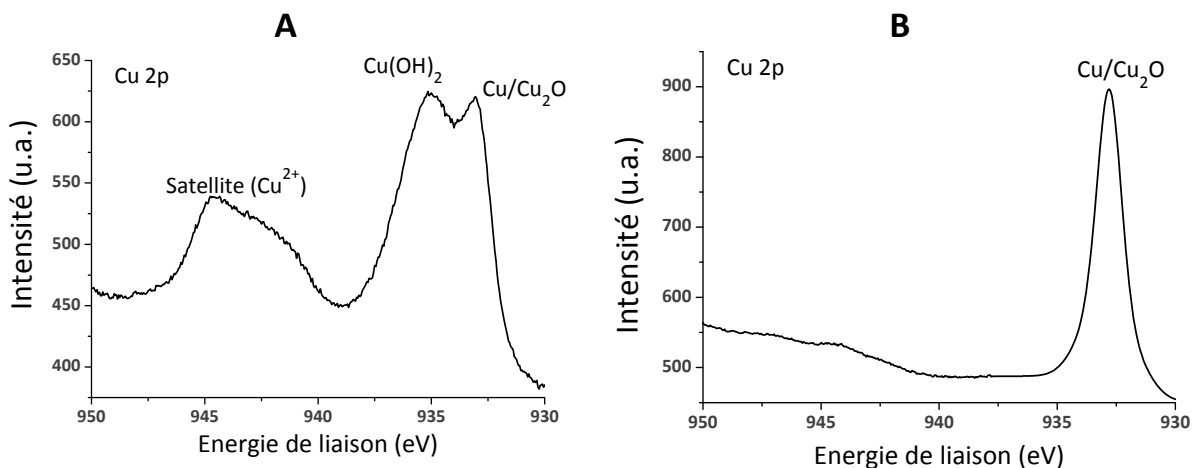


Figure III-26 : Pic XPS Cu 2p du substrat en cuivre analysé (A) avant et (B) après décapage

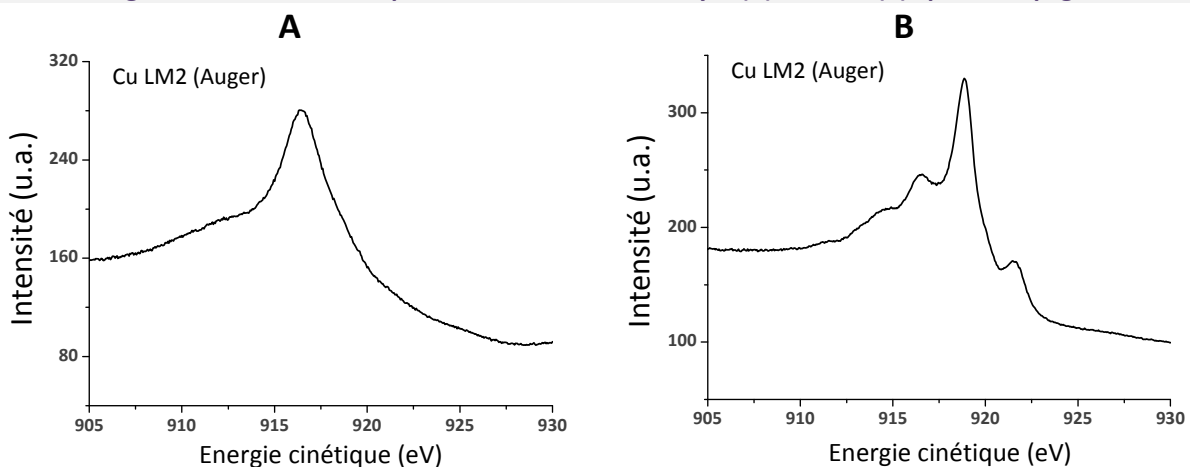


Figure III-27 : Pic Auger Cu LM2 du substrat en cuivre analysé (A) avant et (B) après décapage

La surface de l'échantillon de cuivre a enfin été observée par MEB et en microscopie confocale. Les résultats de la Figure III-28 mettent en évidence une structure micrométrique. La valeur de R_{rms} , établie par microscopie confocale atteint $1,3 \mu\text{m}$.

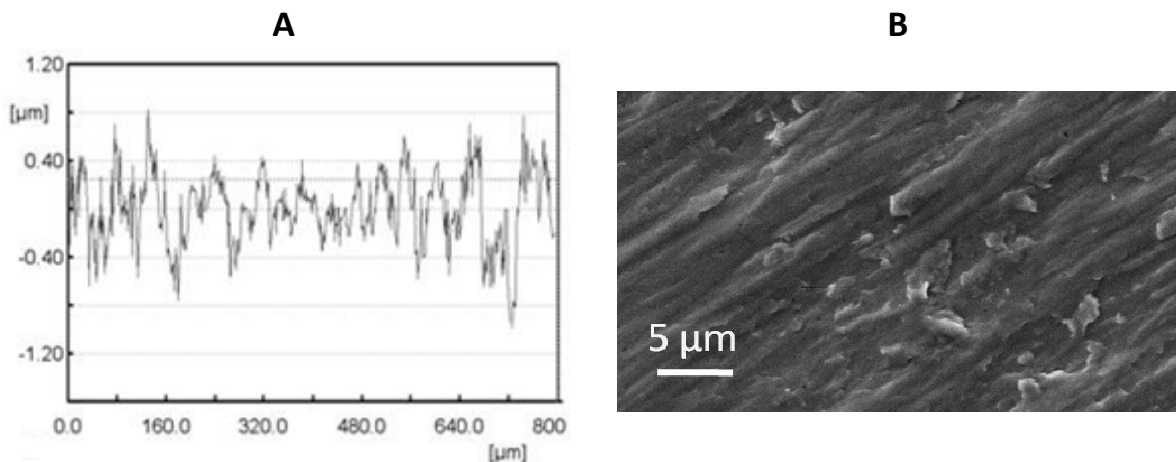


Figure III-28 : Morphologie du substrat en cuivre
A- Profil de la surface du cuivre par microscopie confocale ($R_{rms} = 1,3 \mu\text{m}$)
B- Cliché MEB de la surface de cuivre ; agrandissement x5000

3.2. Effet de l'état de surface du substrat en cuivre

Nous avons réalisé des mesures de courant pour une décharge dans l'azote avec une distance inter-électrode de 1,0 mm, une fréquence $f = 13 \text{ kHz}$ et une tension $U_a = 7,0 \text{ kV}$. Nous avons comparé les courants mesurés pour une décharge initiée sur un cuivre non décapé et sur un cuivre décapé (Figure III-29). L'utilisation d'un cuivre non décapé entraîne l'apparition de microdécharges. Nous avons par ailleurs vérifié qu'avec ce substrat l'apparition des streamers est indépendante des conditions expérimentales et constaté que les mesures ne sont pas reproductibles. Par contre, avec un substrat traité, les streamers se développent en moins grande quantité et surtout, la présence d'un régime de Townsend se distingue clairement. Les résultats obtenus avec un cuivre traité sont reproductibles.

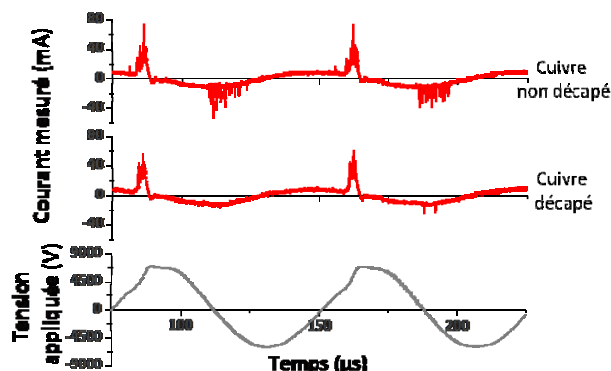


Figure III-29 : Influence de l'état de surface du cuivre sur le régime de la décharge opérant dans l'azote
Fréquence d'excitation $f = 13 \text{ kHz}$; Tension appliquée $U_a = 7,0 \text{ kV}$, gap $d = 1,0 \text{ mm}$

3.3. Etude de la décharge dans l'azote, sur un substrat en cuivre

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier les caractéristiques de la décharge que nous obtenons pour une distance inter-électrode $d = 1 \text{ mm}$, une tension appliquée $U_a = 7,0 \text{ kV}$, une fréquence = 13 kHz . Le substrat en cuivre, utilisé a été préalablement décapé selon la procédure décrite au §3.1 de ce chapitre.

Nous avons choisi ces conditions car nous obtenons dans ce cas une décharge intermédiaire avec peu de streamers. La tension appliquée et le courant que nous avons mesurés ont été présentés sur la Figure III-29. Nous avons mis en évidence la présence d'un courant lié à la décharge de Townsend sur la Figure III-30 en présentant le courant total ainsi que le courant capacitif⁽³²⁾ qu'il faut retrancher pour obtenir le courant de décharge.

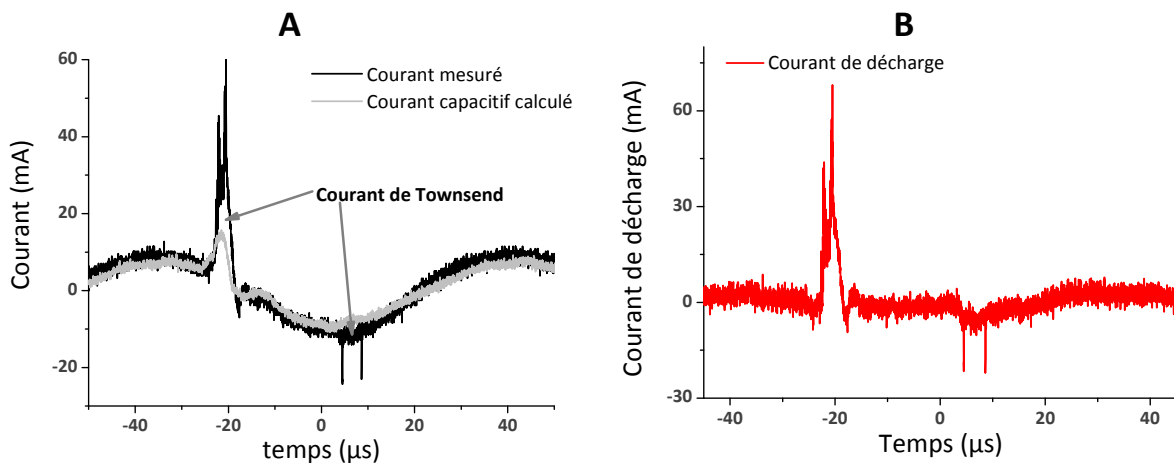


Figure III-30 : (A) Courants mesuré et capacitif traversant le circuit et (B) courant de décharge dans les conditions suivantes : substrat en cuivre – $f = 13 \text{ kHz}$ – $U = 7,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$

Il y a, comme dans le cas du verre à cette fréquence, l'apparition de filaments notamment dans la demi-période positive. La puissance dissipée dans la décharge est égale à $0,9 \text{ W/cm}^2$. Cette valeur est légèrement inférieure à celle trouvée pour une même décharge sur un substrat en verre ($1,1 \text{ W/cm}^2$, Figure III-22).

Les espèces radiatives de la décharge sont les mêmes que celles observées lors de la décharge de Townsend avec un substrat en verre. L'émission du premier système négatif de N_2^+ est à peine visible tandis que la température de vibration est de $1830 \pm 90 \text{ K}$. Il est toutefois surprenant de noter que dans ces conditions, l'émission de l'excimer $\text{O}(^1\text{S})\text{N}_2$ soit à peine perceptible, tandis que sur le verre, dans les conditions d'une décharge de Townsend, on la voit clairement (Figure III-7).

3.3.1. Propriétés de la décharge en fonction des conditions expérimentales

Nous avons réalisé une étude similaire à celle réalisée avec le substrat de verre. Nous concentrons nos observations sur les expérimentations réalisées pour des gaps de $0,5 \text{ mm}$ et

⁽³²⁾ Courant calculé à partir de l'équation (II.15)

1,0 mm. Pour une distance inter-électrode plus importante, nous n'avons observé qu'une décharge filamentaire.

Augmentation de la tension

Nous avons augmenté la tension appliquée par pas de 0,5 kV. Outre une augmentation de la puissance dissipée, cela provoque l'apparition d'un nombre plus important de streamers. La décharge reste dans un régime intermédiaire jusqu'à une tension appliquée de 9,0 kV. Sur la Figure III-31, nous présentons le courant mesuré, ainsi que le courant capacitif calculé à partir de la dérivée de la tension appliquée. Il persiste une petite composante du courant de Townsend en plus des pics de courant liés à la décharge filamentaire. Cette contribution reste cependant faible. La limite pour l'obtention d'une décharge intermédiaire est donc fixée à 9,0 kV.

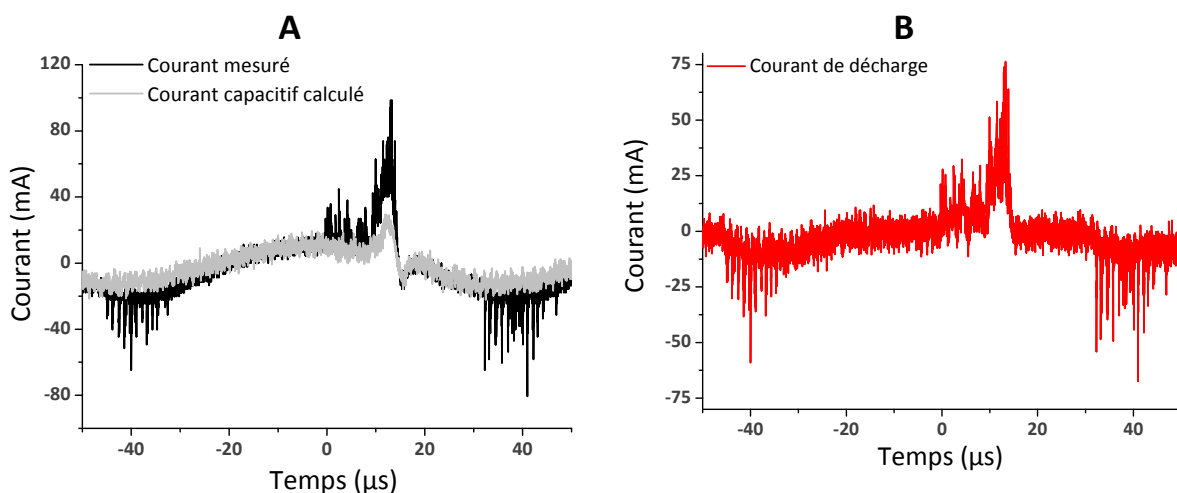


Figure III-31 : (A) Courant mesuré et courant capacitif et (B) courant de décharge, $f = 13 \text{ kHz}$ – $U_a = 9,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$ – substrat en cuivre

La température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) et le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, en fonction de la tension appliquée, sont reportés sur la Figure III-32. L'incertitude sur le calcul du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ est plus importante avec les substrats en cuivre, en raison de la plus faible intensité du signal d'émission. La valeur du rapport passe de 6,5 % à 12 % entre 7,0 kV et 9,5 kV. Cependant, il n'y a en parallèle aucune augmentation apparente de la température de vibration.

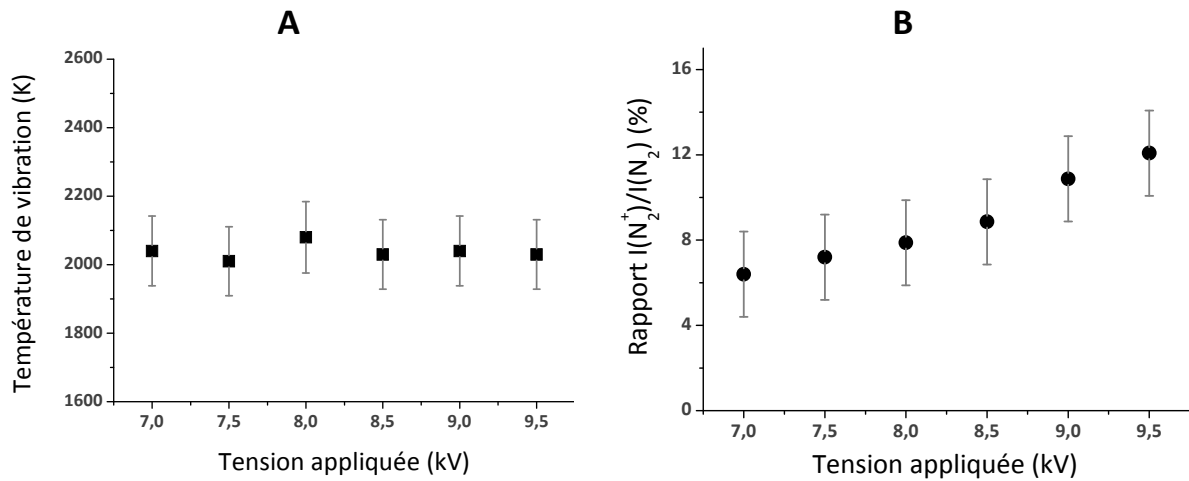


Figure III-32 : Evolution de (A) la température de vibration et (B) du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ avec la tension appliquée ; substrat en cuivre – f = 13 kHz – d = 1,0 mm

Si l'on se réfère aux Figure III-14 et Figure III-15, la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) devrait se situer entre 2050 K et 2100 K. Il est donc possible que l'apparente absence d'évolution de cette grandeur soit due aux incertitudes sur les mesures.

La puissance dissipée dans la décharge est reportée en fonction de la tension appliquée sur la Figure III-33. Comparé à la même décharge sur verre, une baisse de la puissance dissipée d'environ 30 % à 50 % est constatée.

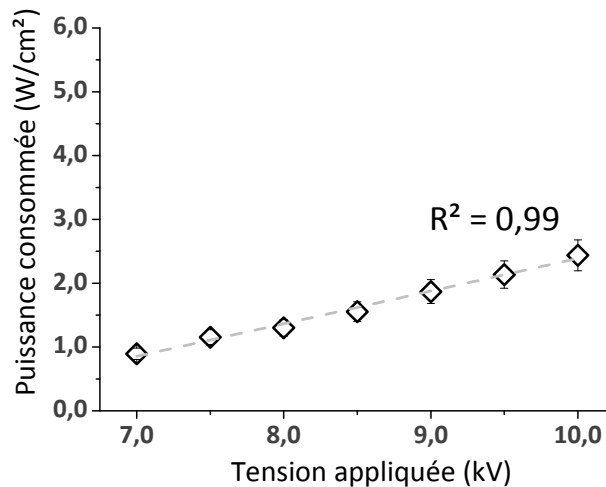


Figure III-33 : Puissance dissipée dans la décharge d'azote, en fonction de la tension appliquée ; Substrat en cuivre – f = 13 kHz – d = 1,0 mm

Augmentation de la fréquence d'excitation

Nous avons vu précédemment qu'avec un substrat en verre, l'augmentation de la fréquence au-delà de 26 kHz engendrait la transition de la décharge vers un régime intermédiaire, puis filamentaire. En utilisant le substrat en cuivre, la décharge devient purement filamentaire à partir de 15 kHz comme cela est visible sur la Figure III-34.

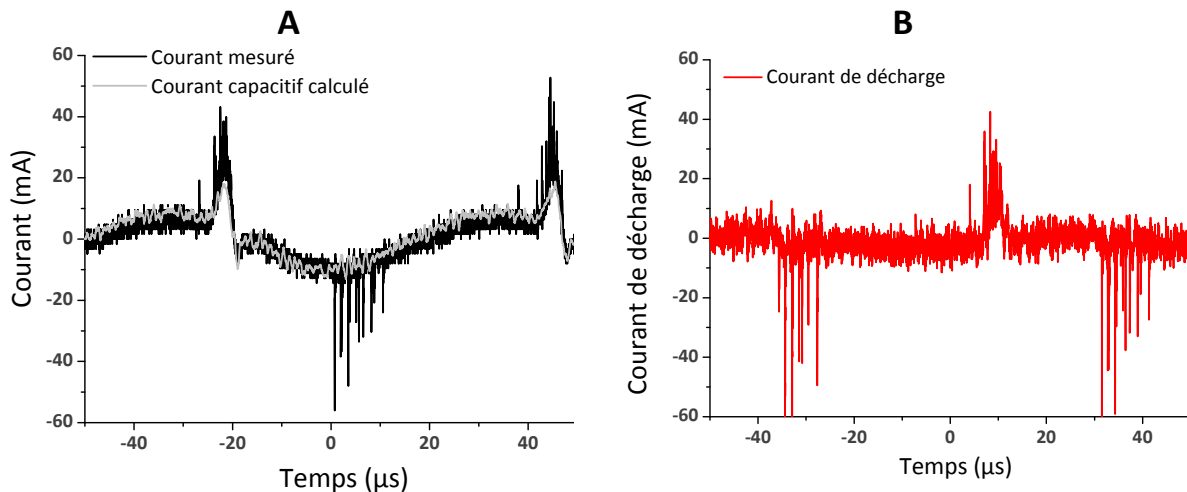


Figure III-34 : Courant mesuré et courant capacitif traversant la décharge opérée à une tension de 7,0 kV et une fréquence de 15 kHz (gap = 1,0 mm) ; substrat en cuivre

La température de vibration ainsi que le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ ont aussi été calculés et ils sont reportés sur la Figure III-35.

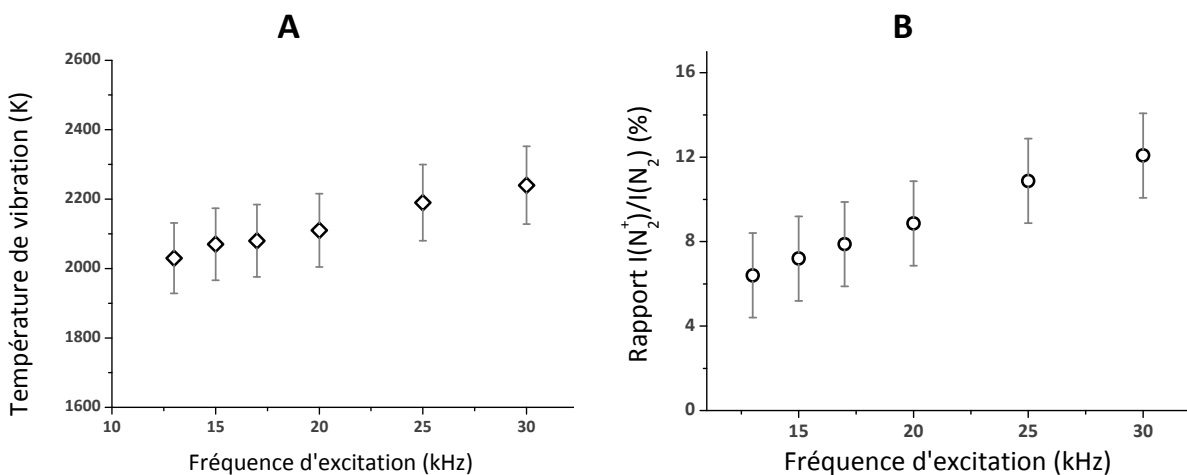


Figure III-35 : Variations de la température de vibration et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, avec l'augmentation de la fréquence d'excitation ; décharge sur cuivre – U = 7,0 kV – d = 1,0 mm

Une légère augmentation est constatée pour les deux figures. L'évolution de la puissance dissipée dans la décharge est reportée sur la Figure III-36. Comme précédemment, nous constatons que la valeur de la puissance dissipée est inférieure de 15 % à 45 % à celle mesurée dans le cas d'une décharge opérant dans les mêmes conditions sur verre (cf. Figure III-13).

Le régime est filamentaire à partir de 15 kHz mais les valeurs du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ et de la température de vibration sont cependant inférieures aux valeurs trouvées avec le verre. La puissance dissipée semble aussi avoir une influence sur l'énergie des électrons dans la décharge. Cette influence n'apparaît cependant que dans le cas de la décharge sur le cuivre.

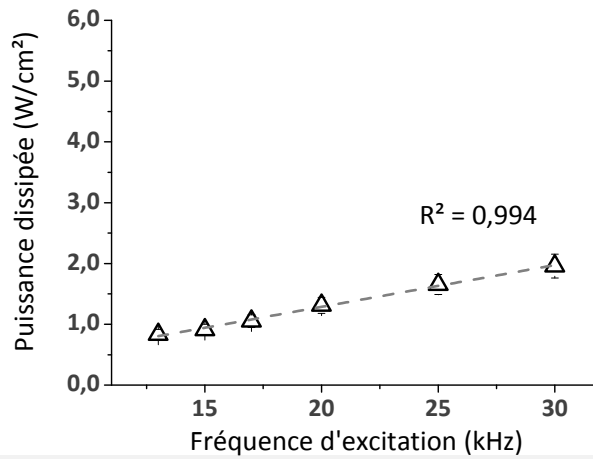


Figure III-36 : Puissance dissipée dans la décharge d'azote sur cuivre, en fonction de la fréquence d'excitation ; U = 7,0 kV et d = 1,0 mm

Nous avons tracé le diagramme tension-fréquence illustrant les domaines des différents régimes de décharge. Il est présenté sur la Figure III-37.

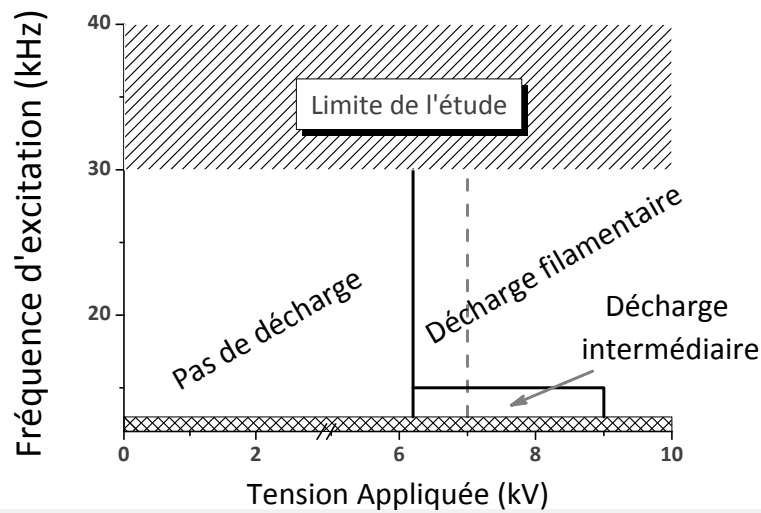


Figure III-37 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en cuivre, pour d = 1,0 mm

Les difficultés à obtenir une décharge avec un minimum de streamers nous ont convaincus de ne pas travailler avec un gap supérieur à 1,0 mm. En revanche, nous avons réduit ce gap et réalisé une étude équivalente. Les résultats de ces travaux sont synthétisés maintenant. Nous avons déterminé les conditions d'obtention d'une décharge de Townsend. Nous nous sommes basés pour cela sur la mesure du courant de décharge et le calcul du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$. Le diagramme de la Figure III-38 synthétise ces résultats.

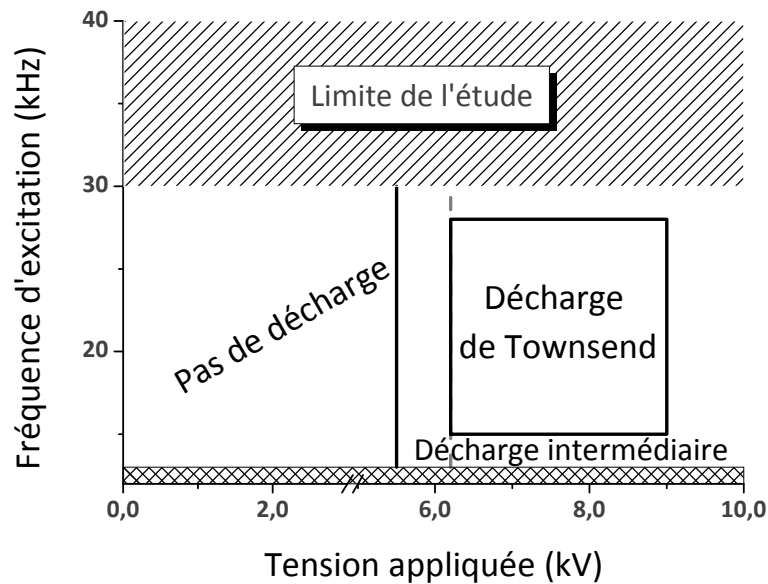


Figure III-38 : Diagramme tension-fréquence pour la détermination du régime de décharge dans l'azote et sur un substrat en cuivre, pour $d = 0,5 \text{ mm}$

La puissance dissipée a été également déterminée en fonction de la fréquence d'excitation et de la tension appliquée. Ici, la diminution de la puissance par rapport à la même décharge sur verre varie de 15 % à 30 %.

