HAL
open science

Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiOXCY:H et autres membranes poreuses

V. R. Rouessac

▶ To cite this version:

V. R. Rouessac. Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiOXCY:H et autres membranes poreuses. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. tel-00175612

HAL Id: tel-00175612
https://theses.hal.science/tel-00175612v1

Submitted on 28 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II
Sciences et techniques du Languedoc

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme

Habilitation à Diriger des Recherches

Contribution à l'étude microstructurale des couches minces supportées a-SiO_XC_Y:H et autres membranes poreuses

Vincent ROUESSAC

Chargé de Recherche au CNRS
Département des Sciences Chimique – Section 15

Docteur de l'Université de Caen
Ingénieur ENSCI – Limoges

Travail présenté le 16 janvier 2007 devant le jury composé de :

- Agnès Granier, Directrice de Recherche CNRS à l'IMN-Nantes	Rapporteur
- Francis Teyssandier, Directeur de Recherche CNRS à PROMES-Perpignan	Rapporteur
- Francis Maury, Directeur de Recherche CNRS au CIRIMAT-Toulouse	Rapporteur
- Jean-Claude Tedenac, Professeur à l'Université Montpellier II	Président
- André Ayral, Professeur à l'Université Montpellier II	
- Jean Durand, Directeur de Recherche CNRS à l'IEM-Montpellier	

INSTITUT EUROPEEN DES MEMBRANES

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu mes directeurs de thèse Gilbert Desgardin du laboratoire CRISMAT, et Moussa Gomina, du LERMAT (ISMRA Caen), ainsi que Shi X. Dou, directeur du laboratoire ISEM de l'Université de Wollongong (Australie), qui m'a accueilli dans son unité après mon doctorat.

Mon intégration en 1999 au sein du CNRS au Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires (LMPM) est due pour beaucoup à Louis Cot, alors directeur du LMPM, Bernard Raveau, alors directeur du CRISMAT, et Jean Durand, animateur de l'Equipe Plasma au LMPM puis à l'IEM. Je leur en suis infiniment reconnaissant.

Je tiens à témoigner tout particulièrement ma sympathie et ma reconnaissance à Jean Durand et André Ayral. J'ai énormément appris sur le métier de chercheur à leur contact et si je me sens aujourd'hui capable d'encadrer des recherches, c'est grâce à leur exemple, leurs grandes connaissances et leur expérience.

Merci ensuite aux rapporteurs Agnès Granier (Institut Jean Rouxel – Nantes), Francis Maury (CIRIMAT – Toulouse) et Francis Teyssandier (PROMES – Perpignan) qui m'ont fait l'honneur de donner leur appréciation sur ce manuscrit en y consacrant de leur temps. Je suis certain que nous aurons l'occasion de nous revoir pour de futures collaborations, et comme nous le faisons déjà régulièrement, dans les GDR, actions spécifiques du CNRS et des universités auxquelles nous participons.

Mes travaux au LMPM, devenu l'Institut Européen des Membranes (IEM) et dirigé actuellement par Gérald Pourcelly, sont avant tout un travail d'équipe. Merci notamment à Stéphanie Roualdès, dont j'ai continué une partie de l'activité sur les membranes PECVD d'organosiliciés. C'est avec grand plaisir que je travaille maintenant à ses côtés depuis son retour au sein de l'équipe.
Merci aussi aux autres membres de l'équipe SGP à laquelle j'appartiens et notamment Anne Julbe avec qui je partage avec grand plaisir plusieurs activités de recherche.

Je remercie également les responsables des services scientifiques de l'IEM, en particulier Didier Cot, Eddy Petit, Nathalie Masquelez, Aldeslam El Mansouri pour leurs compétences et leur disponibilité ainsi que les services administratifs et de gestion, en particulier Nathalie Bonneval, Cathy Scognamiglio, Philippe Falque, Jean-Pierre Ravier, Isabelle Houlfort, Jean-Paul Scotto, Michèle Veaute.

Je tiens à remercier tout particulièrement Patrice Montels et l'atelier mécanique de l'IEM pour sa disponibilité, son aide et pour ses très belles réalisations : le support rétractable du spectromètre de masse plasma et la cellule d'ellipsométrie environnementale.

J'adresse un grand merci à tous les étudiants, stagiaires et contractuels que j'ai encadré et co-encadré tout au long de ces six dernières années : Wassim, Wilfried, Jihye, Emilie, Laurent, Romain, Zoita, Petronel, Paloma, Véronique, Fabienne et Vincent. Merci également à Mauricio pour son aide et nos diverses discussions.

Merci à toute ma famille, en particulier mes parents, à mes amis et à ma belle famille qui m'a accueilli à bras ouvert. Ils contribuent tous beaucoup à mon bien être.

Enfin je tiens à témoigner tout particulièrement mon amour à Florence, arrivée à l'IEM en février 2001 pour effectuer son stage de DEA Matériaux de l'Université Montpellier II au sein de l'équipe plasma, et qui est devenue ma femme en avril 2004. Je lui souhaite au passage une bonne carrière d'enseignant-chercheur à l'UMII et au LPMC, dirigé actuellement par Jean-Claude Tedenac.

Sommaire

I. Curriculum vitae 1

II. Avant-propos 3

III. Résultats de thèse 5

IV. Résultats post-doctoraux 13

V. Travaux de recherche au CNRS depuis 2000 et objectifs

Introduction 15

Chapitre I – Matériaux PECVD de type a-SiO_xC_y:H 17

1. Etat plasma – technique PECVD
2. Polymérisation-plasma
3. Matériaux plasma amorphes inorganiques
4. Famille de matériaux plasma hybrides
5. Membranes a-SiO_XC_Y:H
   5.1 Membranes polymères-plasma a-SiO_XC_Y:H
   5.2 Propriétés d'usage des membranes polymère-plasma a-SiO_XC_Y:H
   5.3 Etude locale de films a-SiO_XC_Y:H bruts et traités hydrophobes
   5.4 Application aux matériaux à basse permittivité diélectrique
   5.5 Extension vers les très basses permittivités diélectriques
   5.6 Membranes a-SiO_XC_Y:H dense à caractère inorganique
   5.7 Membranes hybrides PECVD a-SiC_X:H sur support tubulaire
6. Conclusions et perspectives

Chapitre II – Caractérisation de la porosité de couches minces et membranes supportées 41

1. Techniques de caractérisation de la porosité et du volume libre
2. Analyse de la porosité par adsorption d'azote à 77 K
   2.1 Cas des micropores
   2.2 Cas des mésopores
3. Analyse de la porosité ouverte de couches minces par porosimétrie ellipsométrique
4. Exemples d'études réalisées avec le dispositif actuel
   4.1 Membrane mésostructurée photoactive d'anatase
   4.2 Couche mince à basse permittivité diélectrique
   4.3 Etude de traitement plasma permettant d'étancher une couche mince mésoporeuse
   4.4 Matériaux PECVD a-SiO_XC_Y:H
   4.5 Affinité chimique et gonflement en EP de matériaux souples
5. Généralisation vers l'ellipsométrie environnementale
6. Couplage de l'adsorption avec la microbalance à quartz
7. Couplage de l'adsorption avec la réflectométrie des rayons X
8. Conclusion et perspectives

Conclusions et perspectives 69

VI. Annexes

1. Production scientifique 71

2. Autres activités liées au métier de chercheur 79

3. Sélection d'articles représentatifs 83

Vincent Rouessac

né le 28 Août 1970 au Mans (72), 35 ans, marié.

Chargé de Recherche au CNRS (CR1, DSC section 15) depuis le 1er octobre 1999

Institut Européen des Membranes (I.E.M.)
UMR 5635 CNRS-UMII-ENSCM
Université Montpellier II – Case courrier 047
2 Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier cedex 5
Tél. : 04 67 14 91 45 ; Fax : 04 67 14 91 19
Vincent.Rouessac@iemm.univ-montp2.fr

Diplômes
- **Ingénieur Céramiste** (1992), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Limoges,
- **D.E.A. Sciences des Matériaux** (1993), Université de Caen,
- **Docteur en Sciences de la Matière et Génie des Procédés** (1997), Université de Caen – Laboratoire CRISMAT* (UMR 6508) et LERMAT** (UMR 6504), *" Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices de céramiques d'oxyde* $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ *texturées par frittage-forgeage. ". Directeurs G. Desgardin* et M. Gomina**.*

Expérience antérieure
- **Chercheur post-doctoral** (12 mois, International Research Fellow, 2/1998-3/1999), Institute for Superconducting & Electronic Materials (ISEM) – University of Wollongong, NSW 2522, Australie – *" Phase Evolution and Process of High-*T_C *Superconducting Bi(Pb)SrCaCuO ceramics and Ag-clad Tapes ".*
- **Ingénieur de Recherche CNRS contractuel** (3 mois : 4/1999-7/1999) au laboratoires CRISMAT (CNRS UMR 6508) / ISMRA – 6, bd Maréchal Juin – 14050 Caen cedex – *" Synthèse de grains sphériques d'oxydes supraconducteurs pour mise en forme par voie explosive ".*

Compétences
Synthèse et caractérisation de couches minces hybrides et inorganiques et de membranes
Technique Plasma Enhanced CVD pour la synthèse et la modification de membranes
Analyse par spectrométrie de masse de la phase plasma.
Caractérisation des couches minces nanoporeuses par des techniques couplées à l'ad/absorption.

Production scientifique
28 publications internationales dans des revues avec comité de lecture,
20 actes de congrès dont 19 internationaux,
21 communications orales dont 17 internationales,
17 affiches de congrès dont 14 internationales,
1 ouvrage dont co-auteur d'un chapitre.

Enseignement et encadrement
Cours magistraux en 3e année à l'ENSCM et à l'Université Montpellier II (Master Professionnel Matériaux),
Co-encadrement d'un post-doc étranger,
Co-encadrement de **4** thèses,
Encadrement de **2** DEA, **6** stagiaires IUT et IUP.

Vie administrative
Membre du Conseil d'Unité de l'IEM,
Membre de la commission de spécialiste 33e section à l'université Montpellier II (secrétaire),
Responsable de la recherche bibliographique en ligne à l'IEM,
Correspondant local de *Workpackage 7* du réseau européen Nanomempro,
Membre de la commission informatique de l'IEM,
Referee régulier d'articles des revues *Advanced Materials*, *J. Membr. Science* et *Thin Solid Films.*

Avant-propos

Ce document se propose de présenter mon activité de recherche depuis le début ma thèse de doctorat jusqu'à maintenant.

J'ai effectué ma thèse de doctorat (1994-1997) au laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux de Caen alors dirigé par Bernard Raveau, au sein de l'Equipe Céramique dont l'activité principale était d'étudier la synthèse de poudres supraconductrices et leur mise en forme en monolithes pour des applications de paliers magnétiques et d'amenées de courant. Pour ma part je me suis intéressé à la famille des oxydes Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O et en particulier aux propriétés mécaniques et supraconductrices de céramiques texturées d'oxyde $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_{10+x}$ dit Bi2223.

J'ai continué dans ce domaine de recherche par un contrat post-doctoral à l'ISEM (*Institute for Superconducting and Electronic Materials*) situé à Wollongong à 80 km au sud de Sydney avec une orientation vers la synthèse de bandes Bi2223 emprisonnées par une gaine d'argent.

Fort de mon expérience acquise pour la synthèse de matériaux avancés inorganiques à propriétés d'usage innovantes, j'ai ensuite intégré le CNRS avec une importante mobilité thématique. J'ai intégré le LMPM (Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires) en octobre 1999 dirigé par Louis Cot au sein du Groupe IV *« Membranes Inorganiques et Hybrides pour Systèmes et Procédés à Fonctions Couplées »* où je m'intéresse dorénavant à l'étude de la synthèse et des propriétés physicochimiques et d'usage de couches minces et membranes obtenues par PECVD. Devenu depuis 2000, l'IEM (Institut Européen des Membranes), aujourd'hui dirigé par Gérald Pourcelly, mes activités au sein de cette unité se spécialise vers l'étude de matériaux membranaires PECVD à caractère hybride et inorganique et s'ouvrent maintenant vers une spécialisation pour les techniques dédiées à l'étude de couches minces sous atmosphères contrôlées, convaincu que ce thème est incontournable dans la science des membranes.

Ce document est donc divisé en plusieurs parties. Dans une première partie sont résumés les principaux résultats obtenus au cours de mon doctorat. Les résultats obtenus au cours de mon stage post-doctoral sont ensuite résumés. La partie suivante décrit les thèmes de recherche que j'ai privilégié depuis mon recrutement au CNRS. La liste de ma production scientifique est ensuite présentée. La partie suivante détaille mes autres activés liées au métier de chercheur : mes activités d'enseignement, d'encadrement, de responsabilités et participations à la vie scientifique internationale, nationale et locale. Enfin, ce document est terminé par une sélection de plusieurs articles publiés représentatifs de mes activités depuis 1994.

Synthèse et caractérisations mécaniques et supraconductrices de céramiques d'oxyde $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ texturées par frittage-forgeage

Thèse effectuée d'octobre 1994 à novembre 1997 (bourse MENRT)

Co-dirigée par Gilbert Desgardin, Professeur des Universités à Caen (CRISMAT) et Moussa Gomina, Chargé de Recherche CNRS (LERMAT)

Laboratoires CRISMAT (CNRS UMR 6508) & LERMAT (CNRS UPRES-A 6004) - ISMRA - 6, bd Maréchal Juin - 14050 Caen cedex.

Si les bandes composites argent-Bi2223 sont largement étudiées en cherchant à les optimiser afin d'en faire de long fils supraconducteurs à haute température critique, les caractéristiques plutôt médiocres des céramiques massives Bi2223 sans argent publiées jusqu'en 1994 étaient responsables de l'engouement beaucoup plus modéré qu'on leur portait à l'époque. Le but de ce travail de thèse a été d'améliorer les propriétés supraconductrices de ces céramiques en rassemblant et adaptant tout au long du processus de fabrication les différents moyens susceptibles d'en accroître les caractéristiques finales.

La thèse s'articule en cinq parties. Après un résumé rapide des propriétés des supraconducteurs, les différentes parties détaillent la synthèse de la poudre de phase 2223 par voie sol-gel, la mise en forme de cette poudre en céramiques massives texturées et finalement les caractérisations mécaniques et supraconductrices de ces céramiques.

1. Synthèse de l'oxyde $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$

L'oxyde supraconducteur à haute T_C $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Bi-2223) a été synthétisé en phase presque pure aux rayons X, par une voie sol-gel. La procédure chimique et les conditions de frittage sont détaillées. Une étude comparative de la cinétique de formation de la phase 2223 par les méthodes dites classique et sol-gel en fonction de la température mène à une estimation de l'énergie d'activation et confirme que la voie sol-gel accélère la formation de la phase 2223, très lente en synthèse classique de poudre (Figure 1).

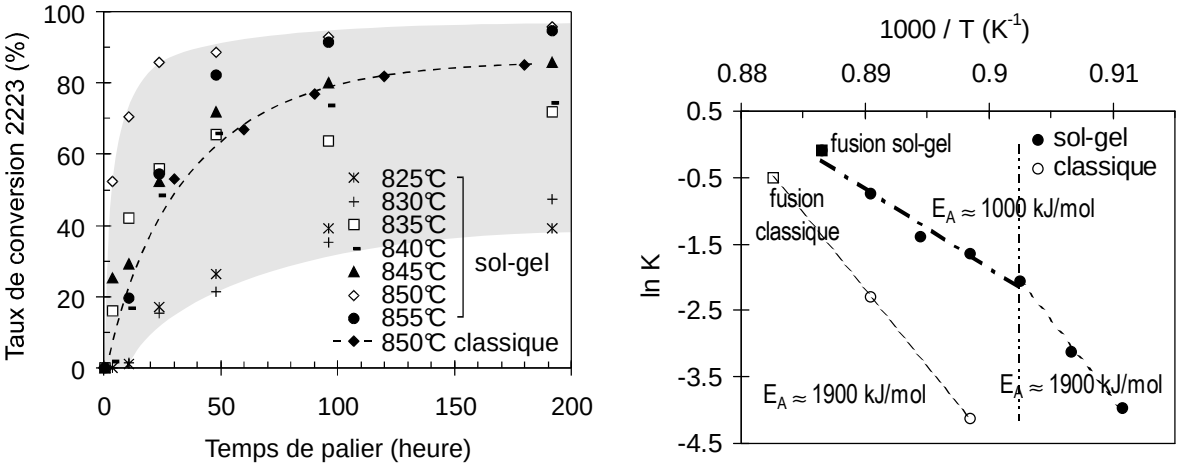


Figure 1 *- Cinétique de formation de la phase 2223 par voie sol-gel en fonction de la température, comparée à la voie « classique » et énergie d'activation.*

La poudre ainsi obtenue, après un traitement thermique court de chamottage du précurseur sol-gel suivi de deux traitements thermiques de frittage réactif de 24 heures à 845°C et 850°C sous air, entrecoupés d'un broyage intermédiaire, possède un taux de phase 2223 supérieur à 95% avec des grains très lamellaires de largeur moyenne 10 µm et d'épaisseur très inférieure au micron. Pour une même pureté finale de la poudre, le gain de temps en synthèse par voie sol-gel est donc très significatif (Figure 2).

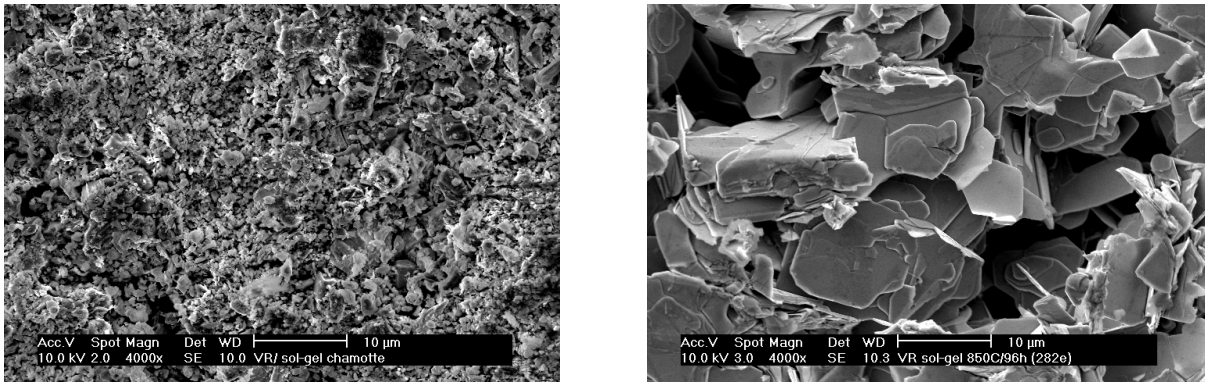


Figure 2 *- Morphologie des poudres du précurseur sol-gel (gauche) et de la poudre de phase 2223 pure à 95 % en diffraction X (droite).*

2. Frittage-forgeage de céramiques supraconductrices monolithiques

La poudre (Bi,Pb)-2223 issue de la voie sol-gel a été mise sous forme de céramiques monolithiques denses par frittage forgeage sous air. Le cycle de forgeage a été optimisé (température,

charge et temps de maintien) afin d'obtenir des disques hautement texturés après une déformation lente mais importante, limitant la décomposition de la phase 2223 (Figure 3). Pour augmenter la cohésion des grains, le forgeage a lieu à 845°C, température très proche du début de fusion incongruente de la phase 2223. Quelques grains de phases secondaires (2212, SrCaCuO, SrCaPbO) provenant d'une conversion incomplète de la poudre en phase 2223 lors de la synthèse et de la lente décomposition lors du forgeage, de morphologie (~ isotrope) et taille (~ 5-20 µm) bien différentes de celles des grains 2223, perturbent localement l'alignement de la texture.

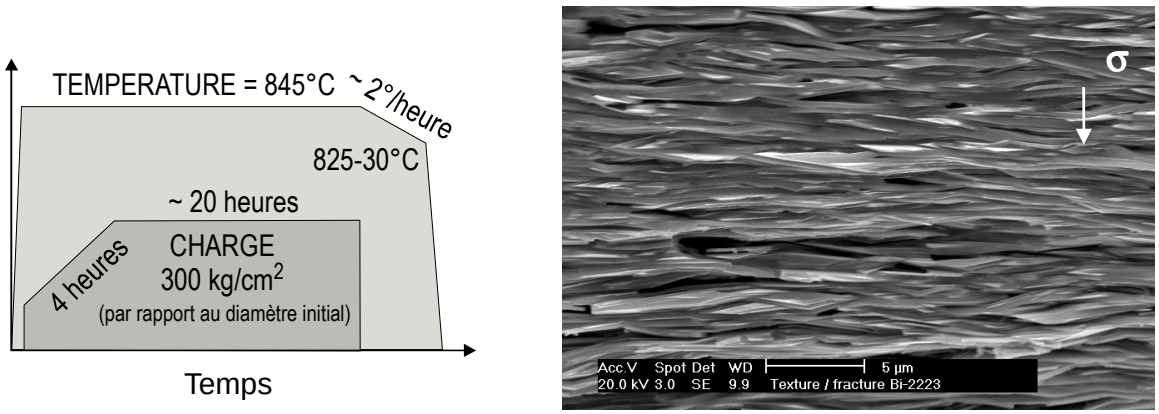


Figure 3 *- Cycle de forgeage retenu pour texturer les céramiques d'oxyde 2223 (gauche) ; microstructure au cœur d'un disque forgé sous ce cycle (droite).*

De plus, l'obtention d'un degré moyen de désorientation étroit (~ 8°) des plaquettes autour de l'axe de forgeage implique une épaisseur finale des disques relativement faible (jusqu'à 1 mm). Un forgeage supplémentaire rapide d'un empilement de plusieurs de ces disques permet cependant de mettre en forme des céramiques très texturées et épaisses.

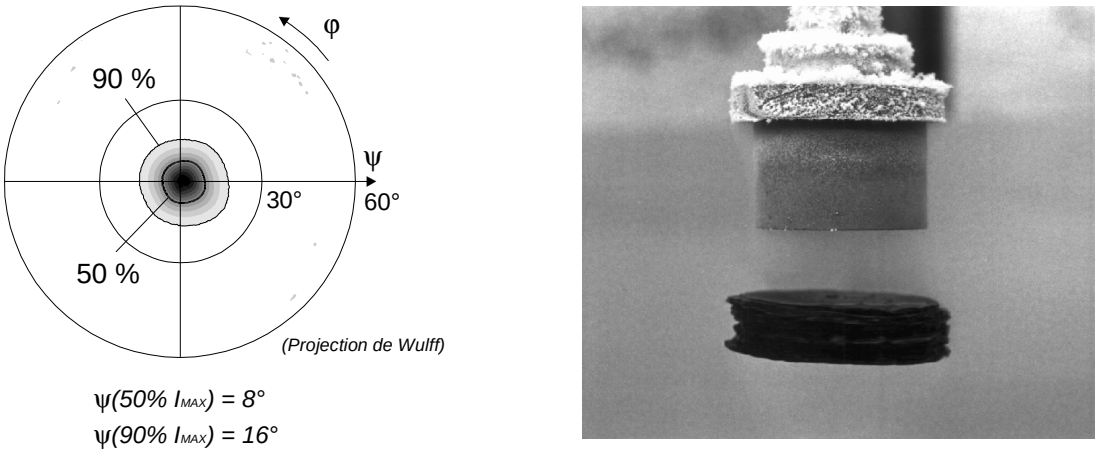


Figure 4 *- Répartition de l'orientation des grains 2223 d'un disque forgé (figure de pole 0 0 14, à gauche) et céramique massive composée de plusieurs disques soudés par un forgeage supplémentaire. Mise en évidence du piégeage à 77 K sous un aimant permanent (à droite).*

3. Etude mécanique de ces céramiques texturées

Des éprouvettes extraites des pastilles issues du forgeage composées d'un empilement de plusieurs disques texturés ont subi des tests mécaniques de dureté et flexion 3 points. Ces tests ont permis d'une part de confirmer l'homogénéité de texture au sein d'un même disque et la reproductibilité des caractéristiques mécaniques après un même cycle de forgeage.

Le forgeage permet d'obtenir des céramiques beaucoup plus denses (porosité relative $\pi < 5$ %) que les céramiques 2223 frittées après pressage à froid ($\pi \sim 25$ %). Les caractéristiques mécaniques sont donc nettement supérieures : un module élastique atteignant 120 GPa et une dureté supérieure à 3 GPa, à comparer aux valeurs respectives 40 GPa et 800 MPa pour les céramiques frittées poreuses.

La texture, due à la morphologie des grains et au forgeage unidirectionnel, conduit à des céramiques aux propriétés mécaniques très anisotropes. Les caractérisations de dureté, d'élasticité et de ténacité en fonction des conditions de forgeage le montrent clairement.

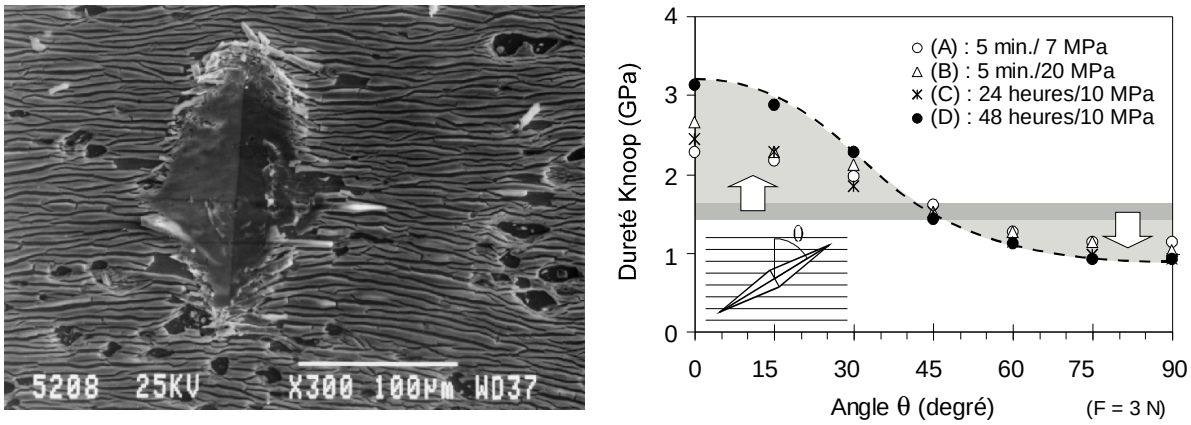


Figure 5 *- Effet de la microstructure sur la déformation d'une empreinte Vickers initialement carrée sous l'indenteur (gauche) et dureté Knoop en fonction du cycle de forgeage et de l'orientation de grand axe de l'empreinte par rapport à l'axe de forgeage de la céramique (droite).*

Une fissure amorcée le long de l'axe de forgeage se propage préférentiellement le long du plan des grains où le clivage est aisé, mais est freinée par l'existence d'un fort pontage intergranulaire qui participe à une ténacité élevée allant jusqu'à $3\ \mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$ le long de la texture. La déviation très marquée de la fissure et les instabilités sur les courbes de chargement après la charge maximale de rupture illustrent l'influence de la qualité de la texture, donc du cycle de forgeage.

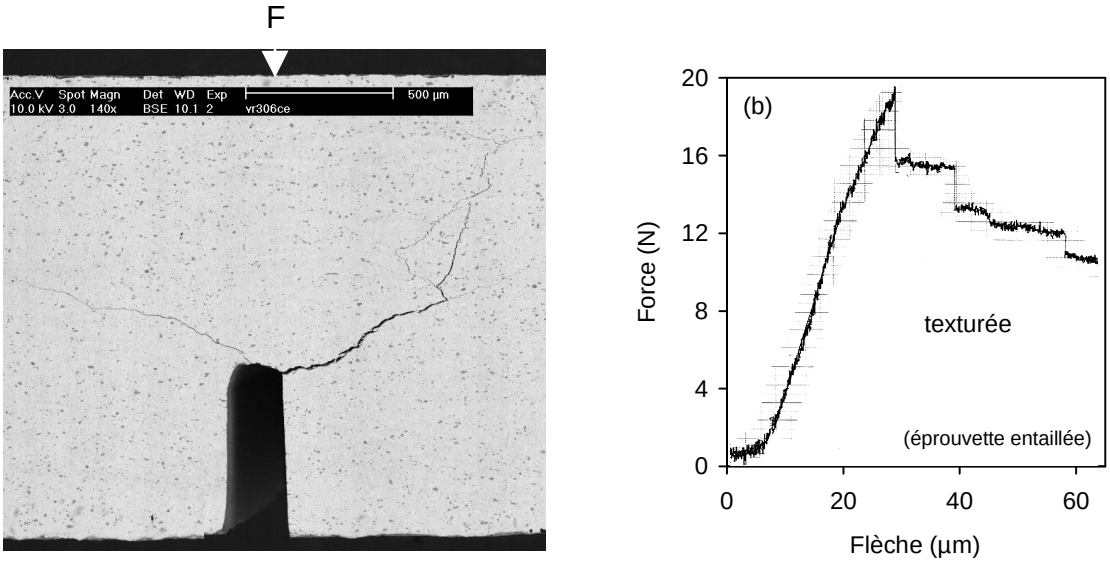


Figure 6 *- Profil de la propagation d'une fissure principale amorcée en flexion 3 points sur une éprouvette SENB (à gauche) et courbe charge-déplacement typique correspondante (à droite).*

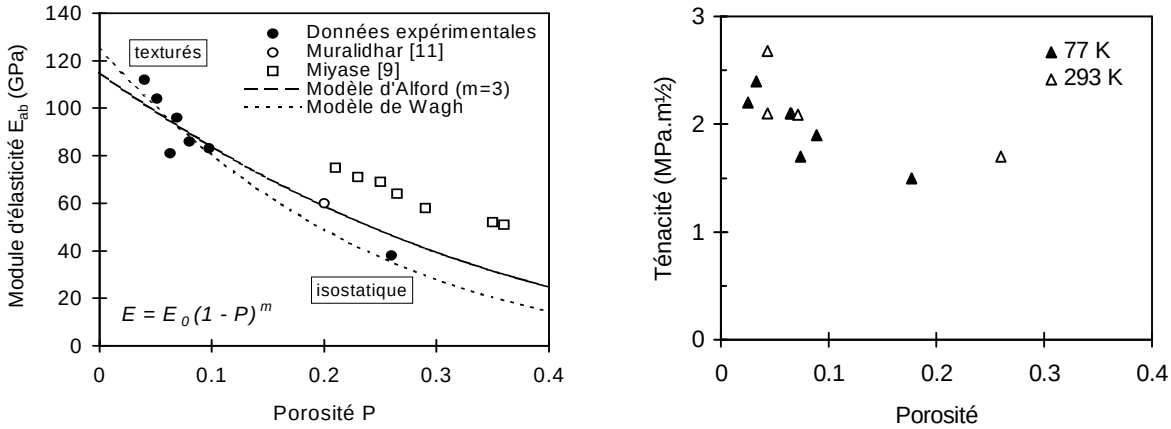


Figure 7 *- Modules d'élasticité en flexion 3 points le long de la texture en fonction de la porosité, comparés aux valeurs de la littérature (gauche). Ténacité en fonction de la porosité mesurée en flexion 3 points à 77 K et température ambiante (à droite).*

4. Propriétés supraconductrices de ces céramiques texturées

Les céramiques 2223 très texturées transportent des densités de courant critique de plus de 12000 A/cm^2 en continu à 77 K en champ magnétique extérieur nul après un recuit sous atmosphère contrôlée (7,5 % O_2), valeurs bien supérieures à celles obtenues après recuit sous air (7000 A/cm^2 max), grâce à une transition supraconductrice plus franche à 110 K. Ces valeurs sont cependant fortement diminuées à 77 K par un champ magnétique extérieur à cause d'un alignement imparfait des grains et du piégeage faible le long de leur axe cristallographique c. Par contre, les densités de courant

critique en aimantation mesurées à 10 K atteignent 10^5 A/cm^2, et dépendent moins de l'intensité du champ.