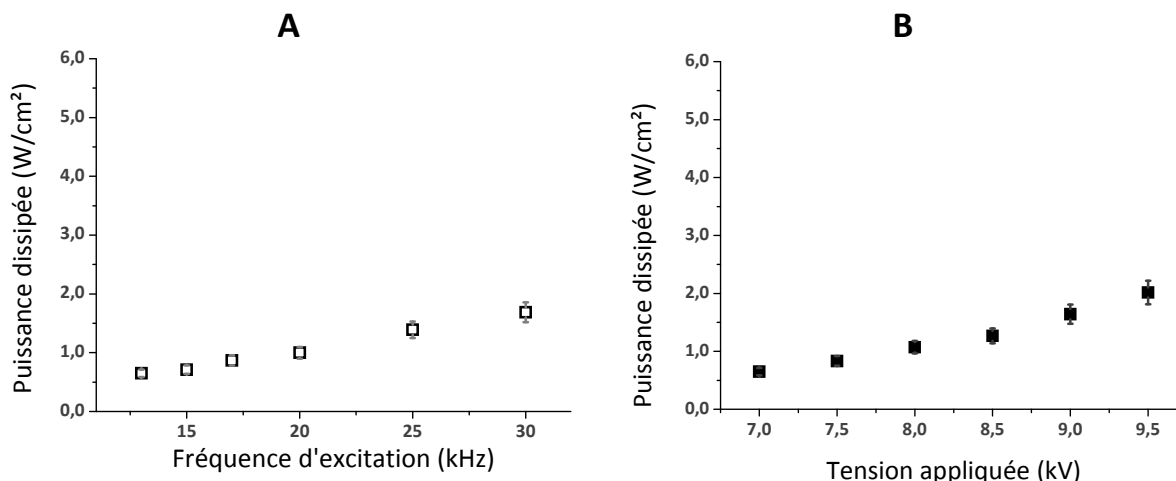


Figure III-39 : Puissance consommée pendant la décharge sur un substrat en cuivre, en fonction de la fréquence (A, $U = 7,0 \text{ kV}$) et de la tension (B, $f = 13 \text{ kHz}$) ; $d = 0,5 \text{ mm}$

3.3.2. Distribution des streamers sur le substrat en cuivre

Nous avons observé visuellement que les filaments sur le substrat en cuivre avaient tendance à s'initier continuellement au même endroit, ce qui n'était pas le cas sur la surface du verre où ils apparaissent de façon aléatoire.

Nous avons injecté une très faible quantité de HMDSO dans la décharge et nous avons constaté une distribution de points sombres à la surface de l'échantillon. Ces marques ont été observées par microscopie électronique à balayage et nous les présentons sur la Figure III-40.

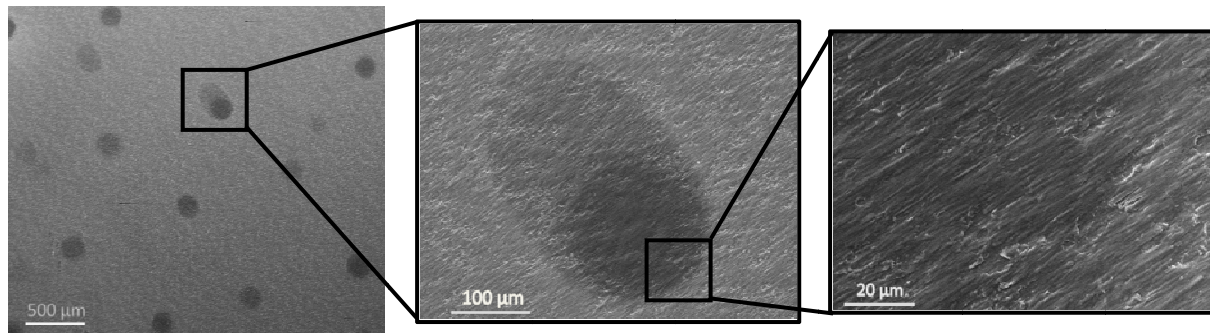


Figure III-40 : Clichés MEB des marques laissées par les streamers sur le substrat en cuivre après traitement sous azote

La taille de ces marques est comprise entre 50 μm et 100 μm , soit la taille estimée d'un streamer. Cet essai et les observations faites sont en accord avec celles visuelles que nous avons faites sur le caractère statique des streamers sur le substrat en cuivre. Les filaments ont tendance à se développer au même endroit de la surface. Sur certaines marques, une légère dérive peut être devinée avant que le streamer ne se fixe en un endroit. C'est notamment le cas sur le cliché central de la Figure III-40.

Ce comportement est très différent de celui observé sur le substrat en verre ; nous présenterons au chapitre suivant les différences que cela implique lors du procédé de dépôt et sur la morphologie des films observés.

4. SYNTHESE DU CHAPITRE III

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une caractérisation de la décharge dans l'azote sur verre et sur cuivre. Nous avons évalué la pertinence de nos méthodes d'analyse et nous avons déterminé la plupart des outils dont nous allons maintenant nous servir pour caractériser la décharge en mélange HMDSO/ N_2 . Nous avons également établi la possibilité avec notre dispositif, d'amorcer une décharge dans un régime de Townsend, filamentaire, ou intermédiaire.

4.1. Evaluation des méthodes de caractérisation de la décharge

Trois techniques différentes ont été utilisées pour mesurer la puissance dissipée dans la décharge. Nous avons constaté que la méthode de Manley, basée sur la mesure de la charge transférée dans le circuit en fonction de la tension appliquée aux bornes du générateur, est celle qui permet de déterminer la puissance avec le moins d'incertitude. Nous avons donc utilisé uniquement cette méthode par la suite.

Le calcul du courant de décharge présente un certain nombre d'incertitudes, toutefois il permet de déterminer de façon satisfaisante le régime de décharge. Notamment, lorsque des streamers sont présents en même temps qu'un courant de Townsend, il est possible de détecter les deux et donc de faire la distinction entre une décharge purement filamentaire et une décharge dans un régime intermédiaire.

Nous avons comparé ce résultat au calcul de la température de vibration de la molécule N_2 ($C^3\Pi_u$) et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$. Ces valeurs sont influencées par le régime de la décharge. En effet, la production des ions N_2^+ est permise grâce à la présence d'espèces très énergétiques (≥ 15 eV). Seuls les électrons peuvent, dans ce type de décharge, atteindre une telle valeur. En effet, lors du développement d'un streamer en particulier, les électrons situés dans le front de progression de l'avalanche atteignent pour certains cette énergie. D'un autre côté, les molécules d'azote dans l'état électronique $C^3\Pi_u$ sont produites majoritairement par excitation électronique directe [25] [59]. La quantité d'électrons à forte énergie ($E > 10$ eV) semble donc jouer un rôle important dans la distribution en énergie des niveaux de vibration de cet état électronique, ainsi que sur l'émission de N_2^+ . Dans le cas du verre, l'énergie des électrons dépendrait donc majoritairement du régime de décharge et non de la puissance dissipée. En revanche, lorsque nous utilisons le cuivre comme substrat, la puissance dissipée a également une influence sur l'émission de la décharge et jouerait donc un rôle dans la production d'électrons à forte énergie. En conclusion, les mesures de la température de vibration et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ permettent, lorsque la décharge est initiée sur un substrat en verre, d'évaluer le caractère filamentaire de la décharge. En revanche, lorsque nous réalisons la décharge sur le cuivre, il est difficile d'apprécier l'importance du caractère filamentaire d'une décharge intermédiaire.

Nous avons enfin tenté de mesurer la densité des espèces métastables N_2 ($A^3\Sigma_u^+$), par la méthode IBBCEAS. Malheureusement, l'utilisation d'une cavité résonnante s'est avérée incompatible avec les propriétés optiques d'une DBD. Nous avons en revanche montré la possibilité de mesurer l'absorption par les métastables de l'argon, dans une DBD, avec seulement 12 cm de chemin optique. En multipliant le nombre de passage et/ou en augmentant de la taille de la décharge d'azote, on pourrait obtenir un signal d'absorption compatible à la mesure des métastables.

4.2. Qualification de la décharge

4.2.1. Transition du régime de décharge

Nous avons établi les domaines d'obtention des différents régimes de décharge, lors de l'utilisation d'un substrat en verre et en cuivre.

Pour une distance inter-électrode égale à 1,0 mm, nous avons établi que la fréquence était un paramètre plus important pour la détermination du régime de décharge que la tension que nous appliquions. Ainsi, nous sommes en mesure de déterminer, en conservant la

puissance constante, les conditions pour lesquelles la décharge est dans un régime de Townsend, filamentaire ou intermédiaire entre les deux.

Nous avons vérifié que la réduction de la distance inter-électrode favorise l'obtention d'une décharge de Townsend. L'avalanche ne parvient pas à générer suffisamment d'électrons ($\sim 10^8$) pour atteindre la densité critique, qui permet de transiter vers la formation du streamer.

Nous avons observé la présence d'autres espèces que l'azote par spectrométrie d'émission optique. Notamment, le système γ de NO et l'excimer $O(1S)N_2$ sont présents dans les spectres enregistrés. Il existe donc des traces d'oxygène dans la décharge. Nous avons constaté que pour des conditions équivalentes, l'émission de l'excimer est plus faible lorsque la décharge est amorcée sur un substrat en cuivre. Cette observation nous amène à aborder la comparaison de la décharge en fonction du substrat utilisé.

4.2.2. Comparaison de la décharge en fonction du substrat

Les différences entre les diagrammes fréquence-tension pour la détermination du régime de décharge entre le verre et le cuivre montrent de façon explicite la plus grande difficulté à obtenir une décharge de Townsend lorsque le substrat traité est métallique.

La décharge réalisée avec un substrat en verre s'est amorcée dans un régime de Townsend dans une large gamme de fréquence, de tension appliquée et de distance inter-électrode. Dans un régime filamentaire, les streamers s'amorcent selon une distribution aléatoire. Par conséquent la totalité de la surface est exposée à la décharge durant le procédé.

Lorsque la décharge est amorcée sur un substrat en cuivre, la gamme d'obtention d'un régime de Townsend est considérablement réduite. Dès que distance inter-électrode est égale à 1,0 mm, des filaments s'amorcent quelles que soient les conditions de fréquence et de tension appliquée. Le Tableau III-5 résume les conditions dans lesquelles la décharge s'est amorcée dans un régime de Townsend.

Tableau III-5 : Domaines d'obtention d'une décharge de Townsend dans l'azote, sur verre et cuivre

Conditions expérimentales	d = 0,5 mm		d = 1,0 mm	
	Verre	Cuivre	Verre	Cuivre
Fréquence d'excitation	[13 ; 50] kHz	[15 ; 28] kHz	[15 ; 26] kHz	/
Tension appliquée	[6,2 ; 10,0] kV	[6,2 ; 9,0] kV	[7,0 ; 9,0] kV	/

Nous avons également noté une nette diminution de la puissance dissipée lorsque la décharge opère sur le substrat en cuivre. Nous n'avons pas trouvé d'explication à cette diminution.

Enfin, les streamers présents dans la décharge sur cuivre ne s'amorcent qu'à des endroits spécifiques. Toute la surface du substrat n'est donc pas exposée à la décharge. Nous verrons les conséquences de cette observation sur la morphologie des films minces déposés dans le chapitre suivant.

QUATRIEME CHAPITRE

Chapitre IV. INFLUENCE DU REGIME SUR LES PROPRIETES DU PROCEDE DE DEPOT

Les résultats du Chapitre III nous ont donné des outils pour qualifier la décharge, que nous utilisons maintenant pour étudier le procédé dans un mélange HMDSO/N₂. Nous avons mis en évidence les différences dans les propriétés de la phase gazeuse, en fonction du régime de décharge et du substrat utilisé. La caractérisation des films, par absorption IRTF, XPS et MEB, nous a permis de corréler les propriétés des films (morphologie, composition et environnement des éléments) aux propriétés de la phase gazeuse.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Un premier paragraphe décrit d'abord les conséquences de l'ajout d'HMDSO dans la décharge d'azote. Nous avons notamment identifié les nouvelles bandes présentes dans le spectre d'émission de la décharge. Le deuxième paragraphe est consacré à l'étude de la décharge. Pour chaque substrat, nous avons déterminé les conditions d'obtention des différents régimes de décharge. Cela nous a permis d'étudier l'effet du changement de régime de la décharge, sur ses propriétés d'émission. Nous avons également entrepris des mesures d'absorption IRTF dans le gaz de décharge, dans le cas d'un substrat en verre. Enfin, nous avons caractérisé les films réalisés et c'est dans cette partie que nous avons tenté de relier leurs propriétés aux caractéristiques de la décharge. Des différences importantes ont également été observées entre les films déposés sur verre et cuivre.

1. PROPRIETES GENERALES DE LA DECHARGE HMDSO/N₂

Nous présentons dans cette partie les conséquences de l'ajout d'HMDSO dans le gaz de la décharge. Cette dernière est obtenue en appliquant une tension de 7,0 kV à 20 kHz, dans un mélange HMDSO/N₂, contenant 15 ppm d'HMDSO. Le gap est de 1,0 mm et le flux gazeux est maintenu à 7,0 Slm. Le temps de dépôt est fixé à 5 minutes.

Le courant mesuré, ainsi que la tension appliquée, sont présentés Figure IV-1.

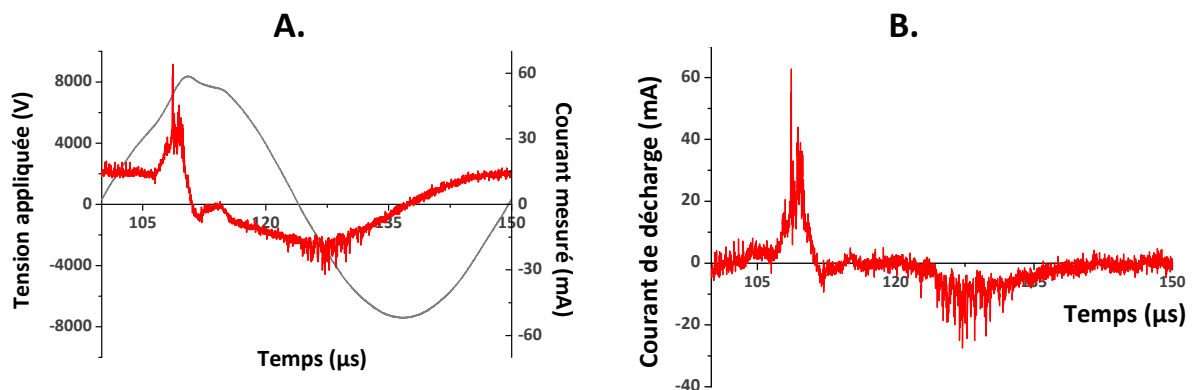


Figure IV-1 : Propriétés électriques de la décharge ; $f = 20 \text{ kHz}$ – $U = 7,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$ – substrat en verre
 A- Courant mesuré et tension appliquée
 B- Courant de décharge

Dans des conditions similaires, le régime de la décharge dans l'azote était de Townsend ; il est intermédiaire lorsque l'on ajoute l'HMDSO. La détermination du courant de décharge à l'aide du circuit équivalent montre que la décharge est cependant majoritairement filamentaire. La valeur de la puissance dissipée est de $1,7 \text{ W/cm}^2$. C'est une valeur proche de celle calculée dans la décharge d'azote, soit $1,8 \text{ W/cm}^2$; l'incertitude sur la mesure est en effet supérieure à l'écart constaté.

La décharge a également été analysée à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. Un nombre important de bandes d'émission apparaissent dans le spectre, majoritairement liées à la présence de carbone dans l'espace inter-électrode. Une transition attribuée à NH a également été observée. Les données théoriques de ces transitions sont précisées dans le Tableau IV-1 et leurs spectres sont reportés sur les Figure IV-2 à Figure IV-7.

Tableau IV-1 : Espèces radiatives détectées par SEO, liée à l'introduction de HMDSO dans la décharge [64]

Espèce	Transition observée	Domaine d'émission	Principales transitions
CH	$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ System à 4300 Å	431,4 nm	(0, 0) : 431,4 nm
CN	$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$: Système violet	[355 ; 460] nm	(0,0) : 388,2 nm
	$A^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$: Système rouge	[440 ; 900] nm	(6,2) : [646,6 ; 650,2] nm
CN ₂	$A^2\Pi \rightarrow ^3\Sigma$	[325 ; 330]	[328,6 ; 329,4] nm
C ₂	$A^3\Pi_g \rightarrow X'^3\Pi_u$: Système de Swann	[440 ; 670] nm	(1, 1) : 512, 7 nm (0, 0) : 516,0 nm
NH	$A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$: Système à 3360 Å	336,0 nm	(0, 0) : 336,0 nm

Pour obtenir le spectre du C_2 (Figure IV-7), nous avons introduit un filtre UV entre la décharge et la fibre optique collectrice. En effet, la transition (0,3) du système γ du NO, est observée entre 257 nm et 259 nm. Son second ordre apparaît donc dans le spectre entre 515 et 518 nm. En filtrant l'UV, nous supprimons ce signal parasite. Le filtre utilisé est une plaque de verre borosilicate de 0,15 mm d'épaisseur.

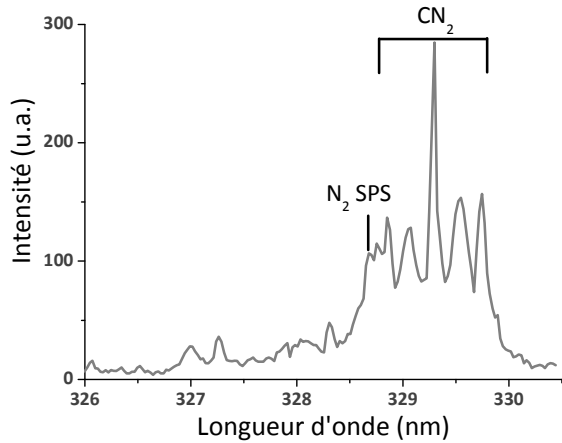


Figure IV-2 : Emission du CN_2

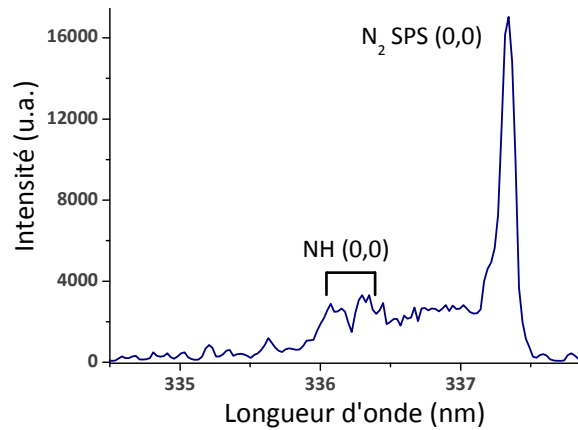


Figure IV-3 : Emission du NH

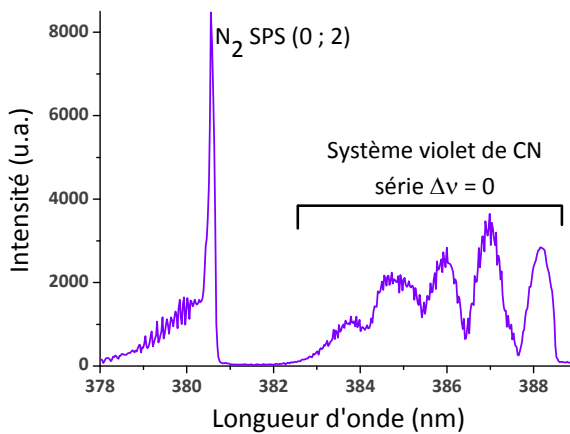


Figure IV-4 : Emission du CN ; système violet

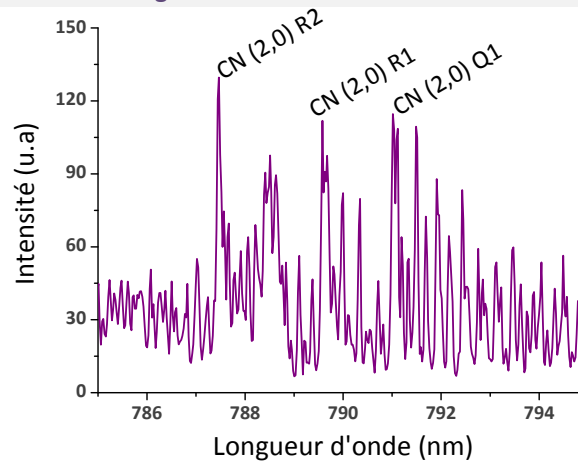


Figure IV-5 : Emission du CN ; système rouge

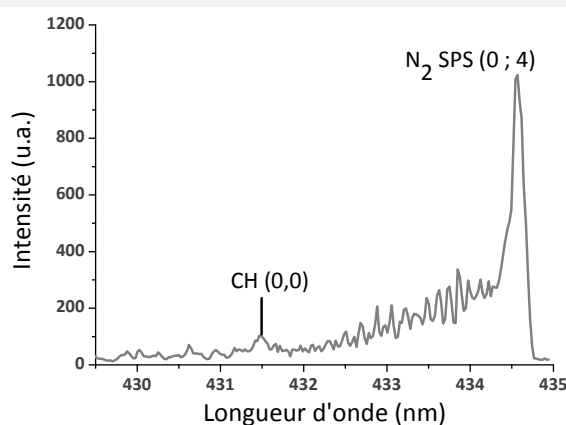


Figure IV-6 : Emission du CH

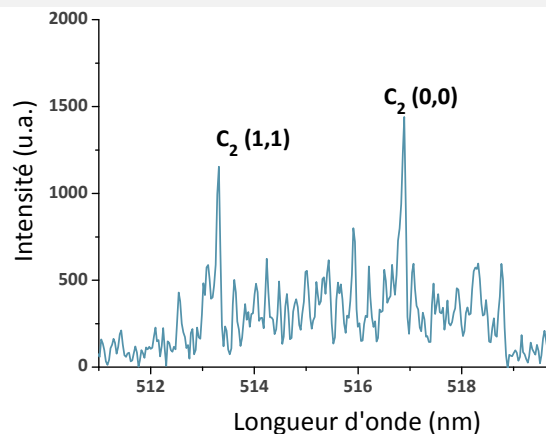
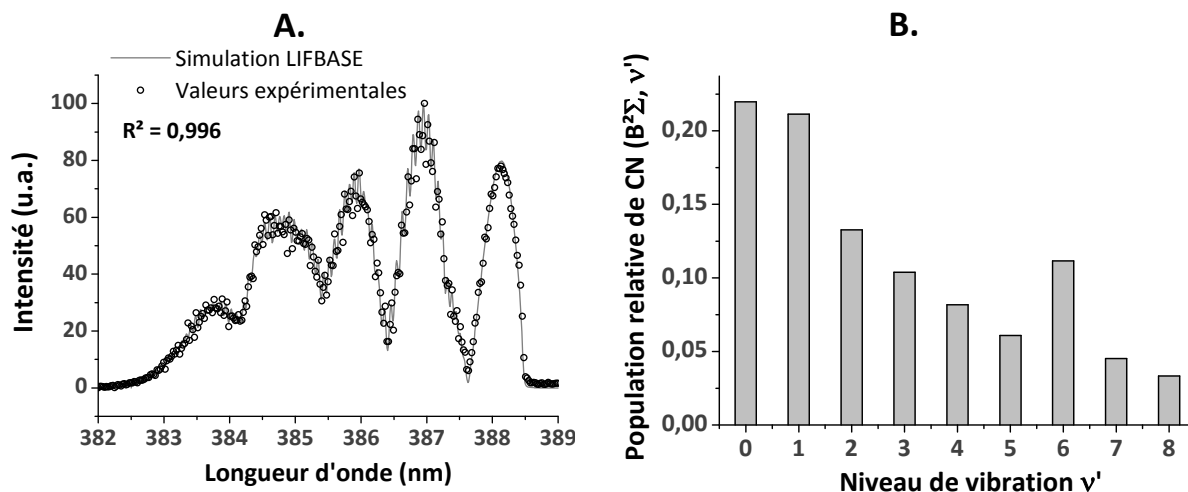


Figure IV-7 : Emission du C_2

Nous avons vu au Chapitre I qu'il nous était possible, à l'aide du logiciel LIFBASE, d'évaluer la distribution des niveaux de vibration de la molécule CN ($B^2\Sigma$). Nous avons donc réalisé cette caractérisation. Le spectre expérimental et la simulation, ainsi que la distribution de la population correspondante des niveaux de vibration, sont donnés sur la Figure IV-8.

Figure IV-8 : Emission de la série $\Delta v=0$ du système violet du CN;

A- Valeurs expérimentales et simulées

B- Distribution des niveaux de vibration correspondant au spectre simulé (normalisée à 1)

Nous avons choisi la température de rotation $T_{rot} = 420$ K, en nous basant sur les résultats de la Figure II-24. Nous avons vérifié que cette valeur permet d'obtenir le meilleur résultat de simulation. Les populations des niveaux $v' = 0$ et $v' = 6$ s'écartent d'une distribution de Boltzmann. Concernant le niveau $v' = 0$, cet écart a déjà été observé par ailleurs [48], mais n'a pas été expliqué. Une auto-absorption est peu probable, car l'état électronique ($B^2\Sigma^+$) n'est pas résonnant.

Le peuplement préférentiel du niveau ($B^2\Sigma, v'=6$) a également déjà été observé. Comme nous l'avons développé au Chapitre I, plusieurs explications peuvent être données à cette observation. L'équipe de Scuardelli [48] a avancé l'idée qu'une excitation du CN par les métastables de l'azote serait à l'origine de cette émission. D'un autre côté, les travaux de Washida et al. [51] ont établi qu'un autre mécanisme, dont la première étape est une recombinaison à trois corps du carbone et de l'azote atomiques, permet d'aboutir à la production de CN ($B^2\Sigma, v'=7$). Il est possible que dans ce cas, il y ait une relaxation vers le niveau inférieur par le biais des collisions, nombreuses à pression atmosphérique. Les travaux que nous présentons par la suite nous permettront de déterminer si l'un ou l'autre de ces mécanismes est à l'origine de la distribution que nous observons.

Toutes les bandes d'émission n'ont pas été identifiées. Nous avons notamment détecté deux systèmes similaires vers 419 nm et 442 nm. Ils sont présentés sur la Figure IV-9. Nous avons comparé le premier cité, avec un spectre du système violet du CN dans la même région. En effet, Trunec et al. [44] ont attribué ces pics au CN. Le spectre d'émission de CN simulé a été réalisé avec le logiciel LIFBASE à partir de la distribution de la Figure IV-8B. On constate que cette émission ne provient pas du système violet du CN.

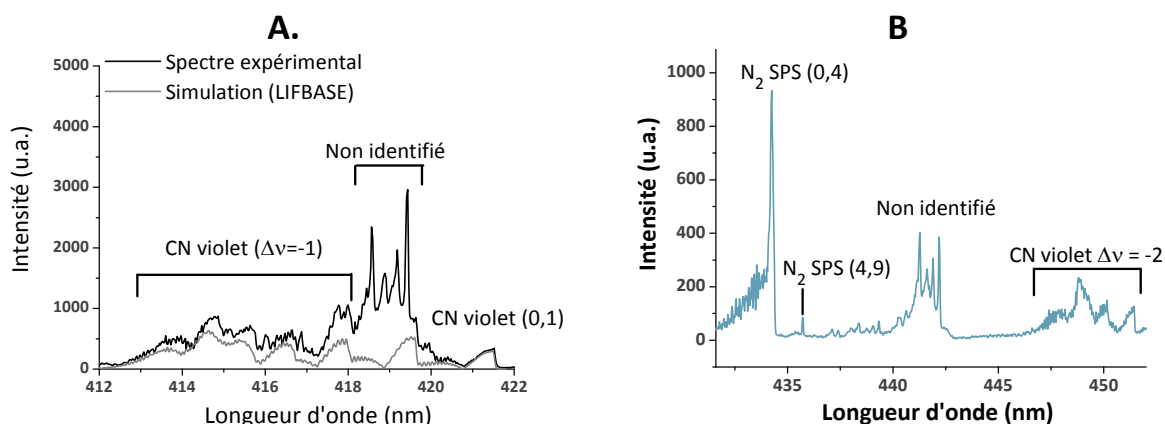


Figure IV-9 : Emission non identifiée dans la décharge (A) entre 418 nm et 420 nm (comparaison avec un spectre simulé avec LIFBASE) et (B) entre 440 nm et 445 nm

La seule transition possible pour le CN à cette longueur d'onde est alors le système de LeBlanc. Cependant, aucune émission correspondant au système de LeBlanc n'est répertoriée entre 440 nm et 445 nm, où nous observons pourtant une émission (cf. Figure IV-9). De plus, ce système est connu pour être de faible intensité [64]. La similitude d'aspect de ces deux séries de bandes non identifiées suggère qu'elles soient originaires d'une même molécule et probablement de la même transition électronique. Ces observations nous poussent à croire qu'une autre molécule excitée est à l'origine de ces émissions. La molécule SiH est la seule pouvant exister dans la décharge, et pour laquelle une émission est reportée à ces longueurs d'onde [64]. Les bandes Q₁ et Q₂ de la transition ($A^2\Delta, v'=1$) \rightarrow ($X^2\Pi, v''=1$) apparaissent aux longueurs d'onde $\lambda = 418,4$ nm et $\lambda = 419,9$ nm, respectivement. Cependant, il n'y a pas d'émission reportée entre 440 nm et 445 nm pour cette transition. De plus, il est surprenant d'observer la transition (1,1), sans la présence de la transition (0,0). Cette dernière est sensée être de plus forte intensité, et s'observe aisément dans les plasmas comportant du silane. Pour connaître de manière fiable l'origine de cette émission particulière, l'utilisation d'un équipement de spectroscopie optique à très haute résolution paraît être la meilleure solution, pour séparer chaque bande et connaître précisément leur longueur d'onde. L'équipement utilisé pour nos mesures ne permet en effet pas d'obtenir une résolution meilleure que 0,4 Å.