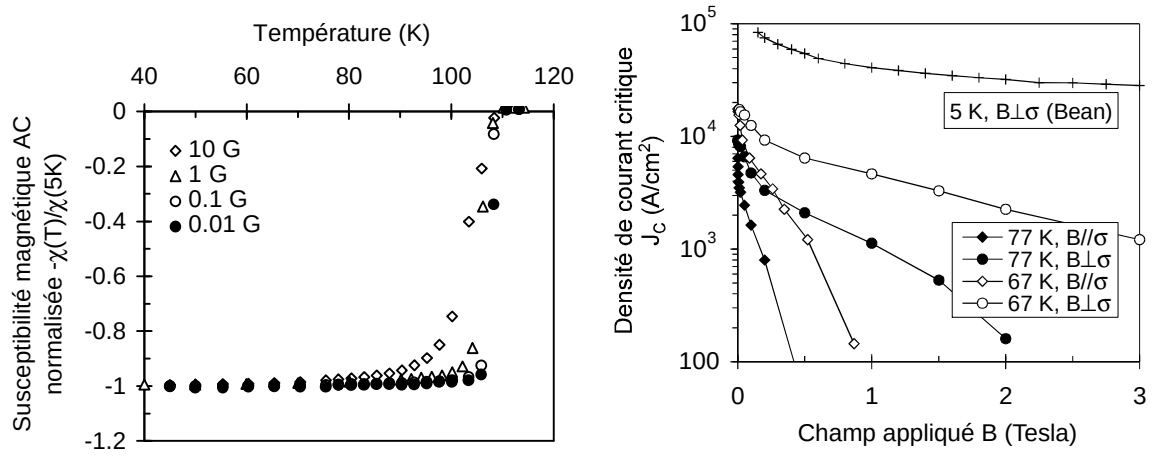


Figure 8 *- Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour plusieurs valeurs de champ parallèle à l 'axe de forgeage (à gauche) ; densité de courant critique sous champ magnétique le long de la texture, mesurée en transport à 67 et 77 K, et en aimantation à 5 K (à droite).*

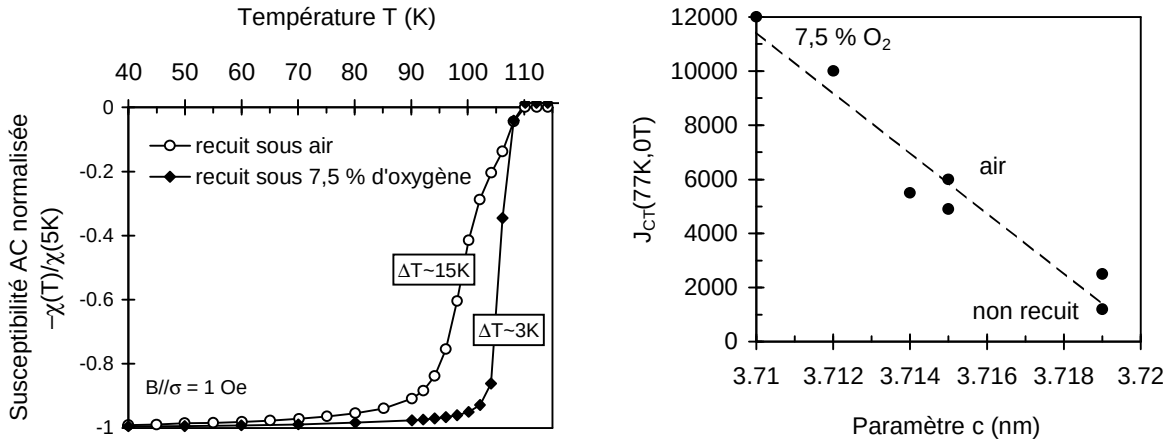


Figure 9 *- Comparaison des transitions magnétiques après recuit sous air ou sous 7,5 % d'oxygène (à gauche). Densité de courant critique de transport à 77 K, en fonction du recuit (à droite).*

L'influence de la qualité de la texture, du recuit post forgeage et du taux des phases secondaires résiduelles sur les propriétés supraconductrices a également été mise en évidence dans cette étude. Il en ressort que le taux de phase secondaire doit être le plus faible possible, d'une part parce que les gros grains non supraconducteurs (phases SrCaCuO) perturbent l'alignement des plaquettes 2223 et d'autre part parce les taux d'oxygène et de plomb de la matrice 2223 déterminants pour les propriétés supraconductrices influent aussi sur la ségrégation de la phase Ca_2PbO_4.

Conclusion

La quasi absence de porosité dans ces céramiques très texturées, le module élastique qui en découle, le caractère pseudo-métallique et lamellaire des phases supraconductrices au bismuth conférant des propriétés mécaniques à la rupture intéressantes, et la bonne aptitude au transport de courants supraconducteurs sans endommagement, font des céramiques massives forgées d'oxyde $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ sans argent un matériau apte pour la réalisation d'applications technologiques comme les amenées et limiteurs de courant.

Stage post-doctoral

Effectué de janvier 1998 à février 1999, sous la responsabilité de S. X. Dou, professeur

Institute for Superconducting & Electronic Materials
University of Wollongong
NSW 2522, Australie

Suite à mon doctorat, j'ai intégré l'ISEM, laboratoire de l'université de Wollongong où j'ai effectué un contrat postdoctoral financé par l'Australian Research Council.

J'y ai étudié l'effet d'une pression mécanique uniaxiale sur la cinétique de formation de l'oxyde supraconducteur $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Bi-2223) depuis $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Il a été trouvé que l'action de la pression appliquée simultanément à la température de frittage freine fortement la cinétique de formation bien qu'elle induise une forte texture des grains de Bi-2223. Un cycle thermique supplémentaire sans plus faible pression externe que celle utilisée lors de la mise en forme permet de compléter la transformation jusqu'à une phase quasi-pure (pure en DRX) sans altérer la texture. Des analyses de susceptibilité AC ont permit de décorréler les propriétés supraconductrices intra grains du couplage inter grains, fonction des paramètres de la mise en forme. J'ai contribué à synthétiser la première amenée de courant supraconductrice de grande échelle qui supportait 250 A en continu sans perte résistive (figure).

J'ai aussi participé à l'étude de l'influence d'un pressage à chaud pour améliorer la qualité de texture et l'interconnexion des grains dans les bandes Ag/Bi-2223 qui jusqu'à présent étaient étirées seulement à froid.

En parallèle, j'ai automatisé deux outils de caractérisation dimensionnés pour les amenées et les limiteurs de courant : automatisation de mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et automatisation de l'acquisition automatique de caractéristiques courant-tension pour les barres Bi-2223 et les bandes Ag/Bi2223.

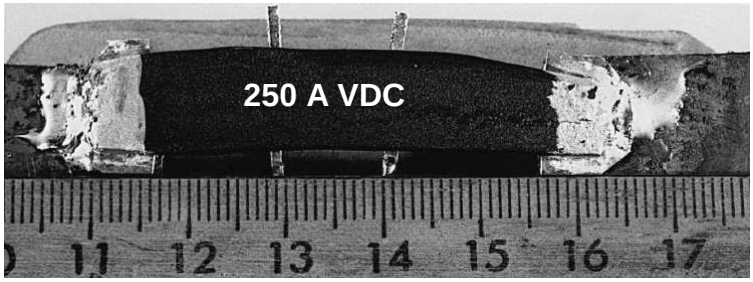


Figure *- Amenée de courant en conditions de test électrique I-V*

Les résultants obtenus durant mon contrat postdoctoral ont permis de rédiger un article de revue ainsi que deux *proceedings* de congrès qui sont actuellement publiés :

Bi-2223 bar current leads fabricated by the combination of cold isostatic pressing and hot pressing.
Fu X. K., Rouessac V., Guo Y., Mikheenko P., Liu H., Dou S. X.
Physica C: Superconductivity and Its Applications **320** (1999) 183-188.

A new method to fabricate Bi-2223 current leads.
Fu X. K., Rouessac V., Guo Y., Yao P., Liu H., Dou, S. X.
Advances in Cryogenic Engineering **46** (2000) 467-472.

Comparison of Ag/Bi-2223 tapes processed with and without hot-pressing and post-annealing.
Liu H., Polyanskii A., Zeng R., Yao P., Rouessac V., Dou S. X.
Advances in Cryogenic Engineering **46** (2000) 801-808.

Activités de recherche depuis mon intégration au CNRS

Travaux réalisés au LMPM et à l'IEM (10/1999 – 2006)

Activités de recherche depuis mon intégration au CNRS

Travaux réalisés au LMPM et à l'IEM (10/1999 – 2006)

Introduction

Des nombreuses technologies à membranes mises au point et industrialisées permettent aujourd'hui de supplanter d'autre modes de séparation plus onéreux ou de réaliser des séparations jusque là encore impossibles en terme de rendement et qualité. Les domaines d'application des membranes sont nombreux. De l'environnement à l'énergie en passant par la médecine, les enjeux de la séparation sont considérables. De l'application recherchée va dépendre le choix du procédé de séparation en fonction des caractéristiques chimiques, physiques et microstructurales de la membrane séparatrice.

Les potentialités des matériaux déposés par CVD assisté par plasma (PECVD) ne sont plus à démontrer. La technique est employée à grande échelle et/ou sur de grandes surfaces aussi bien par lots qu'en continu sur des matériaux à faible valeur ajoutée (agroalimentaire : traitement de films protecteurs) et pour des dispositifs à forte et très forte valeur ajoutée (microélectronique : composants, spatial : miroirs). Le dépôt chimique par voie sèche à température ambiante ou proche est un atout considérable dans l'industrie des couches minces supportées sur substrat non réfractaire. Initialement sous vide, cette technique évolue et beaucoup d'études sont actuellement basées sur le fonctionnement de dispositifs PECVD pouvant travailler à pression atmosphérique pour traiter un film défilant.

Sous vide, la technique reste très intéressante notamment pour la fabrication de multicouches et membranes pour les applications piles à combustible, capteurs, de plus petite dimension, et pour des traitements intermédiaires de préparation d'une surface (greffage pour accroche, …).

La PECVD est de plus en plus utilisée pour la fabrication de couches minces par « polymérisation-plasma » d'espèces chimiques plus ou moins complexes, dans le but de garder l'information (composition et environnements chimiques) apportée par le ou les précurseurs en phase vapeur appellés parfois « monomères », par identification à la polymérisation conventionnelle. La structure du matériau amorphe déposé est donc fortement dépendante des précurseurs et des conditions expérimentales de dépôt qui sont nombreuses et dépendantes simultanément : nature et flux du précurseur dans le réacteur de dépôt, présence d'un gaz porteur, diluant ou réactif, pressions partielles, pression totale, taille et distance inter électrode, couplage de la décharge plasma, énergie et fréquence du signal électromagnétique injecté, température du substrat.

De cette structure vont dépendre les propriétés d'usage du film. L'espace libre (volume libre, ultramicroporosité) formé au cours de la synthèse PECVD du film amorphe et ménagé par le choix des

précurseurs (linéaires, cycliques) fonctionnalisés ou non et la nature chimique des groupements terminaux influençant l'arrangement des espèces venant « s'empiler », vont conditionner le transfert sélectif de fluides au travers du matériau membranaire.

Le présent document est divisé en deux parties.
Le premier chapitre est consacré à l'élaboration de films par PECVD a-SiO_XC_Y:H, leur caractérisation physicochimique et microstructurale ainsi que leur utilisation en tant que membranes pour la séparation de gaz et amène à la conclusion qu'une meilleure connaissance du réseau amorphe est nécessaire pour comprendre l'immobilisation et le transfert d'espèces à travers ces matériaux.
Le second chapitre présente une famille de méthodes de caractérisation couplant l'absorption et l'adsorption de molécules sondes avec des méthodes de caractérisation dédiées à l'analyse de couches minces supportées : l'ellipsométrie, la réflectométrie des rayons X aux bas angles, la gravimétrie par microbalance à quartz, couplées toutes les trois avec un dispositif permettant la sorption et la désorption contrôlées de différents gaz et différentes vapeurs. Elles s'appliquent donc aux films minces PECVD mais aussi à tout matériau en couche mince supportée de type polymère ou céramique. Ces techniques de caractérisation *in situ*, tout à fait intéressantes dans le cadre de l'étude des membranes car elles permettent d'analyser les interactions pénétrant – matrice, sont en cours de développement et apporteront des informations pour la compréhension des mécanismes de transfert.

Chapitre I – Matériaux PECVD de type a-SiO_xC_y:H

Les traitements de surface par plasma conduisent soit à la modification de l'extrême surface par greffage de radicaux de différentes natures soit à la formation de couches allant de plusieurs nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur recouvrant complètement la surface du solide à traiter. C'est ce dernier cas et plus particulièrement le cas des couches de matériaux a-SiO_XC_Y:H qui est traité dans ce chapitre. Pour cela, avant de détailler mes études et résultats sur cette famille de matériaux, une description simple du principe de la « polymérisation-plasma » et de la technique de mise en forme par PECVD est présentée ci-dessous. Ensuite les films obtenus sont présentés en fonction de leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés d'usage.

1. Etat plasma - technique PECVD

L'état plasma, état gazeux partiellement ionisé, est le lieu de nombreuses réactions chimiques en phase homogène dues à la grande diversité des espèces neutres ou chargées, de vitesse et masse très diverses, animées par un champ électromagnétique externe. Les techniques permettant de caractériser l'état plasma (énergies des espèces, composition chimique d'un plasma) dans le cas de plasmas simples et/ou non condensables sont la sonde électrostatique, la fluorescence induite par laser, la spectroscopie d'émission optique et la spectrométrie de masse (*cf* page 22), dans le cas de plasma de dépôt.

Même s'il existe de très nombreuses réactions de collisions inélastiques entre particules, les plus nombreuses sont les collisions électrons – neutres lents, car les populations de ces espèces sont les plus importantes [1].

La technique de traitement par plasma froid consiste en la formation d'une couche mince par réaction hétérogène d'un plasma sur la surface d'un solide. Les collisions les plus efficaces en terme de croissance d'un film sont celles qui sont à l'origine de radicaux ou d'ions s'adsorbant sur les surfaces en regard. Ensuite la nature du film dépend du flux d'adsorption, du coefficient de collage, de la mobilité et de l'organisation des espèces en surface, de leur réactivité et du flux de désorption de ces espèces et des produits issus des réactions de surface. La Figure 1 schématise le procédé plasma dans le cas d'un plasma capacitif à basse pression pour le dépôt de polymères-plasma à partir d'une vapeur d'organométallique. La Figure 2 recense les étapes qui entrent en jeu lors d'un dépôt plasma.

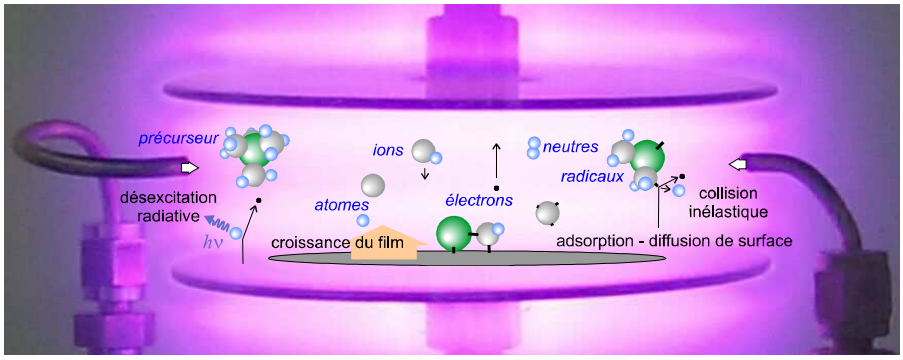


Figure 1 *- Etapes d'un procédé de dépot hétérogène phase gazeuse – surface solide.*

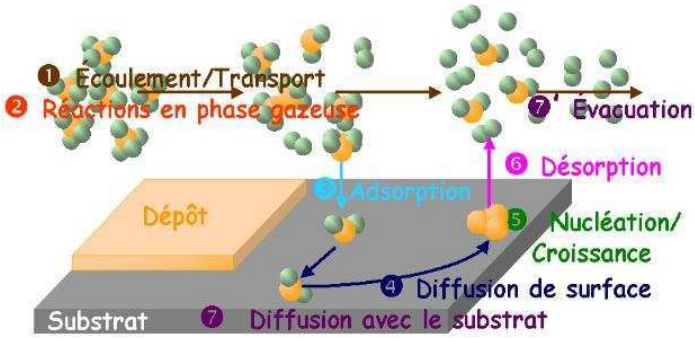


Figure 2 *- Etapes du procédé de dépôt hétérogène.*

Parmi les nombreux paramètres contrôlables influençant la nature physicochimique du dépôt PECVD, citons :

- La **configuration spatiale dans l'enceinte de dépôt**. Le transport des espèces intervenant dans le processus de dépôt depuis l'introduction des précurseurs jusqu'au système de pompage est fonction de son volume, sa forme ainsi que de la position de la surface à traiter
- la **nature des espèces gazeuses**. La technique nécessite une pression de vapeur du précurseur condensable suffisante. La polymérisation-plasma utilise classiquement des gaz condensables (SiH_4, CH_4, et vapeurs issues de l'évaporation de précurseurs liquides (composés moléculaires complexes)
- les **pressions partielles** et la **pression totale** des précurseurs gazeux. Certains précurseurs ont des pressions de vapeurs saturantes trop faibles pour être créées par pompage direct. Un gaz vecteur inerte chimiquement permet de véhiculer le précurseurs jusqu'au réacteur de dépôt. Il doit être pris en considération dans le plasma car il y est souvent présent en grande quantité.
- les **flux** de précurseurs à proximité de la surface traitée. Les **débits** et l'efficacité de pompage conditionnent le temps de résidence des espèces et donc la fréquence de collisions entre les

espèces suivant le champ électromagnétique et les espèces lentes, en fonction des libres parcours moyens.

- la **température de la surface** traitée est à l'origine de la microstructure du dépôt mais aussi de sa composition car elle influence la nature et la quantité des produits désorbées.
- la **forme** (oscillation continue, modulée, pulsée), la **fréquence** (des basses fréquences aux micro-ondes) et la **puissance** de l'onde électromagnétique excitatrice qui peut être soit continue, soit intermittente ou pulsée.

2. Polymérisation-plasma

Avec des gaz précurseurs condensables complexes (organométalliques et autres composés moléculaires) et dans certaines conditions de plasma dites « douces », il est possible d'obtenir un dépôt de nature polymère. Il s'agit en fait d'une polymérisation-plasma des précurseurs que l'on nomme alors monomères. Ce type de dépôt se produit lorsque la fragmentation des précurseurs est faible en phase plasma et en surface. Ceci est favorisé à plus forte pression, à plus faible puissance et à plus faible température limitant aussi la décomposition thermique des radicaux absorbés et leur mobilité en surface. Pour faciliter la comparaison de dépôts d'une même famille chimique, un paramètre composite a été introduit [2] : pc = W/FM, W étant la puissance électrique absorbée par le plasma, F le flux du monomère et M sa masse molaire. Il représente l'énergie électrique fournie par unité de masse de monomère. Les conditions dites « douces » correspondent à un paramètre composite faible (faible fragmentation des précurseurs). L'architecture du précurseur de base est à l'origine du motif constituant le dépôt plasma qui est appelé polymère-plasma (« PP »). Un paramètre composite élevé est signe d'un plasma plus fortement énergétique, lieu d'une forte fragmentation et donne lieu à un matériau inorganique généralement non stoechiométrique et amorphe (*cf* paragraphe suivant).

Le polymère-plasma se différencie du polymère conventionnel principalement par sa réticulation très importante et une croissance tridimensionnelle désordonnée à la fois spatialement et par les différentes compositions chimiques locales issues des différents radicaux. Ce polymère-plasma ne présente pas de transition vitreuse et est beaucoup plus stable thermiquement et chimiquement qu'un polymère conventionnel. Concernant sa composition chimique plusieurs analyses XPS [3,4] ont montré qu'un polymère-plasma était très proche du polymère conventionnel équivalent. Par exemple le matériau PP-M2 issu de la polymérisation-plasma de l'hexaméthyldisiloxane (M2) a pour composition chimique moyenne Si:O:C 25:25:50 [5], sensiblement identique à celle du polydiméthylsiloxane (PDMS). Il est cependant déficitaire en hydrogène de par sa forte réticulation. Pour assurer encore plus la formation d'un polymère-plasma, le plasma peut être pulsé [6] ou modulé avec un temps « on » de génération des radicaux par collisions électroniques suivi d'un temps « off » où ceux-ci diffusent vers le substrat sans bombardement ionique.

3. Matériaux plasma amorphes inorganiques

Dans des conditions expérimentales opposées : à faible pression et forte puissance électromagnétique favorisant une importante fragmentation des précurseurs, les films déposés sont de nature inorganique et amorphe. Dans le cas de la famille des matériaux PECVD synthétisés à partir de précurseurs organosiliciés $Si_WO_XC_YH_Z$, ils sont notés a-SiO_XC_Y:H.

Les liaisons covalentes du précurseur sont rompues dans la phase plasma principalement par collision électronique. Certains produits de ces collisions sont évacués vers l'extérieur. Les autres contribuent à la formation du dépôt. Le matériau déposé est amorphe car la faible température de surface entraîne une faible mobilité de surface et la réorganisation locale est insuffisante pour permettre toute cristallisation.

La fragmentation est telle que l'architecture initiale de la molécule précurseur n'est pas conservée dans le motif de base du dépôt. Par exemple, à partir de l'hexamethyldisiloxane, le solide obtenu est de la forme a-SiO_X:H (carboné), les groupements méthyles étant majoritairement éliminés sous forme de méthane, d'éthylène ou d'acétylène.

Si, de plus, le précurseur moléculaire est dilué dans un atmosphère pouvant libérer facilement les éléments O, C ou N, les films amorphes obtenus sont des oxydes, carbures ou nitrures dont la composition chimique se rapproche de celle de matériaux cristallins stoechiométriques. Leur densité massique se rapproche aussi de celle des composés cristallisés équivalents [7].

4. Famille de matériaux plasma hybrides

La technique PECVD permet d'obtenir des couches minces de différentes nature en jouant sur tous les paramètres précédemment définis et permet d'obtenir toute une famille de matériaux hybrides intermédiaires à partir d'un précurseur, allant du polymère-plasma fortement dépendant de l'architecture du monomère précurseur, jusqu'au matériau inorganique amorphe fortement dépendant de la composition chimique du précurseur. Il y a un très bon accord entre le choix des principaux paramètres plasma, la composition du plasma analysé en spectrométrie de masse (SM) et les analyses de spectroscopie infrarouge (IRTF) réalisées sur les dépôts PECVD (Figure 3). Le passage entre ces deux extrêmes peut être très progressif, conduisant à des matériaux amorphe hybrides obtenus en augmentant progressivement le paramètre composite en jouant sur la puissance électrique injectée, les flux de précurseurs, leur dilution et la température du support.

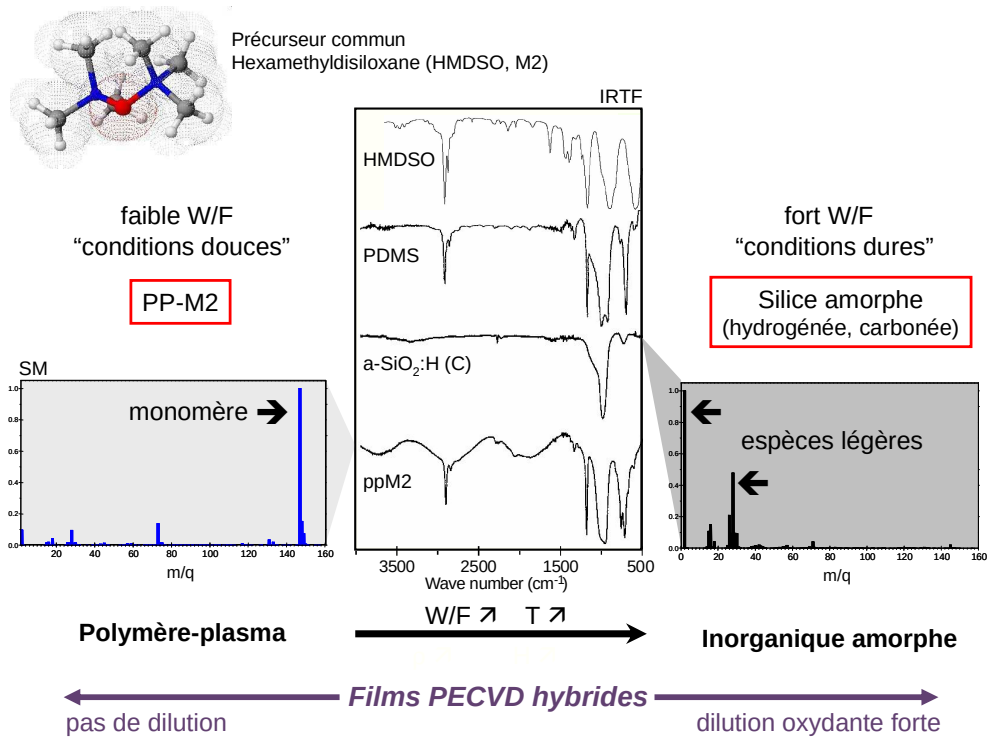


Figure 3 *- Relation plasma - matériau déposé. Cas de films préparés par PECVD d'hexaméthyldisiloxane.*

5. Membranes a-SiO_XC_Y:H

Les matériaux hybrides plasma sont suffisamment denses pour envisager des applications en tant que couches barrières ou membranes pour la séparation de gaz. Si plus de 500 publications internationales depuis les 4 dernières années traitent de la modification de membranes polymères par plasma, une bonne centaine traite de membrane inorganique synthétisées par CVD conventionnelle et moins d'une centaine traitent de membranes de matériaux PECVD utilisées dans différents domaines tels que les membranes pour capteurs [8,9], les membranes pour séparation de gaz [10-12], de composés organiques volatils (COV) [13,14], de liquides [15] et de barrières à la diffusion de gaz [16,17], sans compter certaines barrières à la diffusion du cuivre dans l'industrie de la microélectronique [18,19], et plus récemment, comme électrolyte de piles à combustible basse température [20-22].

5.1 Membranes polymères-plasma a-SiO_XC_Y:H

Les polymères denses sont perméables aux gaz et vapeurs par un processus de dissolution-diffusion après adsorption en amont de la membrane, diffusion au sein du matériau membranaire et désorption en aval. Cette diffusion dépend fortement de la nature du réseau. La perméabilité des élastomères est importante grâce à leur déformation locale pouvant être importante mais leur sélectivité reste faible. Inversement les polymères vitreux, plus rigides, sont moins perméables mais plus sélectifs. En

pouvant jouer sur le degré de réticulation, la technique PECVD permet de balayer le domaine entre ces deux matériaux caractéristiques.

Un polymère-plasma PP-SiOCH bénéficie de la souplesse apportée par la flexibilité des chaînes Si-O-Si, mais aussi de la rigidité due à sa réticulation naturellement importante. Ayant pour référence le polymère conventionnel PDMS et le polymère-plasma PP-M2, il est intéressant de les comparer avec d'autres polymères-plasma d'organosiliciés en partant de précurseurs autre que l'hexamethyldisiloxane, comportant des chaînes -[SiO]- plus longues et/ou des cycles $[SiO]_n$. Le réseau amorphe ainsi obtenu, différent de celui de PP-M2, garde la structure initiale des monomères car peu fragmentés lors de la synthèse PECVD. Des membranes polymères-plasma synthétisées à partir de précurseurs linéaire (octamethyltrisiloxane, MDM) ou cycliques (hexaméthylcyclotrisiloxane, D3, octaméthylcyclotetrasiloxane, D4)

De plus, en co-polymérisant par plasma deux précurseurs, l'octaméthyltrisiloxane (MDM) linéaire et l'hexamethylcyclotrisiloxane (D3) cyclique et en faisant varier leur proportion respective, on joue sur la réticulation des chaînes et la quantité de volume libre dans le matériau, qui provient à la fois du volume libre intrinsèque laissé par le précurseur cyclique et du volume libre créé lors de la croissance tridimensionnelle et amorphe du polymère-plasma.