2. ÉTUDE DE LA DÉCHARGE LORS DU PROCÉDE DE DÉPÔT

Nous avons vu au chapitre précédent que nous pouvions jouer sur plusieurs paramètres pour obtenir une décharge de Townsend. Nous pouvons diminuer la fréquence ou réduire la distance inter-électrode. Nous devons également contrôler la tension et la concentration en HMDSO. Nous avons repris la même méthodologie que dans le chapitre précédent : nous avons d'abord déterminé le régime de la décharge en fonction des conditions opératoires. Nous avons ensuite étudié l'émission lumineuse de la décharge en fonction de son régime. En plus de la détermination de la température de vibration et du coefficient $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$,

avons observé l'évolution des pics d'émission liés à la présence d'HMDSO dans le gaz de décharge.

Ce paragraphe est organisé en trois parties. La première est dédiée à l'étude de la décharge lors d'un dépôt sur un substrat en verre. Dans la deuxième partie, nous reportons les résultats de cette même étude, mais lors d'un dépôt sur cuivre. Enfin, la troisième partie conclut ce paragraphe en reprenant les conclusions importantes de notre étude.

2.1. Cas de la décharge sur le substrat en verre

2.1.1. Détermination du régime de la décharge

Nous avons tout d'abord étudié la décharge pour une distance inter-électrode de 1,0 mm et une concentration dans le gaz de décharge en HMDSO de 15 ppm. Nous avons ensuite observé l'influence de la diminution de l'espace inter-électrode et de l'augmentation de la concentration en HMDSO. Nous précisons que les valeurs de puissance obtenues en présence d'HMDSO sont similaires à celles mesurées dans une décharge d'azote, aux incertitudes près.

Le régime de la décharge a été déterminé en fonction de la tension appliquée et de la fréquence d'excitation. Nous n'avons pas pu, contrairement à la décharge dans l'azote, utiliser la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$) pour déterminer les différents régimes de la décharge. Nous l'avons en effet calculé pour les différentes conditions étudiées. Les valeurs mesurées restent toujours comprises entre 1750 K et 1900 K quelles que soient les propriétés de la décharge. L'incertitude sur la mesure de la température de vibration a été déterminée à 100 K. Nous ne pouvons donc pas discuter d'une quelconque évolution de cette grandeur. L'existence de réactions de relaxation vibrationnelle due à la présence d'un nombre important d'espèces supplémentaires ⁽³³⁾ par rapport à la décharge d'azote présentée au Chapitre III, semble être l'hypothèse la plus probable pour expliquer ce « refroidissement » par rapport aux valeurs que nous avons déterminées dans la décharge d'azote.

Nous avons donc uniquement utilisé le courant de la décharge ainsi que le rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ pour déterminer le régime de la décharge. L'ajout d'HMDSO dans la décharge favorise la formation de streamers, et donc d'une décharge filamentaire, en raison des réactions de quenching des métastables de l'azote notamment.

La Figure IV-10 présente le diagramme qui illustre les domaines d'obtention des différents régimes de décharge. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir une décharge de Townsend sans que des streamers ne s'amorcent également. Cependant, nous avons déterminé des conditions pour lesquelles la puissance dissipée est constante, et les régimes de décharge

⁽³³⁾ Molécule d'HMDSO et les fragments qui en sont issus

différents. Ainsi nous avons pu étudier l'effet du régime de la décharge sur les propriétés de la phase gazeuse.

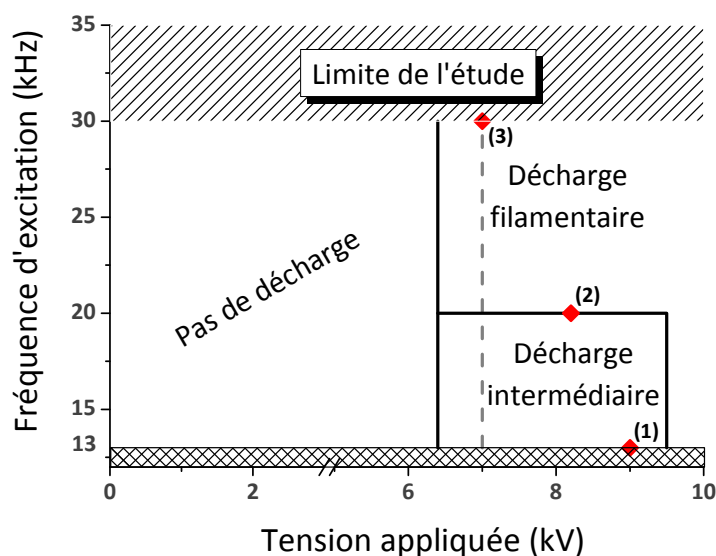


Figure IV-10 : Diagramme tension-fréquence du régime de décharge, pour le procédé de dépôt ;
 (1), (2) et (3) : conditions d'obtention d'une décharge avec $P = 3,5 \text{ W/cm}^2$ (cf. Tableau IV-2)
 Substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$ – $[\text{HMDSO}] = 15 \text{ ppm}$

Le Tableau IV-2 reprend les principales propriétés électriques de la décharge pour chacune des trois conditions. Nous n'avons pas pu déterminer les conditions pour lesquelles la décharge opère sans streamer avec $d = 1,0 \text{ mm}$. Il nous faudra donc valider nos résultats en réduisant l'espace inter-électrode.

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales des procédés étudiés, et leurs propriétés électriques ;
 Substrat en verre – $d = 1,0 \text{ mm}$ – $[\text{HMDSO}] = 15 \text{ ppm}$

Point de mesure	Fréquence	Tension	Puissance dissipée	Régime de la décharge
(1)	13 kHz	9,0 kV	$3,5 \text{ W/cm}^2$	Décharge homogène + quelques streamers
(2)	20 kHz	8,2 kV	$3,5 \text{ W/cm}^2$	Décharge homogène + beaucoup de streamers
(3)	30 kHz	7,0 kV	$3,5 \text{ W/cm}^2$	Décharge filamenteaire

Nous avons constaté qu'avec notre dispositif, pour un gap de 1,0 mm, l'ajout de précurseur au-delà de 15 ppm dans la décharge engendre la formation d'une décharge purement filamenteaire pour une fréquence au moins égale à 15 kHz, quelle que soit la tension. Cette transition vers une décharge filamenteaire peut s'expliquer par le quenching des métastables de l'azote par les espèces ajoutées (cf. Chapitre I, §3.3). Pour $f = 13 \text{ kHz}$, la décharge reste dans un régime intermédiaire jusqu'à $[\text{HMDSO}] = 40 \text{ ppm}$. Cependant, le nombre de streamers augmente avec l'augmentation de $[\text{HMDSO}]$. Nous avons souhaité étudier l'effet de l'augmentation du flux de précurseur sur les propriétés d'émission de la décharge, pour un régime identique. Nous avons donc choisi les conditions (1) et (3) dans le Tableau IV-2.

La réduction de la distance inter-électrode favorise le développement d'une décharge homogène. En diminuant le gap à 0,5 mm, la décharge est maintenue dans un régime de Townsend. Nous avons pu le constater quelle que soit la concentration en précurseur dans la décharge ($[HMDSO]_{max} = 40$ ppm). Le diagramme tension-fréquence dans ce cas là est identique à celui présenté sur la Figure III-20. Ce résultat confirme l'hypothèse formulée au Chapitre III ; la réduction de l'espace entre les électrodes a pour conséquence de limiter la taille des avalanches électroniques. De ce fait, la densité critique permettant la génération du streamer n'est pas atteinte. Malheureusement, nous n'avons pas pu déterminer de conditions pour lesquelles la puissance dissipée est égale à $3,5 \text{ W/cm}^2$, lorsque $d = 0,5 \text{ mm}$. Nous verrons que la puissance n'est toutefois pas un paramètre très important dans notre étude. Le régime de décharge en revanche est fondamental. Nous le préciserons au paragraphe 2.1.2.

2.1.2. Propriétés d'émission de la décharge

Les émissions de CH et NH n'ont pu être suivies convenablement en raison de la présence d'un pic d'azote à proximité de chacun de ces pics. De même, la présence du second ordre de l'émission du système γ de NO nous a empêchés de suivre l'émission du C_2 en même temps que celles des autres espèces.

Nous avons étudié dans un premier temps l'émission de la décharge en fonction de son régime. Nous commençons par présenter l'évolution de l'émission de la série $\Delta v=0$, dans le système violet du CN (Figure IV-11).

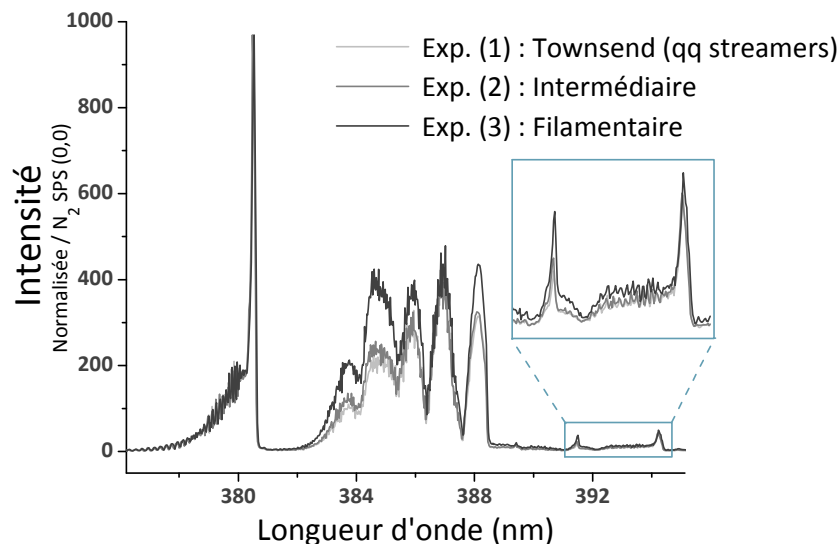


Figure IV-11 : Evolution de l'émission du système violet de CN avec le régime de décharge
 Transition de référence : transition (0,0) du second système positif de N₂ ;
 Conditions expérimentales: voir Tableau IV-2

L'émission provenant du CN est plus importante lorsque le régime est filamentaire. En choisissant la transition (0,0) du système violet de CN comme émission de référence, nous mettons en évidence une différence au niveau des rapports d'intensité des transitions (v',v'')

du système violet. Cette observation est illustrée sur la Figure IV-12. Nous avons traité ces spectres à l'aide du logiciel LIFBASE, pour évaluer la distribution de la population des états de vibration de la molécule CN ($B^2\Sigma^+$).

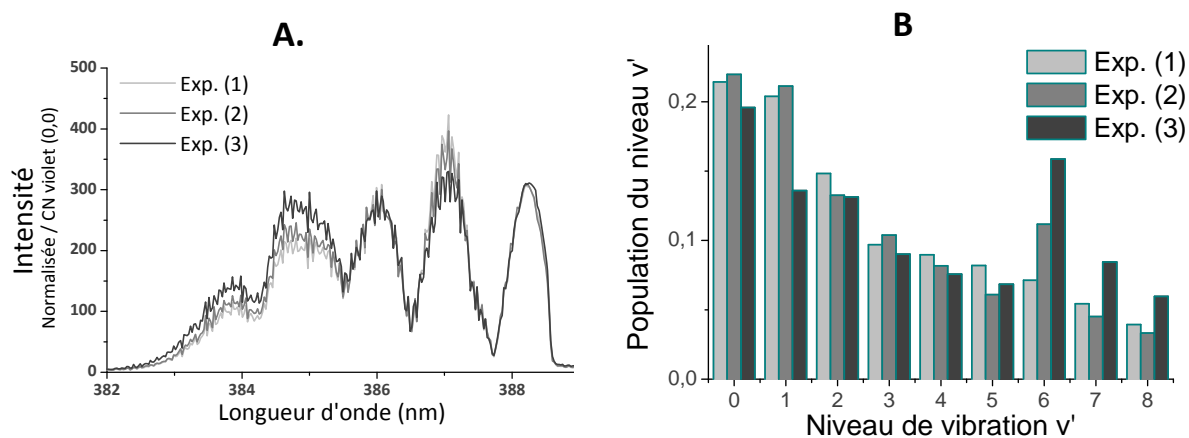


Figure IV-12 : Emission du système violet de CN, en fonction du régime de décharge

A- Spectres d'émission de la série $\Delta v = 0$

B- Distribution des niveaux de vibration de la molécule CN ($B^2\Sigma^+$)

Le niveau $v'=6$ est plus peuplé lorsque le régime est filamentaire que lorsque la décharge opère dans un régime intermédiaire. Nous avons également observé l'émission provenant de la molécule CN_2 . Son tracé a été réalisé pour chaque condition, en prenant pour référence l'émission de l'azote.

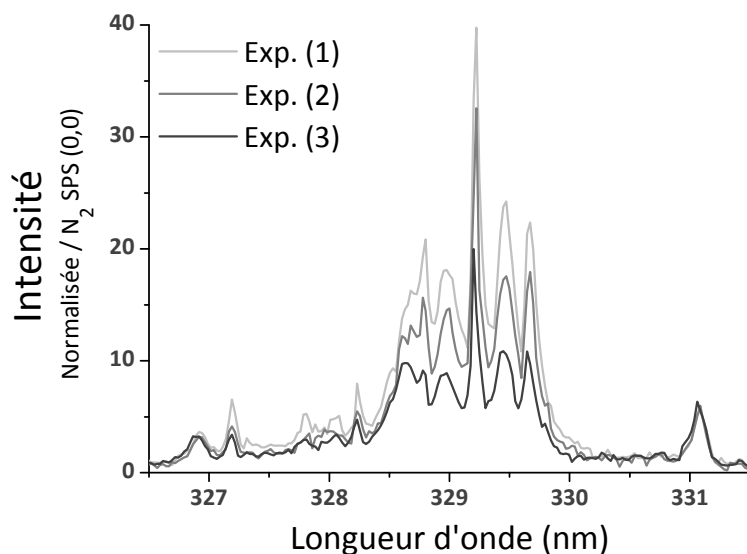


Figure IV-13 : Emission du CN_2 , en fonction du régime de décharge

Conditions expérimentales : voir Tableau IV-2

Contrairement à l'émission du système violet du CN, l'émission provenant de CN_2 diminue lorsque le régime devient filamentaire. Cette évolution indique que les réactifs à partir desquels sont produites ces deux espèces, sont différents. Nous avons vérifié que ce phénomène était bien dû au changement de régime, et non à un effet de la variation de la tension.

Nous avons observé également l'effet de la puissance sur l'émission des espèces CN et CN_2 , dans le cas d'une décharge intermédiaire et d'une décharge filamentaire. Nous avons suivi

l'émission de ces espèces en fonction de la tension, pour $f = 13$ kHz -décharge intermédiaire- et $f = 30$ kHz -décharge filamentaire (cf. Figure IV-10). Les résultats sont reportés dans les Figure IV-14 et Figure IV-15. Les spectres A et B de chaque figure sont comparables, la même référence ayant été choisie pour les tracer.

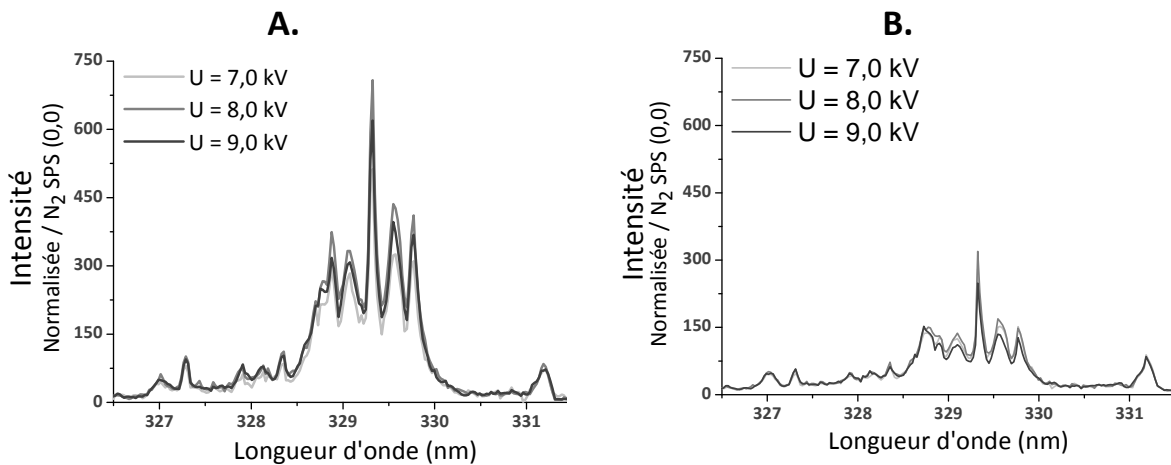


Figure IV-14 : Emission de CN_2 en fonction de la tension appliquée ; Substrat en verre – $d = 1,0$ mm
 A- $f = 13$ kHz
 B- $f = 30$ kHz

Il n'y a pas d'évolution notable de l'émission de CN_2 ni de l'émission du système violet du CN avec l'augmentation de la tension appliquée, tant que le régime de décharge n'est pas changé.

La puissance dissipée dans la décharge n'est donc pas un facteur déterminant dans l'émission des espèces carbonées, dans notre étude.

Les intensités des bandes CN et CN_2 restent constantes par rapport à l'intensité du second système positif de l'azote.

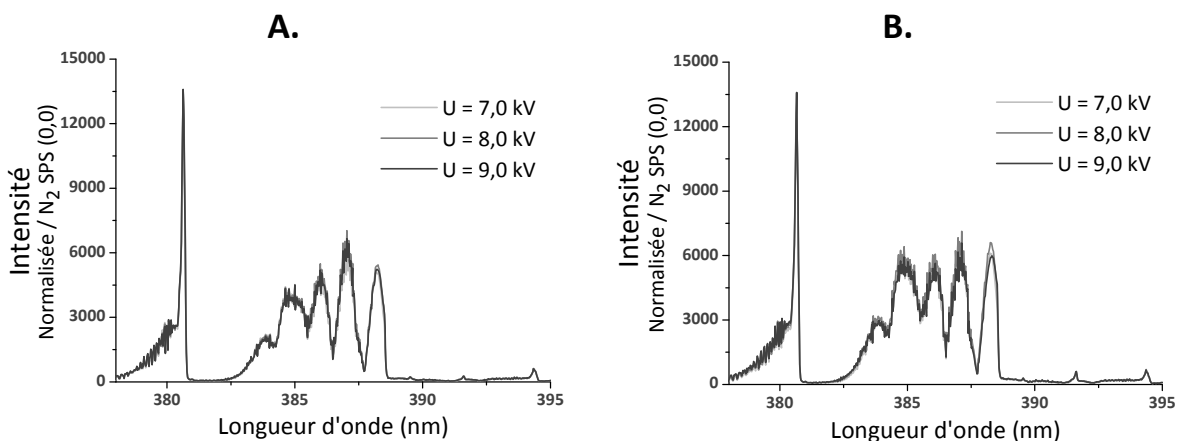


Figure IV-15 : Emission de CN en fonction de la tension appliquée ; Substrat en verre – $d = 1,0$ mm
 A- $f = 13$ kHz
 B- $f = 30$ kHz

Les conséquences d'une augmentation de la concentration en précurseur dans la décharge ont également été observées.

Pour cette étude, nous avons fixé la tension à 7,0 kV, le gap à 1,0 mm et nous avons utilisé des fréquences de 13 kHz et 30 kHz. La concentration en HMDSO a été augmentée de 15 ppm à 40 ppm. Au-delà de cette grandeur, nous avons observé une importante formation de poudres.

Lorsque la fréquence est fixée à 30 kHz, le régime de la décharge est filamentaire quelle que soit la concentration en HMDSO du mélange gazeux. Le spectre d'émission de CN dans la décharge présente cependant une évolution significative ; l'émission du CN₂ n'est pas pour autant perturbée. Leurs évolutions respectives sont présentées sur la Figure IV-16.

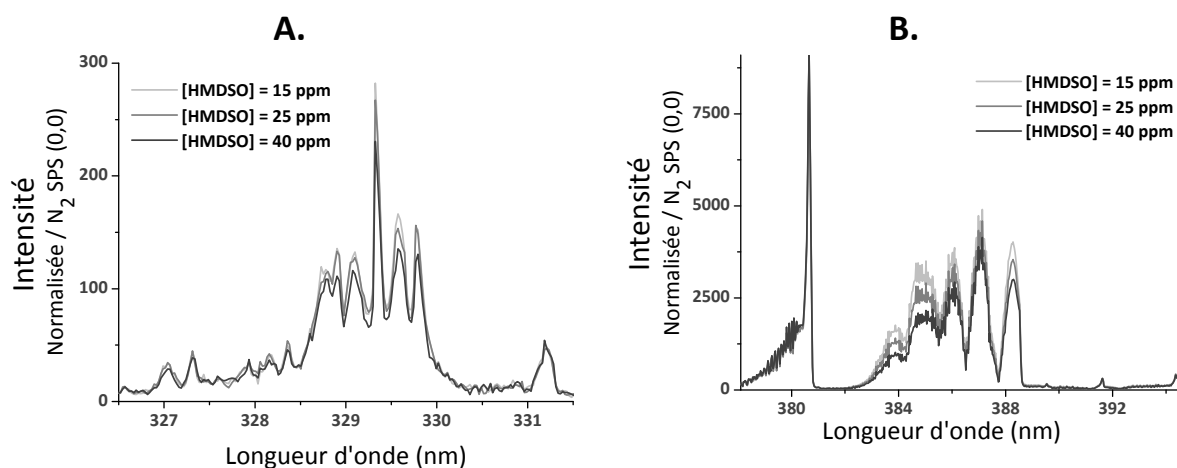


Figure IV-16 : Emission des espèces carbonées en fonction de la concentration en HMDSO ;
Substrat en verre – f = 30 kHz – U = 7,0 kV – d = 1,0 mm
 A- Emission du CN₂
 B- Emission du CN

En plus d'une baisse globale de l'intensité, la distribution des niveaux de vibration de l'espèce CN ($B^2\Sigma^+$) a également changé. Ce résultat est illustré par la Figure IV-17.

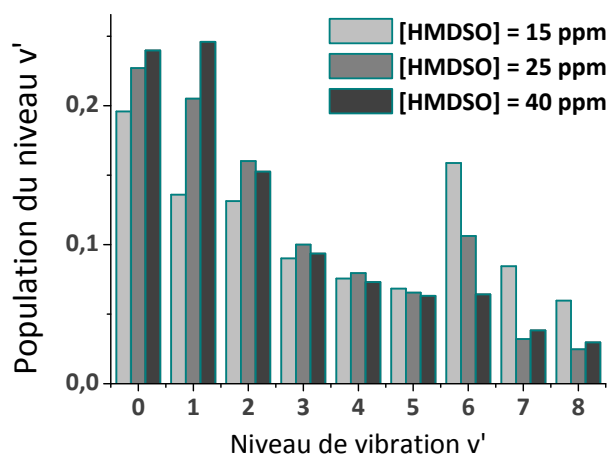


Figure IV-17 : Distribution de la population des niveaux de vibration du CN($B^2\Sigma^+$) en fonction de [HMDSO] ;
Substrat en verre – f = 30 kHz – U = 7,0 kV – d = 1,0 mm

Lorsque la décharge opère dans un régime filamentaire, la distribution de la population des niveaux de vibration de CN($B^2\Sigma^+$) diminue fortement avec l'augmentation de la concentration en précurseur. L'ensemble de ces observations est analysé, par rapport aux résultats obtenus lorsque la décharge est amorcée avec un faible nombre de streamers, c'est-à-dire pour f = 13 kHz. La même expérience a en effet été réalisée dans les conditions de la référence (1) dans le Tableau IV-2.

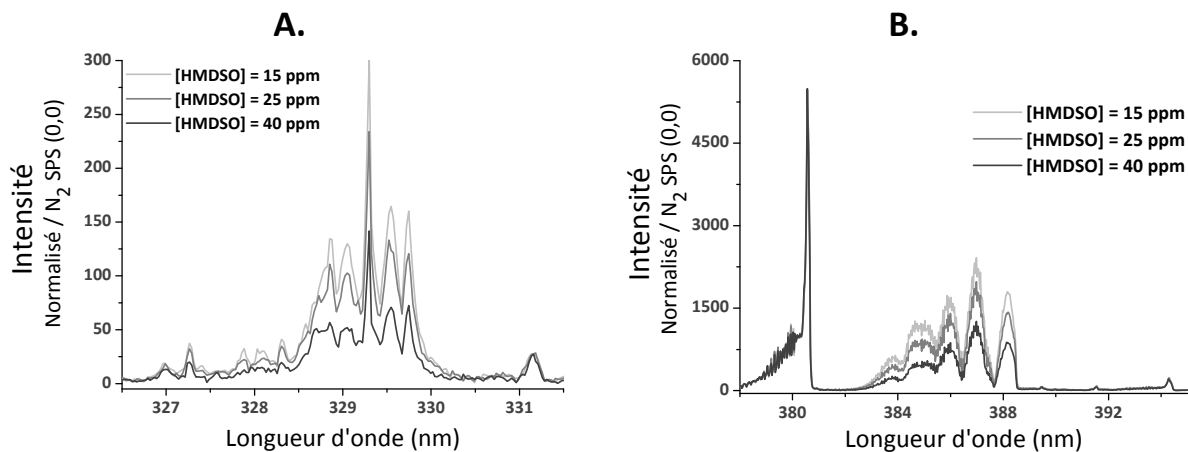


Figure IV-18 : Emission des espèces carbonées en fonction de la concentration en HMDSO ;
Substrat en verre – f = 13 kHz – U = 7,0 kV – d = 1,0 mm
A- Emission du CN_2
B- Emission du CN

Dans ces conditions, les intensités d'émission respectives du CN_2 et du CN diminuent avec l'augmentation de la concentration en précurseur. En revanche, il n'y a pas de différence significative quant à la distribution de la population de l'état $v' = 6$ du $CN(B^2\Sigma^+)$. L'état $v' = 1$ semble cependant augmenter légèrement (Figure IV-19). Cette diminution des émissions peut s'expliquer par la diminution du rapport W/F , explicité par Yasuda [65]. La baisse de l'émission des espèces CN et CN_2 serait donc la conséquence de la diminution du taux de dissociation du précurseur. Cela implique également que la production de $CN(B^2\Sigma^+, v' = 6)$ est obtenue dans les conditions d'une forte fragmentation du précurseur, et donc la présence de streamers favorisent la fragmentation du précurseur. L'émission du CN_2 n'est en revanche pas perturbée par la variation de $[HMDSO]$, dans les conditions d'une décharge filamentaire. En effet, d'un côté les streamers favorisent la dissociation du précurseur, mais d'un autre, l'augmentation de $[HMDSO]$ limite ce phénomène.

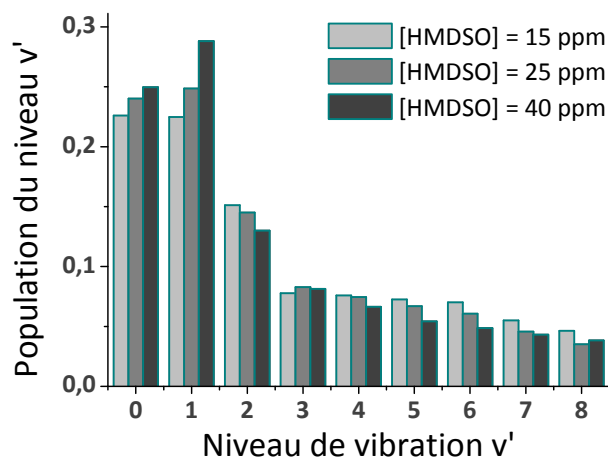


Figure IV-19 : Distribution de la population des niveaux de vibration du $CN(B^2\Sigma^+)$ en fonction de $[HMDSO]$;
Substrat en verre – f = 13 kHz – U = 7,0 kV – d = 1,0 mm

Nous avons enfin réduit la distance inter-électrode à 0,5 mm.

La décharge opère alors dans un régime de Townsend, quelles que soient les conditions de fréquence et de tension utilisées. Dans ces conditions, nous n'avons pas observé d'évolution de l'émission des espèces carbonées par rapport à celle de l'azote. Nous avons alors

augmenté la concentration en précurseur. Les résultats de la Figure IV-20 présentent l'évolution consécutive de l'émission du système violet du CN.