Dans un premier temps la faisabilité d'un tel dépôt a été vérifiée par une analyse *in situ* de la composition du plasma en radicaux lourds lors de la synthèse et par une analyse *ex situ* du dépôt.

Pas moins d'une cinquantaine d'articles traitant de l'analyse par spectrométrie de masse de la phase gazeuse d'un plasma de dépôt ont été publiés depuis une dizaine d'années. Ils traitent de différents plasmas utilisés pour la formation de couches à base de silicium sous forme d'oxydes [23,24,25,26,27, ,28] ou de nitrures [29,30], de couches de diamant [31-33], de carbone [34], d'oxyde de zirconium [35,36] ou d'étain [37,38].

Dans notre cas, l'analyse de la composition chimique du plasma de dépôt a été effectuée par un spectromètre de masse (SM) dédié à l'étude des plasmas. Celui-ci est greffé sur un réacteur plasma de type capacitif (Figure 4). Il s'agit d'un spectromètre de masse de Hiden EPQ300 pouvant analyser les masses de 1 à 300 uma. Il pointe sur l'espace inter électrode. Les espèces du plasma de dépôt sous vide primaire (0,1 mbar < P_{totale} < 1 mbar) sont aspirées à travers un orifice calibré (50 µm dans notre cas) pour maintenir un vide secondaire dans le SM (quelques 10^{-6} mbar). Les neutres peuvent être analysés par ionisation par impact électronique réglable de 1 à 70 eV. Les énergies de fragmentation des liaisons covalentes étant plus faibles que les énergies d'ionisation, l'observation des radicaux neutres issus du plasma et ionisé dans la chambre du spectromètre de masse est toujours indirecte. L'énergie des électrons projectiles dans la chambre d'ionisation est choisie minimale afin de ne pas trop perturber l'observation. La Figure 5 représente les spectres de masse des neutres ionisés à 25 eV d'une vapeur d'hexaméthylcyclotrisiloxane (MDM) et de deux plasmas de MDM fragmentés faiblement et fortement.

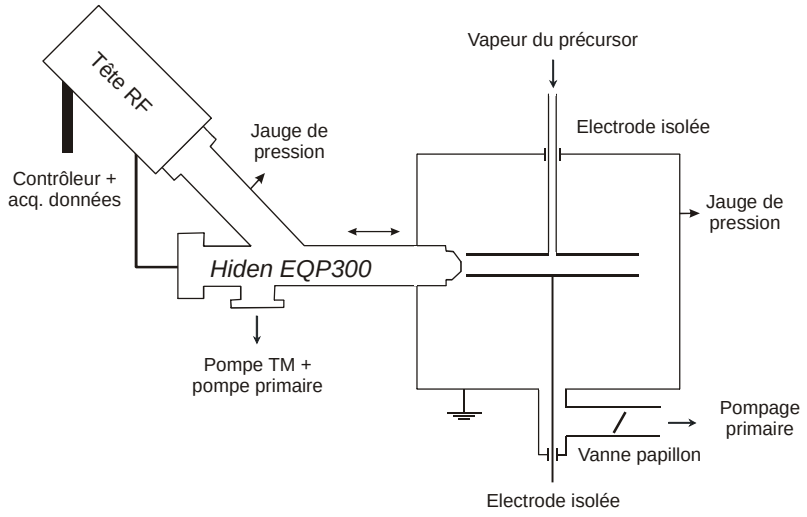


Figure 4 *- Schéma du spectromètre de masse pour l'analyse de plasmas de dépôt couplé au réacteur PECVD.*

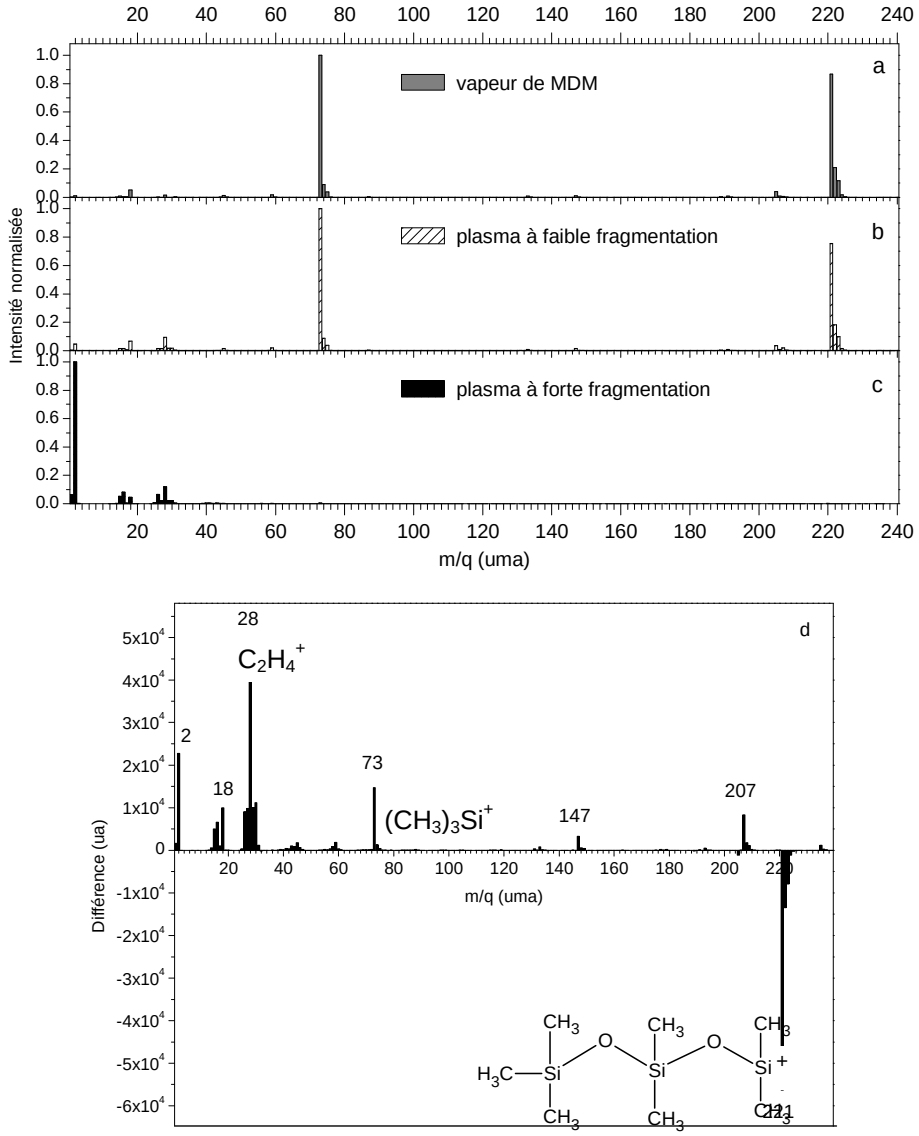


Figure 5 *– a,b,c : spectres de masse normalisés d'une vapeur de MDM et de deux plasmas de MDM à 25 eV ; d : spectre de masse comparatif.*

Pour faciliter la lecture de tels spectres dans les conditions de plasma « douces », lorsque le monomère est peu fragmenté, on préfère représenter un spectre différence (Figure 5d et Figure 6b) qui met en évidence la fragmentation des espèces lourdes (disparition : pic négatif) et la formation de produits de plus faible masse issus de cette fragmentation. Ce spectre a l'avantage de ne mettre en évidence que la modification de composition due au plasma et non la fragmentation dans la chambre d'ionisation. Hélas, les indications données par les spectres de masse ne mettent en évidence que les radicaux les plus stables et ne renseignent pas sur les réactions de surface après adsorption des radicaux. Néanmoins dans ces conditions de pression élevée, la composition en radicaux stables en volume vue par le SM correspond à la nature chimique du dépôt PECVD résultat. Dans des conditions de pression beaucoup plus faible, il a été en effet montré que les radicaux stables vus par le SM en volume ne participaient pas à la formation du dépôt [39].

Les analyses infrarouge (Figure 7) en transmission confirment la nature très polymère des dépôts PECVD PP-MDM, PP-D3 et copolymères-plasma PP-(MDM:D3) et montre qu'il y a conservation des chaînes (bande à ~1025 cm^{-1}) et des cycles $[SiO]_3$ (bande à ~1070 cm^{-1}) issus respectivement de MDM et D3 [40]. Il en va de même sur le nombre de terminaisons de chaîne $-Si(CH_3)_3$ plus importante dans le polymère-plasma contenant plus de motifs issus de la fragmentation de MDM.

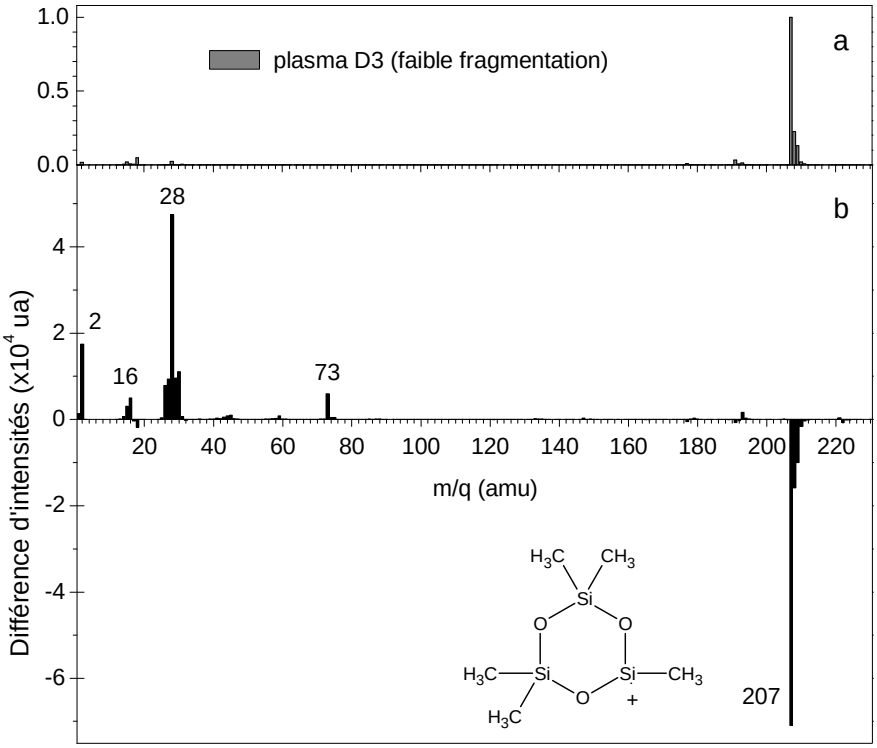


Figure 6 *- Spectre de masse d'un plasma d'hexamethylcyclotrisiloxane (D3) à 25 eV. a : spectre brut. b : spectre différence « plasma on – plasma off ».*

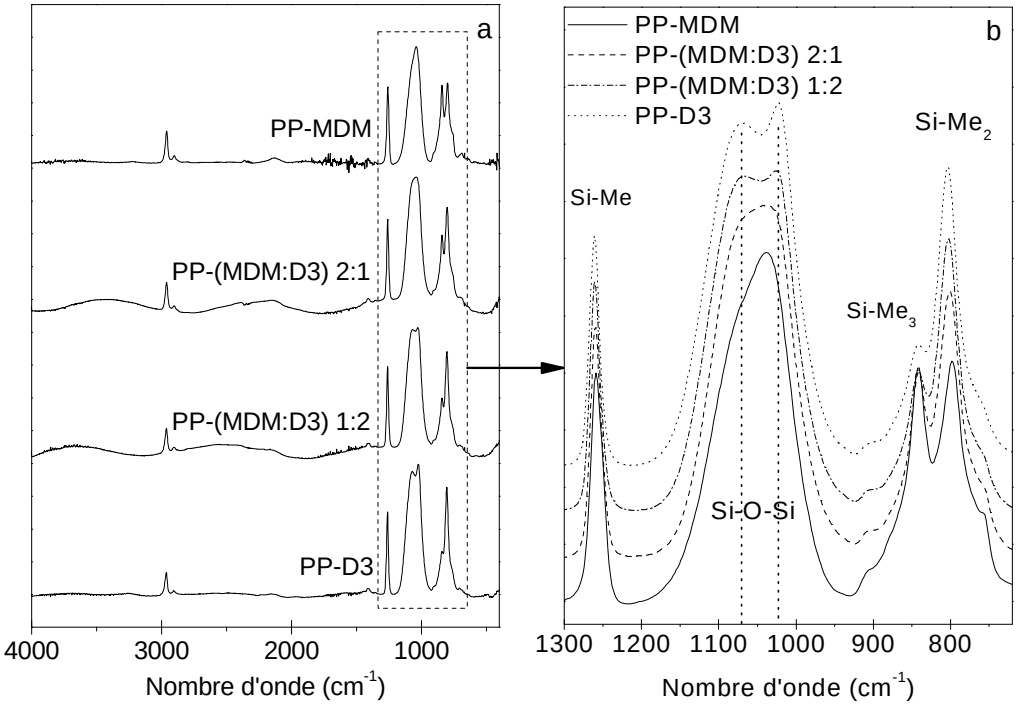


Figure 7 *- Spectres infrarouge de 4 polymères-plasma à base de MDM et D3.*

5.2 Propriétés d'usage des membranes polymère-plasma a-SiO_XC_Y:H

Une première étude générale de perméabilité et solubilité de ces films PECVD a été entreprise par Stéphanie Roualdès au cours de son doctorat [12]. La perméabilité et la solubilité aux gaz simples (H_2, CH_4, N_2, O_2, CO_2) de différentes membranes plasma d'organosiliciés, linéaires et cycliques, obtenues avec des conditions de synthèses permettant de balayer l'étendue des matériaux PECVD, des polymères-plasma aux hybrides inorganiques ont été comparées à celles du polymère référence PDMS. Les principaux résultats sont les suivants :

- La solubilité est toujours plus forte dans les conditions de plasma les plus douces, c'est-à-dire pour les polymères-plasma.
- Les sélectivités idéales de solubilité aux gaz simples par rapport à l'azote ne dépassent pas 5 et les sélectivités idéales de perméabilité ne dépassent pas 10 mais la technique PECVD permet facilement de moduler ces valeurs en fonction de la nature du monomère et des conditions de plasma.
- Les perméabilités sont faibles, de l'ordre de quelques 10^{-14} $mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$, mais leur épaisseur beaucoup plus faible que celle des membranes de polymères conventionnels, fait que les performances brutes sont environs dix fois supérieures.

Partant de ces résultats [41], l'étude des membranes polymères-plasma a été envisagée pour la séparation de vapeurs organiques telles que les composés organiques volatils (COV) [42]. En effet,

elles semblent beaucoup plus intéressantes pour la séparation des COV avec, par exemple, une sélectivité du n-butane par rapport à l'azote $\alpha_{n\text{-}C4H10/N2}$ mesurée de 14 [43].

La solubilité aux hydrocarbures a été caractérisée par méthode gravimétrique à l'aide d'un appareillage constitué d'une microbalance à quartz (QCM, Maxtek TM-400) montée dans une enceinte thermostatée (20°C < T < 50°C) dont la pression peut être régulée du vide (quelques 10^{-5} mbar) jusqu'à plusieurs bars ou bien la pression de vapeur saturante P_{VS} du pénétrant. Ce système, récemment automatisé, peut acquérir des isothermes de masse de vapeur ad/absorbée (régime permanent) dans le film de matériau PECVD (précision 10 ng.cm^{-2}) déposé sur le quartz piézoélectrique ou bien des dynamiques d'ad/absorption suite à un créneau de pression (Figure 8).

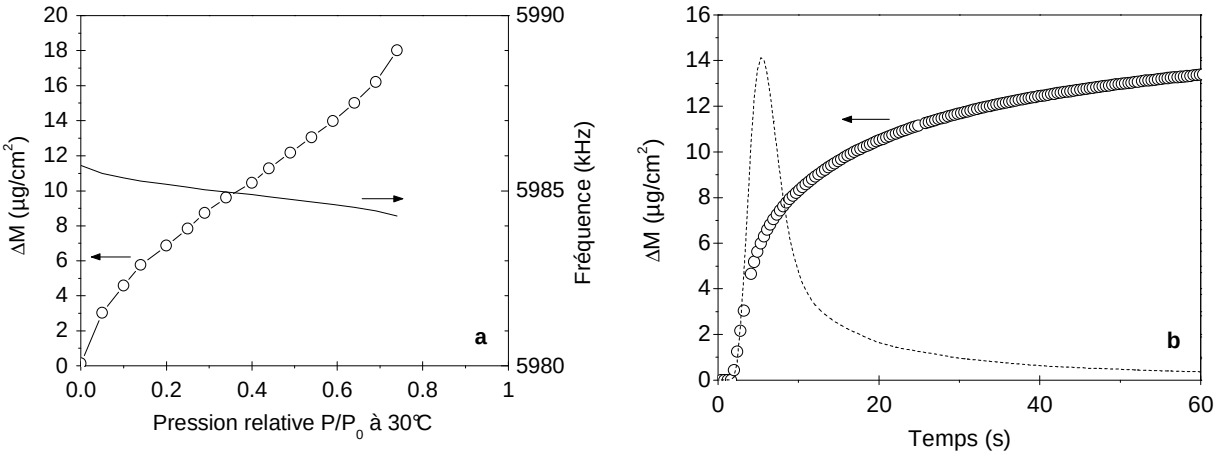


Figure 8 *– Système gravimétrique d'analyse de gaz solubilisé dans une couche mince ou adsorbé en surface. Ici est présenté le cas du dichlorométhane. a) Prise de masse en fonction de P/P_0 b) Prise de masse en fonction du temps suite à un créneau de pression (P/P_0 = 0,6).*

Alors que la sorption des petites molécules N_2, O_2, Ar et CH_4 dans le PDMS suit la loi de Henry sur une large gamme de pression (0 à 50 bars) [44,45], l'évolution de la concentration des premiers hydrocarbures en fonction de la pression est présentée en Figure 9. La solubilité suit le modèle du double mode de sorption [46,47] et peut être modélisée par l'équation (1) suivante :

$$C = C_{Langmuir} + C_{Flory-Huggins} = \left(\frac{C_H^{'}.b}{1+b.P} + \frac{K_D}{1-\sigma.K_D.P} \right) P \qquad (1)$$

avec K_D, le paramètre de Henry,

P, la pression de vapeur environnante,

Ce modèle est composé d'un premier terme de Langmuir correspondant au remplissage des microcavités du réseau aux faibles pressions, b étant la constante d'affinité des microvides et C'_H la

concentration de la vapeur à saturation dans ces microvides. Le second terme, dit de Flory-Huggins, rend compte de l'évolution de la concentration aux plus fortes pressions, avec σ la constante d'interaction polymère-pénétrant. Les différents paramètres calculés sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 1- Paramètres K_D, C'_H et b pour les hydrocarbures C_2 à C_6 dissous dans PP-M2 à 30°C

Vapeur	K_D cm^3(STP)/cm^3 (PP-M2)	σ (x 10^3) cm^3(PP-M2)/cm^3 (STP)	C'_H	b (x 10^3)
Ethane	0.0071	0	1,75	8
Propane	0,0048	0	9,95	3,48
Butane	0,0034	0,063	14,5	1,97
Pentane	0,0011	1,17	52,2	0,66
Hexane	0,0011	3,98	28,4	3,2
Ethane, PDMS [44]	2.39	0.0060	1,5	-

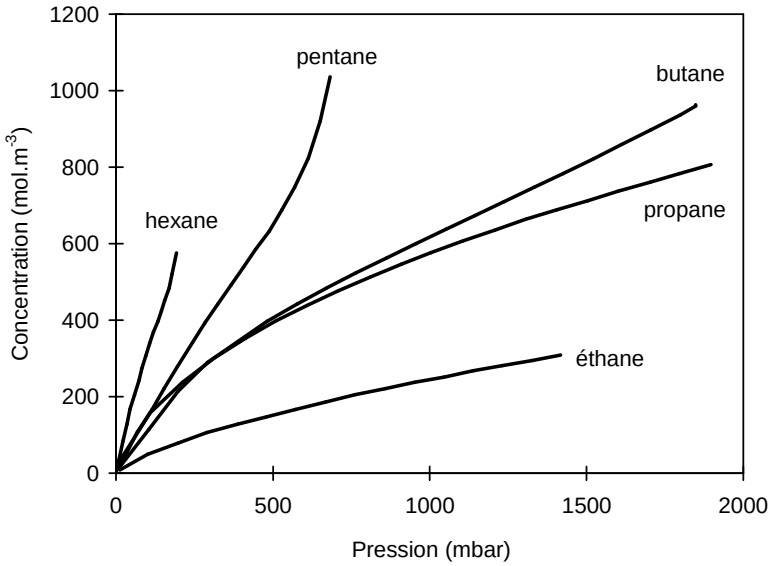


Figure 9 *- Concentration des premiers hydrocarbures linéaires saturés solubilisés en fonction de le leur pression dans un polymère-plasma PP-M2 à 30°C.*

Pour les hydrocarbures légers – jusqu'au butane – l'évolution de la concentration pour les plus fortes pressions est linéaire et suit la loi de Henry (faible interaction PP – vapeur). Pour les hydrocarbures plus lourds, cette évolution devient convexe. A plus basse pression, le terme de Langmuir rend compte du remplissage du volume libre, avec une évolution des isothermes de forme concave (Langmuir). Le Tableau 1 liste les paramètres de l'équation (1) extraits de ces isothermes à 30°C. La forte réticulation est synonyme d'une faible solubilité, comme l'atteste la grande différence de k_D pour la solubilité de l'éthane dans PP-M2 et dans le polymère conventionnel PDMS.

Le coefficient de solubilité (S = C/P) de CH_4 à n-C_6H_{14} en fonction de leur volume critique qui exprime la taille de la molécule absorbée dans le réseau polymère suit une progression exponentielle classiquement observée dans le polymère PDMS [45] (Figure 10). Suivant l'organisation du réseau polymère-plasma a-SiC_XO_Y:H, la sélectivité de solubilité peut être grandement augmentée par rapport

à celle du polymère-plasma de base PP-M2 [48]. La Figure 11 montre, par exemple, que la solubilité du n-hexane dans un copolymère-plasma PP-(MDM:D3) 3:1 y est trois fois plus forte, la sélectivité idéale de solubilité par rapport à l'azote passant de 50 à 150. Quant à la différence de solubilité entre le n-butane et l'isobutane, elle est due à leur encombrement stérique différent.

Le choix des monomères ainsi que leur proportions n'est pas optimal dans cet exemple mais il met en évidence l'intérêt de la technique PECVD en conditions « douces », de pouvoir copolymériser plusieurs monomères afin d'optimiser une structure amorphe en modulant l'espace inter chaines afin d'obtenir un polymère-plasma « aéré ». Cette copolymérisation-plasma est de plus en plus utilisée [49,50].

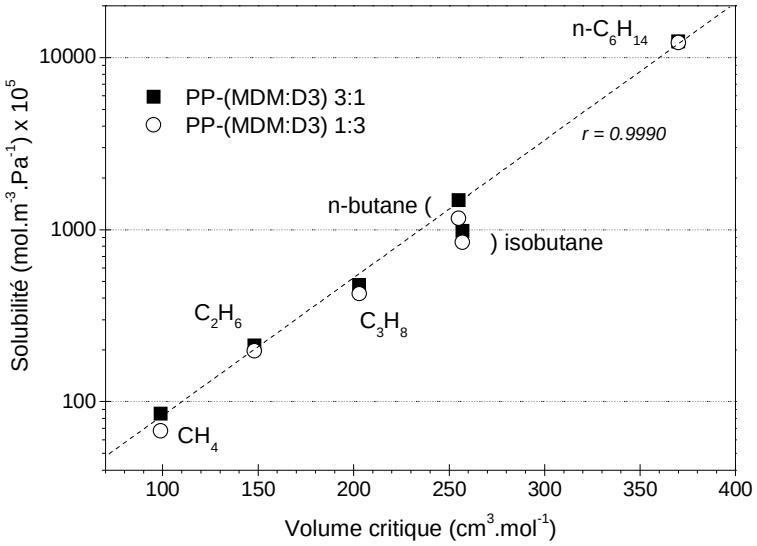


Figure 10 *- Solubilité des premiers hydrocarbures saturés dans deux copolymères-plasma PP-(MDM:D3) en fonction du volume critique de l'hydrocarbure.*

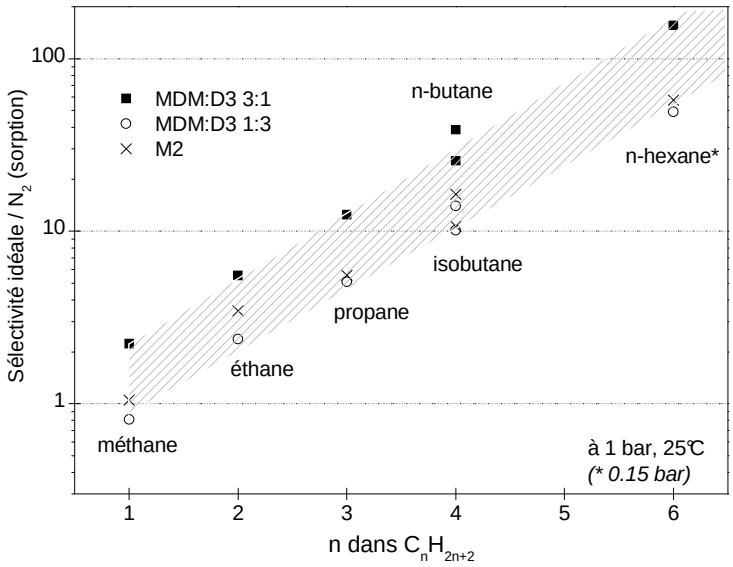


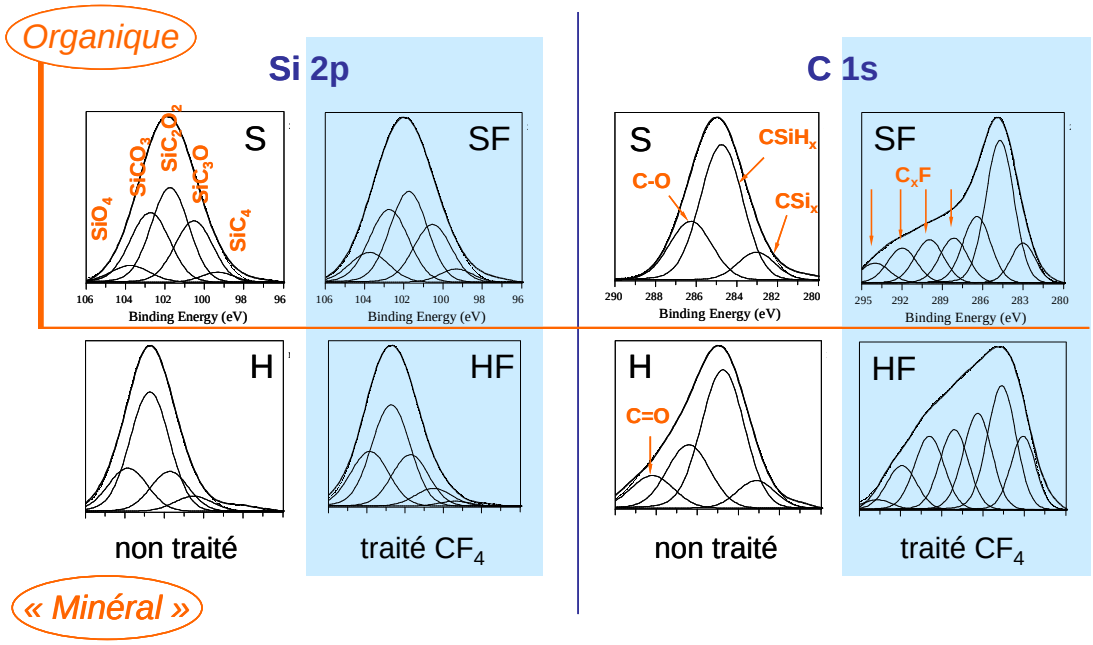
Figure 11 *- Comparaison des sélectivités de solubilité de trois polymères-plasma.*

L'encadrement de plusieurs stagiaires a permis d'avancer cette étude :

- Petronel Tuluc, stagiaire Master ERASMUS, Université de Iasi, Roumanie, 2/2002 – 7/2002.
- Zoita Andronache, stagiaire Master ERASMUS, Université de Iasi, Roumanie, 10/2002 – 7/2003.
- Véronique Cardinal, stagiaire Licence Professionnelle, IUT Montpellier, 1/2004 – 4/2004.

5.3 Etude locale de films a-SiO_XC_Y:H bruts et traités hydrophobes

Une collaboration avec le Laboratoire de Physique (UMR5027) de l'Université de Bourgogne, et l'IMP-Odeillo (UPR 8521, maintenant PROMES), confirmée par une Action Concertée Incitative (ACI-Surfaces&Interface CANOMEMB) du Ministère de la Recherche débutée en 2001 a permit d'analyser la surface de ces membranes à l'échelle nanoscopique. Une analyse de surface par XPS (Figure 12) montre l'incorporation de fluor après un traitement plasma hydrophobe (CF_4/Ar) rapide (2 min.) en fonction de la nature initiale du matériau membranaire a-SiO_XC_Y:H : S (conditions PECVD « soft ») pour polymère-plasma, H (« hard ») pour inorganique amorphe et F après traitement plasma hydrophobe.