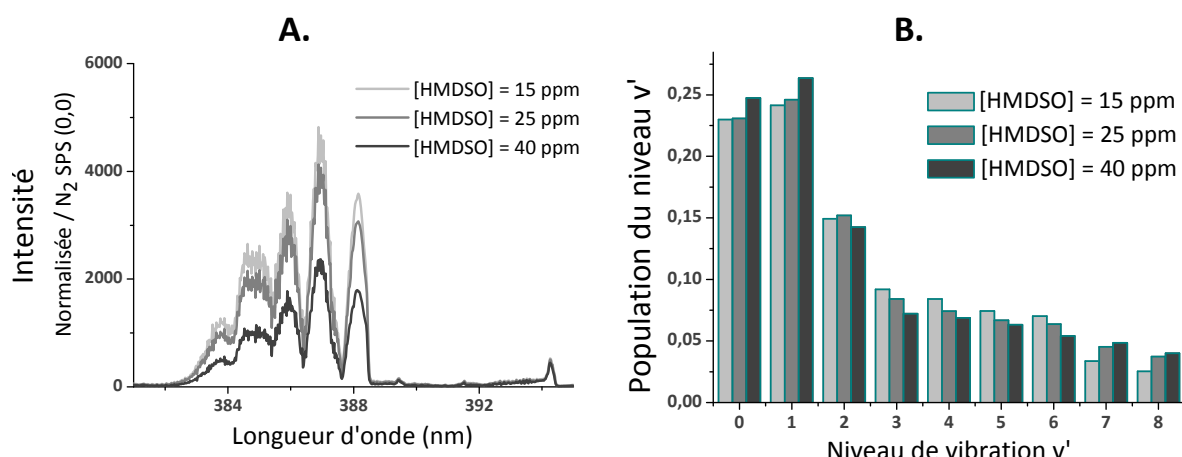


Figure IV-20 : Emission du CN en fonction de la concentration en précurseur

Substrat en verre – $f = 20$ kHz – $U = 7,0$ kV – $d = 0,5$ mm

A- Intensité d'émission de CN : $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma, \Delta v = 0$

B- Distribution de la population des niveaux ($B^2\Sigma^+, v'$)

L'intensité du système violet de CN a diminué ; le même comportement a été observé avec les autres espèces carbonées observées dans le spectre d'émission. Ce résultat est identique à nos observations quand $d = 1,0$ mm ; l'augmentation de la concentration en précurseur induit un plus faible taux de dissociation des précurseurs, et donc une diminution de l'émission de CN.

Nous confirmons également grâce à ces résultats que lorsqu'il n'y a pas ou peu de streamers dans la décharge, les niveaux élevés de vibration de la molécule CN ($B^2\Sigma^+$) ne sont pas surpeuplés.

Afin de confirmer l'effet du régime de décharge sur la fragmentation du précurseur, nous avons entrepris la caractérisation de la décharge par absorption infrarouge à transformée de Fourier. Cette méthode a déjà été utilisée pour caractériser des décharges à base d'HMDSO à basse pression [66] [67] [68] [69], et dans une DBD filamenteuse, dans un mélange Ar/HMDSO [70].

Nous avons étudié l'absorption d'un faisceau infrarouge par le gaz de la décharge dans la gamme $[400 \text{ cm}^{-1} ; 4000 \text{ cm}^{-1}]$. Le dispositif est présenté dans l'annexe D. Sa faible sensibilité ne nous a pas permis d'obtenir de résultats nous permettant de conclure de manière définitive. Cependant, nous avons observé des différences intéressantes en fonction du régime de la décharge.

Les expérimentations entreprises ont permis de montrer que l'absorption du faisceau infrarouge, diffère suivant que le caractère filamenteux de la décharge est plus ou moins important. L'absorption liée à Si-O-Si en particulier, diminue lorsque la décharge devient filamenteuse. Le détail des expérimentations est reporté dans l'annexe D. Des travaux supplémentaires doivent cependant être entrepris afin de conclure.

2.2. Cas de la décharge sur le substrat en cuivre

Ce paragraphe est construit de la même façon que le précédent. Nous avons déterminé le régime de décharge pour les différentes conditions opératoires.

2.2.1. Détermination du régime de la décharge

Les conditions d'obtention des différents régimes de la décharge ont été établies pour les distances inter-électrodes $d = 1,0$ mm et $d = 0,5$ mm. Les deux diagrammes sont reportés Figure IV-21.

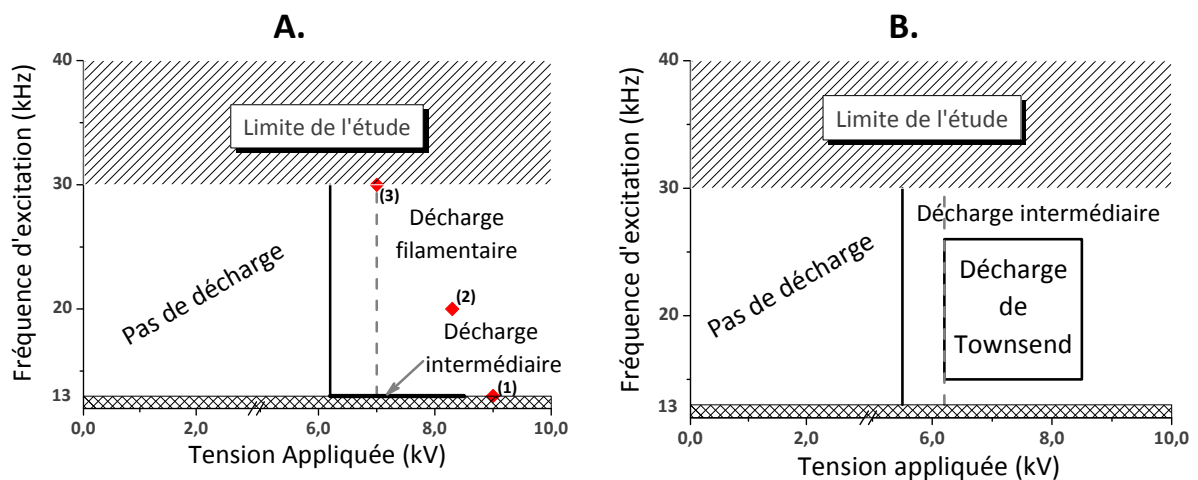


Figure IV-21 : Diagrammes tension-fréquence pour la détermination du régime de la décharge lors du procédé de dépôt ; Substrat en cuivre – [HMDSO] = 15 ppm ; (A) $d = 1,0$ mm et (B) $d = 0,5$ mm ; (1), (2) et (3) : conditions du Tableau IV-3

Pour $d = 1,0$ mm, la décharge reste dans un régime filamenteux, hormis dans les conditions suivantes : [HMDSO] = 15 ppm, $f = 13$ kHz et $U_a < 9,0$ kV. Nous n'observons donc pas de transition du régime, pour une puissance donnée, contrairement au cas du verre (§ 2.1). Dans les conditions reportées dans la Figure IV-21, et détaillées dans le Tableau IV-3 nous obtenons une décharge filamenteuse.

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales des procédés étudiés, et leurs propriétés électriques ; Substrat en cuivre – $d = 1,0$ mm – [HMDSO] = 15 ppm

Point de mesure	Fréquence	Tension	Puissance dissipée	Régime de la décharge
(1)	13 kHz	9,0 kV	1,9 W/cm ²	Décharge filamenteuse
(2)	20 kHz	8,2 kV	1,8 W/cm ²	Décharge filamenteuse
(3)	30 kHz	7,0 kV	1,9 W/cm ²	Décharge filamenteuse

Lorsque $d = 0,5$ mm, le diagramme tension-fréquence est similaire à celui obtenu à partir d'une décharge dans l'azote (Figure III-38) ; les conditions d'obtention d'une décharge de Townsend sont toutefois plus restreintes. Lorsque nous augmentons la concentration en HMDSO, nous ne constatons pas d'évolution significative du régime de décharge. Ce résultat appuie l'hypothèse selon laquelle le maintien de la décharge dans un régime de Townsend

est dû à l'impossibilité pour les avalanches électroniques, d'atteindre une densité suffisante pour l'initiation des streamers.

Suite à ces observations, nous ne pouvons pas réaliser la comparaison de l'émission optique de la décharge en fonction de son régime, tout en conservant la puissance dissipée et la distance inter-électrode constantes. Les résultats que nous avons obtenus à partir du substrat en verre vont donc nous aider à interpréter ceux que nous avons obtenus, lors du dépôt sur cuivre, et que nous présentons maintenant.

2.2.2. Propriétés d'émission de la décharge

Nous avons montré au paragraphe 2.1.2 que l'émission de la décharge était majoritairement influencée par son régime et par la concentration en HMDSO.

Nous reportons sur la Figure IV-22 la distribution de la population des niveaux de vibration de l'état $CN(B^2\Sigma^+)$ et le spectre d'émission de CN_2 , pour les trois conditions du Tableau IV-3.

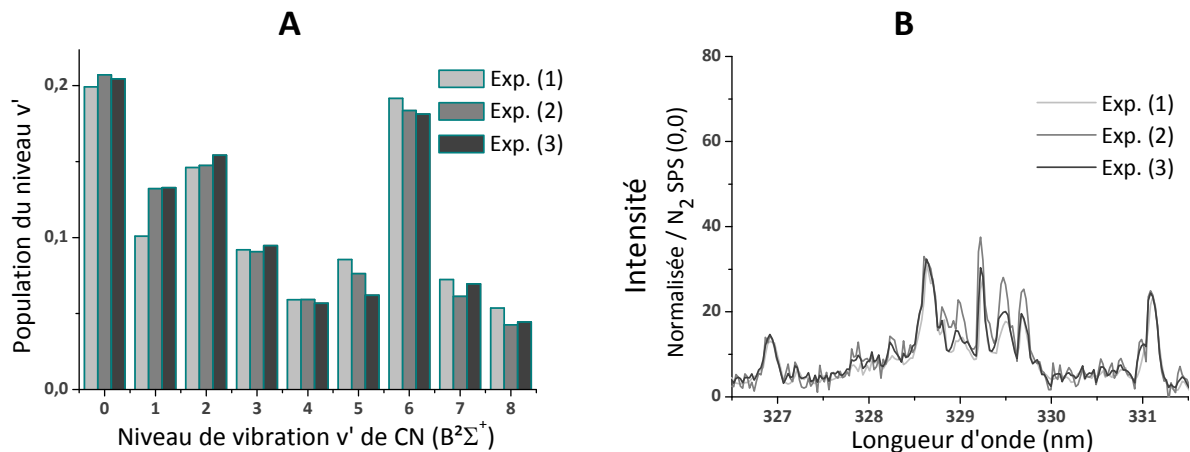


Figure IV-22 : Emission de la décharge dans les conditions du Tableau IV-3 (substrat en cuivre)
A- Répartition de la population des niveaux de vibration de $CN(B^2\Sigma^+)$
B- Emission de $CN_2(B)$

Nous n'observons pas d'évolution au niveau de l'émission du CN et du CN_2 . Le niveau $v' = 6$ est fortement surpeuplé, ce qui correspond bien au cas d'une décharge filamentaire, comme déjà observé avec un substrat en verre.

Nous avons comparé l'émission provenant de la décharge dans le cas d'un dépôt sur verre et sur cuivre. Nous avons choisi de les comparer pour un même régime de décharge, c'est-à-dire dans le régime filamentaire. Nous constatons une différence significative d'intensité de l'émission des espèces carbonées, telle qu'illustrée sur la Figure IV-23.

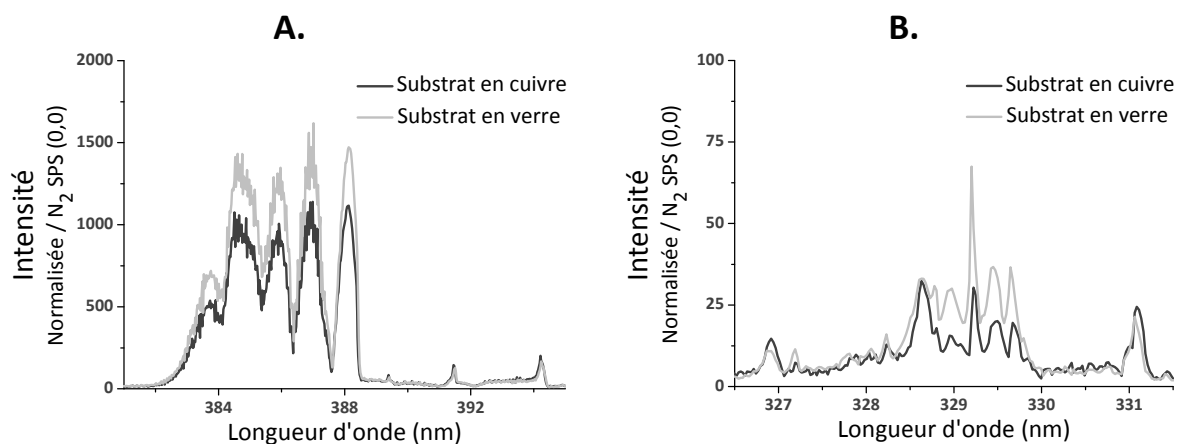


Figure IV-23 : Influence du substrat sur l'émission de (A) CN et (B) CN₂
 $f = 30 \text{ kHz} - U = 7,0 \text{ kV} - d = 1,0 \text{ mm} - [\text{HMDSO}] = 15 \text{ ppm}$

Nous observons donc une diminution de l'intensité d'émission provenant des espèces CN et CN₂ lorsque le substrat utilisé est le cuivre.

Nous avons également comparé la décharge avec chacun des substrats, pour une fréquence d'excitation de 13 kHz et une tension appliquée égale à 7,0 kV. Dans ce cas, la décharge est considérée comme étant dans un régime intermédiaire. Nous observons alors la même tendance, c'est-à-dire une diminution de l'intensité de l'émission de CN et CN₂ lorsque le substrat est en cuivre. Nous avons constaté précédemment que la puissance n'avait pas d'influence sur le rapport d'intensité entre les espèces carbonées et l'azote, si le régime de décharge n'est pas modifié. Nous avons attribué cette évolution au fait que dans le cas d'un substrat en cuivre, les streamers se développent en des zones définies de la décharge ; il n'y a pas de recouvrement statistique de la surface. Le volume de gaz traité est donc moins important.

Lorsque les électrodes sont disposées à 0,5 mm l'une de l'autre, la décharge est dans un régime de Townsend. La conséquence de cela est que nous n'observons pas de peuplement préférentiel du niveau de vibration $v' = 6$. La comparaison des émissions optiques, en fonction du substrat n'a pas dans ce cas montré de différence significative.

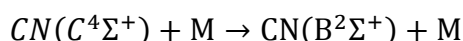
2.3. Discussion

Nous avons identifié dans le spectre d'émission de la décharge en présence d'HMDSO la présence de bandes d'émission attribuées aux molécules NH, CH, C₂, CN et CN₂. Le suivi de toutes ces espèces n'a malheureusement pas été possible en raison du recouvrement de certaines bandes. Nous nous sommes concentrés sur l'émission de CN et CN₂. Elles présentent l'avantage de ne pas exister dans la molécule initiale, et donc d'être le fruit d'une recombinaison faisant suite à la fragmentation initiale du précurseur. Nous avons donc jugé intéressant de les suivre, pour la compréhension des réactions se produisant dans la décharge et à l'interface avec le substrat.

Le changement du régime de la décharge a plusieurs conséquences sur l'émission optique que nous enregistrons.

Premièrement, l'intensité d'émission du CN, et plus particulièrement celle provenant de l'état de vibration $v' = 6$ augmente lorsque le régime de décharge est filamentaire. Deux hypothèses ont été formulées dans la littérature pour l'expliquer, et sont reportées au Chapitre I, §0. La première hypothèse implique la réaction entre des espèces CN dans leur état fondamental et des métastables de l'azote. Malheureusement, il n'y a aucune raison pour que la concentration en métastables soit plus importante en régime filamentaire que dans une décharge de Townsend. Notre tentative pour mesurer la densité des espèces N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) en fonction du régime de décharge a toutefois échoué, en raison de des contraintes rédhibitoires de la technique IBBCEAS, avec les propriétés de la DBD.

En revanche, la forte énergie des électrons, et leur forte densité dans le volume d'un streamer peuvent favoriser une plus forte fragmentation de l'HMDSO, et donc une production de carbone à l'état atomique. La triple liaison de N_2 (945 kJ/mol) nécessite également une énergie proche de 10 eV. Cela correspond à l'énergie des électrons du front d'ionisation d'un streamer. La décharge filamentaire favoriserait par conséquent la production des réactifs intervenant dans la réaction proposée par Washida et al. (cf. Chapitre I, §0 [51]) :



C'est donc cette réaction que nous considérons comme étant la plus probable. Cependant, dans la réaction proposée par Washida et al., l'état final est $CN(B^2\Sigma^+, v' = 7)$. Pour expliquer ce décalage, l'hypothèse qui semblerait la plus probable porterait sur la possibilité d'une réaction de relaxation des états de vibration, en raison de la pression élevée, qui favoriserait les collisions et donc ce type de réaction.

L'émission du CN_2 évolue de façon inverse à celle de $CN(B^2\Sigma^+, v' = 6)$. Nous n'avons pas trouvé de réactions référencées permettant d'obtenir le CN_2 . D'après nos observations, le CN_2 serait produit lors de réactions mettant en jeu des espèces issues d'une fragmentation moins importante du précurseur. En effet, dans les conditions d'une décharge contenant peu ou pas de streamers, l'hypothèse retenue induirait que les fragments de la molécule initiale soient plus gros que dans une décharge filamentaire.

L'augmentation de la concentration en précurseur, induit la baisse de l'émission des espèces carbonées. En particulier, l'émission du $CN(B^2\Sigma^+, v' = 6)$ chute par rapport aux autres niveaux de vibration. A puissance constante, on peut donc avancer l'hypothèse que le degré de fragmentation du précurseur diminue avec l'augmentation de [HMDSO]. Et par conséquent, la concentration en carbone atomique diminue.

Dans nos raisonnements, nous n'avons cependant pas pris en compte l'évolution des espèces de l'azote. Nous n'avons en effet pas de moyen de connaître leur évolution en fonction des conditions. Il serait cependant utile de pouvoir déterminer la concentration en

azote métastable, voire celle en azote atomique. La mesure par LIF⁽³⁴⁾ semble être la plus pertinente. Nous avons également pu obtenir des résultats intéressants par absorption d'un faisceau laser dans une décharge d'argon (présentés dans l'Annexe C). Il serait intéressant de vérifier la possibilité de réaliser ces mesures dans l'azote.

Nous avons enfin observé une légère diminution de l'intensité des espèces CN et CN₂ lorsque nous avons échangé le substrat en verre avec celui en cuivre. Nous attribuons ceci à la distribution figée des streamers sur la surface du cuivre, qui réduit la quantité de gaz traitée.

Nous présentons maintenant les résultats de caractérisation des films déposés dans les différentes conditions décrites ci-dessus. Nous tenterons d'établir des corrélations entre le régime de la décharge et les propriétés physico-chimiques du film.

3. CARACTERISATION DES FILMS MINCES

Comme dans le cas d'autres équipements reportés dans la littérature [32] [43], notre équipement ne permet pas d'obtenir un dépôt homogène selon l'axe d'écoulement du gaz. Afin de pouvoir comparer les dépôts les uns par rapport aux autres, nous n'avons analysé la surface que dans la zone mise en évidence sur la Figure IV-24.

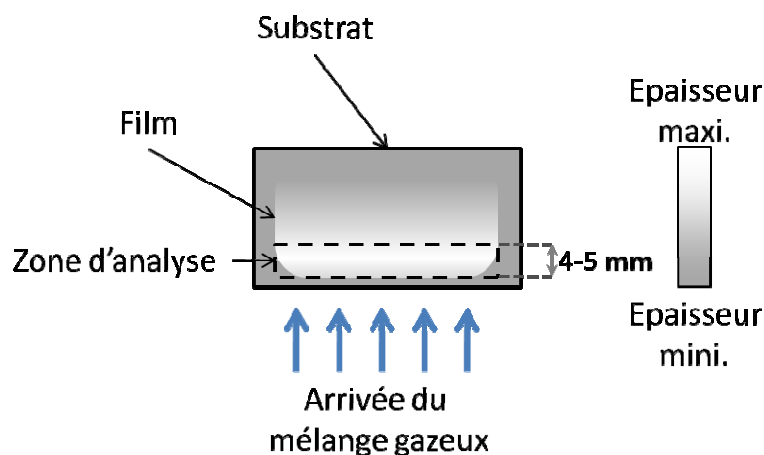


Figure IV-24 : Schéma illustrant la zone d'analyse des films réalisés dans notre étude

Nous avons fait ce choix pour deux raisons. Premièrement, en raison de la consommation du précurseur dans la décharge, sa concentration diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'entrée du gaz du fait de l'augmentation du temps de résidence. La zone sélectionnée est celle pour laquelle l'incertitude sur la concentration en précurseur est la moins importante. Deuxièmement, le nombre des interactions en phase homogène et hétérogène augmente. Les réactions sont alors de plus en plus nombreuses et complexes, et l'analyse des liens entre le film et la phase gazeuse devient très difficile.

⁽³⁴⁾ LIF : Laser Induced Fluorescence

Nous avons analysé le film d'un point de vue chimique (IRTF et XPS) et morphologique (MEB). Les hétérogénéités observées par cette technique, ont ensuite été caractérisées par NanoSIMS-50.

3.1. Composition chimique des films déposés

Nous avons dans un premier temps analysé les dépôts par absorption IRTF, ce qui nous a permis d'identifier les principales fonctions chimiques présentes dans les films. A partir de ces résultats, nous avons pu effectuer une analyse plus juste des spectres XPS.

3.1.1. Analyse IRTF des films déposés

Nous avons utilisé un spectromètre IRTF en mode ATR. Dans ces conditions, la profondeur d'analyse a été donnée entre 1 et 2 μm . Or nos dépôts ont une épaisseur de quelques centaines de nanomètres. Cela n'est toutefois pas un problème lorsque nous analysons le substrat en cuivre. Dans ce cas, la seule perturbation que le substrat puisse engendrer est due à la présence de liaisons CuO. Cependant la préparation de surface réalisée avant le dépôt du film a permis d'éliminer la plupart de l'oxyde se surface. En revanche, le fait d'intégrer dans l'analyse une partie du substrat en verre est plus problématique, les liaisons Si-O-Si du substrat interférant avec les liaisons Si-O du film déposé. Nous avons donc choisi d'analyser les dépôts sur cuivre essentiellement. Les résultats obtenus sur verre sont interprétés sur la base des observations faites à partir du cuivre. Le Tableau IV-4 reporte les bandes d'émission observées.

Tableau IV-4 : Liaisons observées par absorption IRTF dans les films déposés sur cuivre

Liaison chimique		Nombre d'onde	Ref.
HMDSO	CH ₃ dans Si-CH ₃	2964 cm ⁻¹	[41] [71]
	Si-(CH ₃) _x	1263 cm ⁻¹	[43] [44] [71]
	Si-(CH ₃) _{1,2}	800 cm ⁻¹	[44] [71]
	Si-(CH ₃) ₃	845 cm ⁻¹	[44] [71]
	Si-O (siloxanes)	1037 cm ⁻¹	[44] [71]
	Si-O-Si	1080 cm ⁻¹	[32] [41]
Créées pendant le procédé	C-N (amines)	1550 cm ⁻¹	[44] [72]
	C=N (imines)	1650 cm ⁻¹	[44] [72] [73]
	Si-OH	930 cm ⁻¹	[32] [44]
	OH (porosité)	3200-3500 cm ⁻¹	[32] [72]

Avant de présenter les spectres IRTF de nos couches minces, nous présentons celui du précurseur, HMDSO, sur la Figure IV-25.

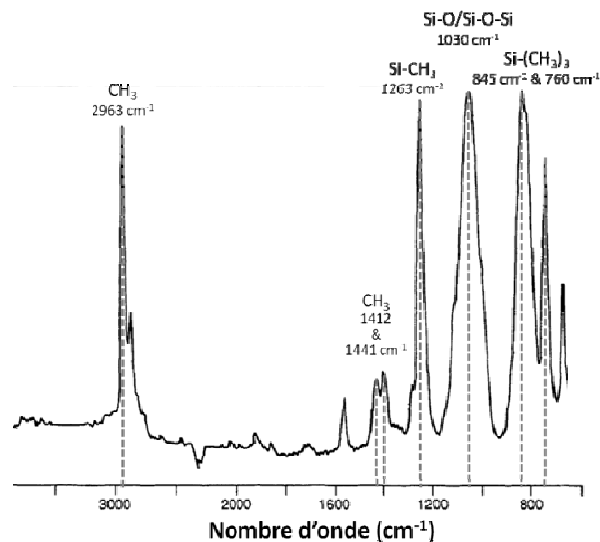


Figure IV-25 : Spectre IRTF de HMDSO [71]

Nous comparons maintenant les spectres IRTF d'un film déposé sur un substrat en cuivre, à partir d'une décharge de Townsend et d'une décharge majoritairement filamentaire. Nous avons choisi comme référence pour comparer ces spectres, le pic d'absorption correspondant à Si-O.

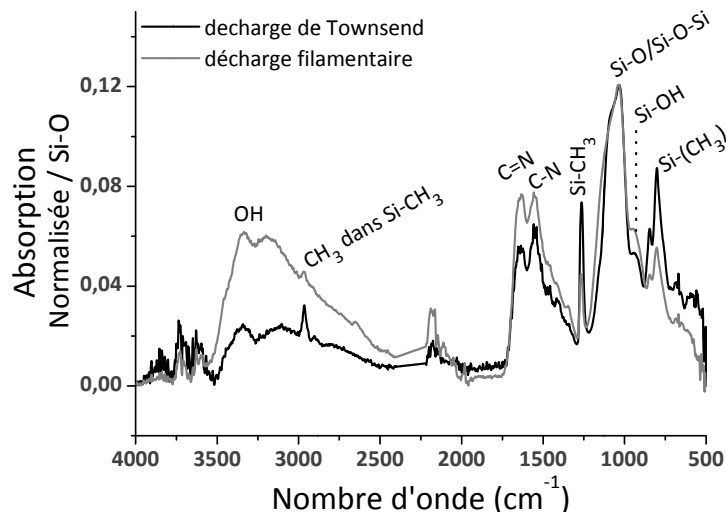


Figure IV-26 : Spectres IRTF des dépôts réalisés sur cuivre, dans les conditions de décharge de Townsend (d = 0,5 mm) et filamentaire (d = 1,0 mm) – U = 8,0 kV – f = 13 kHz – [HMDSO] = 15 ppm

La bande d'absorption attribuée à Si-O, intègre les bandes d'absorption de la chaîne Si-O-Si (SiO₂), et de C-Si-O (siloxane). L'aspect de ce pic évolue en fonction du régime, ce qui peut indiquer une évolution dans la fragmentation du précurseur. L'intensité d'absorption des bandes correspondant à l'HMDSO (Tableau IV-4) est plus importante pour un dépôt réalisé dans les conditions d'une décharge de Townsend. De plus, le pic d'absorption de Si-O est moins large ; La composante à 1037 cm⁻¹, relative à une chaîne siloxane, est plus importante par rapport au reste du pic. Nous pouvons donc en conclure que les couches déposées contiennent une quantité importante de fonctions siloxanes, surtout lorsque le dépôt est réalisé à partir d'une décharge de Townsend.

Le spectre du film obtenu à partir d'une décharge filamentaire présente une intensité plus importante de liaisons C-N et C=N. Ces liaisons sont créées pendant le procédé soit dans la

phase gazeuse, soit par interaction décharge-surface. Les bandes d'absorption correspondant aux liaisons Si-CH₃ quant à elles, diminuent fortement. Le rapport d'intensité de ces bandes d'absorption nous renseigne donc sur le taux de fragmentation du précurseur. Nous observons également une augmentation du rapport $\frac{I(C=N)}{I(C-N)}$ quand la décharge devient filamentaire. Enfin, une particularité importante de ces spectres est l'absence du pic d'absorption des liaisons C-H dans CH₂, vers 1850 cm⁻¹. En effet, lorsqu'un groupement éthyle⁽³⁵⁾ est présent, le spectre d'absorption des liaisons C-H présente quatre pics. Or nous n'en distinguons que deux. Nous ne voyons que l'absorption de C-H dans Si-CH₃. Cela tend à penser qu'il n'y a pas, ou très peu de liaisons C-C dans le film.

Les spectres obtenus sur verre présentent la même tendance. Cependant, l'absorption par les fonctions C-N et C=N sont bien plus importantes, comparées à Si-CH₃, comme cela est visible sur la Figure IV-27.

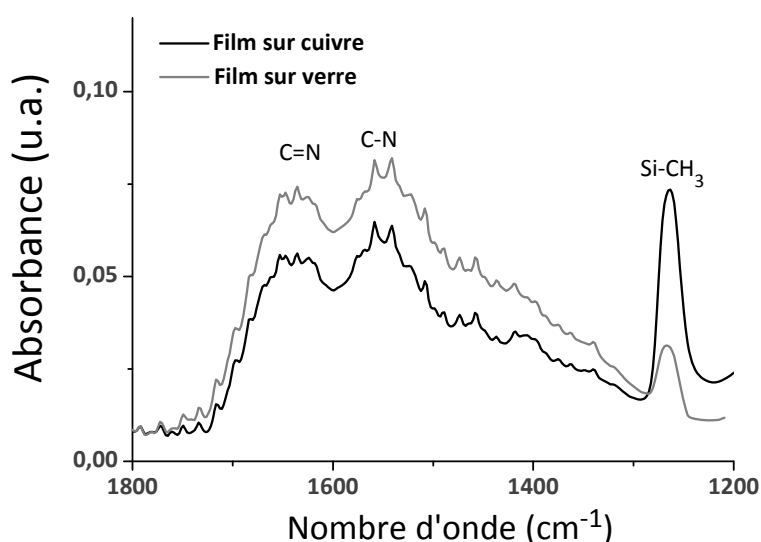


Figure IV-27 : Absorption IRTF par les films déposés dans les conditions d'une décharge de Townsend, sur verre et cuivre

En conclusion de ce paragraphe, le procédé de dépôt à partir d'une décharge de Townsend, conduit à la formation d'un film dans lequel les liaisons du précurseur sont en partie conservées. Il apparaît également des liaisons C-N et C=N, signe de la réactivité de l'azote, et des fonctions Si-OH et OH, habituellement interprétées comme un signe de porosité du film.