	W/FM	composition
S	1000	a- $Si_{0,29}O_{0,20}C_{0,51}$:H
SF	*traitement CF_4*	a- $Si_{0,11}O_{0,11}C_{0,39}F_{0,39}$:H
H	8000	a- $Si_{0,26}O_{0,42}C_{0,26}$:H
HF	*traitement CF_4*	a- $Si_{0,12}O_{0,23}C_{0,29}F_{0,31}$:H

Figure 12 *– Compositions chimiques de surface extraites d'analyses XPS de membranes a-SiOC:H synthétisées en conditions polymères (organique) et inorganiques (« minéral ») sans et avec post traitement hydrophobe.*

Les mesures de force d'adhésion déterminées par AFM en mode « *tapping* » au laboratoire de physique de Dijon sont en accord avec les mesures d'angle de contact à l'eau réalisées à l'IEM (Tableau 2), et ce pour différentes natures de matériaux a-SiO_XC_Y:H depuis le polymère-plasma (hydrophobe) jusqu'à la silice amorphe hydrogénée qui n'est pas hydrophile grâce au fort résidu de carbone [51]. De plus l'imagerie AFM a révélée que le traitement thermique, en plus d'agir sur la chimie de surface, agit sur la texture de surface [52]. La Figure 13 montre qu'il y a une réorganisation locale complète avec apparition d'agrégats et de super agrégats

Tableau 2 *– Force d'adhésion locale et angle de contact de différentes membranes PECVD a-SiOC:H (S et H) avec ou sans modification hydrophobe (F).*

	F_{adh} (nN)	Angle de contact (°)	
S	10 ± 1.2	103	
SF	8.0 ± 2.5	109	*hydrophobe*
H	20 ± 7.2	93	
HF	14 ± 2.5	109	*hydrophobe*

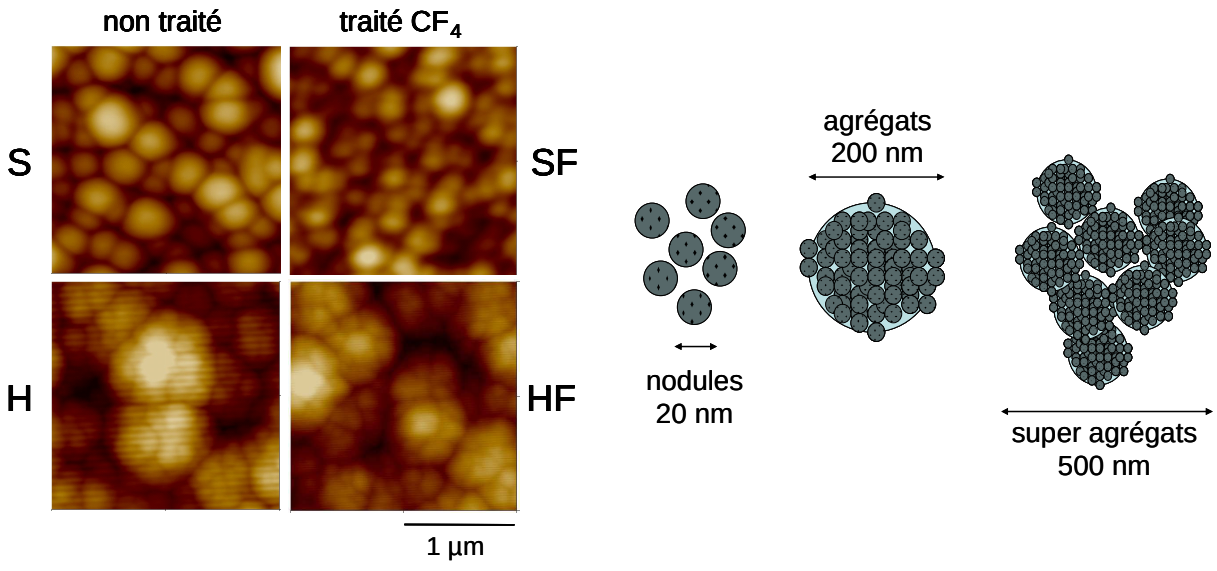


Figure 13 *– a) Imagerie AFM. b) Structuration de surface induite par le traitement plasma CF_4/Ar*

Ces mesures d'AFM sont complétées par des analyses de déviation de leviers bilame (couches Si-O-C-H sur support inerte : barrière Kapton) sous atmosphère contrôlée pour étudier la réactivité de la membrane (Figure 14). Les premiers résultats confirment la forte solubilité des hydrocarbures dans ces matériaux, ce qui a été mis en évidence préalablement par des mesures de sorption aux gaz à la microbalance à quartz (*cf* §5.2).

La solubilité des hydrocarbures linéaires augmente avec la longueur de leur chaîne (CH_4 à C_6H_{14}). Les hydrocarbures branchés (iC_4H_{10}) ou cycliques se solubilisent généralement moins bien à cause de leur encombrement stérique.

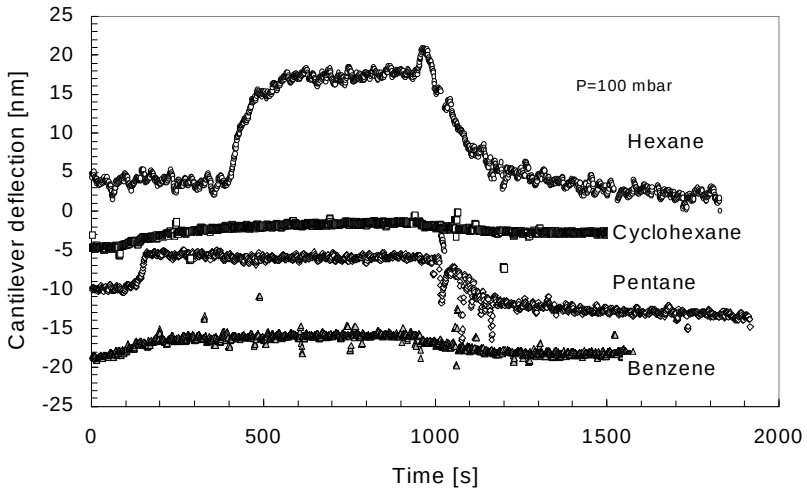


Figure 14 *- Amplitude de déviation réversible en fonction de la nature de l'hydrocarbure.*

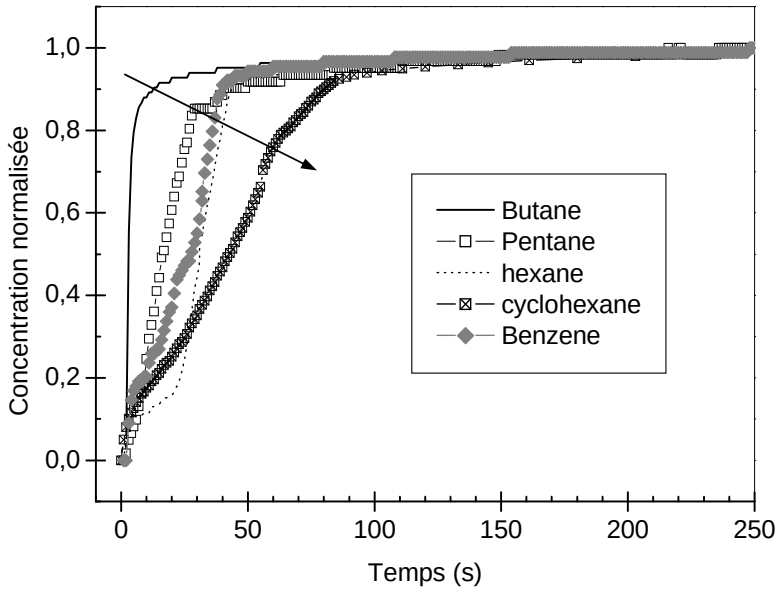


Figure 15 *- Cinétique de solubilité de différents hydrocarbures dans le polymère-plasma.*

La déviation des leviers bilames est réversible avec la pression et ce n'est qu'en complétant avec les mesures de solubilité en balance à quartz qu'il a pu être conclu que la déviation étaient majoritairement due au changement des propriétés mécaniques de la couche polymère-plasma (module d'élasticité, contraintes de surface) et non à sa prise de masse lors de la dissolution des hydrocarbures.
La comparaison des deux systèmes d'analyse que sont la balance à quartz et la mesure de déflexion de couche bilame est indispensable pour discriminer l'effet de prise de masse de la modification des propriétés mécaniques en fonction de la nature de la vapeur solubilisée.

5.4 Application aux matériaux à basse permittivité diélectrique

Nous avons vu que les films PECVD de la famille a-SiOC:H étudiées ont un volume libre important par la nature même des précurseurs employés car ils sont volontairement synthétisés en conditions polymère-plasma pour conserver l'architecture des précurseurs. De plus ces couches sont hydrophobes car composées d'une forte quantité de terminaisons méthylène ou méthyle. Ces matériaux à densité massique faible conviennent tout à fait comme matériau diélectrique pour isoler les interconnexions métalliques (cuivre) dans les circuits intégrés.
Depuis plusieurs années la communauté de microélectronique cherche à baisser la constante diélectrique de l'isolant inter lignes métalliques pour limiter les capacités parasites qui augmentent naturellement lors de la miniaturisation. L'oxyde diélectrique historique SiO_2 ($\varepsilon_R > 4$) a été remplacé par des matériaux hybrides en jouant sur la nature des atomes et liaisons chimiques responsables d'une permittivité diélectrique élevée.
Dans le cadre d'une collaboration entre le CEA-LETI de Grenoble, la société STMicroelectronics et l'IEM, ces matériaux hydrophobes à faible densité massique ont été étudiés. Les films PECVD

hybrides synthétisés à partir de précurseurs cycliques tels que l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4) ou le décaméthylcyclopentasiloxane (D5) ont des permittivités diélectriques faibles (ε_R < 2,8) du fait de leur structure aérée.

De plus, du fait du remplacement de l'aluminium par le cuivre pour les connexions métalliques dans le procédé de fabrication multi-étapes d'un circuit intégré « double damascène », des couches barrières à la diffusion du cuivre et d'arrêt à la gravure plasma sont nécessaire et augmente la permittivité diélectrique de l'isolant. Ces couches barrières de quelques nanomètres d'épaisseur doivent aussi avoir une permittivité diélectrique plus faible. Ceci a été rendu possible par la synthèse de couches de a-SiC_X:H PP-DPMS (diphénylméthylsilane) qui ont été élaborées avec une constante diélectrique autour de 3,3.

5.5 Extension vers les très basses permittivités diélectriques

Cette étude a été poursuivie par la mise au point de matériaux PECVD à très basse permittivité diélectrique (ULK) au cours de la thèse de Laurent Favennec [53] par une approche dite porogène en copolymérisant deux précurseurs, un organosilicié et un précurseur sacrificiel destiné à créer une mésoporosité dans le film après un traitement thermique ou UV [54]. La thèse a porté sur :

- le choix du bon couple de précurseurs compatibles lors du procédé plasma et des proportions respectives de chacun d'entre eux.
- l'optimisation du post traitement pour éliminer de façon sélective le polymère sacrificiel imbriqué en minimisant la décomposition du polymère-plasma organosilicié (low K) servant de squelette ainsi que la variation dimensionnelle de la couche afin de maintenir une très basse permittivité diélectrique globale (ULK).
- maintenir des propriétés mécaniques suffisamment élevées pour garantir une intégration complète.

En ce qui concerne les deux premiers points, l'une des difficultés a été de connaître les proportions relatives des polymères-plasma imbriqués, le précurseur du porogène sacrificiel étant évaporé directement à partir de sa phase liquide et le précurseur organosilicié de la matrice étant entraîné à l'aide d'un gaz vecteur (He), sa pression de vapeur étant très faible. Ceci a été résolu en déconvoluant les bandes C-H des films copolymères bruts et traités, au sein des spectres IRTF. La Figure 16 montre un exemple de copolymère-plasma PECVD obtenu à partir des précurseurs décamethylcyclopentasiloxane (D5) et 1,5-hexadiène. Une première approximation du volume poreux a pu être ainsi obtenue. Pour une analyse plus avancée de la porosité ouverte, la technique de porosimétrie ellipsométrique a été utilisée (*Cf.* Chapitre II). Le précurseur de matrice étant initialement fixé (D5), les travaux réalisés à l'IEM ont permit de sélectionner le porogène – parmi neuf candidats extraits de la littérature – le mieux adapté ainsi que sa proportion optimale afin de limiter la variation dimensionnelle lors du recuit permettant le développement d'une mésoporosité. Ensuite, le procédé a

été intégré sur un réacteur semi industriel du Leti. Un autre précurseur de matrice organosilicié a été préféré (DEMS, diéthylméthylsilane) au D5, choisi pour cause de propriétés mécaniques plus élevées du PP-DEMS mesoporeux.

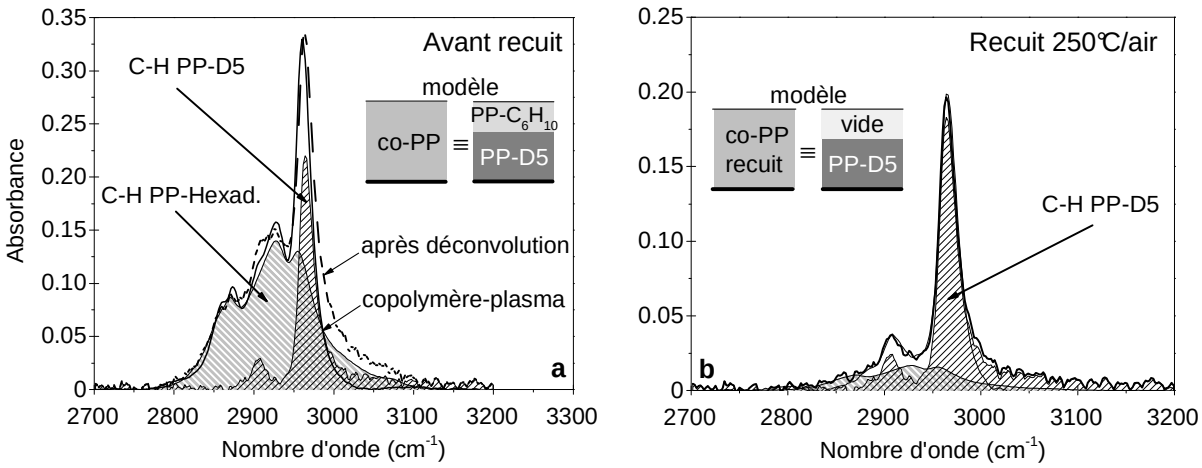


Figure 16 *- Mise en évidence en IRTF par déconvolution du massif C-H du film membranaire, de la suppression du porogène (PP-Hexadiène) après recuit, sans toucher à la microporosité intrinsèque apportée par PP-D5.*

Le troisième point a été résolu en introduisant une faible quantité d'oxygène perturbant peu les propriétés diélectriques de la couche. La constante diélectrique reste très faible : $\varepsilon_R = 2,3$.

Un matériau barrière diélectrique à basse permitivité a aussi été élaboré au cours de ce travail en reprenant les résultats précédents. Le PP-DMPS (diméthylphénylsilane) a ensuite été intégré de façon concluante dans une structure test ($\varepsilon_R < 3,4$) avec le matériau PECVD mésoporeux ULK.

L'intégration de matériaux mésoporeux dans l'industrie microélectronique est conditionnée par le maintien de leur très basse permittivité diélectrique au cours des multiples étapes de fabrication, notamment au cours de l'étape de polissage métallographique nécessaire avant le dépôt d'un niveau supérieur. En effet la porosité ouverte et la grande surface spécifique de ces matériaux sont une source de pollution par les nombreux fluides employés dont l'eau. La thèse de Wilfried Puyrenier (IEM, CEA-Leti, STMicroelectronic) s'intéresse à l'évolution de ces matériaux face aux procédés de nettoyage classiques et aux différents traitements nécessaires pour les rendre compatibles.

Le coencadrement et l'encadrement de plusieurs personnes ont permis d'avancer cette étude :

- Bruno Remiat, doctorat de l'Université Montpellier II, soutenu le 29/10/2003, directeur de thèse Jean Durand, IEM, DR CNRS section 15
- Laurent Gouleuf, stagiaire DEA Matériaux Université Montpellier II, 3/2002 – 7/2002.
- Laurent Favennec, doctorat de l'Université Montpellier II, soutenu le 21/11/2005, directeur de thèse Jean Durand.

- Wilfried Puyrenier, doctorat de l'Université Montpellier II, 10/2004 – 2007, directeur de thèse André Ayral, IEM, Pr. UMII, section 31.

5.6 Membranes a-SiO_XC_Y:H dense à caractère inorganique

La forte fragmentation du précurseur organosilicié augmentée par la dilution importante à l'oxygène (*cf.* §4) permettent la synthèse d'un film beaucoup plus rigide de nature et composition proche d'une silice thermique obtenue par CVD conventionnelle, mais amorphe (IRTF Figure 3) car déposée à faible température. Les variations de masse enregistrées par la microbalance à quartz sont beaucoup plus faibles et ces membranes réagissent plutôt comme des barrières (Figure 17).

La microbalance à quartz est cependant suffisamment sensible pour détecter une prise de masse en fonction de la pression partielle de vapeur en contact du quartz. S'il n'y a pas absorption, la prise de masse est uniquement due à l'adsorption de la vapeur condensée en surface dont l'épaisseur dépend de la pression (cf chapitre 2).

Dans le domaine des membranes sélective aux gaz, ce matériau PECVD a plutôt des applications en tant que barrière à la diffusion de gaz [55,56]. Des études actuellement engagées à l'IEM portent sur la stabilité chimique de ce matériau, l'ouverture éventuelle d'une micro et mésoporosité en fonction de la température, la fermeture progressive au cours du dépôt de la porosité de surface d'un support mésoporeux et le couplage de ce matériau avec des couches microporeuses et mesoporeuses de type sol-gel synthétisées à l'IEM.

Le but de ces travaux entrepris récemment concerne la synthèse de membranes ultramicroporeuse pour la séparation d'hydrogène à température intermédiaire (400°C < T < 600°C).

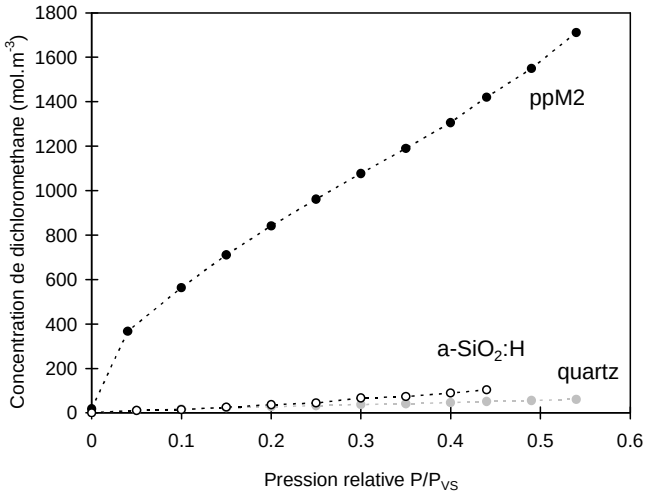


Figure 17 *– Absorptions de vapeur de dichlorométhane obtenues par QCM dans une membrane de polymère-plasma et dans une membrane inorganique PECVD.*

5.7 Membranes hybrides PECVD a-SiC_X:H sur support tubulaire

L'étude initiée au cours du doctorat de Xavier Pagès (1999-2001) [57], de membranes a-SiC_X:H déposées sur la surface interne de tubes d'alumine macroporeuse par PECVD à l'aide d'un réacteur spécifique de conception locale (Figure 18), se poursuit actuellement. Elle a été tout d'abord étendue aux membranes hybrides a-SiO_XC_Y:H pour mettre en évidence la faisabilité de dépôts avec un gaz de déplacement autre que l'argon, à savoir l'oxygène [58], puis dans le cas d'une collaboration avec Areva sur un programme de purification d'hélium pour réacteur HTR dans lequel la séparation par membrane est envisagée[1]. La Figure 19 montre le profil de croissance très local et la vitesse de croissante très importante (quelques centaines de nm/min.) au niveau de l'extrémité du capillaire amenant le gaz précurseur polymérisable lorsque le tube support ne se déplace pas. L'épaisseur finale du dépôt est donc ajustée par le flux de ce précurseur et par la vitesse de translation continue du support. Une épaisseur d'une centaine de nanomètres nécessite une vitesse de translation de plusieurs dizaines de centimètres par minutes : la formation d'une couche PECVD (ou un traitement de surface par plasma) sur une longueur de 10 à 20 cm est donc réalisable en moins de 2 minutes.

[1] *Pour séparer l'hydrogène résiduel de l'hélium, étape difficile car les tailles de ces deux molécules sont sensiblement identiques (He : diamètre cinétique 2,60 nm et H_2 : 2,89 nm), l'idée est d'oxyder préalablement l'hydrogène en eau (H_2O : 2,65 nm) et d'employer une membrane hydrophobe qui séparerait l'hélium de l'eau. A cette fin, une membrane terminale de a-SiC:H est déposée par plasma au dessus d'une membrane réalisée par sol-gel, au sein de notre équipe (« Membranes céramiques et hybrides par voies sol-gel et plasma – SGP »).*

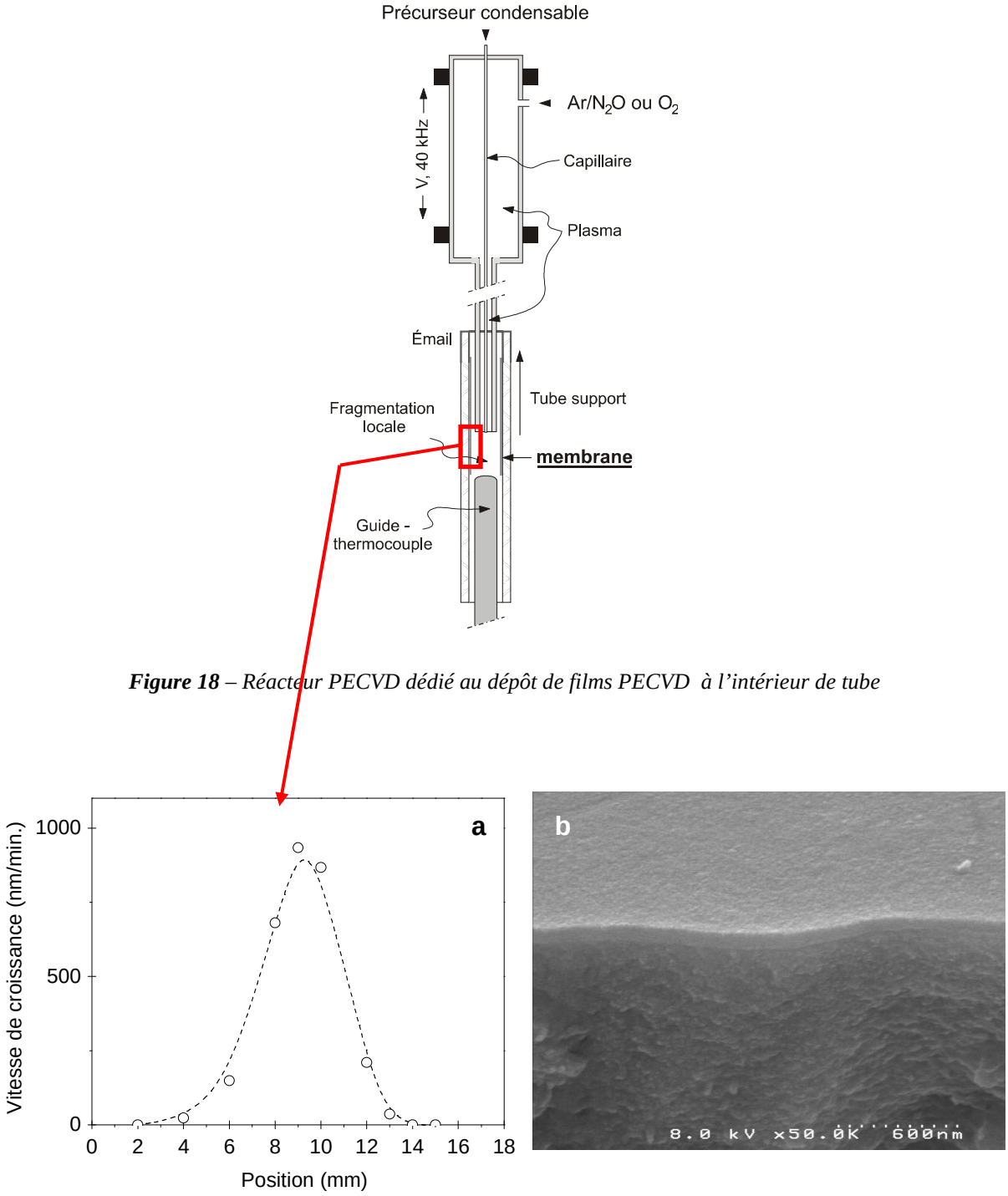


Figure 18 *– Réacteur PECVD dédié au dépôt de films PECVD à l'intérieur de tube*

Figure 19 *– a) Profil de vitesses de croissance en extrémité du capillaire amenant le précurseur polymérisable, sans défilement du support tubulaire. b) Photo MEB du profil d'une couche PECVD a-SiC_X:H déposée sur une couche SiO_2 sol-gel elle-même à l'intérieur d'un tube-support mésoporeux.*

La maîtrise de la technique PECVD appliquée au dépôt rapide de films à l'intérieur de tubes de grande longueur, ouvre la voie à la fabrication d'une multitude de membranes sélectives ou barrières, en changeant la nature du précurseur condensable et du gaz plasmagène non condensable réactif ou non.

Le co-encadrement et l'encadrement de plusieurs personnes ont permis d'avancer cette étude :

- Xavier Pagès, doctorat de l'Université Montpellier II soutenu le 19/03/2001, directeur de thèse Jean Durand
- Vincent Pagès, stagiaire DUT Mesures Physiques, IUT Montpellier, 3/2001 – 4/2001.
- Paloma Ferreira, stage Post-doctoral, 9/2001 – 12/2001.

6. Conclusion et perspectives

Afin de synthétiser des matériaux membranaires complexes par polymérisation plasma, la connaissance de la fragmentation des précurseurs en phase plasma en fonction de la puissance est nécessaire et conditionne le choix des précurseurs. L'analyse de la phase gaz par spectrométrie de masse confirme et permet de compléter l'analyse physicochimique du matériau déposé.

Si leur pression de vapeur est insuffisante à faible température pour pouvoir les introduire à une pression suffisante par simple pompage depuis le réacteur de dépôt, les précurseurs liquides peuvent être introduits par des systèmes de micro injection suivie d'une chambre d'évaporation à plus haute température ou directement, sous forme d'un brouillard. Ces systèmes permettent aussi de s'affranchir de l'utilisation d'un gaz porteur qui est alors majoritaire dans la phase plasma et conditionne le plus souvent la nature du dépôt. J'entreprendrai de mettre au point ce système de dépôt pour synthétiser des membranes à microstructure contrôlée mais aussi de nouveaux matériaux diélectriques à très basse permittivité, dans le cadre de notre collaboration avec le CEA/Leti et ST Microelectronics.

Plus récemment, une étude entreprise à l'IEM (Wassim Kafrouni, doctorat débuté fin 2005) sur les potentialités des matériaux PECVD a-$SiN_XO_YC_Z$:H pour des membranes à séparations gazeuse à plus haute température (400-600°C) a été entreprise. Il s'agit dans un premier temps de caractériser la microstructure du matériau plasma ainsi que ses propriétés d'usage en terme de perméabilité aux petits gaz (H_2, He) en température puis d'étudier l'intérêt de la technique PECVD à travers ce matériau déposé en couche très mince pour modifier les propriétés de transport d'une membrane inorganique sol-gel ou solvothermale synthétisée dans notre équipe SGP.

Références

[1] "Plasma Processing of Polymers", Ed. Agostino R., Favia P., Fracassi F., NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers (1997).

[2] "Plasma polymerization", Yasuda H., Academic Press, Orlando (1985).

[3] Kokai, F., Kubota, T., Ichjyo, M., Wakai, K., *Journal of Applied Polymer Science* 42 (1987) 197-219.

[4] Gengenbach, T., Chatelier R., Griesser H., *Surface and Interface Analysis* **24** (1996) 271-281.

[5] Roualdes S., Berjoan R., Durand J. *Separation and Purification Technology* **25** (2001) 391-397.

[6] Bousquet A., Bursikova V., Goullet A., Djouadi A, Zajickova L., Granier A., Surface and Coatings Technology 200 (2006) 6517-6521.

[7] "Plasma Deposited Thin Films", Ed. J. Mort, F. Jansen, CRC Pr (1986).

[8] Nascimento F., da Silva M., Galeazzo E., Demarquette N., *Sensors and Actuators B: Chemical* **91** (2003) 370-377.

[9] Wong Y., Kang W., Davidson J., Wisitsora A., Soh K., *Sensors and Actuators B: Chemical* **93** (2003) 327-332.

[10] Roualdès S., Sanchez J., Durand J., *Journal of Membrane Science* **198** (2002) 299-310.

[11] Pagès X., Rouessac V., Cot D., Nabias G., Durand J., Cot L., *Separation and Purification Technology* **25** (2001) 399-406.

[12] Roualdès S., thèse de doctorat, Université Montpellier II (2000) #2000MON20136.

[13] Rouessac V., Bosc F., Sanchez J., Durand J., *Récents Progrès en Génie des Procédés* **89** (2003) 467-473.

[14] Rouessac V., Roualdès S., Durand J., *Chemical Vapor Deposition* **8** (2002) 155-161.

[15] Lecacheux H., thèse de doctorat, Université Montpellier II (1999) #1999MON20174.