Les liaisons présentes dans les films obtenus à partir d'une décharge filamentaire s'éloignent en revanche fortement de celles présentes dans la molécule initiale. En particulier, l'intensité des liaisons Si-CH₃ diminue beaucoup tandis que des liaisons C-N et C=N apparaissent en grande quantité. De même, la porosité des films semble être plus grande, en raison de la forte intensité d'absorption par les liaisons OH et Si-OH.

Il apparaît enfin que l'absorption par les liaisons C-N et C=N est plus importante, par rapport aux liaisons Si-CH₃ dans le cas d'un film déposé sur verre, comparé au cuivre.

⁽³⁵⁾ Groupement éthyle : -CH₂-CH₃

Nous avons analysé les spectres XPS des films réalisés sur verre et sur cuivre, en nous basant sur ces données. Ce travail fait l'objet du paragraphe 3.1.2.

3.1.2. Analyse XPS des films

L'analyse XPS a été réalisée dans un premier temps pour déterminer les concentrations relatives de chaque élément Si, O, C et N. La stœchiométrie de la molécule originale est $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$. Nous avons ensuite analysé l'environnement chimique de ces éléments.

Analyse élémentaire

Nous avons synthétisé dans le Tableau IV-5, les compositions des films réalisés sur verre, à puissance constante pour $d = 1,0$ mm et $[\text{HMDSO}] = 15$ ppm, dans des conditions de décharge filamentaire. Nous avons reporté la composition d'un film réalisé dans une décharge de Townsend pour $d = 0,5$ mm et une concentration $[\text{HMDSO}] = 15$ ppm. Dans ce dernier cas, nous n'avons pas observé de différence importante en fonction des conditions de fréquence et de tension.

Nous donnons les compositions déterminées après un décapage à l'argon pendant 3 min, dans les conditions données au Chapitre II. Ce temps permet de s'affranchir de toute contamination de surface, liée à l'exposition de l'échantillon à l'air sans toutefois trop modifier le film.

Tableau IV-5 : Compositions des films déposés sur verre en fonction des conditions de dépôt

Echantillon {f (kHz) ; U (kV) ; [HMDSO] (ppm)}	% Si	% O	% C	% N
Composition de HMDSO	22	11	67	0
{20-8-15} – d = 0,5 mm Townsend	15	21	31	33
{13-9-15} – d = 1,0 mm Intermédiaire (peu de streamers)	22	31	22	25
{20-8-15} – d = 1,0 mm Intermédiaire	18	30	24	28
{30-7-15} – d = 1,0 mm Filamentaire	26	42	13	19

Nous avons réalisé le même travail pour les dépôts réalisés sur cuivre. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Compositions des films déposés sur cuivre en fonction des conditions de dépôt

Echantillon {f (kHz) ; U (kV) ; [HMDSO] (ppm)}	% Si	% O	% C	% N
{13-8-15} – d = 0,5 Townsend	25	31	29	14
{13-8-15} – d = 1,0 mm Intermédiaire	35	40	15	10
{17-8-15} – d = 1,0 mm Filamentaire	32	50	10	8

Premièrement, nous observons une concentration importante en oxygène et en azote dans les films déposés. Si la présence d'azote est logique compte tenu du type de décharge utilisé, l'importante contribution de l'oxygène dans les films montre que les traces d'oxygène dans la décharge (O_2 et H_2O atmosphériques) interviennent dans une proportion non négligeable pendant le procédé.

Deuxièmement, le rapport C/Si dans les films diminue fortement par rapport à la molécule initiale. Les liaisons Si-C sont donc cassées en grande quantité pendant le procédé. Le rapport C/Si dépend également de façon importante du type de régime de la décharge. Une décharge filamentaire induit une diminution importante de la proportion de carbone par rapport à une décharge de Townsend. Enfin, le taux d'azote dans les films réalisés sur cuivre est nettement moins important que celui obtenu pour les films déposés sur verre.

Environnement chimique des éléments

L'analyse de l'environnement chimique de l'oxygène n'a pas été réalisée. En effet, les différentes contributions qu'il est en théorie possible d'obtenir sont les suivantes : SiO_2 (entre 532,5 et 532,3 eV), silicones (entre 532,5 et 532,8 eV), nitrates (entre 532,7 eV et 533,7 eV) et carbonates (entre 530,6 eV et 531,4 eV). Les deux premiers ne peuvent être distingués du fait de l'absence d'un faisceau non monochromaté. Les nitrates s'ils sont présents sont visibles sur le pic de l'azote, ce que nous n'avons pas observé. Enfin, la contribution des carbonates, si elle existe, est très faible.

Pour analyser l'environnement chimique du silicium, on considère en général quatre contributions : SiO_2 , méthyl siloxane, diméthyl siloxane et triméthylsiloxane, dont les énergies sont comprises entre 101,5 eV et 103,4 eV [74]. Les trois dernières contributions sont également visibles dans le carbone entre 284,2 eV et 284,7 eV, et leurs aires dans les pics Si 2p et C1s doivent correspondre. Malheureusement, du fait de la trop faible résolution en énergie de notre outil d'analyse, mais aussi et surtout à cause de l'incorporation importante d'azote, les incertitudes sur les aires et les positions de chacune des contributions sont très importantes⁽³⁶⁾. En effet, l'extrémité du pic correspondant aux fonctions amines se superpose aux contributions par les siloxanes, rendant encore plus

⁽³⁶⁾ La largeur à mi-hauteur représente en général la résolution en énergie. Or, avec les pics considérés, cette grandeur est d'environ 2 eV. Il n'est donc pas possible de séparer de manière pertinente trois contributions séparées par 0,5 eV.

difficile l'analyse de ces dernières. Dans le pic du carbone, nous n'avons donc considéré qu'un seul pic correspondant à l'intégrale des contributions siloxanes.

La Figure IV-28 rapporte les pics du silicium enregistrés lors de l'analyse des films réalisés sur verre à partir des conditions décrites dans le Tableau IV-2.

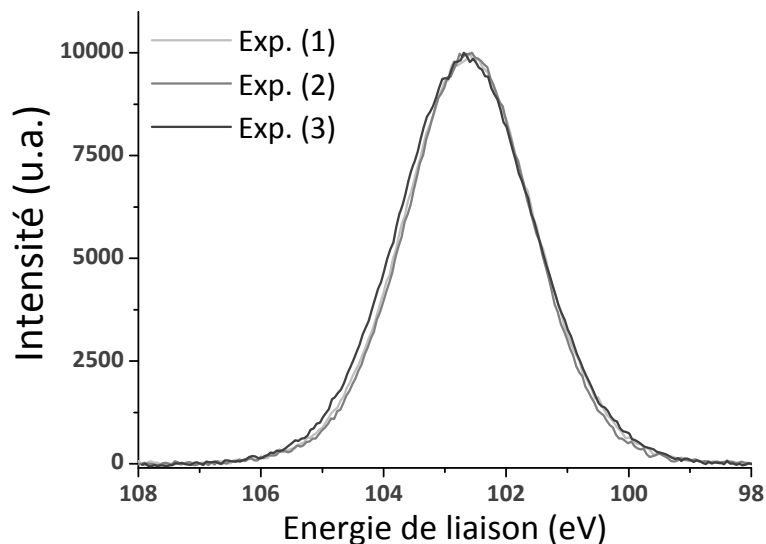


Figure IV-28 : Pics XPS du silicium Si 2p, correspondant aux dépôts réalisés dans les conditions décrites dans le Tableau IV-2

Les différences au niveau de l'enveloppe sont infimes. L'analyse de ce pic n'est donc pas envisageable, puisqu'on ne peut s'appuyer sur les résultats de l'analyse du pic C 1s.

Les informations obtenues par spectroscopie d'absorption IRTF sur les films, et à partir desquelles l'interprétation des résultats XPS est possible, rapportent essentiellement une évolution de l'environnement chimique du carbone, et notamment la création de liaisons avec l'azote. Nous avons repris plusieurs des hypothèses de [44], car nos analyses par absorption IRTF montrent des similitudes importantes. Nous nous baserons sur leur méthode pour analyser les contributions du carbone.

Nous utilisons comme référence la contribution des fonctions siloxanes $\text{H}_3\text{C-Si-O}$. L'énergie de liaison correspondante se situe en général entre 284,2 eV et 284,7 eV, en fonction du nombre de groupements méthyle autour du silicium. Les quelques liaisons C-C pouvant exister dans le film sont incluses dans ce pic.

Nous fixons le pic correspondant aux siloxanes à 284,4 eV et nous l'utilisons pour corriger le décalage dû au phénomène de charge de l'échantillon isolant. Nous avons également observé sur certains spectres, la présence d'un pic que nous avons attribué à la liaison Si-C, entre 282,3 eV et 282,5 eV. Nous émettons l'hypothèse qu'elle correspond à la présence de liaisons Si-CH₂-Si, également visibles sur les spectres d'absorption IRTF, vers 1360 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹ [75]. Dans notre cas, les bandes attribuées à C-N et C=N recouvrent cette zone nous empêchant de détecter ce pic. Toutefois, des pics semblent ressortir entre 1350 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹. Les autres contributions font référence aux liaisons avec l'oxygène et l'azote. Nous prenons donc en considération cinq pics dont nous reportons les coordonnées dans le Tableau IV-7. Nous faisons de même pour les contributions au pic d'azote. Nous n'avons pris en considération que les pics correspondant aux amines et imines. Nous ne pouvons pas,

objectivement, faire la distinction entre les liaisons C-N et C=N, et les liaisons C-O et C=O. Cependant, les résultats de la Figure IV-26 présentent une contribution importante des liaisons entre C et N.

Tableau IV-7 : Contributions considérées pour l'analyse des pics XPS du carbone et de l'azote

Liaisons du carbone			Liaisons de l'azote		
Nature	Energie de liaison (eV)	Réf.	Nature	Energie de liaison (eV)	Réf.
Si-CH ₂ -Si	282,3 < E < 282,5	[76]	Amines	399,5 < E < 399,9	[77] [78]
H ₃ C-Si-O	284,2 < E < 284,7 fixée à 284,4	[74] [79]	Imines	398,4 < E < 398,8	[77] [78]
C-O/C-N	285,5 < E < 286,6	[44]			
C=O/C=N	287,2 < E < 287,7	[44]			
O=C-OH / O=C-NH ₂	288,6 < E < 289,1	[44] [79]			

Les énergies données pour les pics de l'azote sont celles que nous avons observées. Elles correspondent aux énergies habituellement attribuées aux amines et imines.

Nous présentons les spectres des films obtenus sur le substrat en verre dans les conditions reportées dans le Tableau D (Figures IV-31 à IV-33).

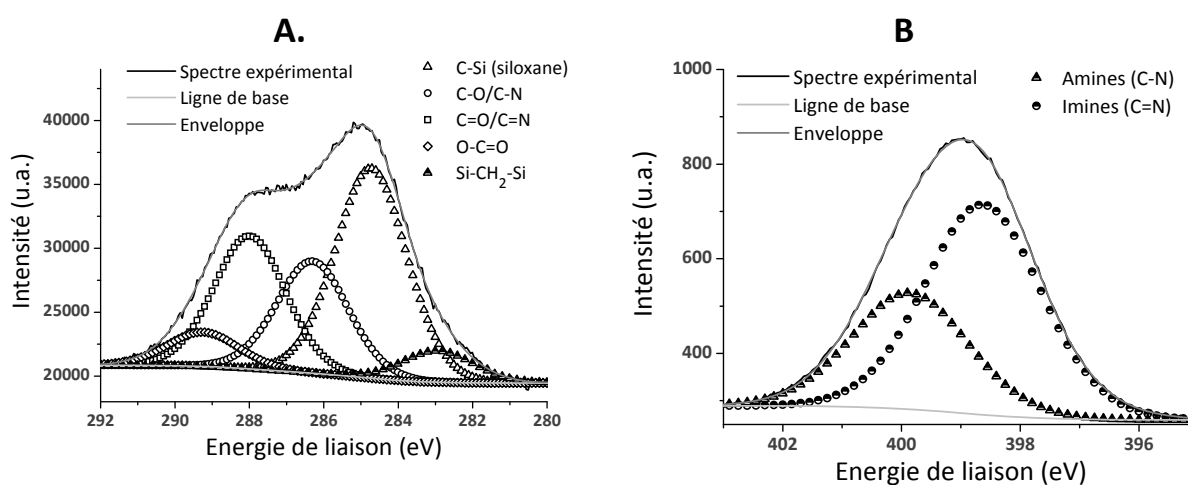


Figure IV-29 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge intermédiaire (peu de streamers), sur verre (cond.° (1) ; cf. Tableau IV-2)

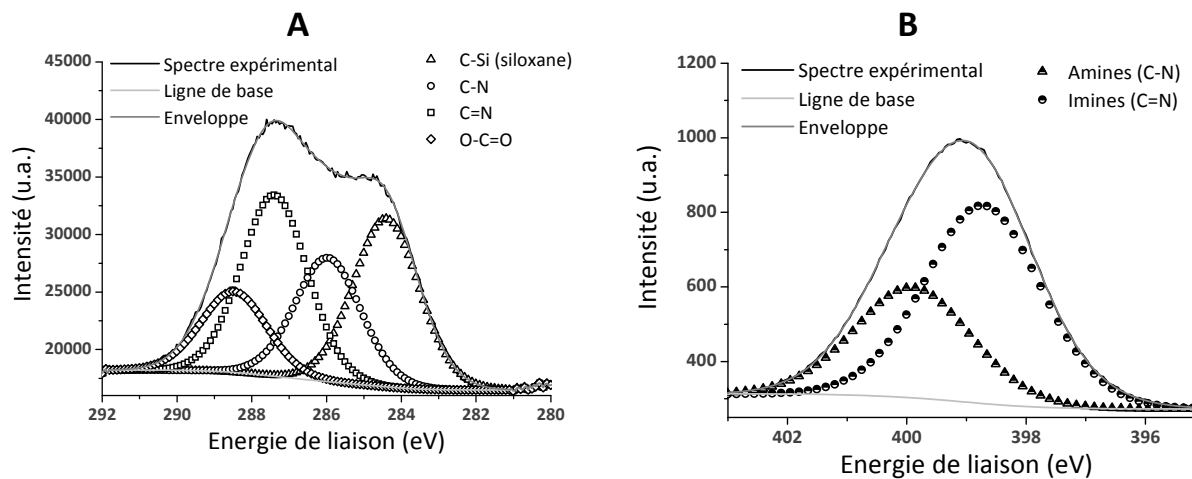


Figure IV-30 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge intermédiaire (beaucoup de streamers), sur verre (cond.° (2) ; cf. Tableau IV-2)

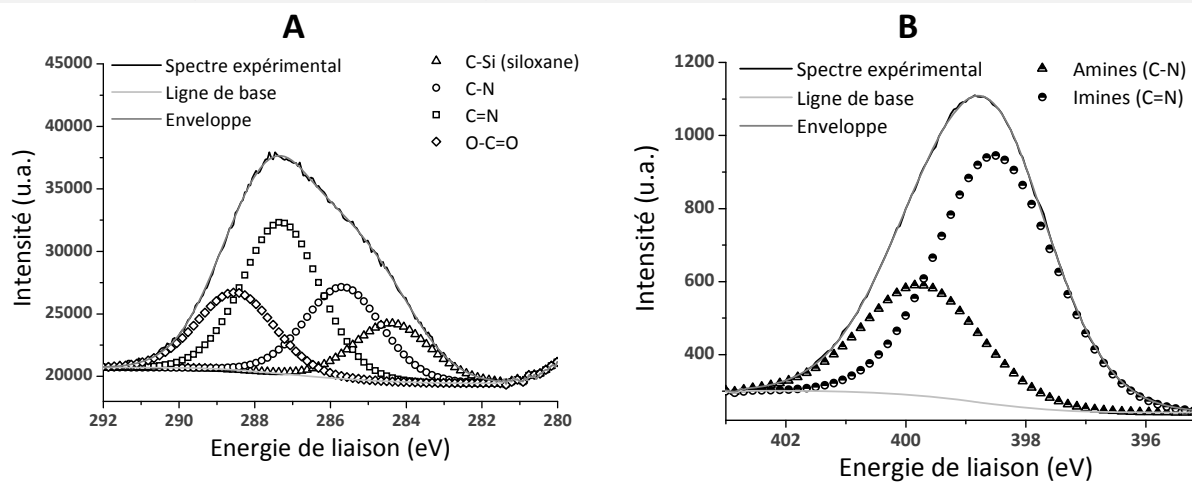


Figure IV-31 : Spectres XPS du carbone (A) et de l'azote (B) pour le film obtenu dans les conditions d'une décharge filamentaire, sur verre (Exp. (3) ; cf. Tableau IV-2)

Tout d'abord, la composante correspondant aux groupements amides et/ou acides carboxyliques augmente lorsque la décharge devient filamentaire. Cela correspond à l'augmentation du taux d'oxygène dans les films. L'intensité de la contribution siloxane quant à elle diminue lorsque la décharge devient filamentaire. Dans le même temps, le rapport $\frac{I(C=N)}{I(C-N)}$ augmente ; le pic de l'azote correspondant aux imines confirme ce résultat. Ces observations sont en total accord avec celles réalisées au paragraphe 3.1.1. Nous avons comparé, pour plusieurs conditions, la contribution de chacun des deux pics en fonction du régime de la décharge. Les résultats sont illustrés sur la Figure IV-32.

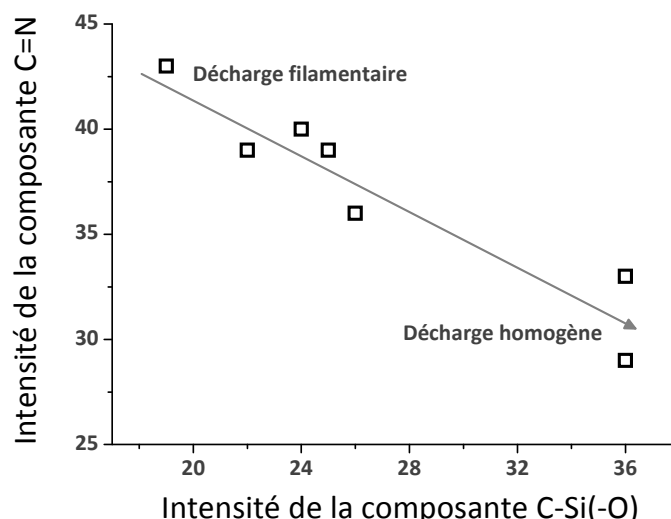


Figure IV-32 : Comparaison des contributions de C=N et C-Si au pic du carbone en fonction du régime ; dépôts obtenus sur verre

Il y a plus de fonctions siloxane dans le film lorsque le dépôt a été réalisé dans les conditions d'une décharge de Townsend. Ceci est d'autant plus vrai que dans ces conditions, la quantité de carbone dans la couche est plus importante. Ce résultat est en accord avec la caractérisation de la phase gazeuse effectuée au paragraphe 2.1.2. Nous avons en effet observé que dans une décharge filamentaire, la fragmentation du précurseur est plus importante (d'où une diminution de C-Si), avec une formation plus importante de CN.

La même observation a été réalisée sur le cuivre. Cependant, nous avons trouvé une contribution bien plus importante des liaisons siloxane (60 % à 70 % de la contribution au pic du carbone en régime de Townsend, et 40 % à 50 % en régime filamentaire). Les spectres du carbone des films obtenus respectivement à partir d'une décharge de Townsend et d'une décharge filamentaire, sont présentés sur la Figure IV-33.

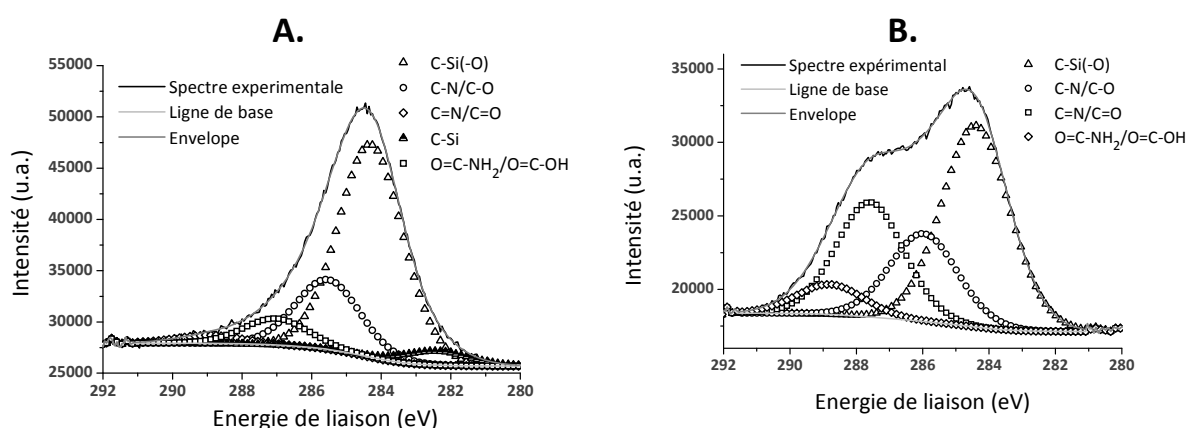


Figure IV-33 : Spectres XPS du carbone, pour les films déposés sur cuivre dans les conditions d'une :
 A- Décharge de Townsend
 B- Décharge filamentaire

Ce résultat est cohérent avec le fait que dans ces conditions, la proportion d'azote dans les films est beaucoup moins importante que dans le cas de dépôts sur verre. Nous n'avons cependant pas d'explication pour ce phénomène.

Les résultats IRTF et XPS confirment que la décharge filamentaire conduit à une plus forte fragmentation du précurseur, par comparaison avec une décharge de Townsend. En particulier, les liaisons C-Si d'une part, et C-H d'autre part, sont en partie détruites. La quantité de carbone et d'azote dans le film est d'autant plus importante, que l'émission provenant de CN ($B^2\Sigma^+$, $v'=6$) est faible. L'azote est introduit dans la couche en se liant au carbone, pour former des fonctions amines, imines et amides majoritairement. L'azote est toutefois introduit en plus faible quantité lorsque le film est réalisé sur le substrat en cuivre.

3.2. Morphologie des films déposés

Nous comparons dans cette partie l'aspect des dépôts réalisés en fonction du régime de décharge et du substrat. Nous n'avons pas observé de différence significative induite par un changement de la concentration en précurseur.

Les principaux clichés significatifs sont regroupés sur la Figure IV-34. Les films obtenus à partir d'une décharge de Townsend sont compacts ; ils semblent être constitués de clusters ayant coalescé en surface. Lorsque quelques streamers apparaissent (film sur verre uniquement), nous avons vu en surface des clusters qui ressortaient par rapport au film. Lorsque la décharge devient filamentaire, l'aspect du film diffère fortement. Sur verre, il semble être formé de clusters de quelques centaines de nanomètres qui n'ont pas de cohésion entre eux. Cela donne une couche beaucoup moins compacte.

Sur le cuivre en revanche, la structure est beaucoup plus fine et nous avons également observé des cratères. Leur taille varie de 100 nm à presque 1 μm . Nous avons réalisé un cliché avec un agrandissement plus important pour observer la structure du film et un autre avec un agrandissement plus faible, pour déterminer la distribution de ces cratères sur la surface du film. Ils sont présentés sur la Figure IV-35.

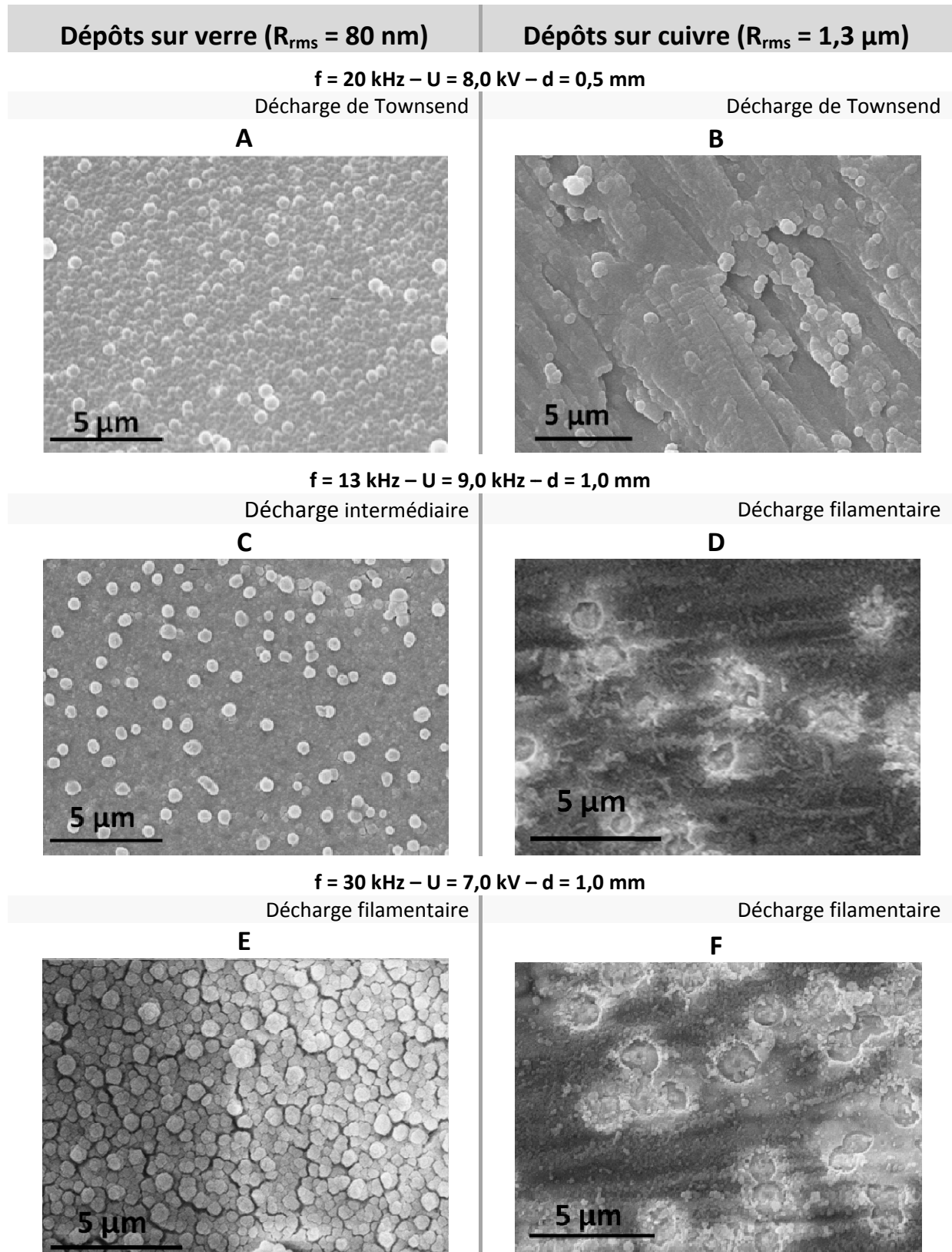


Figure IV-34 : Clichés MEB des films obtenus pour différents régimes de décharge, sur verre et cuivre

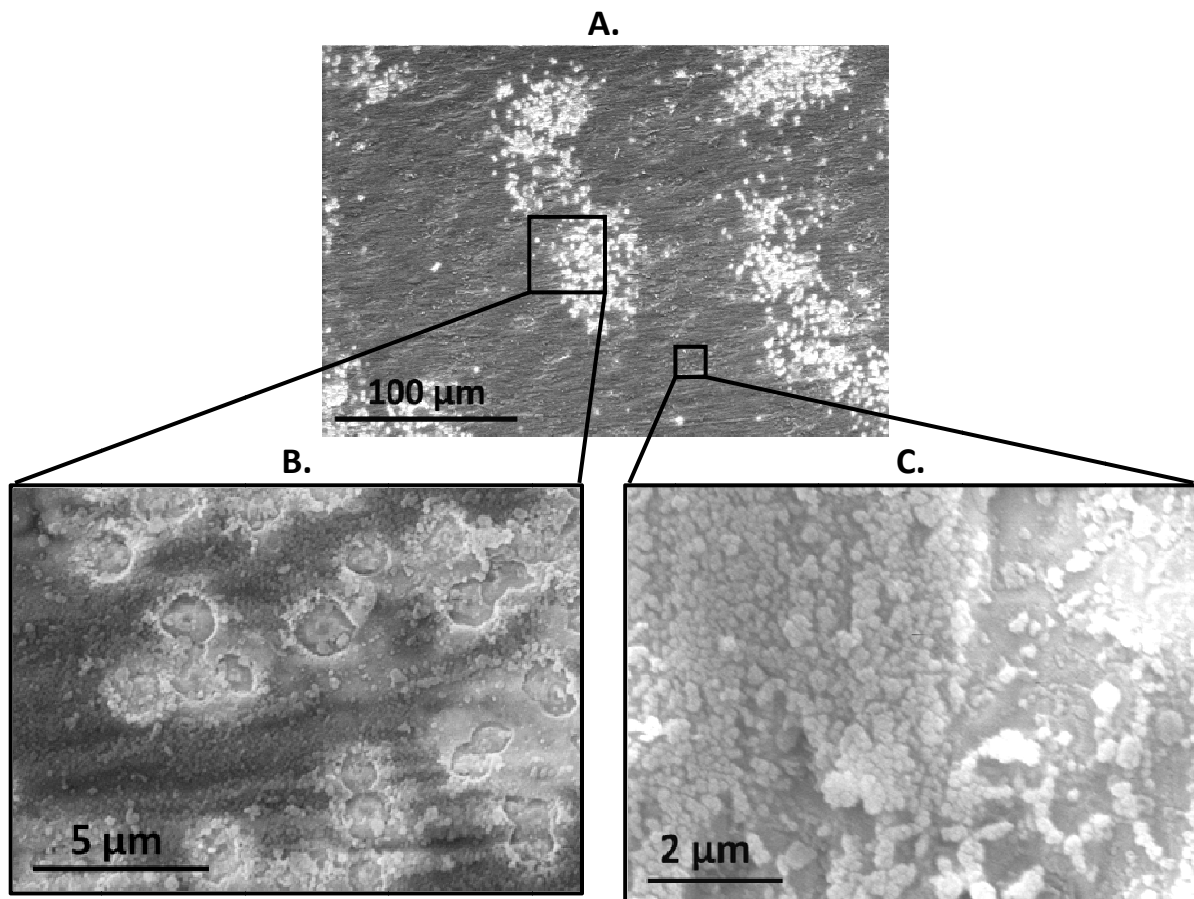


Figure IV-35 : Clichés du film déposé sur cuivre à partir d'une décharge filamentaire
 A- Agrandissement x1 000 : Distribution des cratères à la surface
 B- Agrandissement x10 000 : Cratères présents dans le film
 C- Agrandissement x 25 000 : Structure du film déposé

La structure du film ressemble beaucoup à celle observée sur le verre, mais les clusters sont plus petits. Les cratères ne sont pas répartis uniformément, mais sont concentrés dans des zones de quelques dizaines de microns, séparées les unes des autres par au moins 100 μm . Leur disposition rappelle celle que nous avons observée au chapitre 3 (Figure III-40, page 107). Nous avons conclu que ces zones étaient celles exposées aux streamers, ces derniers restant fixes. Cependant, nous constatons que l'apparition d'un streamer ne provoque pas une modification homogène du film sur la zone dans laquelle il interagit.