[16] Abbas G., Papakonstantinou P., Okpalugo T., Mclaughlin J., Filik J., Harkin-Jones E., *Thin Solid Films* **482** (2005) 201-206.

[17] Rochat G., Leterrier Y., Fayet P., Manson J., *Thin Solid Films* **484** (2005) 94-99.

[18] Shioya Y., Ishimaru T., Ikakura H., Nishimoto Y., Ohdaira T., Suzuki R., Maeda K., *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004) C56-C61.

[19] Ecke R., Schultz S., Hecker M., Mattern N., Gessner T., *Microelectronic Engineering* **70** (2003) 346-351.

[20] Chen C., Chia F., Hsu C., Li I., *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 770-773.

[21] Kim D., Aulice S., Kwak S., Oh I., Heung Y., *Electrochemistry Communications* **6** (2004) 1069-1074.

[22] Roualdès S., Sistat P., Durand J., Pourcelly G. Roux C., Plissonier M., Marsacq D., *Récents Progrès en Génie des Procédés* **89** (2003) 237-244.

[23] Foest R., Kindel E., Ohl A., Steiber M., Weltmann K., Batani D., Buttery R., Dendy R., Hidalgo C., Honrubia J., Kersten H., Thomas P.,, van Milligen, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **47** (2005) B525-B536.

[24] Zhang J., Wavhal D., Fisher E., *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22** (2004) 201-213.

[25] Fracassi F., d'Agostino R., Fanelli F., Fornelli A., Palumbo F., *Plasmas and Polymers* **8** (2003) 259-269.

[26] Aumaille K., Granier A., Grolleau B., Turban G., *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 5227-5229.

[27] Wavhal D., Jianming Z., Steen M., Fisher E., *Plasma Processes and Polymers Print* **3** (2006) 276-287.

[28] Magni D., Deschenaux C., Hollenstein C., Creatore A., Fayet P., *Journal of Physics D* **34** (2001) 87-94.

[29] Stelzner T., Arold M., Falk F., Stafast H., Probst D., Hoche H., Albu M., *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 372-376.

[30] Kessels W., van Assche F., Hong J., Schram D., van de Sanden M., *Journal of Vacuum Science and Technology A* **22** (2004) 96-106.

[31] Kovats A., Deak P., *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 1517-1521.

[32] Aubry O., Delfau J.-L., Met C., Vanderbulke L., Vovelle C., *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 116-124.

[33] Petherbridge J., May P., Fuge G., Rosser K., Ashfold M., Robertson J., *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 301-306.

[34] Guerin D., Hinshelwood D., Monolache S., Denes F., Shamamian V., *Langmuir* **18** (2002) 4118-4123.

[35] Cho B.-O., Lao S., Chang J., *Journal of Applied Physics* **93** (2003) 9345-9351.

[36] Gavallet J., Belmonte T., Hertz D., Michel H., *Thin Solid Films* **301** (1997) 35-44.

[37] Pulpytel J., Arefi-Khonsari F., Morscheidt W., *Journal of Physics D* **38** (2005) 1390-1395.

[38] Morscheidt W., Hasssouni K., Arefi-Khonsari F., Khonsari F., Amouroux J., Roca I Cabarrocas P., Fortunato G., Robertson J., *Thin Solid Films* **427** (2003) 219-224.

[39] Despax B., Réunion CNRS - GDR « TEMPPS », 2-3 février 2005.

[40] Rouessac V., Tuluc P., Durand J., *Journal of Membrane Science* **230** (2004) 49-59.

[41] Roualdès S., Sanchez J., Durand J., *Journal of Membrane Science* **198** (2002) 299-310.

[42] Roualdès S., Durand J., Field R., *Journal of Membrane Science* **211** (2003) 113-126.

[43] Sohn W., Ryu D., Oh S., Koo J., *Journal of Membrane Science* **175** (2000) 163-170.

[44] Kamiya Y., Maito Y., Hirose T., Mizoguchi K., *Journal of Polymer Science* **28** (1990) 1297-1308.

[45] Merkel T., Bondar V., Nagai K., Freeman B., Pinnau I., *Journal of Polymer Science* **38** (2000) 415–434.

[46] Koros W., Hopfenberg H., *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **18** (1979) 353-358.

[47] Kamiya Y., Naito Y., Mizoguchi K., Terada K., Moreau J., *Journal of Polymer Science* **35** (1997) 1049-1053.

[48] Rouessac V., Tuluc P., Durand J., *Journal of Membrane Science* **230** (2004) 49-59.

[49] Roualdès S., Topala I., Mahdjoub H., Rouessac V., Sistat P., Durand J., *Journal of Power Sources*, article accepté en décembre 2005, disponible en ligne sur www.sciencedirect.com.

[50] Favennec L., Jousseaume V., Rouessac V., Fusalba F., Durand J., Passemard G., *Materials Science in Semiconductor Processing* **7** (2004) 277-282.

[51] Finot E., Roualdès S., Kirchner M., Rouessac V., Berjoan R., Durand J, Goudonnet J.-P., Cot L., *Applied Surface Science* **187** (2002) 326-338.

[52] Finot E., Roualdes S., Kirchner M., Rouessac V., Berjoan R., Durand J., Goudonnet J.-P., Cot L., *Applied Surface Science* **187** (2002) 326-338.

[53] Favennec L., thèse de doctorat, Université Montpellier II, soutenue le 21 novembre à Grenoble.

[54] Favennec L., Jousseaume V., Rouessac V., Fusalba F., Durand J., Passemard G., *Materials Science in Semiconductor Processing* **7** (2004) 277-282.

[55] Abbas G., McLaughlin J., Harkin-Jones E., *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1342-1345.

[56] Jeong C., Lee J., Lim J., Cho N., Moon C., Yeom G., *Japanese Journal of Applied Physics* **44** (2005) 1022-1026.

[57] Pagès X., thèse de doctorat, Université Montpellier II (2001) #2001MON20034.

[58] Rouessac V., Ferreira P., Durand J., *Separation and Purification Technology* **32** (2003) 37-43.

Chapitre II – Caractérisation de la porosité de couches minces et membranes supportées

L'analyse du volume libre et de la porosité d'un matériau constituant une couche mince supportée, c'est-à-dire dans le cas où le matériau à caractériser est disponible en très petite quantité, n'est pas évidente surtout si la masse volumique du squelette est inconnue, ce qui est le cas des matériaux hybrides obtenus par plasma.

L'analyse de la porosité par physisorption de gaz est une méthode intrusive particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux nanoporeux : microporeux et mésoporeux, c'est-à-dire dont le diamètre moyen des pores est inférieur à 50 nm. La porosité de poudres, matériaux massifs et couches épaisses est classiquement analysée par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'appareils commerciaux. Cette technique volumétrique est basée sur des mesures de variation de pression suite à l'introduction d'un volume connu de gaz. Néanmoins cette méthode conventionnelle souffre d'un manque de sensibilité pour l'analyse de très petites quantités de matériau poreux ou de matériau très peu poreux et souffre aussi du choix même de la molécule sonde qui nécessite d'effectuer l'analyse à une température où beaucoup de matériaux sont rigides et moins aptes à accepter la pénétration d'une molécule de gaz par gonflement : c'est le cas des élastomères. Pour de plus petites surfaces ou pour des couches minces de type polymère, d'autres techniques d'analyse de la porosité et/ou du gonflement sont nécessaires, telles que le couplage de l'adsorption à température ambiante ou proche de la température ambiante avec une technique optique spécifique à l'analyse des couches minces : l'ellipsométrie ou la réflectométrie des rayons X aux petits angles.

Ce chapitre présente ces techniques d'analyse couplées et les résultats obtenus jusqu'à maintenant sur des couches minces, des membranes inorganiques mésoporeuses sol-gel et des membranes hybrides PECVD.

1. Techniques de caractérisation de la porosité et du volume libre

Les méthodes statiques permettant de caractériser la porosité d'un matériau peuvent être classées en trois catégories correspondant chacune à un principe physique différent [1].

La première famille est basée sur l'observation directe d'une section du solide. Suivant l'échelle d'observation, les techniques sont la microscopie électronique à balayage (MEB), en transmission

(MET), et à force atomique (AFM). Couplées à un logiciel d'analyse d'image, elles permettent d'obtenir des informations sur le volume poreux, la répartition en taille des pores et la texture poreuse.
La seconde famille est basée sur l'interaction rayonnement – matière : elle inclut les techniques de diffusion radiative aux petits angles des rayons X (SAXS) et neutrons (SANS), les techniques basées sur l'étude de la propagation du rayonnement (ellipsométrie, réflectométrie des rayons X, propagation des ultrasons), la spectroscopie d'annihilation de positron (PALS) et de rétrodiffusion des ions (RBS). Elles sont non destructives et sensibles aux porosités ouverte et fermée.
La troisième famille correspond à l'ensemble des méthodes intrusives : la porosimétrie mercure, la physisorption de gaz, les méthodes calorimétriques et la RMN du ^{129}Xe. La porosimétrie mercure et la physisorption de gaz basées sur la mesure directe du volume de fluide pénétrant la porosité ouverte, se sont démocratisées en laboratoire et permettent d'obtenir des résultats routiniers sur des appareils commerciaux dédiés. Les méthodes calorimétriques consistent à analyser l'enthalpie de changement de phase vapeur-liquide lors de la condensation du pénétrant dans les pores. Quant à la RMN du ^{129}Xe, plutôt dédiée à l'étude de la microporosité, elle est basée sur l'analyse du spin du noyau de xénon. Le changement de polarisation dû à l'interaction locale avec les parois des pores, induit un déplacement chimique. Néanmoins, l'interprétation est difficile car les résultats dépendent de nombreux paramètres comme la nature chimique du matériau poreux, son homogénéité ou sa cristallinité.

2. Analyse de la porosité par adsorption d'azote à 77 K

L'analyse de la porosité par physisorption de gaz est une méthode particulièrement adaptée à l'analyse des matériaux submicroporeux, microporeux et mésoporeux massifs [2], en couche épaisse ou pulvérulents, tels que définis dans la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (tableau 1). Elle est classiquement analysée par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'appareils commerciaux.

Tableau 1 *– Classification des pores selon l'IUPAC.*

<table>
<tr><th colspan="2">Micropores</th><th>Mésopores</th><th>Macropores</th></tr>
<tr><td colspan="2">< 2 nm</td><td rowspan="3">2 à 50 nm</td><td rowspan="3">> 50 nm</td></tr>
<tr><td>Ultra-micropores</td><td>super-micropores</td></tr>
<tr><td>< 0,7 nm</td><td>> 0,7 nm</td></tr>
</table>

La forme des isothermes d'adsorption (Figure 1b) est caractéristique du remplissage progressif de la porosité par la molécule sonde, d'abord dans la **microporosité**, aux basses pressions relatives, puis dans la **mésoporosité** par condensation capillaire aux plus fortes pressions (Figure 1a). Les différents

types d'isotherme généralement observés, qui ont fait l'objet d'une classification par l'IUPAC, sont les suivants (Figure 1b) :

- l'isotherme de type I est caractéristique d'un matériau microporeux pour lequel la taille des pores n'excède pas quelques diamètres de la molécule d'adsorbat. Le plateau correspond à la fin du remplissage des micropores
- l'isotherme de type II correspond au cas de matériaux non poreux ou macroporeux sur lesquels se forme d'abord une première couche adsorbée puis, à plus forte pression relative, une multicouche.
- l'isotherme de type III est peu fréquente. Elle correspond généralement au cas où la chaleur d'adsorption est faible devant la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat et où il ne se produit donc pas la formation initiale d'une monocouche.
- l'isotherme de type IV est caractéristique d'un matériau mésoporeux avec une boucle d'hystérésis associée à la condensation capillaire (*cf* ci-après).
- l'isotherme de type V, très rare, est associée à des solides mésoporeux pour lesquels les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles, comme pour l'isotherme de type III.
- l'isotherme de type VI, peu observée, correspond à la formation successive de plusieurs monocouches.

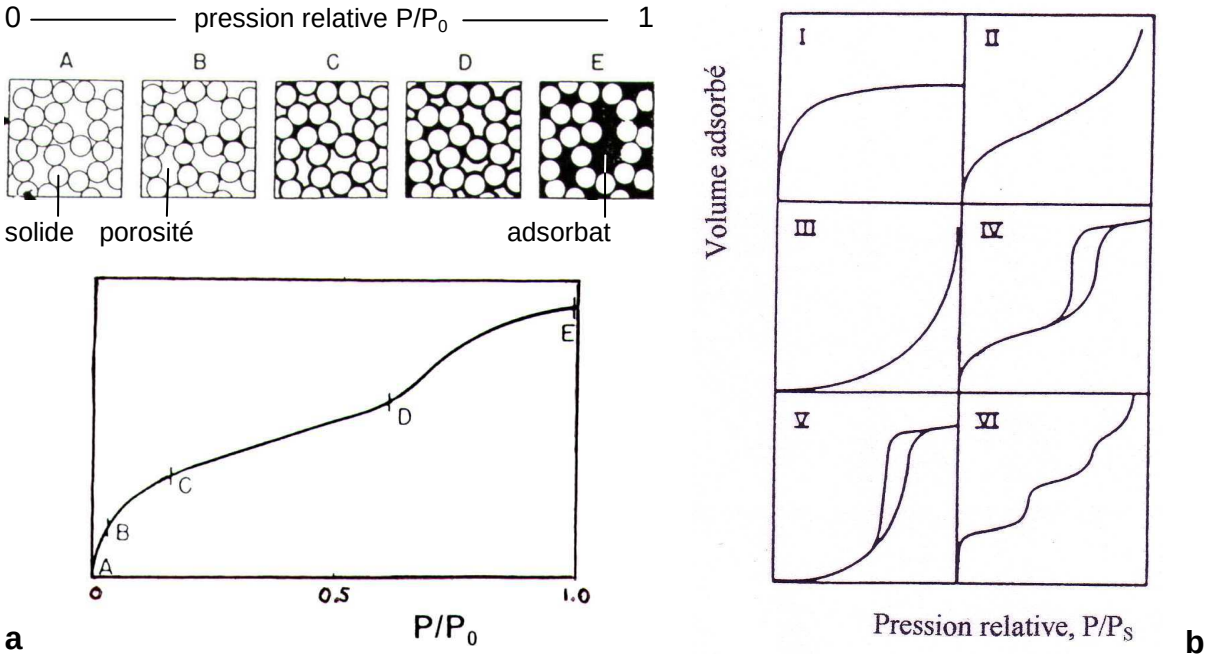


Figure 1 *– Représentation schématisant l'évolution d'un matériau poreux au cours de la phase d'adsorption [3] (a). Les différents types d'isotherme de physisorption de gaz selon l'IUPAC [4] (b).*

La technique volumétrique d'adsorption est basée sur des mesures de variation de pression suite à l'introduction d'une quantité connue de gaz. Après l'obtention de l'équilibre, une partie de cette

quantité s'est adsorbée et condensée et ne contribue donc pas à la nouvelle pression d'équilibre en phase gaz dans la cellule de mesure.

Comme toute technique intrusive, elle renseigne uniquement sur la porosité ouverte accessible depuis l'extérieur par la molécule sonde. Celle-ci doit être compatible avec la taille des micropores. Le diamètre cinétique de l'azote étant de 0,36 nm, celle molécule sonde ne permet donc pas d'accéder aux ultramicropores de plus petit diamètre limités par des parois rendues indéformables à 77 K.

2.1 Cas des micropores

Il s'agit du cas où la taille des pores (d_p < 2nm) est proche du diamètre cinétique de la molécule sonde. L'interaction des murs des pores avec celle-ci est donc importante. L'azote à 77 K se physisorbe sur les parois dès les basses pressions relatives et l'épaisseur de la couche adsorbée, dite t, sur une surface dense et plane (Figure 2) est inférieure au nanomètre, dimension similaire au diamètre moyen d_p des ultramicropores (d_p < 0,7 nm). Pour les techniques d'analyse de la microporosité par intrusion, le dégazage préliminaire est primordial. Il nécessite que l'échantillon analysé soit soumis plusieurs heures à un vide secondaire et une température généralement comprise entre 150°C et 300°C.

L'installation dans un futur proche d'une cellule permettant ces conditions va permettre d'analyser les couches minces microporeuses et couches PECVD par porosimétrie ellipsométrique (*cf* §3).

Avec une cellule spécifique pour la caractérisation de la porosité des couches minces supportées par adsorption d'azote à 77 K, la quantité d'azote introduite dans les micropores est faible et l'obtention d'isothermes de type I exploitables est difficile. Les isothermes de poudres et massifs microporeux sont souvent analysés par différentes méthodes dont la plus simple est la méthode proposée par Mikhail, Brunauer et Bodor, dite « MP » (micropore) [5]. Il s'agit de comparer le volume adsorbé dans les micropores avec celui adsorbé sur une surface plane correspondant à l'épaisseur t. De cette nouvelle représentation en « t-plot » peuvent être extrait graphiquement le volume microporeux total ainsi qu'une répartition cumulative en volume de micropores de plusieurs diamètres hydroliques. Ceux-ci peuvent être ensuite corrigés par le facteur de forme des pores. Parmi les autres méthodes d'étude de la microporosité, on peut citer celle de G. Horvath et K. Kawazoe (HK) [6] ou celle basée sur la théorie de Dubinin et Radushkevich (DR) [7].

2.2 Cas des mésopores

Lors de l'adsorption, la surface des mésopores est progressivement recouverte par une monocouche d'adsorbat puis par une multicouche. L'épaisseur de cette couche adsorbée augmente progressivement avec la pression. La Figure 2 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche dite « t » sur la surface d'un matériau dense pour différents adsorbants, d'après de Boer [8], Hagymassy [9], Naono [10] et Mikhail [11].

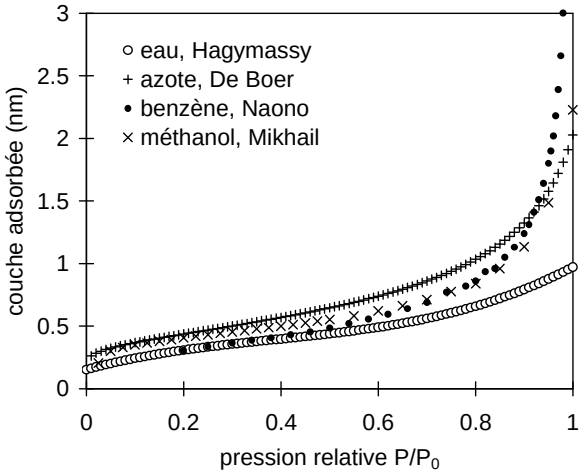


Figure 2 *– Evolution de la couche adsorbée sur une surface dense avec la pression relative, pour plusieurs adsorbants.*

A plus forte pression relative ($P/P_0 > 0,4$), la condensation capillaire dans les mésopores apparaît. Elle est régie par la relation de Kelvin. Dans le cas d'un pore rempli de condensat, la relation entre le rayon du pore r_K, et la pression relative d'équilibre du gaz P/P_0, est la suivante :

$$r_K = \frac{-2\gamma V \cos\theta}{RT \ln(P/P_0)} \tag{2.1}$$

avec :

Tableau 2 *– Quelques gaz employés en adsorption et leurs caractéristiques.*

		Azote	Eau	Ethanol	Cyclohexane	Toluene
γ	tension superficielle du condensat (10^{-5} N.cm^{-1})	8,85	72	22,3	27,9	28,5
V	volume molaire du condensat (cm^3)	34,65	18	57,9	107,8	106,3
θ	angle de mouillage sur le matériau (°)		généralement		considéré nul*	
T	température (K)	77,4	293	293	293	293
P_0	pression de vapeur saturante du gaz (mmHg)	760	17,5	42	76	21,3

* car la surface est déjà recouverte du condensat lors de la condensation capillaire : couche *t* (Figure 2)

A chaque pression relative de l'isotherme, correspond donc un diamètre de pore d_P d'après la relation :

$$d_P = 2(r_K + t) \tag{2.2}$$

et la distribution en taille des mésopores dV_{des}/dd_P peut être extraite d'une isotherme $V_{des} = f(P/P_0)$ en dérivant cette relation avec la relation (2.1).

La présence de mésoporosité dans le matériau étudié se traduit le plus généralement par l'existence d'une boucle d'hystérésis sur l'isotherme : la courbe de désorption est située au-dessus de la courbe d'adsorption pour des pressions relatives élevées (Figure 1b - isothermes IV et V). La coïncidence des deux courbes est cependant toujours respectée pour des pressions relatives inférieures à 0,35 qui constitue la valeur limite pour qu'il y ait condensation gazeuse. Ce phénomène d'hystérésis est

provoqué par le fait que pour une pression partielle P/P_0 donnée, il existe une famille de pores non encore remplis d'adsorbat lors de l'étape d'adsorption mais qui sont pleins lors de la désorption. Ce comportement peut être expliqué en considérant deux types de pores de forme particulière : les pores cylindriques et les pores en forme de bouteille (Figure 3). Le calcul du rayon des mésopores est toujours déduit de l'isotherme de désorption, là où le rayon de Kelvin, r_K, est mieux défini.

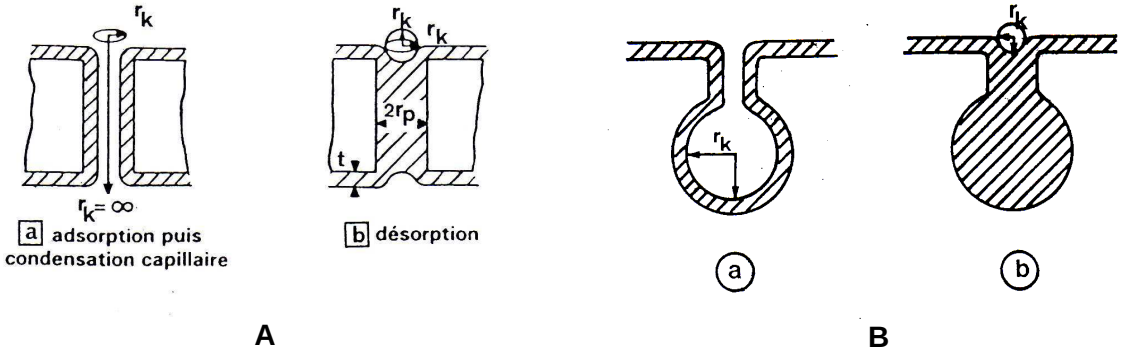


Figure 3 *– Mésopores cylindriques (A) et en forme de bouteille (B) responsables de l'hystérésis des isothermes d'adsorption-désorption.*

Il est possible de caractériser la porosité de couches minces si la surface développée analysée est suffisante et après réduction du volume de gaz (dit volume mort) à la pression d'équilibre mesurée. C'est la technique qui a été employée à l'IEM pour caractériser des couches minces supportées à grande surface spécifique avec une cellule spéciale qui a été dimensionnée à cet effet (Figure 4, [12]). Il s'agit d'empiler un grand nombre de morceaux de couche supportée pour augmenter la surface totale, donc le volume de matériau poreux à analyser.

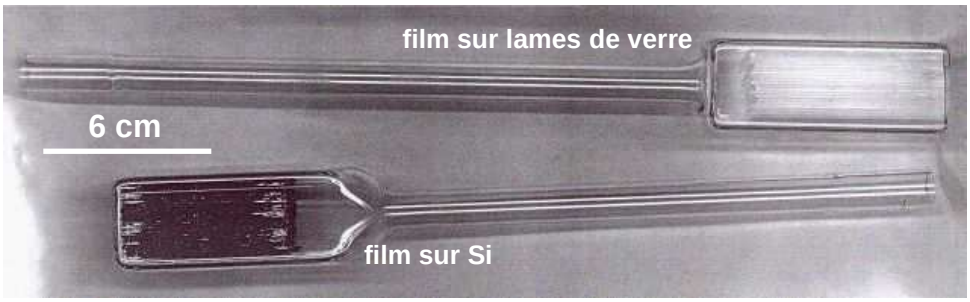


Figure 4 *– Cellule spécifique pour la caractérisation de la porosité de couches minces supportées.*

3. Analyse de la porosité ouverte de couches minces par porosimétrie ellipsométrique

La porosimétrie par ellipsométrie (*ellipsometric porosimetry, EP*) qui a fait ses preuves depuis moins de dix ans pour la caractérisation non destructive de la porosité des couches minces

diélectriques mésoporeuses à basse permittivité diélectrique [13,14], est d'un intérêt immense pour l'étude de l'adsorption de gaz et vapeurs dans des couches microporeuses ou denses à fort volume libre, précisément dans le domaine des membranes pour séparation gazeuse.

La mesure est basée sur la variation de l'indice optique de la couche au cours de l'adsorption de la molécule sonde. L'indice optique, qui est le carré de la constante diélectrique dans le domaine du visible, d'un matériau hétérogène peut-être décomposé en plusieurs termes correspondant chacun à une phase homogène d'après les formalismes de Bruggeman (BEMA) ou de Lorent-Lorenz ci-dessous :

Bruggeman (BEMA) : $\sum f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} = 0$ (2.3)

Lorentz-Lorenz : $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum f_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_1 + 2}$ (2.4)

avec :

- $\sum f_i = 1$
- f_i, la fraction volumique de la phase *i*,
- ε_i, la constante diélectrique de la phase *i*,
- ε, la constante diélectrique du film.

Dans le cas d'un matériau poreux à matrice homogène non absorbant, ce qui est le cas des matériaux isolants diélectrique, la relation de Lorentz-Lorenz ci-dessus devient :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_S \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} + f_{PO} \frac{n_{PO}^2 - 1}{n_{PO}^2 + 2} \quad (2.5)$$

avec $\varepsilon_i = n_i^2$ dans le visible et $f_S + f_P = 1$

- f_S, la fraction volumique et n_S, l'indice du squelette incluant la porosité fermée non accessible par le gaz pénétrant
- f_{PO}, la fraction volumique et n_{PO}, l'indice de la porosité ouverte : vide ou adsorbat.

La Figure 5 montre le faible écart donné par les modèles de Lorentz-Lorenz et Bruggeman sur la porosité calculée d'une couche dont le squelette est composé de silice à partir de son indice (n_{silice} = 1,459). Bien que moins exact, le modèle de Lorentz-Lorenz est généralement préféré par souci de simplicité des calculs.

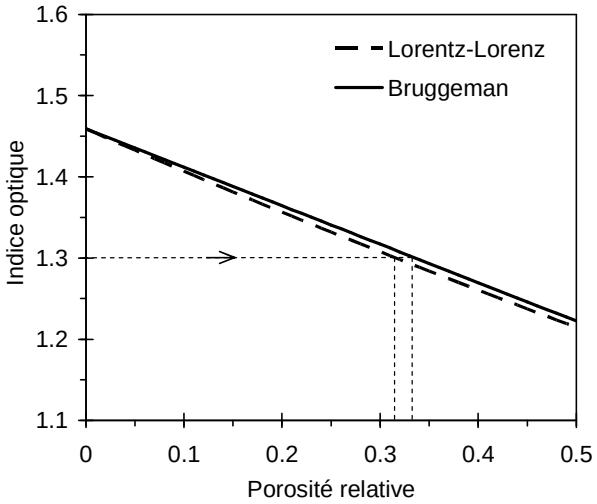


Figure 5 *– Porosité calculée d'une silice thermique poreuse à partir de son indice optique par les modèles de Lorentz-Lorenz et Bruggeman.*

Il est donc possible d'extraire la proportion de gaz condensé qui remplit progressivement la porosité ouverte de la couche mince à partir de l'isotherme d'indice acquis en fonction de la pression relative du gaz.

Au cours du remplissage progressif de la porosité ouverte, le matériau est constitué de trois phases : squelette + vide + molécule adsorbée ou condensée. Pour les faibles pressions relatives, là où le gaz pénétrant remplit les micropores et s'adsorbe en surface des mésopores, l'indice optique de la phase formée par ce gaz adsorbé n'est pas connu. Pour le calcul de la quantité absorbée, l'indice de la molécule sonde condensée utilisé dans ce modèle est considéré égal à celui de la phase liquide massive. C'est le cas du remplissage en volume dans les mésopores aux plus fortes pressions. Par contre, dans les micropores, là où l'interaction pénétrant-paroi est la plus forte, cette hypothèse est critiquable car la permittivité du pénétrant dépend de la polarisation locale de la molécule sonde.

Pour minimiser cette imprécision on préfère choisir une molécule sonde dont le moment dipolaire est faible afin de limiter la variation de la fonction diélectrique due à son orientation privilégiée lors de l'adsorption. La répartition de la porosité et des murs est globalement isotrope à l'échelle macroscopique donc l'orientation de la molécule sonde est isotrope même si l'adsorption est orientée vers les murs. Néanmoins, la constante diélectrique qui est fonction du moment dipolaire, est fonction aussi des liaisons atomiques locales et donc de la nature de la (des) liaison(s) responsable(s) de l'adsorption.

En plus de la distribution en taille des mésopores, il est également possible d'estimer la surface spécifique S_S du matériau de la couche mince déposée. Par définition, on a :

$$S_S = \frac{S_m}{m} \tag{2.6}$$

avec S_m l'aire d'une monocouche d'adsorbat et m la masse de matériau poreux

$$S_m = \sigma.N.n_m \tag{2.7}$$

avec n_m le nombre de moles de la monocouche, N le nombre d'Avogadro et σ l'encombrement d'une molécule d'adsorbat qui peut être estimé, d'après Emmett et Brunauer [15] selon :

$$\sigma = f\left(\frac{M}{\rho.N}\right)^{2/3} \tag{2.8}$$

En première approximation, la quantité de pénétrant correspondant à une monocouche correspond au changement de pente généralement observé à bas P/P_0, à la fin du régime microporeux. Soit f_1 la proportion volumique de pénétrant à ce point correspondant à la pression P_1.

L'équation (2.5) devient, sous vide :

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = f_S \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} \tag{2.9}$$

avec :

- n_0 et n_S, les indices optiques mesuré et du squelette (et de la porosité fermée), respectivement,
- f_S, la fraction volumique du squelette.

Si n_e est l'indice du pénétrant condensé, l'équation (2.5) devient, au point 1 :

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = f_S \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} + f_1 \frac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2} \tag{2.10}$$

f_1 est alors extraite de (2.9) et (2.10) :

$$f_1 = \frac{\dfrac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} - \dfrac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}}{\dfrac{n_e^2 - 1}{n_e^2 + 2}} \tag{2.11}$$

D'autre part : $V_1 = f_1.V = f_1.A.d$ (2.12)

et $m = V_S.\rho_S = A.d.f_S.\rho_S$ (2.13)

avec $V = V_{vide} + V_1 + V_S$ le volume analysé par l'ellipsomètre d'aire A, d'épaisseur d et de masse m sous vide égale à la masse du squelette de densité ρ_S.

De 2.12 et 2.13, il vient :

$$\frac{V_1}{m} = \frac{f_1}{f_S.\rho_S} \tag{2.14}$$

et

$$S_S = \frac{\sigma.N.f_1}{V_M.f_S.\rho_S} \tag{2.15}$$

La surface spécifique peut donc être estimée sans connaître la taille du spot analysé par l'ellipsomètre. Néanmoins, la mesure de l'indice n_0 nécessite une désorption complète de la couche.

L'IEM dispose actuellement d'un ellipsomètre mono longueur d'onde (Plasmos SD2300, laser HeNe, 632,8 nm) et d'une cellule porte-échantillon environnementale à atmosphère contrôlée (Figure 6 et Figure 7). La cellule impose l'angle d'inclinaison d'analyse qui est fixé à 70°, proche de l'angle de Brewster pour maximiser la sensibilité d'analyse, dans le cas de couches minces transparentes déposées sur silicium. La longueur d'onde et l'angle d'incidence étant tous les deux fixes, l'analyse se limite à des couches minces dont l'épaisseur et/ou l'indice sortent des « zones d'ombre » [16] où le calcul de l'indice diverge, c'est-à-dire lorsque l'angle ellipsométrique Δ est loin de vérifier cos Δ = -1.

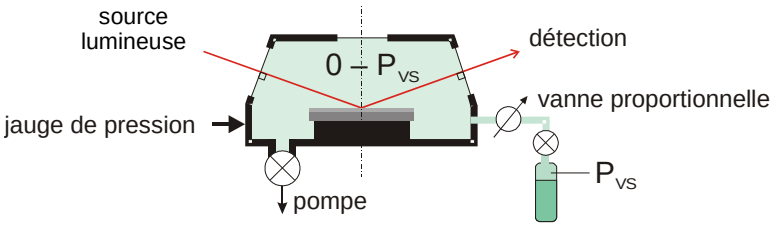


Figure 6 *– Schéma de la technique de porosimétrie ellipsométrique.*

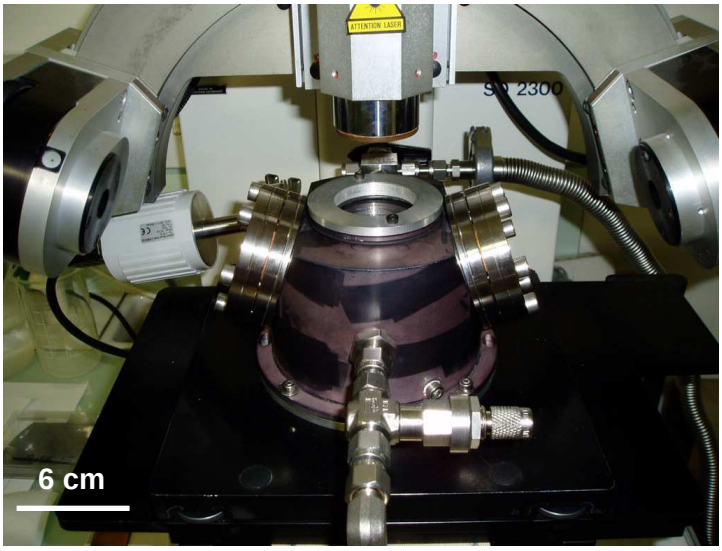


Figure 7 *– Photographie de la cellule environnementale disposée dans le faisceau de l'ellipsomètre.*

Ce dispositif est suffisamment stable en pression pour permettre la caractérisation de couches de matériaux rigides mésoporeux, c'est-à-dire pour lesquels la détermination de la porosité est reliée à la condensation capillaire à des pressions relatives de pénétrants s'étendant sur une large gamme de

0.3 à 1. Ce dispositif permet également d'étudier en partie les super micropores, là où l'indice de réfraction évolue de façon importante dans l'intervalle de pression relative 0,05-0,3. Par contre, pour les matériaux ultramicroporeux, il est nécessaire de disposer d'une cellule permettant un vide plus poussé afin d'atteindre une pression relative résiduelle de 10^{-5} et permettant un dégazage initial en température de la couche poreuse. L'IEM a conçu récemment une telle cellule.

Dans le cas de l'étude des micropores, les appareils conventionnels d'adsorption d'azote nécessitent plusieurs heures pour l'acquisition du cycle complet. Nous devons donc automatiser cette acquisition en pilotant l'arrivée du pénétrant par pas depuis le vide jusqu'à la pression de vapeur saturante et en automatisant aussi l'acquisition de l'indice lors de chaque pas de pression stable.

De plus, l'utilisation d'un ellipsomètre spectroscopique avec un logiciel d'analyse récent est incontournable pour une étude plus complète permettant de tenir compte de plusieurs couches représentant le matériau au cours de son ab/adsorption. Il permet d'éliminer les zones d'ombre inhérentes à l'ellipsométrie mono longueur d'onde à angle fixe. Il permet aussi d'étudier le comportement de la molécule sonde lors de son adsorption (physisorption ou chimisorption) si le domaine spectral s'étend dans l'infrarouge.

L'étude de la dynamique d'évolution de l'indice de réfraction peut aussi nous renseigner sur l'affinité chimique matrice d'accueil - pénétrant, sur l'accessibilité de cette porosité de l'extérieur (voir exemple ci-après) mais aussi sur la tortuosité des pores.

4. Exemples d'études réalisées avec le dispositif actuel

Cette partie présente les études réalisées et en cours depuis les trois dernières années à partir d'acquisitions effectuées sur le dispositif actuel (Figure 7), dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

- ellipsomètre mono longueur d'onde où une seule couche homogène est considérée,
- établissement manuel des isothermes de sorption et de désorption $n = f(P/P_0)$.

4.1 Membrane mésostructurée photoactive d'anatase

Comme premier exemple, nous avons étudié la porosité d'une membrane à mésopores structurés par porosimétrie ellipsométrique. Celle-ci a été comparée à celle obtenue par adsorption d'azote à 77 K et à l'analyse d'image de microscopie en transmission. Il s'agit d'une membrane active photocatalytique d'oxyde de titane anatase à mésopores ordonnés [17,18] déposé sur une lame de verre par *dip-coating* pour la caractérisation en EP. Celle-ci est possible car l'écart entre l'indice du support et celui de la couche mésoporeuse est suffisant.

Les Figure 8a et b représentent respectivement la variation d'indice isotherme lors de l'adsorption puis la désorption de l'éthanol à 25°C et la répartition en rayon des mésopores extraite de l'isotherme de

désorption. Celle-ci est en parfait accord avec celle obtenue par adsorption d'azote à 77 K, tant pour le rayon moyen des pores ($\bar{r}_P = 2\ \text{nm}$) que pour la dispersion de taille. Le rayon moyen des pores mésostructurés est aussi en très bon accord avec le diamètre moyen estimé à 4 nm par analyse TEM [18,19] (Figure 8c).

Dans ce dernier cas, il sera possible avec un ellipsomètre spectroscopique de suivre la décomposition sous le faisceau électromagnétique d'une vapeur organique condensée dans la porosité par irradiation aux longueurs d'onde où le matériau est photoactif.

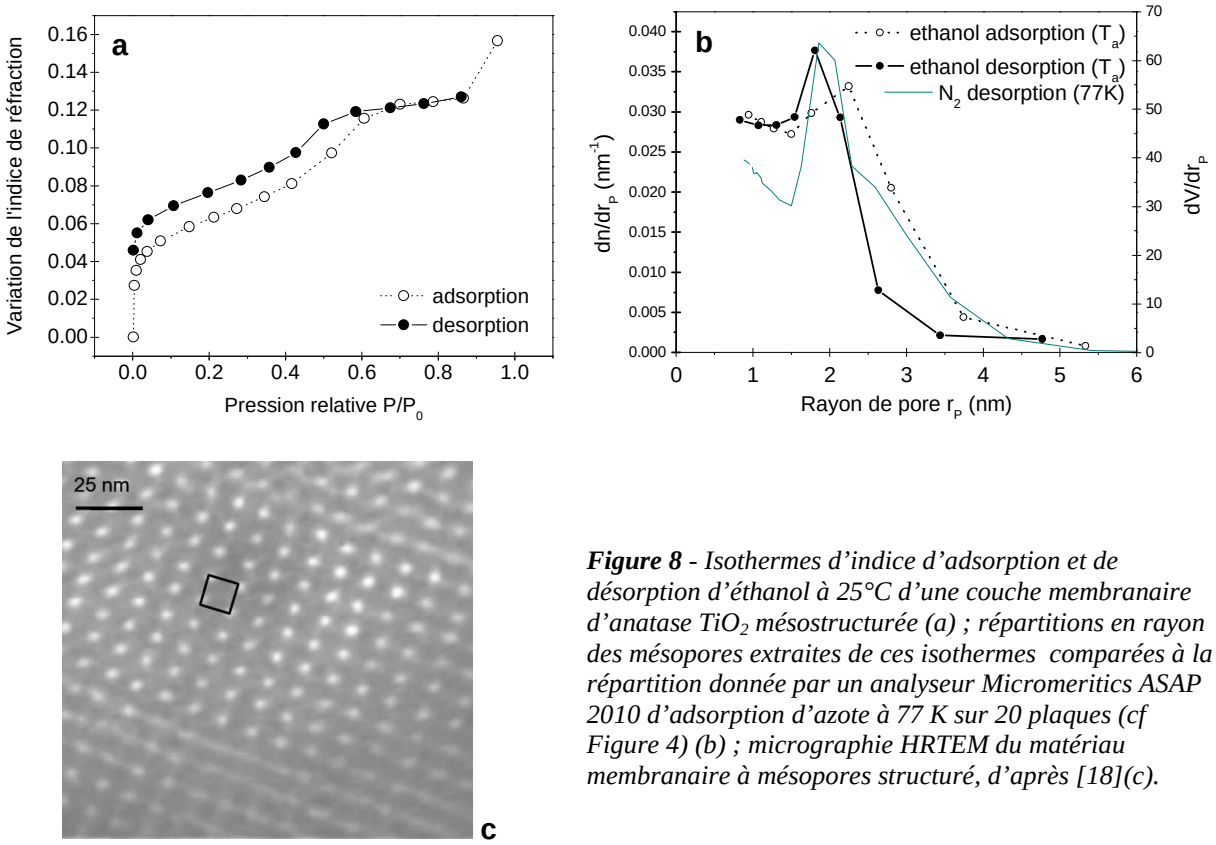


Figure 8 *- Isothermes d'indice d'adsorption et de désorption d'éthanol à 25°C d'une couche membranaire d'anatase TiO_2 mésostructurée (a) ; répartitions en rayon des mésopores extraites de ces isothermes comparées à la répartition donnée par un analyseur Micromeritics ASAP 2010 d'adsorption d'azote à 77 K sur 20 plaques (cf Figure 4) (b) ; micrographie HRTEM du matériau membranaire à mésopores structuré, d'après [18](c).*

Dans le cas de couches mésoporeuses sol-gel dont l'agent structurant est retiré par une calcination, la répartition de la taille des pores basé sur la relation de Kelvin (2.1) sont seulement approchés. En effet, lors du départ de la phase organique et du frittage partiel de la matrice inorganique, la couche se contracte macroscopiquement dans le sens libre de l'épaisseur mais aussi microscopiquement au niveau des murs de la matrice inorganique. Dans ce cas, des pores initialement sphériques se déforment en des pores en ellipsoïde dont le rapport anisotrope peut dépasser 1,5 [20]. Connaissant ce rapport d'anisotropie, une équation de Kelvin corrigée [21] peut être employée pour extraire la répartition de taille des pores.

4.2 Couche mince à basse permittivité diélectrique

L'exemple suivant concerne celui de l'étude de la mésoporosité d'une couche mince à basse permittivité diélectrique.

La Figure 9a présente les isothermes d'adsorption et désorption d'éthanol et de toluène à 25°C dans les pores de cette couche synthétisée par voie sol-gel et déposée par *spin-coating* [22]. Cette isotherme est typique d'un matériau mésoporeux de type IV (Figure 1b).

La Figure 9b est la répartition des rayons de pores, calculés à partir de ces isothermes de désorption en considérant les relations de Kelvin, Lorentz-Lorenz et d'après [11]. La légère différence entre les rayons moyens des mésopores $\bar{r}_P$ est due à l'incertitude sur la mesure de la température, ce qui induit une erreur sur P_0 et r_K.

L'IEM dispose d'un système basé sur la mesure de variation de masse avec une balance à quartz permettant de connaître la concentration d'un gaz solubilisé dans le matériau membranaire [23,24] (*cf* Chapitre I). Elle permet ici de connaître la masse et de déduire l'épaisseur de la couche de molécule sonde physisorbée sur une surface dense (couche « t ») et complète idéalement le dispositif de caractérisation par ellipsométrie et adsorption.

L'ellipsomètre permet aussi de mesurer l'épaisseur de la couche au cours de l'adsorption. La Figure 9c représente la variation d'épaisseur au cours de la désorption d'éthanol ou de toluène. Elle met en évidence la contraction du squelette lors de la condensation capillaire, la contraction maximale correspondant à la fin du remplissage des mésopores (ou au début de leur vidange pour P/P_0 décroissante). La branche croissante aux plus fortes pressions permet d'estimer le module d'élasticité de la couche mésoporeuse [25].

Afin de calculer la fraction volume de pores à partir de l'isotherme d'indice (Figure 9a), il convient de tenir compte de cette variation d'épaisseur. La relation de Lorentz-Lorenz modifiée suivante a été utilisée pour extraire la fraction de volume poreux f_{PO} :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = f_S \frac{n_S^2-1}{n_S^2+2} + f_{PO} \frac{n_{PO}^2-1}{n_{PO}^2+2} + \frac{\Delta e}{e_0} \frac{n_{PO}^2-1}{n_{PO}^2+2} \tag{2.16}$$

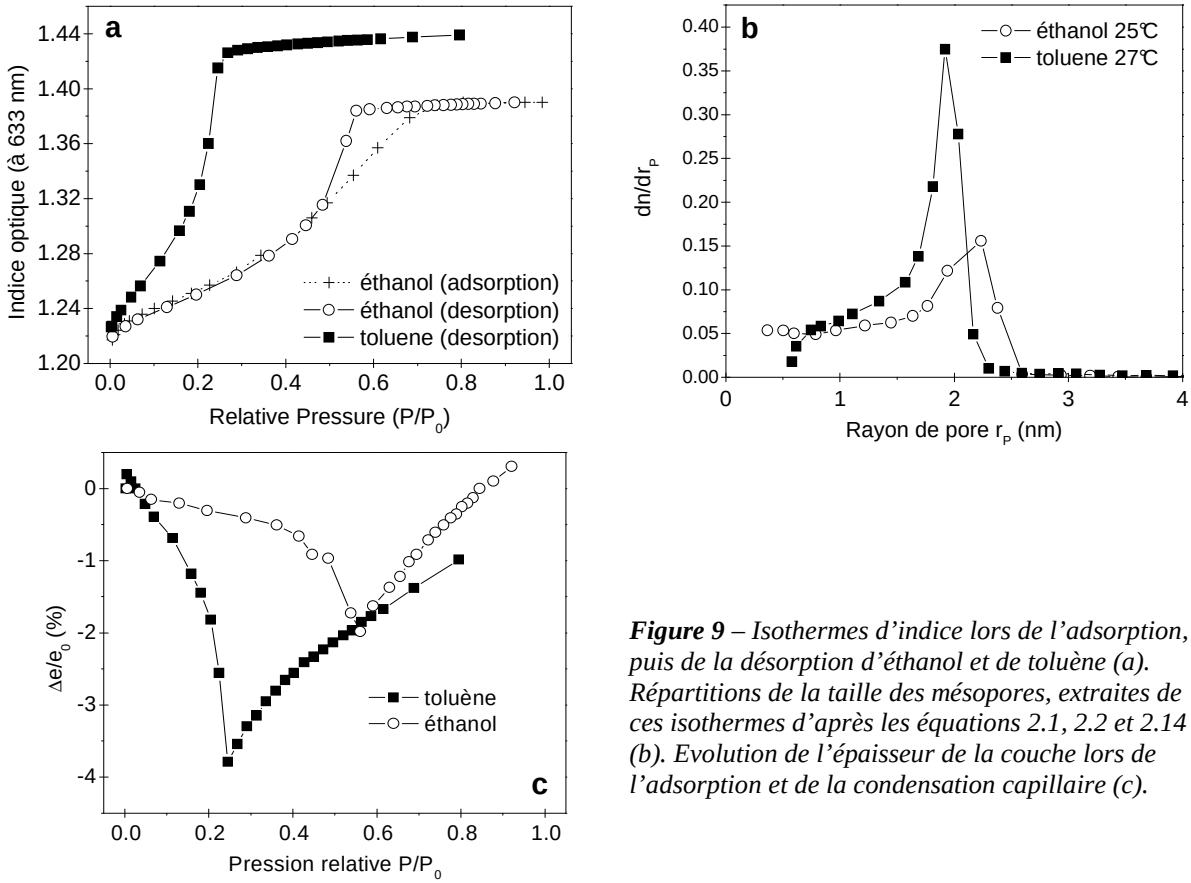


Figure 9 *– Isothermes d'indice lors de l'adsorption, puis de la désorption d'éthanol et de toluène (a). Répartitions de la taille des mésopores, extraites de ces isothermes d'après les équations 2.1, 2.2 et 2.14 (b). Evolution de l'épaisseur de la couche lors de l'adsorption et de la condensation capillaire (c).*

Cette étude n'est qu'une petite partie des résultats d'ellipsométrie porosimétrique réalisés à l'IEM en collaboration depuis plusieurs années avec le laboratoire Leti, le CEA-Grenoble et la société STMicroelectronics qui visent à produire et caractériser des interconnexions diélectriques à très basse permittivité diélectrique. La porosité de couches minces de matériaux hybrides commerciaux à base de silice et réalisées par *spin coating* a débuté avec le laboratoire de caractérisation du CEA-Grenoble [22], a été reprise à l'IEM sur des matériaux poreux « tout plasma » [26] et se poursuit actuellement, comme le montre l'exemple suivant.

4.3 Etude de traitement plasma permettant d'étancher une couche mince mésoporeuse.

Avec l'augmentation de la densité d'intégration dans les circuits intégrés de dernière génération, le matériau diélectrique d'interconnexion doit répondre à plusieurs exigences dont sa très faible permittivité diélectrique (ultra low K, ULK) : un matériau mésoporeux dont la matrice est à faible permittivité diélectrique (LK) répond à cette exigence. Ce matériau, dont la porosité est principalement ouverte, peut rapidement être pollué lors des étapes successives du procédé de fabrication, notamment lors de l'étape de polissage métallographique en voie aqueuse. Il est donc

nécessaire de fermer ces mésopores en surface. L'étude de la dynamique d'adsorption de la couche mésoporeuse à travers une barrière de surface a été suivie par ellipsométrie environnementale.

La Figure 10a montre l'efficacité d'un traitement de surface par plasma (ici NH_3 pendant 40 secondes) pour freiner considérablement l'accroissement de l'indice optique au cours du temps.

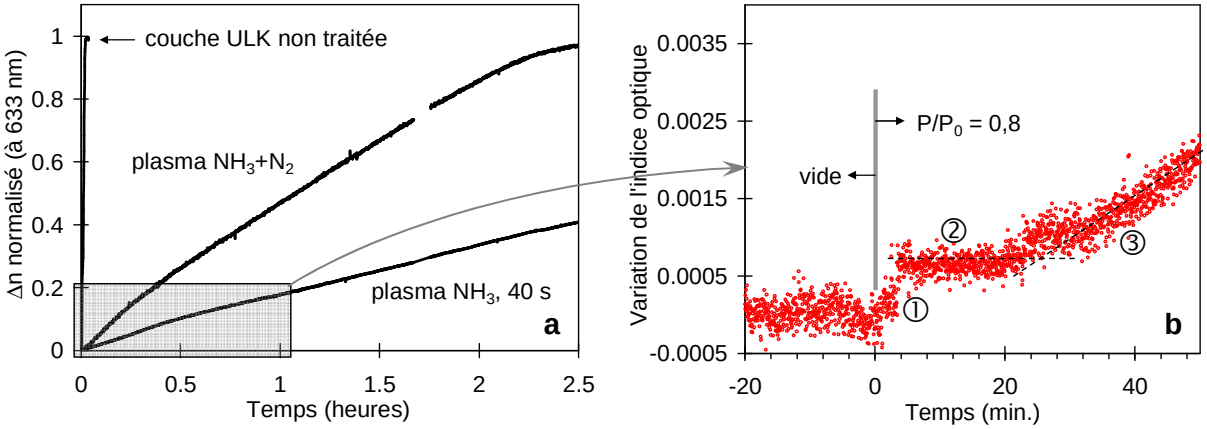
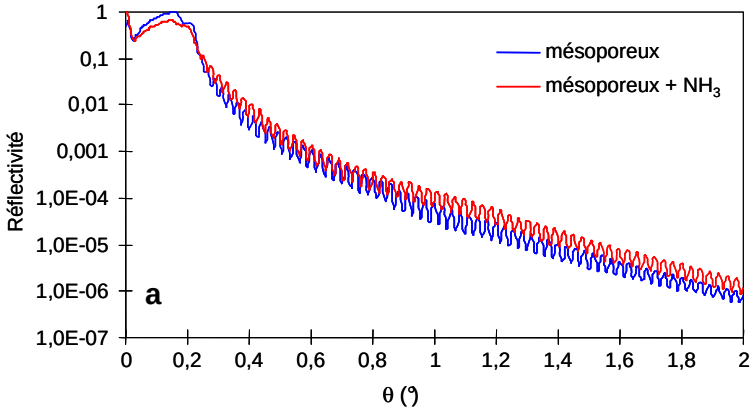
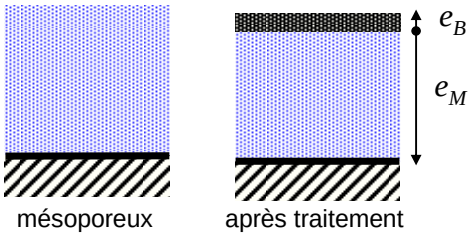


Figure 10 *- Cinétique d'évolution d'indice suite à un créneau de pression partielle d'éthanol à 25°C de P/P_0 = 0 à 0,8 (a). Détail du début de l'évolution (b).*

La réflectométrie des rayons X (RRX) permet de mettre en évidence la présence de deux couches après le traitement plasma (Figure 11) : la couche enterrée ayant une densité comparable à celle du matériau mésoporeux initial, est surmontée d'une couche plus dense qui semble être responsable de la diffusion lente de l'éthanol en EP.





b

	couche méso avant traitement	après traitement	
		Barrière B	Couche M
Epaisseur (nm)	160	8	151
densité (g.cm^3)	1,23	1,76	1.23

Figure 11 *– Courbes de réflectométrie des rayons X établies pour les couches mésoporeuse et mésoporeuse traitées par plasma de NH_3 (a) et paramètres géométriques déduits (b).*

Quelques points de l'isotherme d'indice ont été retracés après le traitement de surface et montre que son évolution est identique à celle du matériau mésoporeux initial, à ceci près que le temps de stabilisation de l'indice est nettement plus long. En effet, lorsque la mésoporosité est complètement accessible en surface (couche mésoporeuse non traitée), 15 minutes suffisent pour que l'indice soit stable, c'est-à-dire que le pénétrant a entièrement rempli toute la couche alors que plusieurs heures sont nécessaires pour la stabilisation de l'indice à la même valeur (Figure 10a). Ceci confirme que le traitement plasma n'a modifié que la surface de la couche, sur une profondeur de 8 nm (barrière), en laissant intact le matériau mésoporeux sous-jacent.

La Figure 10b, qui est un détail de la Figure 10a, met en évidence trois domaines distincts au début de l'adsorption, lors d'une amenée brutale de vapeur d'éthanol dans la cellule (ici du vide à $P/P_0 = 0,8$). Dans un premier temps (①), l'indice optique croît brutalement, ce qui correspond à la formation rapide d'une couche adsorbée en surface de la barrière.

Puis l'indice est stable (②) pendant une quinzaine de minutes. Ce temps correspond à la diffusion de l'éthanol dans la barrière de faible épaisseur et permet d'estimer le coefficient de diffusion D. Il est semblable au « *time-lag* » θ observé au cours de la remontée de pression en analyse de perméation de gaz :

$$D = e_B^2 / 6\theta \qquad (2.17)$$

Puis la progression lente de l'indice (③) correspond au remplissage lent de la couche mésoporeuse sous-jacente, l'éthanol devant d'abord migrer à travers la barrière de surface. La pente de ce dernier segment $\Delta n/\Delta t$, permet d'estimer la perméance Π à l'éthanol de la barrière si le volume poreux de la barrière microporeuse est supposé négligeable devant celui de la couche mésoporeuse enterrée et si le temps d'établissement de l'équilibre lors du remplissage de la couche enterrée est négligeable devant le temps de diffusion de l'éthanol à travers la barrière (Figure 10b).

La fraction volumique d'éthanol remplissant la couche mésoporeuse à l'instant t est :

$$f_L(t) = \frac{V_L(t)}{V} = \frac{N_L(t).V_{ML}}{S.e_M} \qquad (2.18)$$

avec :

$V = S.e_M$, le volume analysé en ellipsométrie d'aire S,

V_{ML}, le volume molaire de l'éthanol (Tableau 2),

$N_L(t)$, le nombre de moles d'éthanol adsorbé à l'instant t.

Le flux d'éthanol ayant traversé la barrière est donc :

$$\Phi = \frac{1}{S}\frac{\Delta N_L}{\Delta t} = \frac{e_M}{V_{ML}}\frac{\Delta f_L}{\Delta t} \tag{2.19}$$

avec, d'après 2.11,

$$f_L(t) = \frac{\dfrac{n^2(t)-1}{n^2(t)+2} - \dfrac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\dfrac{n_L^2-1}{n_L^2+2}} \tag{2.20}$$

L'isotherme n(t) permet de tracer $f_L(t)$ et d'en déduire le flux. La perméance est alors :

$$\Pi = \Phi / \Delta P \tag{2.21}$$

avec ΔP l'écart de pression de part et d'autre de la barrière.

Ici D = 1,1 10^{-12} $m^2.s^{-1}$ et Π = 8 10^{-21} $mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$, ce qui correspond à des valeurs classiquement mesurées pour des barrières aux gaz.

Le co-encadrement de plusieurs personnes ont permis d'avancer cette étude :

- Marlène Gilliard, stagiaire DUT Mesures Physiques, IUT Montpellier, 3/2001 – 4/2001.
- Wilfried Puyrenier, doctorat de l'Université Montpellier II soutenu le 19/03/2001, directeur de thèse Jean Durand.

4.4 Matériaux PECVD a-SiO_XC_Y:H

Comme exemple suivant, voici quelques observations issues d'analyses de couches PECVD a-SiOC:H par EP destinées à des barrières à la diffusion de gaz ou des membranes pour la séparation de gaz à température intermédiaire.

La Figure 12 met en évidence l'imperméabilité à la vapeur d'eau d'une couche a-SiO_X:H synthétisée par PECVD dans des conditions expérimentales « dures » (*cf* Chapitre 1). L'indice de cette couche reste constant pour toute valeur de P/P_0 : n = 1,47, indice plus élevé que celui de la silice thermique (1,459) à cause de la présence de carbone résiduel, confirmée par la nature hydrophobe du matériau (angle de goutte $\theta \approx 100°$).

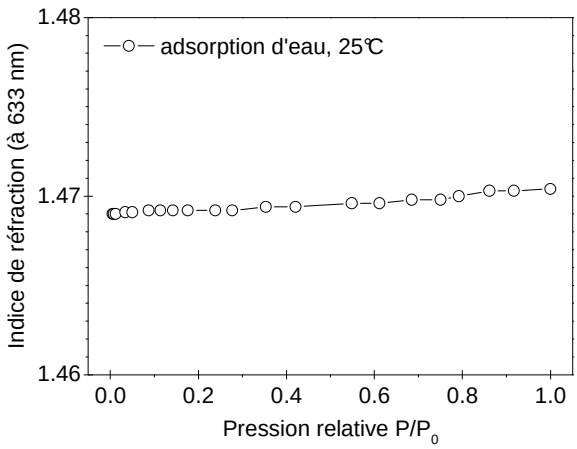


Figure 12 *– Invariance de l'indice, face à la vapeur d'eau à 25°C,* $\Delta n_{0 \Rightarrow 1} = 1{,}4\ 10^{-3}$.

Une couche hybride synthétisée à partir du précurseur M2 dans des conditions intermédiaires de flux et de puissance plasma a été étudiée à température ambiante en porosimétrie ellipsométrique face à différentes vapeurs. La Figure 13a présente les isothermes d'indice en adsorption d'eau, pour le film brut et pour le film après des recuits sous air à 300°C, 500°C et 600°C. Non recuit, le matériau est supermicroporeux comme l'indique la variation d'indice importante aux basses pressions relatives. La Figure 13b résume les indices, épaisseurs et hydrophibicités après les différents recuits. Il est à noter que la désorption sous vide poussé et en température n'a pas pu être effectuée dans la cellule de mesure. De plus, le matériau non traité est hydrophobe et la molécule sonde est l'eau. Pour toutes ces raisons, les ultramicropores ne peuvent pas être mis en évidence s'il y en a. L'évolution de la forme des isothermes montre que le recuit sous air transforme progressivement la microporosité en mésoporosité. Les distributions en taille de mésopores pour la couche recuite sous air à 500°C et 600°C sont représentés en Figure 13c.