Nous avons caractérisé certains des cratères par NanoSIMS-50. Les éléments observés sont ^{12}C , ^{16}O , ^{28}Si et les isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu . L'imagerie à partir de deux isotopes permet de confirmer que l'élément observé est bien le cuivre. Le résultat est présenté sur la Figure IV-36.

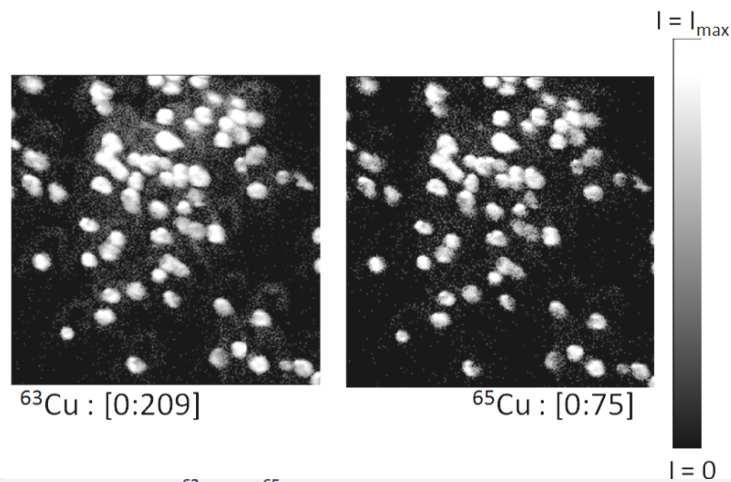


Figure IV-36 : Cartographie des éléments ^{63}Cu et ^{65}Cu , dans la zone d'impact des streamers sur la surface de cuivre ; échelle logarithmique

Nous observons la présence de cuivre en surface, dans certaines zones du film correspondant aux cratères observés par MEB. Ces derniers traversent donc l'intégralité de la couche déposée. La présence des cratères est très certainement due au fait que sur le cuivre, les streamers ne s'amorcent pas aléatoirement mais à des endroits bien définis.

Afin de mieux comprendre la présence des cratères uniquement sur les films déposés sur cuivre, nous avons tenté de séparer l'effet de la rugosité et de la conductivité, qui sont les deux principaux paramètres qui diffèrent entre les deux substrats.

Nous avons réalisé un dépôt dans les conditions d'une décharge filamentaire⁽³⁷⁾ sur deux substrats préparés de manière à supprimer un de ces paramètres. Le premier substrat est donc une feuille de cuivre sur laquelle a été déposé un film de SiO_2 de 100 nm⁽³⁸⁾. Ainsi la surface visible devient diélectrique et nous pouvons voir l'effet de la rugosité. L'autre substrat est un substrat en verre sur lequel est déposé par PVD un film de 500 nm en cuivre. La rugosité obtenue pour ce substrat est alors proche de celle du verre. Les clichés MEB des films réalisés sur ces deux types de substrats sont reportés sur la Figure IV-37.

La distribution des streamers n'est toujours pas vraiment aléatoire dans les deux cas. Cependant les zones exposées aux streamers dans le cas du film le moins rugueux sont nettement plus larges. La rugosité de substrat semble donc être un paramètre important dans la distribution des streamers sur la surface du film. Des expériences complémentaires doivent cependant être réalisées pour vérifier que la faible épaisseur du dépôt de cuivre n'ait pas été le facteur déterminant dans le résultat obtenu. Nous n'avons en revanche pas pu conclure sur l'effet de la permittivité de surface (Figure IV-37, A et C). En effet, le film de SiO_2 n'a pas permis de rendre aléatoire la distribution des streamers. Son exposition prolongée à ces derniers a même eu pour conséquence de perforer le film, le rendant inefficace. Une analyse avec le nanoSIMS-50 a confirmé que les cratères atteignent le cuivre dans tous les cas.

⁽³⁷⁾ Conditions expérimentales : $f = 20 \text{ kHz}$; $U = 7,0 \text{ kV}$; $g = 0,5 \text{ mm}$; $[\text{HMDSO}] = 15 \text{ ppm}$

⁽³⁸⁾ Réalisée par un procédé PECVD avec une DBD pulsée, dans un mélange $\text{HMDSO}/\text{O}_2/\text{N}_2$

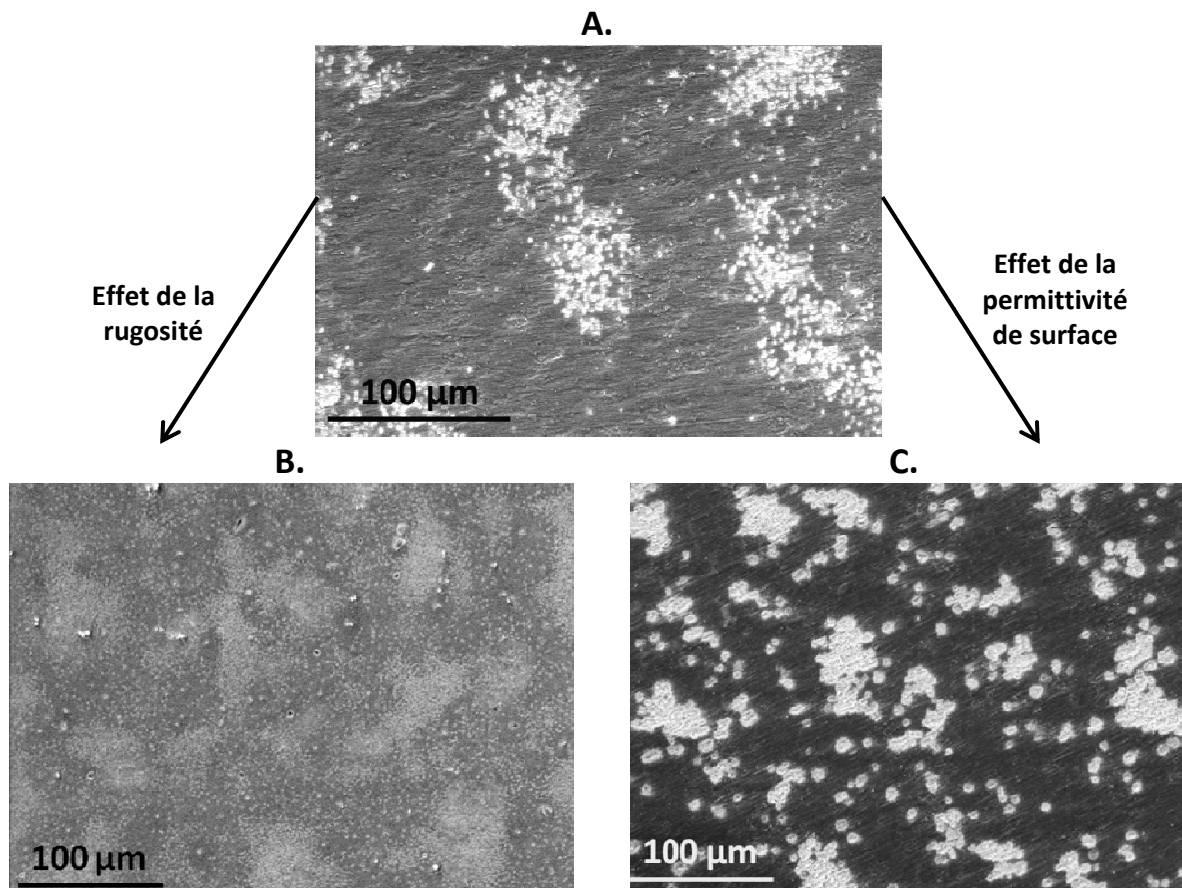


Figure IV-37 : Cliché MEB des films déposés sur :

- A- Le substrat en cuivre ($R_{rms} = 1,3 \mu\text{m}$)
- B- Le substrat en verre recouvert par 500 nm de cuivre ($R_{rms} = 80 \text{ nm}$)
- C- Un substrat en cuivre recouvert par 100 nm de SiO_2 ($R_{rms} = 1,3 \mu\text{m}$)

4. SYNTHESE

Contrairement aux décharges obtenues dans l'azote pur, le calcul de la température de vibration de N_2 ($\text{C}^3\Pi_u$) ne nous a pas permis de déterminer le régime de décharge. Nous attribuons cette observation au fait que, lors du procédé de dépôt, des phénomènes de relaxation semblent se produire lorsque nous injectons le précurseur. L'augmentation de cette grandeur avec le caractère filamentaire de la décharge n'est par conséquent plus visible.

En revanche, le rapport $\frac{I(\text{N}_2^+)}{I(\text{N}_2)}$ s'est en revanche montré cohérent avec le calcul du courant de décharge. Nous avons donc observé l'effet du changement de régime dans notre décharge, en nous aidant des spectres d'émission optique enregistrés. Nous avons suivi l'émission de CN_2 , et du système violet du CN essentiellement. Nous avons montré que leurs évolutions respectives étaient principalement dues à la modification du régime de la décharge.

Lors d'une décharge filamentaire

La dissociation du précurseur est importante. Une au moins des liaisons Si-O semble être rompue (résultats IRTF) ; les liaisons Si-CH₃ sont également cassées en grande quantité. Il en résulte la production d'une quantité importante de carbone atomique dont la recombinaison avec l'azote atomique induit la production des espèces CN ($B^2\Sigma^+$, $v' = 6$). Cette espèce peut également être produite à partir d'azote atomique et de carbone lié à la surface du film. Cela pourrait d'ailleurs expliquer pourquoi la teneur en carbone mesurée dans les films est faible par rapport à la molécule initiale (rapport 1/5 à 1/6) car le carbone encore présent est alors fortement lié à l'azote. Ce comportement est toutefois moins marqué sur le cuivre. Dans tous les cas, les résultats obtenus semblent conforter le mécanisme décrit par Borra [46] pour la croissance du dépôt. Ce mécanisme se base sur la formation de clusters en phase gazeuse après nucléation de vapeurs réactives, produites par le développement des streamers. Ces clusters s'agglomèrent ensuite pour former des poudres qui se déposent sur les surfaces (cf. Figure I-23).

En présence d'une décharge de Townsend

La réaction décrite par Washida [51] ne semble plus se produire. En revanche, nous avons mis en évidence que l'émission provenant du CN₂ est plus importante. La caractérisation des films montre que la dissociation du précurseur est alors plus faible ; le film contient plus de carbone, et cet élément est majoritairement lié au silicium. Si aucun processus n'a été déterminé pour expliquer la production du CN₂, nos résultats semblent indiquer que les réactifs sont les produits d'une fragmentation plus faible du précurseur. La croissance du film est sensiblement différente dans ce cas. L'aspect du film est en effet plus compact et moins poreux. Cette observation est appuyée par le fait que l'absorption IRTF par les liaisons OH du film est moins importante que dans le cas d'un film produit par une décharge filamentaire. On peut penser que le mécanisme de formation du film est toutefois semblable à celui d'une décharge filamentaire, d'après Borra [46]. L'environnement chimique de chacun des éléments est plus proche de celui de la molécule initiale également, ce qui confirme que la décharge de Townsend conduit à une moindre fragmentation, par comparaison avec une décharge filamentaire.

La puissance ne joue en revanche pas un rôle très important dans l'émission des espèces carbonées.

Toutefois, nous savons que dans ce type de procédé la puissance reste un paramètre important. La cinétique des réactions doit tout être améliorée avec l'augmentation de la puissance dans la décharge en permettant de produire une quantité de plus importante de réactifs.

Ces tendances se vérifient quelque soit le substrat que nous avons utilisé.

Cependant, le changement de substrat induit des différences importantes par rapport aux propriétés de la décharge et des films.

Il est déjà plus difficile d'obtenir une décharge de Townsend, lorsque nous utilisons un substrat en cuivre. Ensuite, nous avons montré que les streamers avaient tendance à se développer dans des zones déterminées sur un substrat en cuivre, alors que leur distribution

semble aléatoire sur un substrat en verre. Nous avons mis en évidence que cette distribution a des conséquences sur le film. Des cratères apparaissent dans la couche déposée sur le cuivre et leur diamètre varie entre 100 nm et 1 micron. Ils sont concentrés dans les zones où les streamers se développent, et leur profondeur correspond à l'épaisseur du film. Nous avons tenté de connaître le ou les paramètres qui influent sur l'apparition des cratères. La diminution de la rugosité du substrat permet notamment de réduire de façon conséquente le diamètre des streamers.

Du point de vue de la composition des films, le taux d'azote incorporé dans les couches est divisé par deux lorsque le film est déposé sur cuivre. Cela explique pourquoi la composante majoritaire du pic du carbone en XPS correspond à la liaison siloxane. Ce phénomène est d'ailleurs observé quel que soit le régime de la décharge qui a permis la réalisation du dépôt sur cuivre. Nous n'avons pas pu émettre une hypothèse pour l'expliquer. Il serait toutefois utile de s'intéresser de plus près aux phénomènes qui se produisent à l'interface entre la décharge et la surface du substrat.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette recherche s'est déroulée dans le cadre d'un projet plus vaste (TRASU), dont l'un des objectifs était le développement de surfaces fonctionnalisées par plasma à pression atmosphérique, sur des supports conducteurs ou isolants électriques. La fonctionnalité de surface devant être apportée par le dépôt d'un film mince, nous avons choisi pour ce travail d'utiliser un procédé DBD en présence d'un précurseur HMDSO dilué dans l'azote.

Le principal objectif de cette thèse était de caractériser la décharge électrique de façon fine avec des méthodes adéquates, ceci afin de pouvoir apprécier les différences engendrées par une modification du régime de la décharge, dans les processus régissant le dépôt. Après avoir évalué la pertinence des méthodes de caractérisation choisies, nous avons d'abord dû déterminer les conditions d'obtention d'une décharge dans un régime de Townsend et dans un régime filamentaire.

L'étude bibliographique nous a permis de déterminer les paramètres à contrôler afin d'obtenir une décharge de Townsend ; ces derniers sont : la tension appliquée, la fréquence d'excitation, la distance entre les électrodes mais aussi la composition du gaz et la nature du substrat (état de surface, permittivité diélectrique, rugosité). Nous avons également commenté certains des travaux abordant l'effet d'une décharge filamentaire sur un polymère, puisque le dépôt que nous souhaitons réaliser est un polymère. Nous avons notamment observé qu'une décharge filamentaire pouvait engendrer une dégradation importante de la surface du polymère. Nous avons également reporté les résultats se rapprochant le plus de nos travaux, car ceux-ci ont mis en évidence certains des paramètres à suivre, et notamment l'émission du CN. Les travaux apportant des renseignements sur l'émission du CN ont fait l'objet d'une recherche plus poussée.

Nous avons élaboré un réacteur permettant de contrôler les paramètres opérationnels que nous avons présenté dans le chapitre II. Nous avons notamment utilisé un générateur commercialisé par la société STT, permettant de contrôler indépendamment la tension appliquée et la fréquence d'excitation. Le signal fourni ne correspondait toutefois pas à une sinusoïdale parfaite. Nous avons également prévu sur le réacteur l'introduction de différents dispositifs d'analyse, électriques et spectroscopiques.

A l'aide de ce réacteur, nous avons dans un premier temps caractérisé le fonctionnement des décharges dans l'azote pur. Cette étude a d'abord permis la qualification des outils de caractérisation qui avaient fait l'objet d'une présentation dans le chapitre II.

Caractérisation électrique de la décharge dans l'azote

La modélisation du dispositif expérimental à l'aide d'un circuit électrique équivalent, nous a permis de déterminer les équations à partir desquelles le calcul du courant de décharge et

de la tension aux bornes du gaz a été possible. Cette méthode est issue de la thèse d'Eric Michel [53]. Les conditions d'obtention des régimes filamentaire et de Townsend, mais aussi d'un régime intermédiaire, ont ainsi pu être déterminées. La validité du modèle a pu être vérifiée de plusieurs façons. Premièrement, nous avons vérifié qu'en l'absence de décharge, le courant de décharge est nul. Ensuite, lorsque la décharge est dans un régime de Townsend, la tension aux bornes du gaz est constante. Enfin, le produit de ces deux grandeurs permet de calculer la puissance dissipée dans la décharge. Nous avons observé que la puissance dissipée évolue de façon linéaire avec l'augmentation de la tension ou de la fréquence, ce qui est confirmé par la littérature [47]. Nous avons comparé cette approche à deux autres méthodes. La première est simplement le calcul de la puissance à partir du produit du courant mesuré par la tension appliquée. La seconde est issue de la méthode de Manley [54]. Cette dernière est couramment utilisée dans la littérature. Nous avons constaté que les résultats obtenus avec ces trois méthodes étaient proches les uns des autres. Cependant, l'incertitude des points issus de la méthode de Manley s'écartent moins des droites $P=f(\text{tension})$ et $P=f(\text{fréquence})$, que ceux issus des autres méthodes. Pour cette raison, nous avons conservé la méthode de Manley pour mesurer la puissance dissipée dans la décharge.

Caractérisation optique de la décharge dans l'azote

Outre l'identification des espèces émettrices dans la décharge, nous avons mesuré la température de vibration de l'espèce N_2 ($C^3\Pi_u$) et suivi l'intensité d'émission provenant de N_2^+ , via le calcul du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$. Nous avons constaté, dans le cas de la décharge sur un substrat en verre, que les valeurs de ces grandeurs étaient fonction du régime de la décharge uniquement et non de la puissance dissipée. Nous avons relié ce phénomène à la présence d'électrons à haute énergie créés dans le front d'ionisation des streamers. Les valeurs du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, et de la température de vibration de N_2 ($C^3\Pi_u$), pour chaque régime, sont reportées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1 : Valeurs de la température de vibration et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$, correspondant à chaque régime de la décharge ; Substrat en verre – décharge dans l'azote

Régime de la décharge	Townsend	Intermédiaire	Filamentaire
$T_{\text{vib}}(N_2(C^3\Pi_u))$	Entre 1850 K et 1950 K	Entre 1950 K et 2150 K	Supérieure à 2150 K
$\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$	Inférieure à 0,5	Entre 0,5 et 0,10	Supérieure à 0,10

Ces résultats ont été obtenus dans les conditions d'une décharge dans l'azote avec un substrat en verre. Les valeurs reportées ne doivent cependant être considérées que dans le cadre de notre étude (une configuration de réacteur, un type de générateur). Nous ne pouvons pas prétendre que ces limites sont valables, pour d'autres procédés et/ou d'autres configurations de réacteurs.

Nous avons aussi tenté de mesurer la densité des espèces N_2 ($A^3\Sigma_u^+$), par la technique d'absorption amplifiée par une cavité résonnante (IBCEAS). Ces espèces métastables sont considérées comme jouant un rôle fondamental dans les réactions chimiques opérant dans

la décharge et dans l'obtention d'une décharge de Townsend. Nous n'y sommes malheureusement pas parvenus en raison de la trop grande sensibilité de la technique aux variations d'indice du milieu gazeux. Des résultats préliminaires, dans une décharge d'argon (cf. Annexe C), nous permettent toutefois d'espérer réussir à mesurer la densité des métastables de l'azote sans utiliser de cavité confocale.

Effet des paramètres opérationnels

La fréquence a également pu être ajustée entre 13 kHz et 50 kHz à partir de notre équipement. Une décharge de Townsend est maintenue dans une gamme comprise entre 15 kHz et 26 kHz. En dehors de cet intervalle, les imperfections du générateur provoquent des instabilités qui induisent une transition du régime de la décharge [28]. Il existe une relation linéaire entre la puissance dissipée et la fréquence d'excitation, à tension constante.

La tension a été ajustée entre 0 kV et 10,0 kV. Un régime de Townsend a pu être maintenu pour une gamme allant de 7,0 kV à 9,0 kV, dans la gamme de fréquence le permettant. Une augmentation de la tension induit également une augmentation linéaire de la puissance. Cette observation est en accord avec les résultats d'E. Michel [47].

Un abaque fait la synthèse des résultats obtenus. A partir de ce dernier, il est possible de déterminer les conditions de fréquence et de tension permettant d'obtenir une décharge de Townsend, une décharge filamentaire ou une décharge intermédiaire pour une puissance donnée.

Une étude de l'influence de la distance inter-électrode sur le régime de décharge a également été réalisée. La décharge peut être maintenue dans un régime de Townsend jusqu'à $d = 1,5$ mm, avec une fréquence de 20 kHz. Pour $d = 0,5$ mm, aucun streamer ne se développe quelles que soient les conditions expérimentales. Dans cette configuration, il devient en effet très difficile de produire le nombre minimal d'électrons pour atteindre une densité permettant l'initiation du streamer. Nous avons pu le confirmer en présence du mélange HMDSO/N₂.

Le remplacement du substrat en verre par le substrat en cuivre a mis en évidence des différences importantes dans le comportement de la décharge. Déjà, les conditions permettant d'obtenir une décharge de Townsend avec un substrat de cuivre sont sensiblement réduites. Il devient en effet indispensable de se placer à $d = 0,5$ mm. Si la distance inter-électrode est égale à 1,0 mm, seule une fréquence de 13 kHz et une tension inférieure à 9,0 kV permettent de conserver une décharge dans un régime intermédiaire. De plus, la puissance dissipée par une décharge réalisée avec un substrat en cuivre, est nettement moins importante que celle mesurée avec un substrat en verre (entre 15 % et 45 %) pour des conditions de fréquence, tension et distance inter-électrode similaires. Nous n'avons pu formuler d'hypothèse satisfaisant à l'ensemble des résultats obtenus. Nous avons enfin observé une diminution des valeurs de la température de vibration de l'azote, et du rapport $\frac{I(N_2^+)}{I(N_2)}$ dans le cas d'une décharge filamentaire. De plus, ces valeurs dépendent de la puissance dissipée. Il est possible que ces observations soient dues à la diminution de la puissance dissipée, mais nous ne pouvons le démontrer.

Ces différences induites par le changement de substrat ont des conséquences lors du procédé de dépôt.

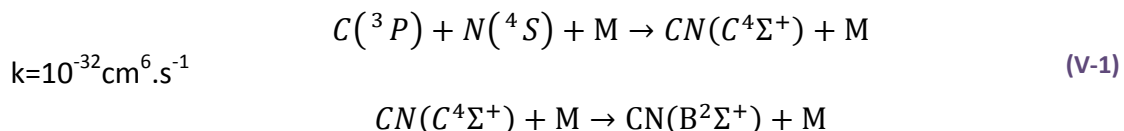
Nous avons dans le dernier chapitre étudié les propriétés de la décharge dans un mélange HMDSO/N₂. L'émission optique de la décharge a été caractérisée ; notamment, l'émission des espèces CN et CN₂ a été suivie. Ces résultats ont été mis en parallèle avec les résultats de caractérisation des films réalisés par MEB, absorption IRTF, XPS et nanoSIMS-50. Nous avons ainsi pu identifier certaines propriétés du film qui étaient liées aux caractéristiques chimiques de la phase gazeuse, elles même dépendantes du régime de fonctionnement de la décharge. Nous détaillons ces résultats ci-dessous.

Dans le cas du cuivre en revanche, il semblerait que la puissance joue un rôle non négligeable, en plus de celui du régime de la décharge. En effet, nous avons observé, dans le cas de décharges filamenteuses, des valeurs inférieures à celles reportées dans le tableau V-1 mais qui augmentent avec l'augmentation de la puissance dissipée.

Procédé de dépôt dans un mélange HMDSO/N₂

Les conditions d'obtention des différents régimes de décharge ont été établies dans un mélange HMDSO/N₂⁽³⁹⁾ avec un substrat isolant (verre) et conducteur (cuivre). Pour d = 1,0 mm, aucune condition ne permet d'amorcer une décharge sans la présence d'un certain nombre de streamers. Cependant, avec le substrat en verre, il a été possible d'obtenir une décharge intermédiaire avec un nombre restreint de streamers pour une fréquence égale à 13 kHz. Ainsi, la comparaison entre les propriétés de la décharge dans les conditions où il y a peu de streamers, beaucoup de streamers et un régime filamentaire, a pu être entreprise. Les conclusions sur cette partie du travail ont ensuite été confirmées lorsque nous avons réduit la distance inter-électrode à d = 0,5 mm. Dans cette géométrie, la décharge ne s'amorce que dans un régime de Townsend.

Nous avons montré que l'émission du système violet de CN, ainsi que celle de CN₂ sont influencées par le régime de la décharge. L'émission provenant du CN augmente alors que celle liée à CN₂ diminue lorsque la décharge passe d'un régime de Townsend à un régime filamentaire. De plus, la distribution de la population des niveaux de vibration de CN évolue également. En particulier, la population du niveau v' = 6 augmente lorsque des streamers apparaissent dans la décharge. L'origine de ce peuplement a été attribuée à l'occurrence de la réaction décrite par Washida en 1975 [51], qui est rappelée par l'équation V-1.



Parallèlement à ce résultat, l'analyse par absorption IRTF et XPS du film indique la présence d'une quantité plus petite de carbone lorsque la décharge devient filamentaire. De plus, la proportion des liaisons Si-CH₃ diminue sensiblement. Tout ceci accredit l'hypothèse selon

⁽³⁹⁾ [HMDSO] = 15 ppm

laquelle la fragmentation du précurseur est plus complète dans le cas d'une décharge filamentaire comparée à celle engendrée par une décharge de Townsend. Le carbone, après la rupture de la liaison Si-C, se lie avec l'azote présent dans la décharge ; des liaisons C-N et C=N se forment. Nous avons notamment pu constater lors des analyses XPS que l'intensité de la contribution des fonctions siloxanes était inversement proportionnelle à celle des liaisons C=N. Nous avons par ailleurs noté l'importante quantité d'oxygène présente dans le film. Cet oxygène ne vient sans doute pas uniquement du précurseur mais également d'O₂ et/ou H₂O présents à l'état de trace. Cela nous amène à croire qu'une partie du carbone est oxydée puis évacuée dans la phase gazeuse. Les fonctions amines sont préférentiellement obtenues dans les conditions d'une décharge de Townsend. En présence d'une décharge filamentaire, la proportion des fonctions carboxylique et/ou amide augmente par rapport aux autres fonctions carbonées mais le taux de carbone diminue dans la couche.

L'augmentation de la concentration en précurseur réduit la fragmentation, ce qui a pour conséquence la diminution de la population de l'espèce CN dans l'état ($B^2\Sigma^+$, $v' = 6$).

La morphologie des films évolue également avec le régime de décharge. Lorsque le régime est filamentaire, le film semble être constitué de clusters, probablement formés en phase homogène. Ainsi, l'aspect des films est à rapprocher des résultats d'une croissance selon le mécanisme présenté par Borra [46]. Le film correspond dans ce cas à l'agglomération de poudres nanométriques, formées à partir d'une recondensation de vapeurs, elles mêmes issues de l'action d'un streamer sur le précurseur et le film déjà formé. Le dépôt qui en résulte n'est pas toujours cohésif, il peut exister des zones de vide séparant chaque nodule.