L'indice de réfraction, l'angle de contact à l'eau et l'épaisseur chutent pour les recuits à température élevée (Figure 13b), signe que la couche initiale de polymère-plasma a-SiOC:H s'oxyde avec départ des méthyls et réticulation du réseau Si-O vers une couche de silice thermique hydrophile avec un indice faible (1,41), preuve de sa porosité. Les pourcentages de porosité calculés à partir du formalisme de Lorentz-Lorenz sur la base des variations globales d'indice semblent indiquer que le volume poreux croît avec la température de recuit. Néanmoins il peut s'agir d'un artéfact de mesure, le film mince brut ayant une ultramicroporosité non analysable à cause de sa désorption initiale incomplète.

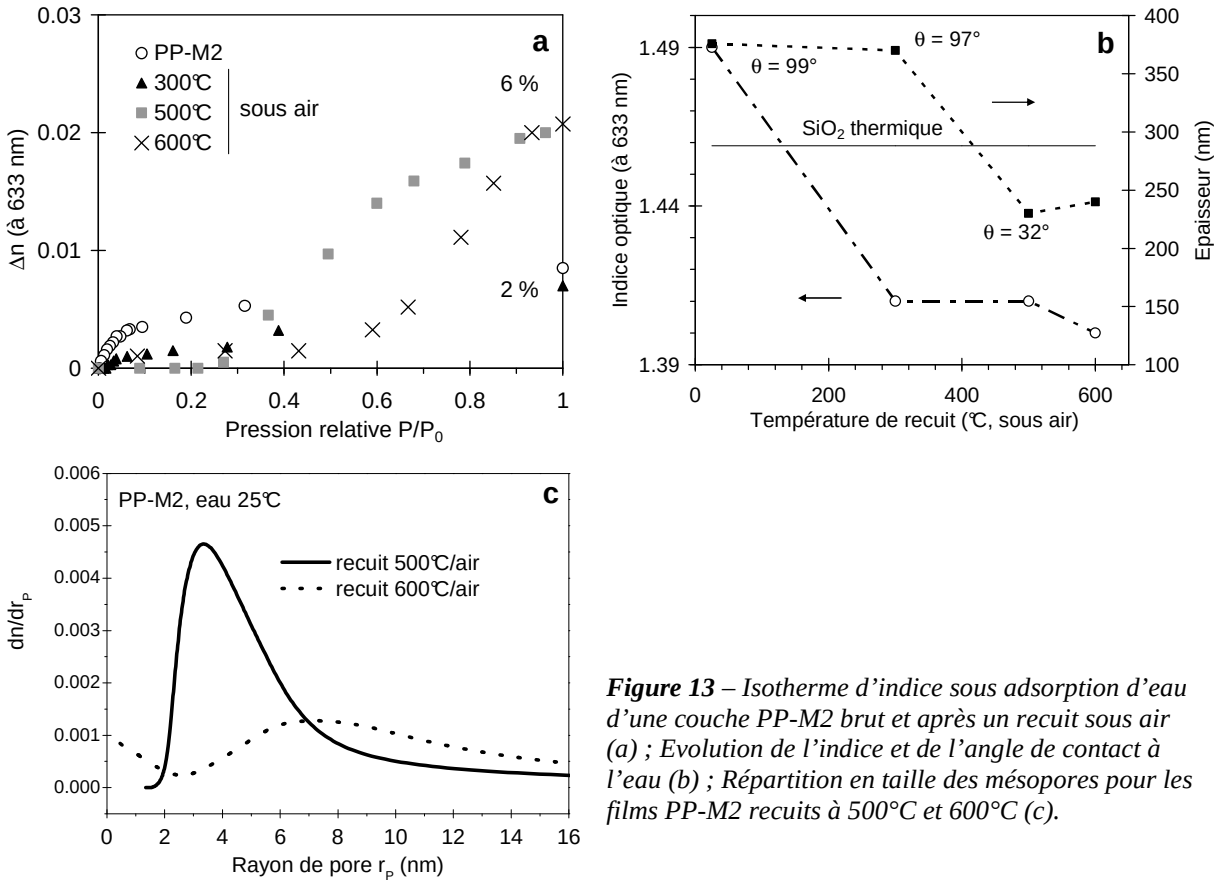


Figure 13 *– Isotherme d'indice sous adsorption d'eau d'une couche PP-M2 brut et après un recuit sous air (a) ; Evolution de l'indice et de l'angle de contact à l'eau (b) ; Répartition en taille des mésopores pour les films PP-M2 recuits à 500°C et 600°C (c).*

4.5 Affinité chimique et gonflement en EP de matériaux souples

Pour un film réalisé dans des conditions de plasma très polymères, l'évolution de l'indice et de l'épaisseur avec la pression de pénétrant est toute autre.

La Figure 14 met en évidence un fort gonflement (+15%) de la couche qui est un copolymère-plasma PP-($SiO_XC_YH_Z$+C_MH_N) avant recuit (matériau ULK, *cf Chapitre I*). Ces évolutions d'indice et d'épaisseur sont typiquement rencontrées pour les couches de polymère conventionnel [27].

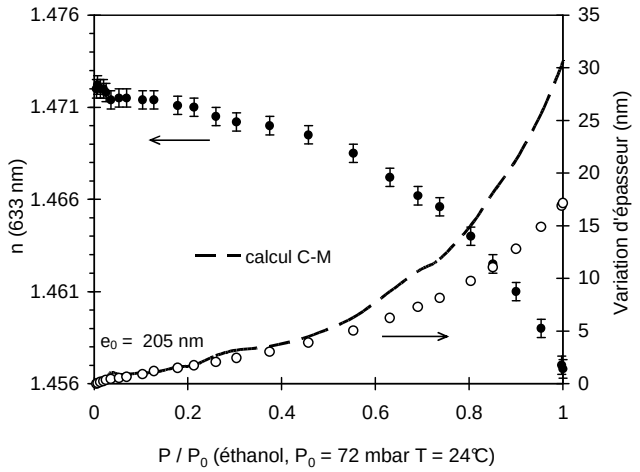


Figure 14 *– Evolution de l'indice optique et de l'épaisseur d'une membrane polymère-plasma sous atmosphère contrôlée d'éthanol.*

Le gonflement de la couche s'accompagne d'une diminution de l'indice de réfraction. Chen *et al* a lié ces variations d'indice et d'épaisseur à l'aide de l'équation de Clausius-Mossotti modifiée suivante :

$$\frac{n^2 - n_{pol}^2}{n^2 + 2 \cdot n_{pol}^2} = \frac{V_{sol}}{V_0} \cdot \frac{n_{sol}^2 - n_{pol}^2}{n_{sol}^2 + 2 \cdot n_{pol}^2} \tag{2.22}$$

avec :

n, l'indice optique mesuré de la couche mince,
n_{pol}, l'indice optique du polymère,
n_{sol}, l'indice optique du solvant,
V_0, le volume de la couche mince analysé,
V_{sol}, le volume de pénétrant correspondant.

Si on fait l'hypothèse que la variation de volume de la couche est exactement égale au volume de solvant adsorbé, on peut écrire :

$$\frac{n^2 - n_{pol}^2}{n^2 + 2n_{pol}^2} = \frac{e - e_0}{e} \cdot \frac{n_{sol}^2 - n_{pol}^2}{n_{sol}^2 + 2n_{pol}^2} \tag{2.23}$$

avec :

e_0, l'épaisseur initiale de la couche mince,
e, l'épaisseur de la couche mince soumise à la pression P de pénétrant.

La Figure 14 représente l'évolution de l'épaisseur d'après l'équation 2.23 calculée à partir des indices expérimentaux. La forte différence entre le modèle et les valeurs expérimentales d'épaisseur montre qu'il ne peut être appliqué ici : le gonflement est moindre et l'hypothèse initiale n'est pas vérifiée. Ici le pénétrant est intimement dissous dans le squelette du polymère-plasma, ce qui forme une nouvelle phase homogène, contrairement à Clausius-Mossoti qui suppose un mélange hétérogène de deux phases homogènes distinctes.
Néanmoins une étude en cours sur un matériau polymère conventionnel dont le modèle permet ici de bien décrire l'évolution de l'épaisseur tendrait à conclure que la forte réticulation de la couche PECVD s'oppose au gonflement lors de la dissolution de la vapeur, et pourrait contraindre le pénétrant dans un volume plus petit que celui occupé à l'état liquide libre.

L'encadrement d'une personne a permis d'avancer cette étude :
- Romain Coustel, stage de DEA Matériaux de l'Université Montpellier II, 4/2005 - 6/2005.

5. Généralisation vers l'ellipsométrie environnementale

Pour connaître la porosité d'un matériau par une technique intrusive, la molécule sonde choisie doit se physisorber en surface des pores sans interagir chimiquement avec le matériau du squelette. Dans le

domaine des membranes séparatives, immobilisatrices et des capteurs, l'étude de la réactivité du matériau membranaire au contact du gaz pénétrant peut aider à la compréhension de sa sélectivité.

Dans ce sens, quelques études antérieures ont porté sur l'étude macroscopique du couplage de l'ellipsométrie avec l'adsorption/absorption de gaz ou vapeur. C'est le cas de la dissolution et du gonflement de films polymères dans des alcools [28], dans l'eau [29,30], dans le dioxyde de carbone [31] ou dans d'autres solvants [32,33].

6. Couplage de l'adsorption avec la microbalance à quartz

La microbalance à quartz, grâce à sa grande sensibilité, permet de suivre de très faibles variations de masse de surface. Elle est souvent utilisée pour suivre la formation au cours du temps d'une couche mince dans les techniques de dépôt par voie gazeuse ou, plus récemment, pour suivre le dépôt de multicouches de type Langmuir-Blodgett mais aussi comme système de détection pour les capteurs chimiques. Les analyses qualitatives présentent généralement les variations de fréquence du quartz plus ou moins chargé au cours du temps [34,35].

L'appareillage mis au point à l'IEM est composé d'une microbalance à quartz Maxtek TM-400 montée sur une enceinte thermostatée de 0,5 litre dans laquelle la nature de la vapeur et sa pression sont contrôlables. Le système permet la mesure de la prise de masse d'un film mince préalablement déposé sur le quartz-support piézoélectrique à toute pression jusqu'à 2-3 bars ou jusqu'à la pression de vapeur saturante, suivant le gaz sonde. Dernièrement l'automatisation de ce système (Figure 15) permet d'obtenir directement une isotherme d'adsorption et/ou de désorption complet.

La prise de masse peut correspondre soit aux molécules solubilisées dans tout le matériau, soit aux molécules adsorbées en surface si la surface est dense (barrière), soit aux molécules adsorbées et condensées dans le matériau poreux.

Si le matériau est étanche vis-à-vis de la molécule sonde – c'est le cas de la vapeur d'eau face à une couche PECVD de type silice a-SiO_X:H (Figure 12) – la prise de masse est exclusivement due à la formation de la couche d'eau adsorbée *« t-curve »* qui est fonction de P/P_0 (Figure 16a et Figure 2). Cette technique complète donc idéalement la technique d'EP pour les couches mésoporeuses car elle permet d'établir l'épaisseur de cette couche dans le cas de matériaux hybrides et de molécules sondes non référencés, en étudiant la variation de masse d'une couche dense déposée sur le quartz d'analyse et soumise à la même vapeur utilisée en EP.

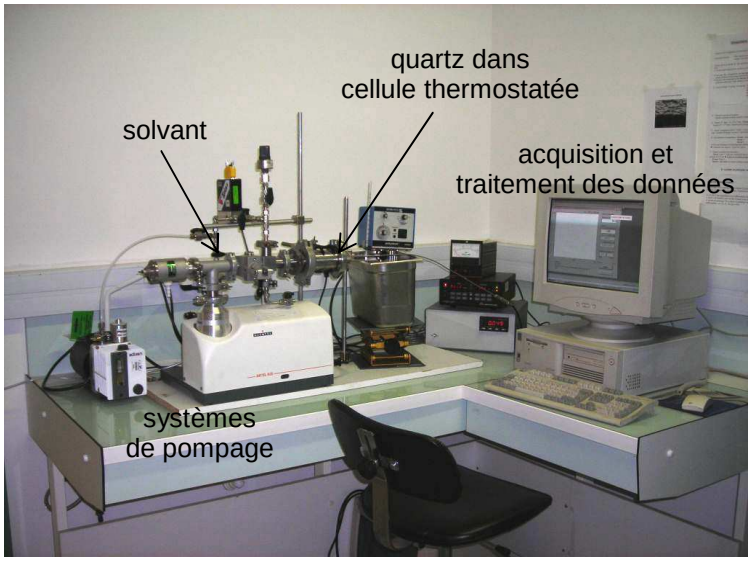


Figure 15 *– Dispositif QCM automatisé.*

Des isothermes de masses peuvent aussi être établis pour caractériser la porosité. La Figure 16b représente une isotherme de masse d'adsorption-désorption d'éthanol d'une membrane d'anatase à porosité hiérarchique synthétisée à l'IEM au sein de notre équipe. Cette isotherme rend compte de la présence de micropores, mésopores et macropores.

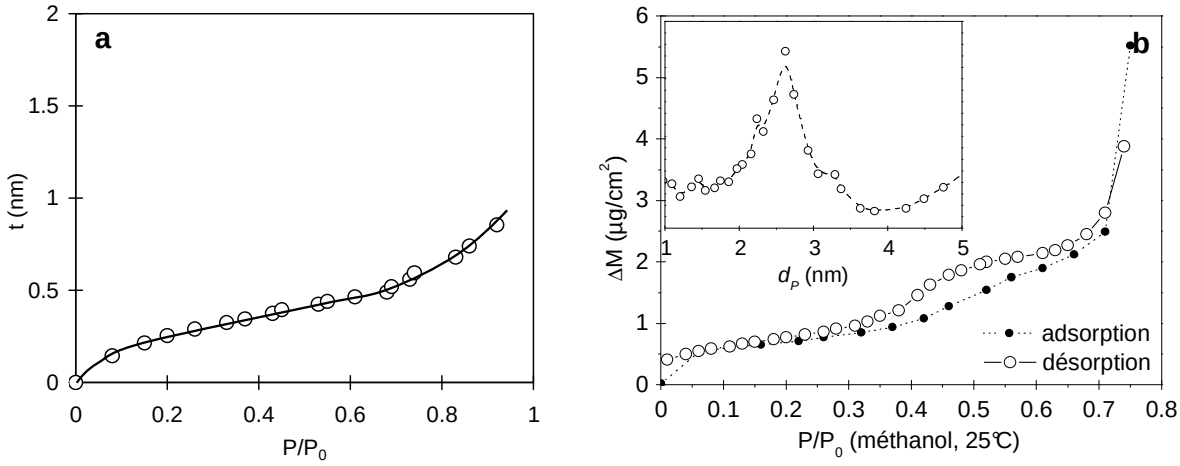


Figure 16 *– "t-curve"d'eau adsorbée à la surface d'une couche PECVD a-SiO$_X$:H (a). Isotherme de masse d'une membrane à porosité hiérarchique synthétisée par voie sol-gel (b).*

7. Couplage de l'adsorption avec la réflectométrie des rayons X

De la même manière qu'il est possible de suivre l'évolution de l'indice optique ou de la masse lorsque le vide laissé par la porosité est progressivement remplacé par une phase liquide condensée, la variation de densité massique peut être suivie par réflectométrie des rayons X en incidence rasante (RRX) au cours de l'adsorption [36], si les compositions chimiques des pénétré et pénétrant sont connues, la RRX ne permettant de mesurer que la densité électronique. Dans un premier temps, une analyse XPS (Promes, Odeillo) a permis de connaître la composition chimique centésimale en élément

Si, C et en supposant la proportion massique due aux atomes d'hydrogène négligeable, afin de convertir la densité électronique en densité massique.

La Figure 17 représente les isothermes d'adsorption et de désorption du film PP-M2 recuit sous air à 500°C, déjà analysé en EP (Figure 13a). Elle confirme la mésoporosité par la présence d'une hystérésis au-delà de P/P_0 = 0,4 et lève le doute sur la présence d'une ultramicroporosité : la forte augmentation de la densité en tout début d'isotherme renseigne sur l'importance du volume ultramicroporeux : 69 % du volume de la porosité ouverte totale, d'après l'isotherme d'adsorption.

A noter que pour approcher au mieux la microporosité, une étape initiale de désorption (vide de 10^{-4}-10^{-5} mbar) en température (200-300°C) est incontournable.

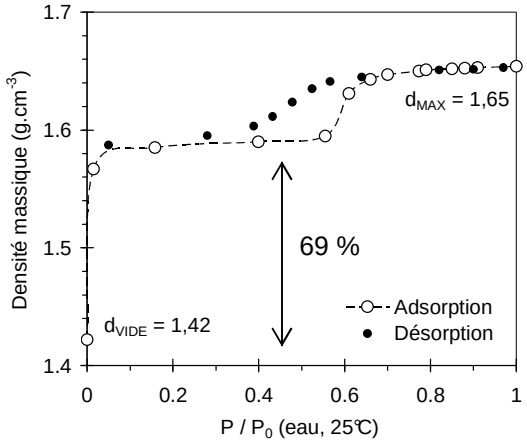


Figure 17 *– Isotherme de densité massique établie en RRX couplée à l'adsorption d'éthanol.*

8. Conclusion et perspectives

Sur la base des analyses effectuées sur les différents dispositifs expérimentaux présentés ci-dessus, plusieurs conclusions peuvent être formulées concernant les limites de chaque outil et les points à améliorer pour de futures caractérisations.

Ellipsométrie environnementale

Un ellipsomètre spectroscopique visible de dernière génération permettra d'analyser directement des empilements complexes de multicouches supportés [37] au court de la sorption [38]. Les rugosités des interfaces externe et enterrée, le gradient radial qui s'installe au cours du remplissage suite à un créneau de pression de gaz pénétrant ainsi que l'épaisseur adsorbée en surface peuvent être pris en considération dans le modèle multicouches.

Microbalance à quartz couplée à la sorption

La limite de ce moyen de caractérisation vient de la tenue thermique limitée du quartz métallisé support. La couche d'or se délamine du quartz par un traitement à haute température, ce qui rend alors impossible la mesure. Un cycle de température avec une montée très lente et une température ne dépassant pas 400°C est nécessaire pour conserver une bonne accroche de la couche sur l'or, afin d'analyser par exemple les couches sol gel poreuses recuites.

Par contre, il n'y a aucun souci pour l'analyse d'une couche PECVD synthétisée à température ambiante.

Réflectométrie des rayons X couplée à la sorption

La limitation à l'obtention d'une isotherme complète adsorption+désorption de densité provient des temps d'acquisition et de traitement des données importants, c'est-à-dire à chaque point de l'isotherme, sans automatisation. La description complète d'une isotherme de densité nécessite plus d'une journée avec intervention très régulière de l'opérateur rendant l'analyse très lourde. La stabilité au vide statique de la cellule de mesure est par conséquent cruciale. Dans un premier temps, une automatisation des différentes acquisitions afin d'extraire les angles critiques pour décrire l'isotherme de densité pourrait être envisagée.

Plus généralement, l'analyse de l'adsorption et la chimisorption sur la surface des pores de membranes et en surface de couches minces denses, ainsi que la solubilité dans des couches minces et membranes polymère est rendue possible grâce à ces différentes techniques très sensibles. La confrontation des résultats obtenus entre ces nouvelles techniques et avec ceux des techniques plus conventionnelles, telles que l'adsorption d'azote à 77 K permet de mieux appréhender les mécanismes d'adsorption sur différentes surfaces et sous diverses vapeurs.

En ce qui concerne les matériaux polymères-plasma amorphes, l'ellipsométrie environnementale permet de mettre en évidence la rigidité mécanique du matériau qui est fonction de sa réticulation. En effet la comparaison des évolutions des indices et des épaisseurs au cours de la sorption permet de discriminer un matériau polymère d'un matériau polymère-plasma plus ou moins réticulé et d'un matériau plasma inorganique amorphe très rigide.

Ces techniques peuvent aussi permettre la compréhension de la formation de la microstructure d'un dépôt au cours des étapes de synthèse. Par exemple, la variation d'épaisseur ainsi que la fraction d'eau au cours du séchage sous humidité contrôlée d'une couche de silice mésoporeuse déposée par *spin-coating* ont été étudiées en ellipsométrie spectroscopique infrarouge [39]. Grâce à la nouvelle cellule thermostatée (25°C < T < 350°C) sous atmosphère contrôlée disponible sous peu à l'IEM, l'analyse de couches minces au cours d'un traitement thermique sous atmosphère contrôlée par ellipsométrie

spectroscopique deviendra possible. Notamment, lors de la mise en forme par voie sol-gel, la dégradation de l'agent structurant et la formation de la porosité au sein d'une couche peuvent ainsi être suivies et maîtrisées.

Références

[1] A. Julbe, J. Ramsay, chapitre 4, "*Fondamentals of inorganic membrane science and technology*", A. Burggraaf, L. Cot (Elsevier Science BV, New York, 1996).

[2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *"Adsorption by Powders & Porous Solids"* (Academic Press, 1999).

[3] R.K. Iler, "*The chemistry of silica"* (John Wiley, New York, 1979).

[4] S. Brunauer, L.S. Dening, W.E. Dening et E.J. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723-1732.

[5] R. Mikhail, S. Brunauer, E. Bodor, *J. Colloid Inter. Sci.* **26** (1968) 45-53.

[6] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan* **16** (1983) 470-475.

[7] M. Dubinin, J. Colloid Inter. Sci. 23 (1967) 487-499.

[8] B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319-323.

[9] J. Hagymassy-Jr., S. Brunauer et R. Sh. Mikhail, *J. Colloid Inter. Sci.* **29** (1969) 485-491.

[10] H. Naono, M. Hakuman et Kazuyuki Nakai, *J. Colloid Inter. Sci.* **165** (1994) 532-535.

[11] R. Mikhail, S. Selim, F. Shebl, *Egypt. J. Chem.* **18** (1976) 405-415.

[12] A. Ayral, A. El Mansouri, M. P. Vieira and C. Pilon, *J. Mat. Sci. Let.* **17** (1998) 883-885.

[13] M. Baklanov, K. Mogilnikov, V. Polovinkin, F. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 18** (2000) 1385-1391.

[14] C. Wongmanerod, S. Zangooie, H. Arwin, *Appl. Surf. Sci.* **172** (2001) 117-125.

[15] P. Emmett, S. Brunauer, *J. Amer. Chem. Soc.* **59** (1937) 1553-1564.

[16] F. Bernoux, "*Ellipsométrie - Théorie*", Techniques de l'Ingénieur, 2003.

[17] F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy and C. Guizard, *Chem. Mat.* **15** (2003) 2463-2468.

[18] F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy, L. Datas and C. Guizard, *Chem. Mat.* **16** (2004) 2208-2214.

[19] V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand and A. Ayral, *Thin Solid Films* **495** (2006) 232-236.

[20] M. Kuemmel, D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez, *Agew. Chem.* **44** (2005) 4589-4592.

[21] C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir* **21** (2005) 12362-12371.

[22] P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard and A. Ayral, *J. Porous Mat.* **12** (2005) 113-121.

[23] F. Bosc, V. Rouessac, J. Sanchez and J. Durand, *Sep. Purif. Technol.* **32** (2003) 371-376.

[24] V. Rouessac, T. Petronel and J. Durand, *J. Memb. Sci.* **230** (2004) 49-59.

[25] G. Simon, F. Ferrieu, 4th Worshop Ellipsometry, 20-22 février 2006, Berlin, Allemagne. Ou autre

[26] L. Favennec, thèse de l'Université Montpellier II, « Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés : a-SiOC:H poreux Ultra Low K et a-SiC:H Low K », novembre 2005.

[27] W. Chen, K. Shull, T. Papatheodorou, D. Styrkas, J. Keddie, *Macromolecules* **32** (1999) 136-144

[28] J. Papanu, D. Hess, A. Bell, D. Soane, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 1195-1200.

[29] Y. Tang, J. Lu, A. Lewis, T. Vick, P. Stratford, *Macromolecules* **35** (2002) 3955-3964.

[30] G. Mathe, A. Albersdörfer, K. Neumaier, E. Sackmann, *Langmuir* **15** (1999) 8726-8735

[31] S. Sirard, P. Green, K. Johnston, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 766-772.

[32] N. Filippova, *J. Colloid Interface Sci.* **212** (1999) 589-592.

[33] H. Elbs, G. Krausch, *Polymer* **45** (2004) 7935-7942.

[34] A. Kepas, M. Grzeszczuk, *Electrochimica Acta* **51** (2006) 4167–4175

[35] X. Chu, Z.-L. Zhao, G. Shen, R. Yu, *Sensors and Actuators B* **114** (2006) 696–704

[36] M. Klotz, V. Rouessac, D. Rébiscoul, A. Ayral, A. van der Lee, *Thin Solid Films* **495** (2006) 214-218

[37] J. Boudaden, P. Oelhafen, A. Schüler, C. Roecker, J.-L. Scartezzini, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **89** (2005) 209–218.

[38] A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, V. Jousseaume, N. Rochat, S. Fisson, B. Demarets, J. Rivory, *Thin Solid Films* **455-456** (2004) 366-369.

[39] A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, J. Rivory, *Thin Solid Films* **455-456** (2004) 656-660.

Conclusions et perspectives

A travers ce mémoire, mes activités de recherche pluridisciplinaires sont mises en évidence avec une prédominance pour la Science des Matériaux. Initialement focalisé sur les matériaux inorganiques par ma formation d'ingénieur et ma thèse de doctorat, je m'oriente et me spécialise depuis mon intégration au CNRS vers les matériaux hybrides synthétisés par d'autres voies que la chimie des poudres en phase solide.

Dans le domaine des couches minces et membranes fonctionnalisées, la technique PECVD permet de modifier la chimie de surface et synthétiser des matériaux hybrides allant des polymères-plasma à forte réticulation aux matériaux inorganiques amorphes. L'étude de nouveaux matériaux hybrides synthétisés en PECVD à partir de précurseurs complexes est en pleine expansion. Ceux-ci nécessitent néanmoins des techniques PECVD modifiées avec une injection directe des précurseurs sous forme de brouillard ou par le couplage avec une chambre d'évaporation permettant d'injecter des vapeurs à des températures supérieures à 150 °C sans détruire le précurseur. La synthèse de ces nouveaux matériaux sous forme de couches minces et leur étude en tant que membranes passives pour la séparation de vapeur ou la pervaporation ainsi qu'en tant que membranes actives pour la décomposition de substances nocives seront l'une de mes perspectives dans les années à venir.
Le couplage de plusieurs techniques de synthèse de couches minces de façon consécutive et cyclique permettra, je l'espère, de résoudre plusieurs verrous actuels. Par exemple, l'un des inconvénients de la technique PECVD pour les membranes, étant l'impossibilité de déposer par PECVD à l'intérieur d'un support poreux. Parmi les techniques de dépôt en phase gaz, le couplage des techniques PECVD et CVD par infiltration (CVI) ou bien la technique d'aérosol sont parmi les techniques que nous envisageons d'étudier à l'IEM pour contrôler la modification de supports poreux, de membranes mésoporeuses et envisager de nouvelles membranes à gradient de composition et gradient de porosité pour des applications de membranes et capteurs. La technique couplant la PECVD avec la pulvérisation cathodique est aussi envisagée pour disperser une phase active dans une matrice amorphe et poreuse.

En ce qui concerne la caractérisation physico-chimique des couches minces et membranes supportées par les techniques environnementales couplant l'ad/absorption et une technique de caractérisation

microstructurale dédiée à l'analyse des couches minces, nous disposons maintenant à l'IEM d'un parc de matériels de caractérisation automatisés (ou en devenir) tous basés sur l'intrusion d'une vapeur pouvant être choisie. Les différentes analyses de microgravimétrique et d'optique en ellipsométrie et réflectométrie des rayons X couplées à l'adsorption permettent d'accéder à des informations sur la structure poreuse du matériau déposé en couches minces qui peut varier de celle du matériau en poudre souvent supposé équivalent. L'utilisation de ces différentes analyses permettent de confirmer un résultat.

Néanmoins, il semble nécessaire de pouvoir caractériser « l'empilement » de plusieurs couches de natures différentes (gradient de composition, de porosité, couche adsorbée,…). L'ellipsométrie spectroscopique environnementale permet de répondre à cette attente, dans le domaine du visible pour caractériser ces couches complexes nanophasées à l'échelle mésoscopique et surtout en infrarouge afin de caractériser les interactions entre le pénétrant et la matrice d'accueil à l'échelle locale. De plus, le grand intérêt de cette technique relativement rapide est de pouvoir suivre la progression et la dynamique de transfert du pénétrant à travers le matériau membranaire et de mettre en évidence les modifications éventuelles du matériau.

Pour finir, de nombreux laboratoires locaux et nationaux sont concernés par la fonctionnalisation de surface, l'organisation moléculaire et plus généralement la physico-chimie aux interfaces. Dans un avenir proche, la disponibilité à l'extérieur d'un nouvel ensemble de techniques de caractérisation environnementale des couches minces et surfaces sera fortement apprécié.

Production scientifique

1. Articles de revue avec comité de lecture

En cours :
Silica membranes : Basic principles
A. Ayral, A. Julbe, S. Roualdes, V. Rouessac, J. Durand, B. Sala, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering,* Article accepté en novembre 2005.