Ces observations sont valables pour les deux substrats. Malgré tout, comme dans le cas de la décharge dans l'azote, le changement de substrat entraîne des modifications importantes au niveau de la décharge et donc, du film déposé.

Les dépôts réalisés à partir d'une décharge de Townsend ont un aspect similaire quel que soit le substrat employé. En revanche, la concentration en azote introduit dans le film est quasiment divisée par deux en passant du substrat en verre au substrat en cuivre. En XPS, la contribution du siloxane au pic du carbone est alors bien plus importante par rapport à celles des liaisons C-N et C=N. Nous pouvons aussi formuler l'hypothèse qu'un lien existe avec le fait que la puissance dissipée ait été également réduite en changeant de substrat. Cette observation a aussi été faite lorsque la décharge est dans un régime filamentaire mais dans ce cas, la morphologie du film est également modifiée. Déjà, les clusters formant les films sont environ dix fois plus petits et du fait de la distribution non aléatoire des streamers à la surface du substrat, des cratères sont visibles dans le film. L'énergie dissipée dans les streamers peut aussi avoir une influence sur leur présence. Ils sont localisés aux zones dans lesquelles les streamers se développent mais leur diamètre ne dépasse pas 1 μm ; la taille d'un streamer est évaluée entre 10 μm et 100 μm . Ces cratères traversent toute l'épaisseur du film pour atteindre le substrat. Leur mécanisme de formation reste encore à déterminer.

Perspectives

D'autres travaux, pour encore mieux caractériser la décharge peuvent être mis en place. En particulier, la mesure de la densité en azote métastable dans la décharge doit être entreprise à partir d'une autre méthode que celle employée (IBBCEAS). L'utilisation d'une cavité confocale n'apparaît pas compatible avec une DBD. Nous pourrions envisager par conséquent, de réaliser des mesures sans cavité confocale. Il faudra pour cela augmenter au maximum le chemin optique. La principale contrainte à laquelle nous devons répondre est la faible sensibilité du signal absorbé ; nous avons en effet calculé un signal absorbé d'environ 3 % par rapport au signal transmis pour un chemin optique de 8 m (200 passages). Sans la cavité, le nombre de passages et donc la longueur du chemin optique seront beaucoup moins importants. L'utilisation d'une décharge de plus grande dimension pourrait palier à cette contrainte. Cela permettrait également d'améliorer la sensibilité de l'absorption IRTF. Il sera par ailleurs intéressant d'observer l'absorption IRTF du gaz en sortie de réacteur, avant et pendant le procédé. Nous nous affranchirions alors des problèmes d'excitation électronique liés à la présence d'une décharge. Le dispositif pourrait alors être plus facilement optimisé, pour limiter les signaux parasites. Ces résultats nous seraient fort utiles pour comprendre les mécanismes de fragmentation du précurseur. La combinaison des analyses IRTF du gaz dans la décharge et en sortie du réacteur, apporterait des informations très intéressantes sur la fragmentation du précurseur. Ces travaux pourront être entrepris pour le HMDSO, mais aussi pour d'autres précurseurs.

D'autres questions sont aussi à aborder, concernant les mécanismes de germination des films sur le cuivre. Notamment, nous n'avons pas trouvé d'explication au fait que l'azote était beaucoup moins présent dans le film sur ce substrat. Or, la réponse à cette question est importante si nous voulons maîtriser la fonctionnalisation des surfaces avec ce type de films.

Le mécanisme de formation des cratères reste à déterminer, afin de le contrôler par la suite. Nous avons aussi pu observer leur présence dans des films réalisés lors de traitements au défilé. Seule une décharge pulsée, dans laquelle une quantité importante d'oxygène a été introduite, a permis d'obtenir des films sur lesquels aucun cratère n'était visible.

En milieu très pauvre en O_2 , il a été montré qu'il était possible à partir d'une décharge filamentaire de déposer ou fonctionnaliser seulement les zones en contact avec le streamer ; Des travaux ont déjà été réalisés en ce sens [72]. Ce résultat présente un intérêt dans le domaine du nanopatterning et des nanotechnologies.

TRAVAUX CITES

TRAVAUX CITES

- [1] **Elenbass W.** *Physical review*. 1939, Vol. 55, 6, pp. 294-296.
- [2] **Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K V, Sonnenfeld A, Michel P, Behnke J F.** *Vacuum*. 2003, Vol. 71, pp. 417-436.
- [3] **Massines F, Ségur P, Gherardi N, Khamphan C, Ricard A.** *Surface and Coatings Technology*. 2003, Vol. 174-175, pp. 8-14.
- [4] **Enache I.** *Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend à pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂*. Université Toulouse III Paul Sabatier. 2007. Thèse.
- [5] **Chirokov A.** *Self-Organization Of Microdischarges In DBD Plasma*. Drexel University. 2003. Thèse.
- [6] **Penney G W, Hummert G T.** *Journal of Applied Physics*. 1970, Vol. 20, pp. 572-577.
- [7] **Zheleznyak M B, Mnatsakanyan A Kh, Sizykh S V.** 1982, *High Temperature*, Vol. 41, pp. 357-362.
- [8] **Sroka W.** *Physics Letters*. 1965, Vol. 14, p. 301.
- [9] **Sarra-Bournet C.** *Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux*. Québec : s.n., 2007. Mémoire de maîtrise.
- [10] **Dong L-F, Li X-C, Yin Z-Q, Qian S-F, Ouyang J-T, Wang L.** *Chinese Physics Letters*. 2001, Vol. 18, 10, p. 1380.
- [11] **Merrill F H, Von Hippel A.** *Journal of Applied Physics*. 1939, Vol. 10, pp. 873-887.
- [12] **Ganot A.** *Traité de Physique*. 17ème édition. s.l. : L'auteur-Editeur, 1876. p. 835.
- [13] **Cazin A.** *L'étincelle électrique*. Paris : Hachette et Cie, 1880. pp. 215-217.
- [14] **Bouchoule A.** *L'histoire des plasmas*. 2006. Les cinquièmes journées d'échanges du réseau plasmas froids.
- [15] **Marey, Bergeron, Besnier, Brouardel, Legouest, Pasteur, Proust, Rochard,.** *Résultats de l'enquête sur l'épidémie de choléra en France en 1884. Rapport lu à l'Académie de médecine*. 1885. Résultats d'enquête. Disponible sur Gallica.

- [16] **Jobert A.** *L'épidémie de Choléra asiatique en Europe.* Paris : L'auteur, 1855. Dissertation. Disponible sur Gallica.
- [17] **Nivet V.** *Rapport sur l'épidémie de fièvre Typhoïde de Clermond-Ferrand en 1886.* Clermond-Ferrand : s.n., 1888. Disponible sur Gallica.
- [18] **Manley.** 1943, Transactions of the electrochemical society, Vol. 84, p. 83.
- [19] **Moscosa-Santillan M, Vincent A, Santirso E, Amouroux J.** *Journal of Cleaner Production.* 2008, Vol. 16, pp. 198-207.
- [20] **Ye Z, Zhang Y, Li P, Yang L, Zhang R, Hou H.** 2008, Journal of hazardous materials, Vol. 156, pp. 356-364.
- [21] **Harad N, Matsuyama T, Yamamoto H.** 2007, Journal of Electrostatics, Vol. 65, pp. 43-53.
- [22] **Li P, Lindmayer M.** Toulouse : s.n., 2004. XVth International Conference on Gas Discharges and their Applications.
- [23] **Gobulovskii Y B, Maiorov V A, Li P, Lindmayer M.** 2006, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, pp. 1574-1583.
- [24] **Kogoma M, Okasaki J G H,.** 1994, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 27, p. 1985.
- [25] **Brandenburg R, Kozlov, K V, Morozov A M, Wagner H-E, Michel P.** Greifswald : s.n., 2003. International Conference on Phenomena in Ionized Gases XXVI.
- [26] **Massines F, Gouda G.** *Journal of Physics D: Applied Physics.* 1998, Vol. 31, pp. 3411-3420.
- [27] **Oksuz L, Korkmaz S, Helhel S, Atilmis Y, Ellingboe A R.** Eindhoven : s.n., 2005. XXVIIth ICPIG.
- [28] **Naudé N, Cambronne J P, Gherardi N, Massines F.** *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2005, Vol. 38.
- [29] **Gherardi N, Gouda G, Gat E, Ricard A, Massines M.** 2000, Plasma Sources Science and Technology, Vol. 9, pp. 340-346.
- [30] **Massines F, Gherardi N, Naudé N, Ségur P.** *Plasma Physics and Controlled Fusion.* 2005, Vol. 47, pp. B577-B588.
- [31] **Massines F.** *Plasmas and Polymers.* 2001, Vol. 6, p. 35.
- [32] **Massines F, Gherardi N, Fornelli A, Martin S.** *Surface and Coatings Technology.* 2005, Vol. 200, pp. 1855-1861.
- [33] **Miralai S F, Monette S, Bartnikas R, Czermuszkin, Latreche M, Wertheimer M R.** *Plasmas and Polymers.* 2000, Vol. 5, 2.

- [34] **Goldman A, Amouroux J.** [auteur du livre] Luessen L H Kunhardt E E. [éd.] Plenum Press. *Electrical breakdown and discharges in gases*. New York : s.n., 1983.
- [35] **Goldman M, Goldman A, Sigmond R S.** *Pure & Applied Chemistry*. 1985, Vol. 57, 9, pp. 1383-1362.
- [36] **Brisset J L, Doubla A, Amouroux J, Lelièvre J, Goldman M.** *Applied Surface Science*. 1989, Vol. 36, pp. 530-538.
- [37] **Amouroux J, Tran M, Goldman M.** *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 1978, Vol. 75, Issue 6, pp. 662-668.
- [38] **Foulon-Belkacemi N, Goldman M, Goldman A, Dejean H, Amouroux J.** 1993. International Conference on Partial Discharges. pp. 125-126. 378.
- [39] **Tatoulian L.** *Etude de faisabilité d'un procédé de dépôt de couches minces de polymères fonctionnels par électro-spray en post-décharge à pression atmosphérique : moyens, mécanismes et propriétés*. Université Pierre et Marie Curie. 2007. Thèse de doctorat.
- [40] **Seebock R, Esrom H, Charbonnier M, Romand M.** *Plasmas and Polymers*. 2000, Vol. 5, 2, pp. 103-118.
- [41] **Sonnenfeld A, Tun T M, Zajickova L, Kozlov K V, Wagner H-E, Behnke J F, Hippler R.** *Plasmas and Polymers*. 2001, Vol. 6, 4, pp. 237-266.
- [42] **Sublet A.** *Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium*. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Lausanne : s.n., 2007. p. 143, Thèse. 3801.
- [43] **Rohani V, Bauville G, Lacour B, Puech V, Duminica F D, Silberberg E.** *Surface and Coatings Technology*. 2008. Article en impression-disponible sur ScienceDirect.
- [44] **Trunec D, Navratil Z, Stahel P, Zajickova L, Bursikova V, Cech J.** *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2004, Vol. 37, pp. 2112-2120.
- [45] **Schmidt-Szalowski K, Rzanek-Boroch Z, Sentek J, Rymuza Z, Kuznierewicz Z, Misiak M.** *Plasmas and Polymers*. 2000, Vol. 5, 3/4, pp. 173-190.
- [46] **Borra J P.** *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, Vol. 39, pp. R19-R54. Topical Review.
- [47] **Jidenko N, Borra J P.** 2004. Abstracts of the European Aerosol Conference. pp. S29-S30.
- [48] **Scuardelli G, Franceschi P, Dilecce G, De Benedictis S, Tosi P.** *CN($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) violet system emission in a N₂-CH₄ atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. Prague : s.n., 2007. ICPIG XXVIII .
- [49] **Luque J, Crosley D R.** LIFBASE: Database and spectral simulation (version 1.5). [éd.] SRI International Report MP 99-009. [Logiciel]. 1999.

- [50] **Boden J C, Thrush A.** *Proceedings of Royal Society of London. Series A.* 1968, Vol. 305, pp. 93-105.
- [51] **Washida N, Kley D.** *Journal of Chemical Physics.* 1975, Vol. 63, 10.
- [52] **Diamy A M, Hochard L, Legrand J C, Ricard A.** *Surface and Coatings Technology.* 1998, Vol. 98, pp. 1377-1381.
- [53] **Michel E.** *Etude des potentialités d'une décharge à barrière diélectrique dans l'oxygène et l'hydrogène pour le traitement de surfaces métalliques.* Université Libre de Belgique. 2004. Thèse de doctorat.
- [54] **Manley T C.** *Transactions of the Electrochemical Society.* 1943, Vol. 84, pp. 83-95.
- [55] **Falkenstein Z, Coogan J J.** *Journal of Physics D: Applied Physics.* 1997, Vol. 30, pp. 817-825.
- [56] **Ricard A.** *Plasmas réactifs.* [éd.] Société Française du Vide. 1995. ISSN 1266-0167.
- [57] **Herzberg G.** *Molecular spectr and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules.* [éd.] Van Nostrand Reinhold. 2e édition. New York : s.n., 1950. Vol. I.
- [58] **Brandenburg R, Maiorov V A, Gobulovskii Y B, Wagner H-E, Behnke J, Behnke J F.** *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2005, Vol. 38, pp. 2187-2197.
- [59] **Simek M, Babicky V, Clupek M, DeBenedicts S, Dilecce G, Suncka P.** *Journal of Physics D: Applied Physics.* 1998, Vol. 31, pp. 2591-2602.
- [60] **Dilecce G, Ambrico P F, De Benedicts S.** *Plasma sources and science technolgies.* 2007, Vol. 16, pp. 511-522.
- [61] **Gilmore F R, Laher R R, Espy P J.** *Journal of physical and chemical reference data.* 1992, Vol. 21, pp. 1005-1107.
- [62] **Fiedler S E, Hese A, Ruth A A.** *Chemical physics letters.* 2003, Vol. 371, pp. 284-294.
- [63] **Van Royen P, van Vaeck L, Ruys L, dos Santos A M, Dubruel P, Schacht E, Audinot J N, Migeon H N.** Gand : s.n., 2007. 7th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers.
- [64] **Pearse R W B, Gaydon A G.** *The identification of molecular spectra.* [éd.] Halsted Press. Fourth edition. London : Library of congress cataloging in publication data, 1976. ISBN 0-470-15164-1.
- [65] **Yeh Y S, Shuy I N, Yasuda H.** *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium.* 1988, p. 1.
- [66] **Goujon M, Belmonte , Henrion G.** *Surface and Coatings Technology.* 2004, Vol. 188-189, pp. 756-761.

- [67] **Raynaud P, Amilis T, Segui Y.** *Applied Surface Science*. 1999, Vol. 138-139, pp. 285-291.
- [68] **Creatore M, Palumbo F, d'Agostino R, Fayet P.** *Surface and Coatings Technology*. 2001, Vol. 142-144, pp. 163-168.
- [69] **Theirich D, Soll C, Leu F, Engemann J.** *Vacuum*. 2003, Vol. 71, pp. 349-359.
- [70] **Vinogradov I, Zimmer D, Lunk A.** *Plasma Processes and Polymers*. 2007, Vol. 4, pp. S435-S439.
- [71] **Lauque P, Carchano H, Jacolin C.** *European Polymer Journal*. 1996, Vol. 32, 6, pp. 725-733.
- [72] **Jiang N, Qian S F, Wang L, Zhang H X.** *Thin Solid Films*. 2001, Vol. 390, pp. 119-122.
- [73] **Guilet S, Goulet A, Fernandez V, Granier A.** Tours : s.n., 2002. Matériaux 2002.
- [74] **Alexander M R, Short R D, Jones F R, Michaeli W, Blomfield C J.** *Applied Surface Science*. 1999, Vol. 137, pp. 179-183.
- [75] **Rau C, Kulisch W.** *Thin Solid Films*. 1994, Vol. 249, 1, pp. 28-37.
- [76] **De Angelis B A, Rizzo C, Contarini S, Howlett S O.** *Applied Surface Science*. 1991, Vol. 51, pp. 177-183.
- [77] **Golczak S, Kancierzewska A, Fahlman M, Langer K, Langer J J.** *Solid State Ionics*. 2008, Vol. 179, pp. 2234-2239.
- [78] **Ando R A, do Nascimento G M, Landers R, Santos P S.** *Spectrochimica Acta Part A*. 2008, Vol. 69, pp. 319-326.
- [79] **Beamson G, Briggs D.** *High resolution XPS of Organic Polymers: The scienta ESCA300 Database*. New York : John Wiley and Sons, 1992.
- [80] **Haslinger S, Laimer J, Störi H.** *Vacuum*. 2008, Vol. 82, pp. 142-145.
- [81] **Moreau G, Desseaux O, Goudman P.** *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation*. 1983, Vol. 16, pp. 1160-1161.
- [82] **Borcia G, Anderson C A, Brown N M D.** *Surface & Coating Technology*. 2006, Vol. 201, pp. 3074-3081.
- [83] **Kogelschatz U.** *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003, Vol. 23, 1, pp. 1-46.
- [84] **Wagner H E, Brandenburg R, Kozlov K E, Sonnenfeld A, Michel P, Behnke J F.** *Vacuum*. 2003, Vol. 71, pp. 417-436.

ANNEXES

Annexe A: PROPRIETES DE L'HEXAMETHYL DISILOXANE OU HMDSO

L'hexaméthyl disiloxane est un composé organosilicié, de formule brute $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$. La molécule est représentée à partir du modèle de Cram sur la Figure A-1.

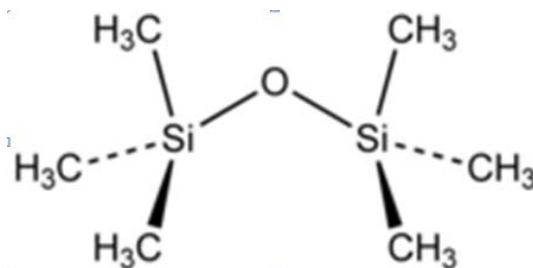


Figure A-1 : Représentation de Cram de la molécule d'hexaméthyl disiloxane, ou HMDSO

Il est à l'état liquide dans les conditions habituelles de température et de pression⁽⁴⁰⁾. Il possède une pression de vapeur saturante élevée par comparaison avec d'autres composés organosiliciés. Ses principales propriétés physiques sont reportées dans le tableau A-1.

Tableau A-0-1 : Grandeurs physiques caractéristiques de l'HMDSO

Grandeurs physiques	Valeurs numériques
Masse molaire	162,38 kg/mol
Température de fusion	206 K
Température d'ébullition	373 K
Point éclair	272 K
Chaleur latente de vaporisation	$2,19 \cdot 10^5$ J/kg
P_{vap} (298K)	$5,60 \cdot 10^3$ Pa
P_{vap} (333K)	$2,56 \cdot 10^4$ Pa
Limite inférieure d'inflammabilité	1,25 %
Limite supérieure d'inflammabilité	18,6 %

Le risque d'inflammabilité dans nos conditions d'utilisation est faible et l'HMDSO ne présente pas non plus de risque sanitaire important. Dans une décharge d'azote, le risque d'explosion est très limité. Son utilisation peut simplement causer une irritation par contact avec les muqueuses. Il est classé 1 du point de vue sanitaire, 4 pour l'inflammabilité et 0 du point de vue de sa réactivité.

⁽⁴⁰⁾ $P = 1,013 \cdot 10^5$ Pa et $T = 25$ °C

Annexe B: UTILISATION DE L'ABAQUE DE PUISSANCE

Nous justifions dans cette annexe l'intérêt d'utiliser l'abaque présenté sur la Figure B-1, et reportée ci-dessous.

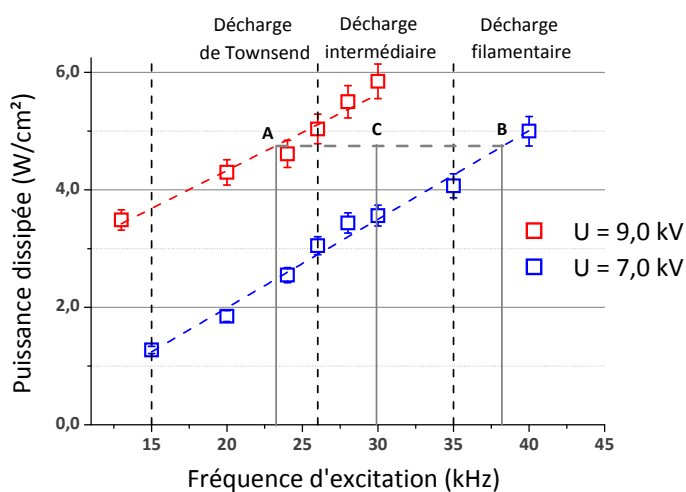


Figure B-1 : Abaque pour la détermination de la puissance dissipée dans la décharge

Pour une puissance P donnée, nous pouvons déterminer deux conditions expérimentales, qui correspondent à des points de coordonnées (f, U) .

Pour déterminer les conditions pour lesquelles la puissance est toujours égale à P , nous avons déterminé que la puissance était une fonction affine de la tension et de la fréquence.

Nous pouvons donc l'exprimer selon l'expression suivante :

$$P(f, U) = (\alpha \cdot f + \beta) + (\alpha' \cdot U + \beta') \quad (\text{B-1})$$

Nous pouvons exprimer la tension U , p.ex., en fonction de la fréquence f et de la puissance P . L'équation devient alors :

$$U = \frac{P - (\beta + \beta')}{\alpha'} - \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot f \quad (\text{B-2})$$

Nous cherchons les points tels que P est constant ; l'équation (B-2) correspond dans ce cas à une fonction affine.

Nous considérons les points $A(f_A, U_A)$, $B(f_B, U_B)$ et $C(f_C, U_C)$ pour lesquels la puissance est constante et égale à $4,8 \text{ W/cm}^2$. Nous cherchons U_C et d'après l'équation (B-2), on peut écrire :

$$U_C = U_A + \frac{\alpha}{\alpha'} \cdot (f_A - f_C) \tag{B-3}$$

Et

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{(U_B - U_A)}{(f_B - f_A)}$$

Le résultat de l'application numérique est donné par l'équation B-4 (U en kV et f en kHz) :

$$U_C = 9 + \frac{(7 - 9)}{(38 - 23)} \cdot (f_C - 23) = 12 - 0,13 \cdot f_C \tag{B-4}$$

Soit

$$U_C = 8,1 \text{ kV pour } f = 30 \text{ kHz}$$

Annexe C : MESURE D'ABSORPTION PAR LES METASTABLES DE L'ARGON

Cette annexe correspond à la première partie d'un article, qui sera soumis en 2009. Le dispositif expérimental ainsi que la fiabilité de la mesure y sont notamment exposés.

1. INTRODUCTION

An increasing interest for non thermal plasmas at atmospheric pressure is observed since the last years. The plasma jets [80], the microwave plasma torches [81] and the dielectric barrier discharges [82] are now used for more and more numerous applications, from surface treatment to thin film deposition, including surface cleaning and sterilization. Rare gases such as argon or helium are often used for these processes, because of the Penning mechanism that permit to reduce the breakdown voltage. Moreover, in the case of dielectric barrier discharge, the use of a noble gas brings to a homogenous glow discharge, which is expected for homogenous treatment processes. This is due to the presence of species in a metastable electronic state. The knowledge of their density in the discharge is therefore useful. The absorption technique permits to achieve it. Indeed the Beer-Lambert law expresses the relation between the absorption of specie as a function of their density. That is expressed by equations (C-1) and (C-2).

$$A(\lambda) = \alpha(\lambda) * d = \varepsilon * d * C \quad (\text{C-1})$$

$$I(\lambda) = I_0 * e^{-A(\lambda)} \quad (\text{C-2})$$

$A(l)$: Absorbance	C	: Concentration of the specie (mol.l^{-1})
$\alpha(l)$: Absorption coefficient (cm^{-1})	$I(\lambda)$: Transmitted intensity
d	: Crossing length of the laser diode (cm)	$I_0(\lambda)$: Incident intensity
ε	: Molar extinction coefficient ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		

For an atom in a given state, the absorption can only occur for particular wavelengths, corresponding to electronic transitions. But a broadening of the absorption band is always observed due to different mechanisms, resulting in a broad band spread on a specific frequency range.

The first mechanism is due to the Stark broadening. The electrons present in the discharge create a local electric field that can modify the frequency corresponding to the observed transition. This leads to a Lorentzian profile and a shift of the absorption band. It depends on the electron density and electron temperature of the plasma.

The speed of the observed atom can also induce a variation of the registered frequency, due to the Doppler effect. The Doppler broadening leads to a Gaussian profile of the band, and mostly depends on the gas temperature.

The last broadening effect is due to the collisions. When passing near other species, the interaction between the electronic clouds involves some perturbation on the atomic orbitals. As a consequence, a shift of the peaks and a broadening can be observed. This contribution to the line width leads to a Lorentzian profile. It is enhanced by a high density of species, and therefore depends on the pressure and on the temperature.

When two or even the three broadening effects are observed, it is very difficult to distinguish each contribution from the others. It is then necessary to obtain at least one or even two contributions by a different way, in order to realize a relevant fit. Indeed, if no constraint is given for the Voigt profile, several results with significant differences, can be obtained by fitting the experimental data.

The Doppler broadening can be easily obtained when the temperature of the gas is constant in the discharge volume, thanks to the equation (C-3).

$$\delta\nu_D = 2 * \frac{\nu_0}{c} * \sqrt{2 * \ln(2) * \frac{RT}{M}} \quad (\text{C-3})$$

$\delta\nu_D$: Doppler broadening (GHz)

R : Perfect gas constant (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

ν_0 : frequency of the absorption band (GHz)

T : Temperature of the gas (K)

c : celerity (3.10⁸ m.s⁻¹)

M : molecular mass of the atom (kg.mol⁻¹)

The aim of this work was to determine the contribution of the collisional broadening at atmospheric pressure of the absorption band observed during the transition $3P^54P \leftarrow 3P^2$ of argon atoms, obtained by exciting the lower level with a laser diode. For this study we chose to use a dielectric barrier discharge to produce sufficient argon atoms in the metastable state $3P^2$. Indeed the dielectric barrier discharges present two advantages. First, the discharge obtained at atmospheric pressure in argon has a low electron density, so the Stark broadening can be neglected. Secondly, the temperature of the gas is known to be near to the room temperature, and can be easily determined using emission spectroscopy. So the contribution of the Doppler broadening could be easily known. The concentration of argon atoms in the metastable state $3P^2$ was then measured.

The experimental setup for this study is described in the first part, including the characteristics of the DBD reactor and the optical setup. The results on absorption and emission spectroscopy, and their analysis are given in a second part. Finally, the third part was dedicated to the evaluation of the metastable concentration in the discharge.

2. EXPERIMENTAL SET-UP

2.1. The dielectric barrier discharge

The principle of this kind of discharge can be found in several references [83] [84]. Only the characteristics of the device used for this study were presented here. The electrodes of the dielectric barrier discharge were made in stainless steel, and both covered with a 1 mm thick glass; they were positioned in a plane-to-plane geometry. The inter-electrode distance was fixed at 1 mm. The plasma was created on a 8.0 cm² rectangular surface. The argon gas was injected through the inter electrode distance with a total flow rate of 7.0 l/min. No pumping was realised before initiating the discharge.

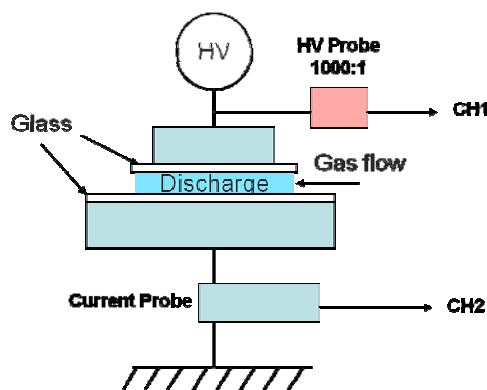


Figure C-1 : Scheme of the reactor configuration; CH1 and CH2 are connected to the oscilloscope

The scheme of the system is presented in Figure C-1. The electrical field was provided by a Calvatron® generator. The operational voltage and frequency was respectively 2.6 kV and 20 kHz. The current was measured thanks to a current probe. In argon the regime discharge is called homogenous glow-like barrier discharge. An example of the current waveform is shown in Figure C-2. The optical emission spectroscopy (OES) was realized with a ARC SpectraPro –2500i device, equipped with a CCD detector, and a grating of 1200 lines/mm. The optical fibre was positioned perpendicularly to the gas flow.

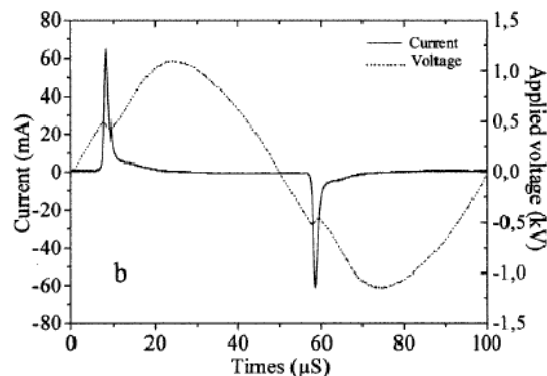


Figure C-2 : Example of a Glow like barrier discharge at atmospheric pressure, in a noble gas [26]

3. THE OPTICAL SETUP

The diagram of the setup realized for this study was drawn in Figure C-3.

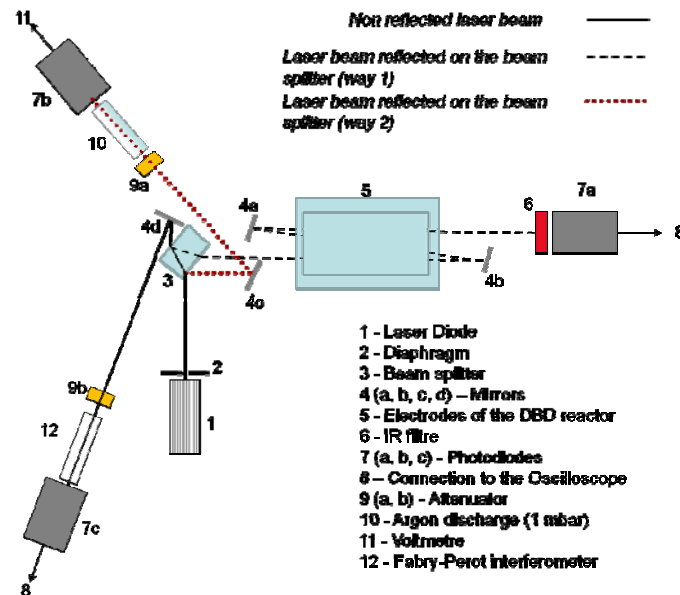


Figure C-3 : Scheme of the optical setup realized for this study

A laser diode was used as a light emitter. Its broadband allowed scanning the wavelength in a sufficient range to observe the entire absorption band. The beam passed through a grating to separate the wavelengths. A beam splitter (3) was used to separate the beam in three parts: a non-reflected beam, and two other ones, corresponding to the successive reflections on each face of the beam splitter.

The first reflected beam (dash line in Figure C-3) passed through the discharge three times, thanks to the mirrors placed on each side of the reactor. The absorption was then enhanced by a factor of three. Finally the beam passed through an infrared filter before entering into the photodiode. The consequently electrical signal was then recorded with an oscilloscope. The absorption occurred when the discharge was initiated in the DBD reactor. One must take care about the simultaneous emission of the plasma. Indeed the transition observed in absorption is also visible in emission. So the photodiode registered both the intensities of the transmitted signal and of the emission from the plasma. In order to substrate this contribution, the signal is registered when the laser diode is off. Both the transmitted signal and the contribution of the plasma emission are presented in Figure C-4, with the discharge current.

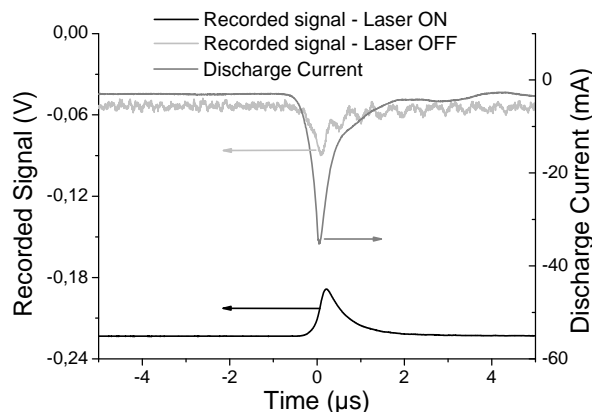


Figure C-4 : Relationship between the discharge current and the recorded signal with the photodiode 7a

In the absence of metastable atoms on the discharge, there is no absorbance, so the transmitted signal $I(\lambda)$ is equal to the incident signal $I_0(\lambda)$. This was seen just before the discharge was initiated.

The second reflected beam was directed to a glow discharge in argon, operating at 1 mbar, and whose intensity was registered by another photodiode. The signal was recorded thanks to a voltmeter. At this pressure, there is no observed shift for the absorption peak of the considered transition. As a consequence it was considered as a reference for the frequency shift. The observed absorption is presented in Figure C-5.

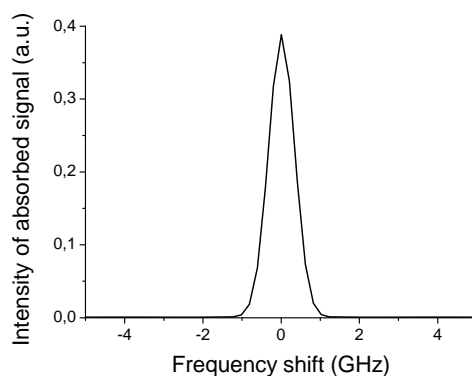


Figure C-5 : Intensity measured from the photodiode 7b

The last beam was directed to a Fabry-Pérot interferometer. Only a few frequencies were transmitted through the latter, each one being separated by a value of 0.375 GHz. By scanning in frequency the beam from the laser diode, one could only observe a signal arriving on the photodiode for specific frequencies, at which the measurements were realized.

4. RESULTS

Firstly, the contribution of the Doppler broadening on the absorption band was evaluated. The temperature of the gas was calculated from the rotational temperature of the $B^3\Pi_g$ state, obtained from the emission spectrum (0,2) transition from the first positive system of N_2 .

For each frequency, the absorbance was calculated from the measures shown on Figure C-4.

The registered signal on photodiode 7a was called I_R , the contribution due to the emission of the plasma was named I_P . The incident intensity I_0 corresponded to the value of $(I_R - I_P)$ before the discharge started. Then the absorbance was expressed as:

$$A(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0}{I_R - I_P} \right) \quad (C-4)$$

Thus the absorbance as a function of the discharge state was determined. This was presented on Figure C-6.

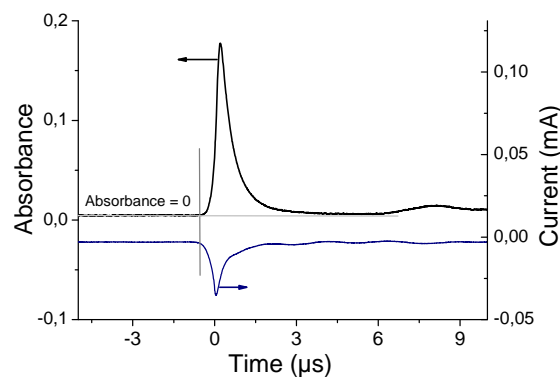


Figure C-6 : Absorbance as regard of the plasma current

In order to trace the profile of the absorption band, the absorbance was calculated for each frequency. Then the points corresponding to the maximum of absorption were selected. Finally, the absorbance as a function of the frequency shift was drawn.

Another absorption band is visible, corresponding to the transition $3P^44P \leftarrow 3P^0$ ($\lambda = 772.42$ nm). The broadening of each band is so important that the absorption profiles are convoluted with each other.

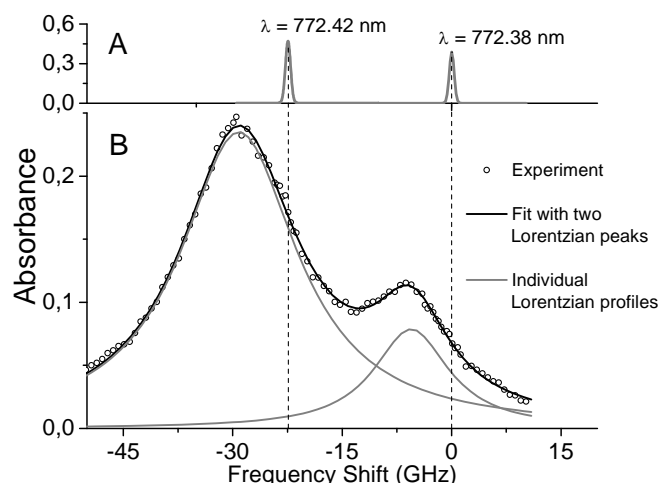


Figure C-7 : Absorption profile of the bands corresponding to the transition $3P^5 4P \leftarrow 3P^2$ and $3P^4 4P \leftarrow 3P^0$;
Results obtained in:
A – DC Glow Discharge at 10^{-3} bar (reference)
B – Dielectric Barrier Discharge at 1 bar

The Doppler broadening was calculated around 0.7 GHz. It is negligible compared to the broadening observed in Figure C-7. So the Doppler broadening was neglected. As a consequence, the width of the absorption bands was considered to be exclusively due to the collisional broadening. By fitting with two Lorentzian peaks, and fixing the absorbance at $A=0$ for the baseline, the profile of the band is obtained. This experiment was repeated three times in order to verify the reproducibility of the measure. The table C-1 reports the parameters of the Lorentzian fit for each band.

Table C-1 : Parameters of the Lorentzian fit of each absorption band, for the three experiments;

		Experiment 1		Experiment 2		Experiment 3	
		$\chi^2 = 2.10^{-5}$	$r^2 = 0.994$	$\chi^2 = 1.10^{-5}$	$r^2 = 0.997$	$\chi^2 = 1.10^{-5}$	$r^2 = 0.997$
Considered transition	Data	Value	Δ	Value	Δ	Value	Δ
$3P^4 4P \leftarrow 3P^0$ $\lambda = 772.42$	$x_{\max} - x_0$ (GHz)	-28.94	0.07	-29.14	0.04	-28.61	0.06
	Width (GHz)	19.73	0.26	19.50	0.19	19.4	0.2
	Area	7.18	0.07	7.20	0.04	6.15	0.07
$3P^5 4P \leftarrow 3P^2$ $\lambda = 772.38$	$x_{\max} - x_0$ (GHz)	-5.33	0.2	-5.53	0.1	-5.93	0.1
	Width (GHz)	12.5	0.6	12.5	0.4	13.5	0.5
	Area	1.36	0.06	1.50	0.04	1.32	0.05

The results are close to each other. The width at half maximum was determined at 12.8 GHz, with a standard deviation around 0.6 GHz, which correspond to an uncertainty less than 5%.

5. REFERENCES

- [1] **S. Haslinger, J. Laimer, H. Störi.** *Vacuum*. 2008, Vol. 82, pp. 142-145.
- [2] **G. Moreau, O. Desseaux, P Goudman.** *Journal of Physics E: Scientific Instrumentation*. 1983, Vol. 16, pp. 1160-1161.
- [3] **G. Borcia, C.A. Anderson, N.M.D. Brown.** *Surface & Coating Technology*. 2006, Vol. 201, pp. 3074-3081.
- [4] **Kogelschatz, U.** *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003, Vol. 23, 1, pp. 1-46.
- [5] **H.-E. Wagner, R. Bradenburg, K.V. Kozlov, A Sonnenfeld, P. Michel, J. F. Behnke.** *Vacuum*. 2003, Vol. 71, pp. 417-436.
- [6] **F Massines, G Gouda.** *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1998, Vol. 31, pp. 3411-3420.
- [7] **A. Fridman, A. Chirokov, A Gutsol.** *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, Vol. 38, pp. R1-R24.

Annexe D : ABSORPTION IRTF DANS LE GAZ DE DECHARGE

Le principe de l'absorption IRTF repose sur la détection des vibrations caractéristiques de liaisons chimiques. Elle permet ainsi de détecter les fonctions chimiques présentes dans le matériau étudié. Cette technique est surtout utilisée pour l'étude de matériaux solides. Nous en discuterons d'ailleurs par la suite. L'avantage d'utiliser ce genre de technique est de pouvoir détecter, de manière directe, la présence des principales fonctions chimiques dans la décharge. Par comparaison avec les fonctions présentes dans la molécule chimique initiale, nous pouvons déduire certaines des réactions chimiques qui ont eu lieu. En particulier nous pouvons remonter aux mécanismes de rupture des liaisons du précurseur.

Les travaux que nous avons menés ont été réalisés au LPMIA, en collaboration avec le Pr. Jamal Bougdira et le Dr. Gérard Henrion.

Le spectromètre d'absorption IRTF utilisé est un Equinox 55 commercialisé par Brüker. Le nombre d'onde du faisceau infrarouge est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Le diamètre du faisceau est de 10 mm, avec une intensité maximale en son centre.

Le schéma du dispositif, ainsi qu'un cliché de l'installation sont présentés sur la Figure .

Le faisceau infrarouge est généré au niveau du spectromètre IRTF. Il est ensuite dirigé dans un tube d'un diamètre de 16 mm, dans lequel est soufflé de l'air sec pour conserver un environnement stable. Ce dispositif permet de conserver constantes les concentrations en H_2O et CO_2 , qui absorbent le rayonnement infrarouge. Nous pouvons alors retirer leur contribution sur les spectres en enregistrant le bruit de fond au préalable. Le faisceau traverse ensuite une fenêtre en $\text{KBr}^{(41)}$, qui isole le réacteur du milieu extérieur. De l'azote est introduit dans le tuyau, sur lequel est fixée cette fenêtre, afin de conserver l'atmosphère souhaitée dans le réacteur. De l'autre côté, un système symétrique avec de l'air sec est installé jusqu'au détecteur refroidi à 70 K (azote liquide). Nous avons une forte contrainte du fait que la totalité du faisceau ne puisse pas traverser ce dispositif, à cause de la faible distance inter-électrode. On estime que les deux tiers de l'intensité du faisceau sont ainsi perdus, même en réglant au mieux l'alignement du système.

⁽⁴¹⁾ Domaine de transparence $4000\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$

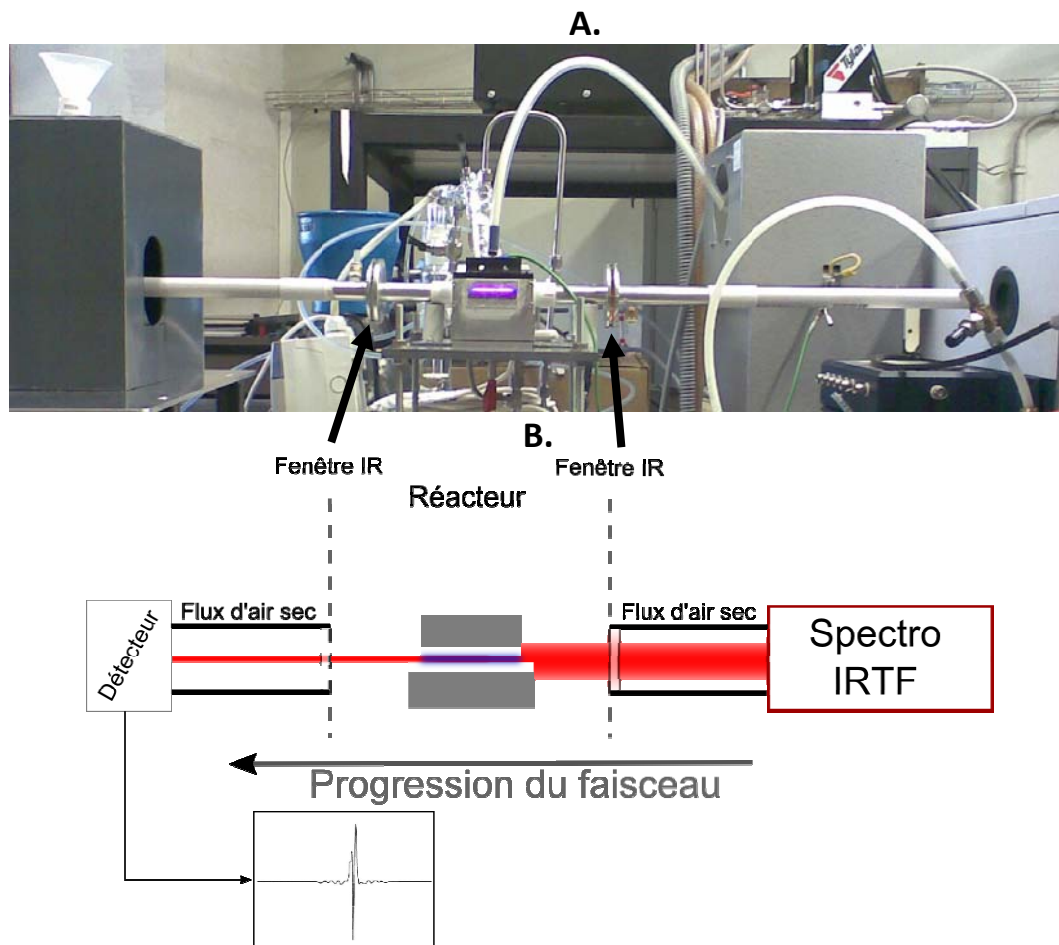


Figure D-1 : Dispositif expérimental pour la mesure d'absorption par IRTF
 A- Photographie du dispositif expérimental, avec notre réacteur au centre
 B- Schéma mettant en évidence les différentes parties du dispositif

La principale limitation de l'analyse IRTF en phase gazeuse réside dans le peu de sensibilité de la technique, en raison de la faible densité de la matière utilisée. Même en opérant la décharge à pression atmosphérique, seuls l'HMDSO et les produits résultants sont analysables. Dans notre cas, la faible longueur du chemin optique (40 mm) ne favorise pas la sensibilité du dispositif. Par conséquent la méthodologie expérimentale doit être rigoureuse. Le Tableau D- présente les étapes successives de la méthode expérimentale.

L'étape 1 permet d'éliminer au maximum les incertitudes liées aux fluctuations de la composition de l'air environnant et à la présence d'oxygène dans le volume du réacteur ; il n'y a en effet pas de paroi entre les tuyaux internes et le réacteur. Lors de l'étape 2 nous conditionnons le réacteur afin d'obtenir un environnement le plus pauvre possible en oxygène. Le background du spectromètre d'absorption est acquis à cet instant. Nous vérifions la qualité de l'environnement du réacteur en amorçant la décharge dans des conditions de référence. La décharge doit être homogène. La décharge est ensuite coupée et l'HMDSO est introduit dans le réacteur.

Tableau D-1 : Méthode expérimentale pour l'acquisition des spectres IRTF

Etapes	Actions	Mesures	Temps
1 : conditionnement du chemin optique (hors réacteur)	Tuyaux externes : air sec (1Slm/tuyau) Tuyaux internes : azote (1Slm/tuyau)	Aucune	~ 2 minutes
2 : Conditionnement du réacteur	Débit d'azote 7 Slm	IRTF* : Background	~ 2 minutes
3 : Référence décharge dans l'azote	Décharge N ₂ à 20 kHz, 8 kV, pour un gap de 1mm	U _a ** , I _m *** , IRTF : vérification	~ 2 minutes
4 : Référence HMDSO/N ₂	Débit d'azote saturé en HMDSO (décharge éteinte)	IRTF : référence	~ 2 minutes
5 : Décharge HMDSO/N ₂	Décharge dans un environnement HMDSO/N ₂	U _a , I _m , IRTF : Mesure	~ 5 minutes
*IRTF : Mesure d'absorption par IRTF		**U _a : Tension appliquée	***I _m : Courant traversant le circuit

Nous mesurons alors l'absorption par les molécules d'HMDSO. Un exemple est présenté sur la Figure .

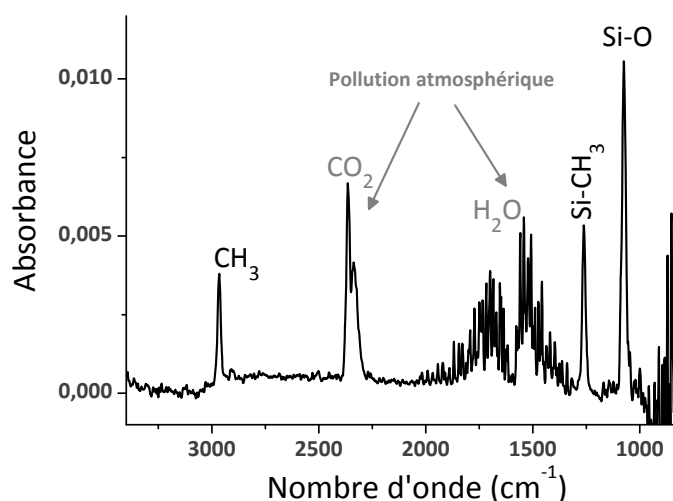


Figure D-2 : Spectre infrarouge du mélange HMDSO/N₂
[HMDSO]=15ppm ; gap = 1 mm

La présence de pics provenant de l'absorption par les molécules de CO₂ et H₂O, indiquent que des fluctuations de leurs concentrations existent, entre l'acquisition du signal blanc et de celui du mélange HMDSO/N₂, malgré nos précautions.

La dernière étape consiste à mesurer l'absorption infrarouge pendant le procédé de dépôt. Les conditions expérimentales explorées lors de cette étude sont reportées dans le Tableau D. La distance inter-électrode a été maintenue à 1,0 mm pour permettre d'obtenir les différents régimes de décharge, tout en conservant une intensité de signal satisfaisante.

Tableau D-2 : Conditions expérimentales explorées pour l'étude d'absorption IR par la décharge

Paramètre expérimental	Valeur
Distance inter-électrode	1,0 mm
Concentration en HMDSO	15 ppm
Tension appliquée	[7,0 kV ; 10,0 kV]
Fréquence d'excitation	13 kHz et 30 kHz

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus lors d'une décharge opérée pour une fréquence d'excitation de 30 kHz. La décharge est alors dans un régime filamentaire quelque soit la tension appliquée. Le spectre de la Figure représente l'absorption par une décharge réalisée à une tension $U_a = 7,0$ kV.

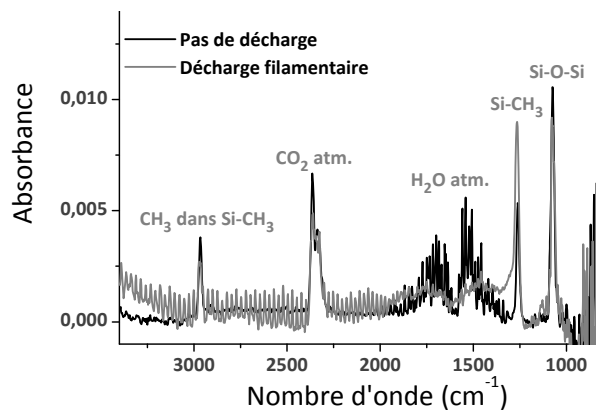


Figure D-3 : Absorption infrarouge du mélange gazeux avant et pendant une décharge filamentaire ; Conditions expérimentales de la décharge : $f = 30$ kHz – $U_a = 7,0$ kV – $d = 1,0$ mm

Notre première observation est l'augmentation du pic d'absorption attribué à Si-CH₃. Cette observation est en contradiction avec la diminution du pic attribué à CH₃. Nous ignorons la raison de ce comportement.

L'intensité du signal d'absorption est très faible, aussi des petites variations de concentration peuvent perturber grandement nos résultats. Les faibles variations des espèces atmosphériques, présentes à l'extérieur du réacteur, rendent d'ailleurs difficiles leur soustraction.

L'intensité des pics attribués à Si-O-Si et CH₃, diminuent par rapport au pic attribué à Si-CH₃. Une oscillation périodique apparaît également pour les nombres d'onde supérieurs à 1800 cm⁻¹. L'augmentation de la tension appliquée amplifie ce comportement, comme nous pouvons l'observer sur la Figure D-.

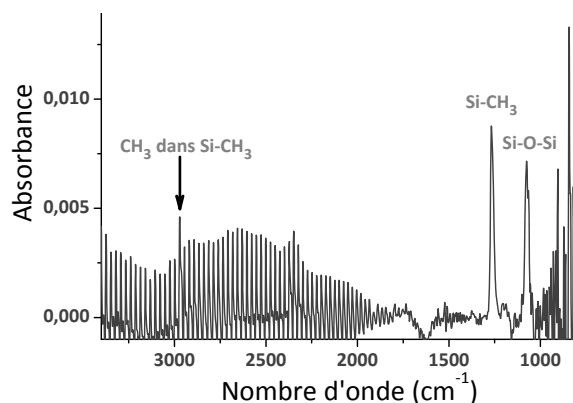


Figure D-4 : Absorption infrarouge d'une décharge filamenteuse ; $f = 30 \text{ kHz}$ – $U_a = 8,0 \text{ kV}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$

La diminution du pic lié à Si-O-Si par rapport à celui de Si-CH₃ pourrait indiquer que la liaison Si-O-Si soit fragmentée en premier. Les travaux reportés par Vinogradov et al. [70] montrent également que le pic du Si-O-Si diminue par rapport à celui du Si-CH₃, lorsque l'on amorce la décharge. Il est plus difficile de conclure quand au CH₃, en raison du bruit observé. Cependant les travaux réalisés à basse pression [66] [67], ne présentent pas la même évolution. En particulier, dans les travaux de Goujon et al. [66], la fragmentation du précurseur se traduit par une baisse de l'ensemble des pics d'absorption, mais sans évolution des rapports d'intensité. Nous avons également réalisé les mesures d'absorption IRTF dans les conditions d'une décharge intermédiaire, dans laquelle la fragmentation semble être moins importante, au vu des résultats précédents.

Nous avons étudié l'absorption infrarouge de la phase gazeuse pour une fréquence égale à 13 kHz. Les spectres IR obtenus pour une tension appliquée de 9,0 kV (décharge intermédiaire) et 9,5 kV (composante filamenteuse largement majoritaire) sont reportés sur la Figure .

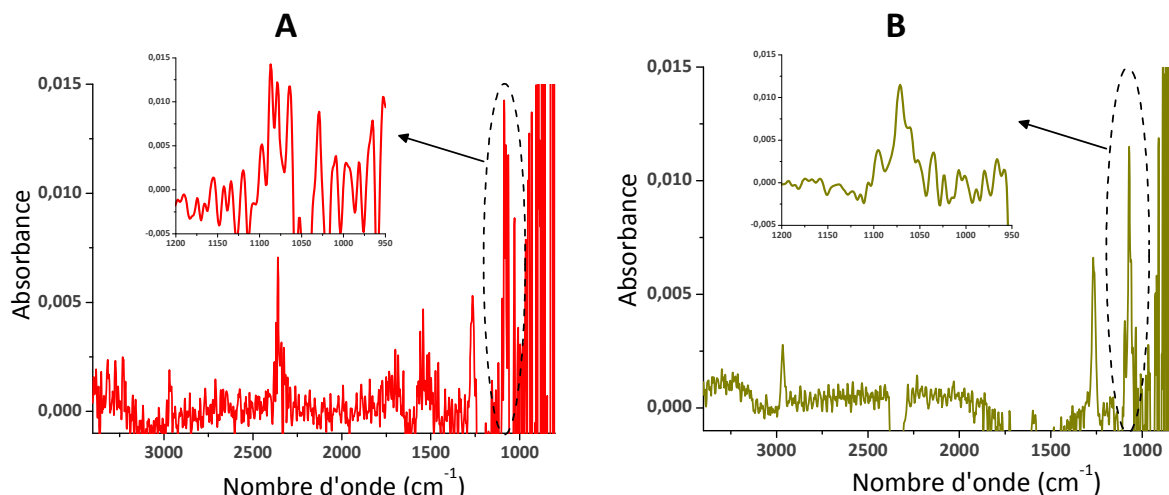


Figure D-5: Spectres d'absorption IR enregistrés dans une décharge obtenue dans les conditions suivantes : $f = 13 \text{ kHz}$ – $d = 1,0 \text{ mm}$ – (A) $U_a = 9,0 \text{ kV}$ et (B) $U_a = 9,5 \text{ kV}$

Les oscillations observées à partir de 1800 cm^{-1} sur les figures D-4 et D-5, sont invisibles ici. Nous avons observé que la transition du régime de la décharge au-delà de 26 kHz, en raison des imperfections du générateur, et qui provoquent des instabilités (cf. Chapitre III, §2.3.2 [28]). Les imperfections liées au générateur semblent donc également se traduire par une

radiation électromagnétique parasite. Cette dernière est ainsi observée sur nos spectres d'absorption.

Lorsque la décharge est dans un régime quasi-filamentaire (Figure B), le spectre obtenu est proche de celui de la Figure . L'intensité de Si-O-Si a en effet légèrement diminué par rapport à Si-CH₃.

Le spectre de la figure D-5A, correspondant à une décharge intermédiaire, diffère sensiblement en revanche. Premièrement, l'intensité du pic Si-O-Si reste forte par rapport à Si-CH₃. Ensuite, son aspect est plus complexe, dans le cas de la décharge intermédiaire. Nous observons très clairement trois composantes dans ce cas de figure. Cette observation reste valable quelque soient les conditions de tension et fréquence, lorsque la décharge est intermédiaire.

L'hypothèse que nous émettons, est qu'une excitation électronique des molécules entraîne ce genre de spectre. Les nouvelles bandes d'absorption observées correspondraient alors à l'absorption par des niveaux excités de la molécule. Si cela s'avérait être vérifié, cela signifierait que dans une décharge intermédiaire, les liaisons Si-O-Si seraient excitées, tandis que dans une décharge filamentaire, elles seraient cassées, ce qui irait dans le sens des observations faites jusqu'à maintenant. Cependant, l'absorption importante par les liaisons Si-CH₃ quelque soient les conditions explorées, sont à priori en contradiction avec nos hypothèses d'une fragmentation importante du précurseur, est plus particulièrement des liaisons du carbone.

Il est nécessaire pour mieux comprendre l'ensemble de ces phénomènes, de réaliser un dispositif plus sensible ; nous pourrions alors vérifier que ces observations ne sont pas dues à la faiblesse du signal absorbé. Pour cela il est nécessaire d'augmenter le parcours du faisceau infrarouge dans la décharge.