Publiés :
29. Sulfonated polystyrene-type plasma-polymerized membranes for miniature direct methanol fuel cells
S. Roualdès, I. Topala, H. Mahdjoub, V. Rouessac, P. Sistat, J. Durand, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1270-1281.

28. Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry
V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral, *Thin Solid Films* **495** (2006) 232-236.

27. Adsorption-desorption isotherms of nanoporous thin films measured by X-ray reflectometry
M. Klotz, V. Rouessac, D. Rébiscoul, A. Ayral, A. van der Lee**,** *Thin Solid Films* **495** (2006) 214-218.

26. Mechanical properties of mesoporous silica thin films: Effect of the surfactant removal processes
N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayral, E. Barthel, *Thin Solid Films* **495** (2006) 210-213

25. Precursor chemistry for ULK CVD
V. Rouessac, L. Favennec, B. Rémiat, V. Jousseaume, G. Passemard, J. Durand, *Microelectronic Engineering* **82** (2005) 333-340.

24. Porous ceramic membranes exhibiting ferri/ferromagnetic properties for separation
J. Gwak, A. Ayral, V. Rouessac, K. H. Kimb, J.-C. Grenier, L. Cot, J.-H. Choy, *Separation and Purification Technology* **46** (2005) 118-124.

23. Porosimetry measurements on low dielectric constant - thin layers by coupling spectroscopic ellipsometry and solvent adsorption-desorption
P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, A. Ayral, *Journal of Porous Materials* **12** (2005) 113-121.

22. Porous extreme low κ (ELκ) dielectrics using a PECVD porogen approach
L. Favennec, V. Jousseaume, V. Rouessac, F. Fusalba, J. Durand, G. Passemard, *Materials Science in Semiconductor Processing* **7** (2004) 277-282.

21. Thermomechanical behavior of coated tapered optical fibers for scanning force microscopy
E. Finot, Y. Lacroute, E. Bourillot, V. Rouessac, J. Durand, *Journal of Applied Physics* **95** (2004) 5137-5144.

20. Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity
V. Rouessac, P. Tuluc, J. Durand, *Journal of Membrane Science* **230** (2004) 49-59.

19. Synthesis and characterization of porous inorganic membranes exhibiting superconducting properties
J. Gwak, A. Ayral, V. Rouessac, L. Cot, J.-C. Grenier, E.-S. Jang, J.-H. Choy, *Materials Chemistry and Physics* **84** (2004) 348-357.

18. Synthesis and characterization of porous ferrimagnetic membranes
J. Gwak, A. Ayral, V. Rouessac, L. Cot, J.-C. Grenier, J.-H. Choy, *Microporous and Mesoporous Materials* (2003), **63**(1-3) 177-184.

17. Sorption and permeation characteristics of hybrid organosilicon thin films deposited by PECVD
F. Bosc, J. Sanchez, V. Rouessac, J. Durand, *Separation and Purification Technology* **32** (2003) 371-376.

16. Preparation of silica membranes inside macroporous alumina tubes by PECVD for hydrogen selectivity
V. Rouessac, P. Ferreira, J. Durand, *Separation and Purification Technology* **32** (2003) 37-43.

15. *In situ* mass spectrometry analyses of the fragmentation of linear and cyclic siloxanes in a glow discharge compared with ex-situ FTIR analyses of the deposits
V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, *Chemical Vapor Deposition* **8** (2002) 155-161.

14. Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF_4/Ar plasma
E. Finot, S. Roualdes, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet, L. Cot, *Applied Surface Science* **187** (2002) 326-338.

13. CVD techniques for gas separation membranes synthesis - characterization - applications
J. Durand, V. Rouessac, *Journal de Physique IV* **11** (2001) 1053-1063.

12. Gas permeation of PECVD membranes inside alumina substrate tubes
X. Pages, V. Rouessac, D. Cot, G. Nabias, J. Durand, *Separation and Purification Technology* **25** (2001) 399-406.

11. Routes to obtain high performance, high Tc superconducting bulk materials
G. Desgardin, M.-P. Delamare, F. Delorme, V. Garnier, F. Giovannelli, C. Leblond-Harnois, S. Marinel, I. Monot-Laffez, V. Rouessac, J. Wang, *International Journal of Inorganic Materials* **2** (2000) 609-622.

10. Comparison of Ag/Bi-2223 tapes processed with and without hot-pressing and post-annealing
H.-K. Liu, A. Polyanskii, R. Zeng, P. Yao, V. Rouessac, S.-X. Dou, *Advances in Cryogenic Engineering* **46** (2000) 801-808.

9. A new method to fabricate Bi-2223 current leads
X.-K. Fu, V. Rouessac, Y.-C. Guo, P. Yao, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Advances in Cryogenic Engineering* **46** (2000) 467-472.

8. Bi-2223 bar current leads fabricated by the combination of cold isostatic pressing and hot pressing
X.-K. Fu, V. Rouessac, Y. Guo, P. Mikheenko, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Physica C: Superconductivity and Its Applications* **320** (1999) 183-188.

7. Thick highly textured (Bi, Pb)-2223 ceramics
V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Superconductor Science & Technology* **11** (1998) 1160-1165.

6. Influence of the secondary phases and post-annealing on the transport current density of sinter-forged (Bi, Pb)-2223 ceramics
V. Rouessac, G. Poullain, J. Provost, M. Gomina, G. Desgardin, *European Physical Journal: Applied Physics* **2** (1998) 145-149.

5. Anisotropic mechanical properties in sinter-forged bulk highly textured (Bi,Pb)-2223 ceramics
V. Rouessac, M. Gomina, *Journal of the European Ceramic Society* **18** (1998) 81-85.

4. Influence of the sinter-forging conditions on the mechanical properties of textured bulk (Bi,Pb)-2223 ceramics
V. Rouessac, G. Desgardin, M. Gomina, *Physica C: Superconductivity* **282-287** (1997) 2573-2574.

3. A comparative study on the kinetics and phase formation of the (Bi,Pb)-2223 between sol-gel and solid state methods
V. Rouessac, S. Nhien, J. Wang, G. Desgardin, *Physica C: Superconductivity* **282-287** (1997) 511-512.

2. Processing and superconducting properties of highly textured Bi(Pb)-2223 ceramics by sinter-forging
V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin, *Physica C: Superconductivity* **268** (1996) 225-232.

1. Rapid synthesis of the Bi(Pb)-2223 110 K superconductor by the EDTA sol-gel method
V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin, *Journal of Materials Science* **31** (1996) 3387-3390.

2. Contribution à des ouvrages

« Techniques innovantes de caractérisation optique microstructurale des couches minces » dir. A. Ayral et V. Rouessac, Editions CNRS, 2006. *A paraître*

3. Actes de congrès

* = avec comité de lecture

20. How ellipsometry can characterize a gas diffusion barrier
V. Rouessac, W. Puyrenier, L. Broussous, J. Durand, A. Ayral, *Proceedings of the 9th International Conference on Inorganic Membranes*, June 25-29, 2006, Lillehammer, Norway.

***19. Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry**
Rouessac V.; Coustel R.; Bosc F.; Durand J.; Ayral A., E-MRS Spring Meeting, 31 mai – 3 juin 2005, Strasbourg, France.

***18. Adsorption-desorption isotherms of nanoporous thin films measured by X-ray reflectometry**
Klotz M.; Rouessac V.; Ayral A.; van der Lee A., E-MRS Spring Meeting, 31 mai – 3 juin 2005, Strasbourg, France.

***17. Ultra low-k PECVD porogen approach: Matrix precursors comparison and porogen removal treatment study**
Favennec L.; Jousseaume V.; Rouessac V.; Durand J.; Passemard, 2005 MRS Proceeding **863** B3.2.

16. Deposition of Aluminium Nitride films by Plasma enhanced chemical vapour deposition
S. Dagdag, J.-D. Beguin, J. Alexis, J.-A. Petit, V. Rouessac, M. Ferrato, 18th Int. Conf. on Surface Modification Technologies, SMT18, 15-17 novembre 2004, Dijon.

15. Cured organosilicon plasma-polymers films for hydrophobic microporous membranes
Rouessac V.; Baldo A.; Julbe A.; Durand J., *Proceedings of Eighth International Conference on Inorganic Membranes, F.T. Akin and Y.S. Lin (Eds), Adams Press, Chicago (2004)*

14. Porous ferrimagnetic and ferromagnetic membranes for magnetic separation
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Kim K. H.; Grenier J.-C.; Cot L.; Choy J.-H.; Nishimura C., *Proceedings of Eighth International Conference on Inorganic Membranes, F.T. Akin and Y.S. Lin (Eds), Adams Press, Chicago (2004)*

13. Paramagnetic and diamagnetic gas separation by novel high-T_C superconducting membrane
Jang E.-S.; Chang J.-J.; Gwak J.; Rouessac V.; Ayral A.; Cot L.; Choy J.-H., *Proceedings of Eighth International Conference on Inorganic Membranes, F.T. Akin and Y.S. Lin (Eds), Adams Press, Chicago (2004)*

12. Porous extreme low k (ELK) dielectrics using a PECVD porogen approach
Favennec L.; Jousseaume V.; Rouessac V.; Fusalba F.; Durand J.; Passemard G., New Materials in Future Silicon Technology, *European Material Research Society (E-MRS) Symp. Proc. Vol.160.*

11. Ferrimagnetic membranes for separation of paramagnetic and diamagnetic species
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Grenier J.-C.; Jang E.-S.; Choy J.-H., *Materials Research Society Symp. Proc.*, 752 (2003) 219-224.

10. Corrélations entre la sorption et la perméation de membranes hybrides a-SiOC:H déposées par PECVD et les caractéristiques des pénétrants
Rouessac V.; Bosc F.; Sanchez J.; Durand J., Congrès MemPro2, 14-16 mai 2003, Montpellier, France.

9. Ferrimagnetic Membranes for separation of paramagnetic and diamagnetic species
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Grenier J.-C.; Jang E.-S.; Choy J.-H., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 752, 8-13 décembre 2002, Boston, USA.

8. Fragmentation en PECVD de précurseurs organisiliciés pour le dépôt de membranes sélectives
Rouessac V.; Durand J., Colloque Matériaux 2002, 21-25 oct. 2002, Tours, France.

7. Synthesis, characterization and application of inorganic membranes – I. Superconducting membranes
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Choy J.H., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

6. Preparation of silica membranes inside macroporous alumina tubes by PECVD for hydrogen selectivity
Rouessac V.; Ferreira P.; Durand J., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

5. Synthesis, characterization and application of inorganic membranes – II. Ferrimagnetic membranes
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Choy J.H., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

4. Sorption and permeation characteristics of hybrid organosilicon thin films deposited by PECVD
Rouessac V.; Bosc F.; Sanchez J.; Durand J., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

3. CVD techniques for gas separation membranes synthesis - characterization - applications
Durand J.; Rouessac V., EuroCVD 13, 26-31 août 2001, Athènes, Grèce.

2. Surface modification of plasma HMDSO membranes post-treated by CF_4/Ar plasma
Rouessac V.; Roualdes S.; Finot E.; Durand J., Congrès ISPC15, 9-13 juillet 2001, Orléans, France.

1. Composition and gaz permeation of PECVD membranes inside alumina substrate tubes
Pagès X., Cot D., Rouessac V. Durand J., ICIM6, 26-30 juin 2000, Montpellier, France.

4. Communications orales

souligné : orateur
numérotés : V. Rouessac

9. Traitements par voie gazeuse sur surface de géométrie complexe - Cas des membranes poreuses
V. Rouessac, Workshop du GDR n°1866 TEMPPS, 22 mai – 23 mai 2006, Montpellier, France.

8. Pore sealing of nanoporous hybrid thin films studied by ellipsometric porosimetry
V. Rouessac, W. Puyrenier, A. van der Lee, L. Broussous, D. Rebiscoul, J. Durand, A. Ayral, 4th Workshop Ellipsometry, 20 - 22 February 2006, Berlin, Germany.

PECVD low k thin film as dielectric barrier for advanced microelectronic inter-connections
L. Favennec, V. Jousseaume, V. Rouessac, J. Durand, G. Passemard, CIP05, 6-9 juin 2005, Autrans, France.

7. Plasma enhanced CVD layers analyzed by ellipsometry coupled with vapor adsorption
V. Rouessac, R. Coustel, A. Ayral, J. Durand, CIP05, 6-9 juin 2005, Autrans, France.

Mechanical properties of mesoporous silica thin films: effect of the surfactant removal processes
N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayral, E. Barthel, E-MRS Spring Meeting, Symp. E, 31 mai - 1er juin 2005, Strasbourg, France.

6. Analyse de la porosité par ellipsométrie couplée à l'adsorption de gaz
V. Rouessac, J. Durand, A. Ayral, Formation TICOMCOM, 5-6 avril 2005, Montpellier, France.

Ultra Low-k PECVD porogen approach: Matrix precursors comparison and porogen removal treatment study
L. Favennec, V. Jousseaume, V. Rouessac, J. Durand, G. Passemard, 2005 MRS Spring Meeting, 28 mars-1er avril, San Francisco, USA.

5. Precursors chemistry for ULK CVD
V. Rouessac, J. Durand, L. Favennec, V. Jausseaume, G. Passemard, MAM2005, 6-9 mars 2005, Dresde, Allemagne. ***CONFÉRENCE INVITÉE***

Deposition of Aluminium Nitride films by Plasma enhanced chemical vapour deposition
S. Dagdag, J.-D. Beguin, J. Alexis, J.A. Petit, V. Rouessac, M. Ferrato, 18th Int. Conf. on Surface Modification Technologies, SMT18, 15-17 novembre 2004, Dijon, France.

4. Cured organosilicon plasma-polymers films for hydrophobic microporous membranes
V. Rouessac, A. Baldo, A. Julbe, J. Durand, Congrès ICIM8, 18-22 juillet 2004, Cincinnati, USA.

Porous ferrimagnetic and ferromagnetic membranes for magnetic separation
J. Gwak, A. Ayral, V. Rouessac, K. H. Kim, J.-C. Grenier, L. Cot, J.-H. Choy, C. Nishimura, Congrès ICIM8, 18-22 juillet 2004, Cincinnati, USA.

Paramagnetic and diamagnetic gas separation by novel high-T_C superconducting membrane
E.-S. Jang, J.-J. Chang, J. Gwak, V. Rouessac, A. Ayral, L. Cot, J.-H. Choy, Congrès ICIM8, 18-22 juillet 2004, Cincinnati, USA.

Porous extreme low k (ELK) dielectrics using a PECVD porogen approach
Favennec L.; Jousseaume V.; Rouessac V.; Fusalba F.; Durand J.; Passemard G., E-MRS 2004 Spring Meeting, 24-28 mai 2004, Strasbourg, France.

Porous membranes for magnetic separation of paramagnetic and diamagnetic species
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Grenier J.-C.; Jang E.-S.; Choy J.-H., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 752, 8-13 déc. 2002, Boston, USA.

Fragmentation en PECVD de précurseurs organisiliciés pour le dépôt de membranes sélectives
Rouessac V.; Durand J., Colloque Matériaux 2002, 21-25 oct. 2002, Tours, France.

3. Les techniques CVD & PECVD pour la séparation membranaire. Synthèse, caractérisation et applications
Rouessac V.; Durand J., Ecole thématique du CNRS AMEP2002, 16-20 septembre 2002, Aspet, France.

Synthesis, characterization and application of inorganic membranes – I. Superconducting membranes
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Choy J.H., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

2. Sorption and permeation characteristics of hybrid organosilicon thin films deposited by PECVD
Rouessac V.; Bosc F.; Sanchez J.; Durand J., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

CVD techniques for gas separation membranes synthesis - characterization - applications.
Durand J.; Rouessac V., EuroCVD 13, 26-31 août 2001, Athènes, Grèce.

1. Influence of the secondary phases and post-annealing on the transport current density of sinter-forged (Bi, Pb)-2223 ceramics
Rouessac V.; Poullain G.; Provost J.; Gomina M.; Desgardin G., *4e Journées SEE " Supraconducteurs Haute T_C "*, 27-28 mars 1997, Caen, France.

5. Communications par affiche

17. How ellipsometry can characterize a gas diffusion barrier
V. Rouessac, W. Puyrenier, L. Broussous, J. Durand, A. Ayral, 9th International Conference on Inorganic Membranes, June 25-29, 2006, Lillehammer, Norway.

16. PECVD silicon nitrides and oxides for gas permeation at low and intermediate temperatures
V. Rouessac, W. Kafrouni, J. Durand, A. Julbe, 9th International Conference on Inorganic Membranes, June 25-29, 2006, Lillehammer, Norway.

15. Characterization of the impact of plasma treatments and wet cleaning on a porous low k material
W. Puyrenier, V. Rouessac, L. Broussous, D. Rébiscoul, A. Ayral, MAM2006, 6-8 mars 2006, Grenoble, France.

14. Characterization of PECVD thin films by ellipsometric porosimetry
V. Rouessac, R. Coustel, J. Durand, Réunion GDR 2616 "TEMPS", 20-21 octobre 2005, Nantes.

13. Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry
Rouessac V.; Coustel R.; Bosc F.; Durand J.; Ayral A., E-MRS Spring Meeting, 31 mai – 3 juin 2005, Strasbourg, France.

12. Adsorption-desorption isotherms of nanoporous thin films measured by X-ray reflectometry
Klotz M.; Rouessac V.; Ayral A.; van der Lee A., E-MRS Spring Meeting, 31 mai – 3 juin 2005, Strasbourg, France.

11. Cured plasma polymerized siloxane films for hydrophobic microporous membranes
Rouessac V.; Baldo A.; Durand J., Euromembrane 2004, 28 septembre - 1er octobre 2004, Hambourg, Allemagne.

10. Corrélations entre la sorption et la perméation de membranes hybrides a-SiOC:H déposées par PECVD et les caractéristiques des pénétrants
Rouessac V.; Bosc F.; Sanchez J.; Durand J., Congrès MemPro2, 14-16 mai 2003, Montpellier, France.

9. Synthèse et caractérisation de membranes céramiques poreuses à propriétés magnétiques
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Grenier J.-C.; Jang E.-S.; Choy J.H., Journées GFC, 26-28 mars 2003, Montpellier, France

8. Membranes inorganiques poreuses pour la séparation magnétique
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L., Grenier J.C.; Jang E.S.; Choy J.H., 12ième Journée Grand Sud-Ouest, 22 Novembre 2002, Montpellier.

7. Silica membranes inside macroporous alumina tubes by PECVD for hydrogen selectivity
Rouessac V.; Ferreira P.; Durand J., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

6. Synthesis, characterization and application of inorganic membranes – II. Ferrimagnetic membranes
Gwak J.; Ayral A.; Rouessac V.; Cot L.; Choy J.H., Congrès ICIM7, 23-26 juin 2002, Dalian, Chine.

5. Surface modification of plasma HMDSO membranes post-treated by CF_4/Ar plasma.
Rouessac V.; Roualdes S.; Finot E.; Durand J., Congrès ISPC15, 9-13 juillet 2001, Orléans, France.

4. Composition and gaz permeation of PECVD membranes inside alumina substrate tubes.
Pagès X., Cot D., Rouessac V. Durand J., ICIM6, 26-30 juin 2000, Montpellier, France.

3. Influence of the sinter-forging conditions on the mechanical properties of textured bulk (Bi,Pb)-2223 ceramics
Rouessac V.; Desgardin, G.; Gomina, M., Conférence M^2S-HTSC-V, 28 fév. - 4 mars 1997, Beijing, Chine.

2. A comparative study on the kinetics and phase formation of the (Bi,Pb)-2223 between sol-gel and solid state methods.
Rouessac V.; Nhien S.; Wang J.; Desgardin G., Conférence M^2S-HTSC-V, 28 fév. - 4 mars 1997, Beijing, Chine.

1. Transport current in highly textured bulk (Bi,Pb)-2223 ceramics.
Rouessac V.; Poullain G.; Provost J.; Gomina M.; Desgardin G., *5th Conference of The European Ceramic Society*, 22-26 juin 1997, Versailles, France.

Autres activités liées au métier de chercheur

1. Encadrements

1.1 Technicien (CDD)

Emilie Gérardin, « Etanchéité aux gaz d'électrolytes pour pile à combustible SOFC » contrat ARMANASOL (avril 2006 -)

1.2 DUT et licence professionnelle

- **Laurent Cabrol**, « Etude de la phase gazeuse d'un plasma par spectrométrie d'émission optique » (avril - juin 2000)
- **Vincent Pagès**, « Elaboration de membranes a-SiOxCy:H par CVD assistée plasma à l'intérieur d'un support céramique tubulaire. Caractérisation électrique de ce plasma » (avril - juin 2001)
- **Fabienne Calas**, « Synthèse par PECVD de membranes composites a-SiO_XC_Y:H et caractérisation » (avril - juin 2002)
- **Aurélien Sikora**, « Membranes PECVD a-C:H » (septembre - décembre 2002)
- **Véronique Cardinal**, « Étude de la sélectivité de solubilité de gaz et vapeurs dans des membranes minces de polymère-plasma » (janvier - avril 2004)
- **Marlène Gilliard**, « Etude de la porosité de couche mince par ellipsométrie » (avril - juin 2005)

1.3 Master ERASMUS

- **Zoita Andronache** (Iasi, Roumanie), « Caractérisation dynamique de membranes PECVD a-C:H » (octobre 2002 - juillet 2003)
- **Petronel Tuluc** (Iasi, Roumanie) « Contribution à l'étude des dépôts PECVD à partir de précurseurs organosiliciés linéaires et cycliques » (octobre 2001 – juin 2002)

1.4 DEA

- **Laurent Gouleuf**, « Membranes organosiliciées » (février – juillet 2002)
- **Romain Coustel**, « Etude de membranes denses, micro et mésoporeuses par ellipsométrie porosimétrique » ; soutenu le 23 juin 2005.

1.5 Doctorat

- **Jihye Gwak**

« Synthèse et caractérisation de membranes inorganiques poreuses présentant des propriétés magnétiques spécifiques », thèse soutenue le 30 septembre 2003.
Codirection avec André Ayral (UMII, Professeur)

- Laurent Favennec
« Développement de matériaux à faible et très faible permittivité pour les interconnexions de circuits intégrés. Elaboration plasma et caractérisation en vue d'intégration », thèse soutenue le 21 novembre 2005.
Codirection avec Jean Durand (CNRS, DR1)

- Wilfried Puyrénier
Caractérisation de la porosité de couches minces hybrides, thèse en cours depuis janvier 2005.
Codirection avec André Ayral (UMII, Professeur)

- Wassim Kafrouni
Membranes PECVD a-SiN_x :H et couplage avec les membranes sol gel, thèse en cours depuis novembre 2005.
Codirection avec Anne Julbe (CNRS, DR2)

1.7 Postdoc

Paloma Ferreira (ICP, CSIC, Madrid, Espagne, janvier-juillet 2002)
« PECVD silica membranes inside macroporous tubes »

2. Enseignements

J'enseigne actuellement à **l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**. Je dispense des cours magistraux (9 heures) aux élèves de **3e année de l'option Matériaux** sur les techniques du vide, les techniques de dépôt de couches minces sous vide et les techniques d'analyses dédiées aux couches minces.
Chaque année, je suis aussi deux binômes de 2e année (option Matériaux) de l'ENSCM lors de leur mini-projet (travaux pratiques étendus).

Depuis la rentré 2005, j'enseigne à l'Université Montpellier II, dans le cadre du **Master Professionnel « Physico-chimie Appliquée des Matériaux »** en deuxième année. J'interviens à hauteur de 25 heures de cours magistraux dans l'option RECOMIP (Revêtement, couches minces et protections)

3. Activités internationales

Membre du réseau européen d'excellence Nanomempro et correspondant IEM du ***Workpackage* n°7 « Characterisation of membrane function »**
Dans un premier temps il a s'agit de recenser le parc d'appareils et de le communiquer aux autres partenaires européens. Nous disposons donc maintenant d'une liste exhaustive de matériels de caractérisation mis à disposition pour l'ensemble de la communauté du réseau avec leurs principales caractéristiques techniques ainsi que la procédure pour engager une analyse sur chacun d'entre eux. L'étape actuelle est d'armoniser les méthodologies de caractérisation à l'échelle européenne que ce soit au niveau du langage que des procédures

précises d'analyse. Ce stade est nécessaire et sera validé au moyen d'échange d'échantillons témoins pour des caractérisations croisées.

4. Activités nationales et régionales

Co-organisateur de la formation TICOMCOM « Techniques innovantes de caractérisation optique microstructurale des couches minces » soutenue par la Formation Permanente de la délégation CNRS Languedoc-Roussillon, 4-5 mai 2005, IEM Montpellier.

Co-organisateur de l'Ecole thématique du CNRS AMEP2002 « Analyse Multi Echelle de Procédés CVD et PECVD » soutenue par la Formation Permanente de la délégation CNRS Midi-Pyrénées, 16-21 septembre 2002, Aspet (31)
Membre du GDR-CNRS n°1866 GREC « Génie des Réacteurs d'Elaboration des Couches Minces » (1999-2002)

Membre du GDR-CNRS n°2616 TEMPPS « Techniques d'Elaboration de Matériaux en couches minces : Procédés, Propriétés Simulations » (2002-2006)

Membre du Réseau Plasmas Froids MRCT-CNRS depuis 2002.

Membre titulaire de la commission de spécialistes de la 33e section de l'Université Montpellier II – Membre du bureau depuis 2004 (secrétaire).

Membre du Conseil d'Unité à l'IEM.

Responsable de la recherche bibliographique en ligne au sein de l'IEM.

Membre de la commission informatique de l'IEM.

Sélection d'articles représentatifs

1. Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry
V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral
Thin Solid Films **495** (2006) 232-236.

2. Porosimetry measurements on low dielectric constant - thin layers by coupling spectroscopic ellipsometry and solvent adsorption-desorption
P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, A. Ayral
Journal of Porous Materials **12** (2005) 113-121.

3. Precursor chemistry for ULK CVD
V. Rouessac, L. Favennec, B. Rémiat, V. Jousseaume, G. Passemard, J. Durand
Microelectronic Engineering **82** (2005) 333-340.

4. Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity
V. Rouessac, P. Tuluc, J. Durand
Journal of Membrane Science **230** (2004) 49-59.

5. In situ mass spectrometry analyses of the fragmentation of linear and cyclic siloxanes in a glow discharge compared with ex-situ FTIR analyses of the deposits
V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand
Chemical Vapor Deposition **8** (2002) 155-161.

6. Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF_4/Ar plasma
E. Finot, S. Roualdès, M. Kirchner, V. Rouessac, R. Berjoan, J. Durand, J.-P. Goudonnet, L. Cot
Applied Surface Science **187** (2002) 326-338.

7. Thick highly textured (Bi, Pb)-2223 ceramics
V Rouessac, G Poullain, G Desgardin and B Raveau
Superconductor Science & Technology **11** (1998) 1160–1165.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Thin Solid Films 495 (2006) 232 – 236
thin solid films
www.elsevier.com/locate/tsf

Characterisation of mesostructured TiO_2 thin layers by ellipsometric porosimetry

V. Rouessac *, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral

Institut Européen des Membranes UMR5635 CNRS-ENSCM-UMII, CC047, 2 Place Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

Available online 29 September 2005

Abstract

Isothermal ellipsometric measurements were carried out under controlled vapour pressure of ethanol from vacuum to saturation on mesostructured anatase-based thin layers. Thin films were prepared by the sol–gel route using the templating effect of lyotropic mesophases. Ellipsometric porosimetry (EP) has been applied for analysing thermally treated films with an ordered mesoporosity resulting from the removal of the template. The EP results are discussed and correlated with those obtained by nitrogen adsorption using a conventional volumetric apparatus and TEM analysis.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ellipsometric porometry (EP); Mesostructured layers; Ordered mesoporosity; Pore size distribution

1. Introduction

Surface area and porosity are usually analysed by means of nitrogen adsorption at 77 K by conventional volumetric method but also other molecule probes at room temperature like benzene [1]. This method suffers from a lack of sensitivity to analyse a small quantity of porous material, especially for the characterisation of porous thin films. One possible solution is the use of a modified commercial apparatus with a special cell, sized large enough to measure porosity in thin films deposited on thin slides [2].

Numerous studies have analysed thin films by the coupling of ellipsometry and gas adsorption, especially to analyse the swelling and dissolution of polymer films with alcohols [3], water [4–6], CO_2 [7,8] or other various solvents [9]. Microporous inorganic compounds were also studied by ellipsometry coupled with adsorption. It is the case of porous silicon [10] and microporous silica [11]. Several articles concerning the characterisation of the mesoporosity in thin inorganic films appeared from the end of the nineties, dealing with this non-destructive optical characterisation method. This method was applied to estimate the size distribution of mesopores in inorganic films [12] especially for low dielectric constant materials [13–17], and also in plasma enhanced CVD hybrid films [18,19]. In all cases, Lorentz–Lorenz law is used to extract the volume of the open porosity from refractive index isotherms. Then Dubinin law or Kelvin one are usually applied to extract the micropore size or the pore size distribution of mesopores, respectively.

Thin layers of anatase with mesostructured porosity have proved their better efficiency to destroy organic molecules compared to classical porous anatase layers, due to the combination of their high surface area, i.e. their high density of photoactive sites, and their structured porosity for higher permeabilities, dedicating them to active membranes [20]. Mesoporosity analysis of such thin layer is thus interesting. Also, it has been previously shown that the porosity of deposited material is slightly different than that of equivalent powder produced with the same synthesis method.

This article presents the characterisation of the mesoporosity of a mesostructured photocatalytic anatase layer using ellipsometry coupled with ethanol adsorption at room temperature and compares the results with previous nitrogen adsorption analysis at 77 K.

2. Experimental

2.1. Thin film synthesis

The mesoporous thin layers have been synthesised from an anatase hydrosol by acidic hydrolysis of titanium isopropoxide and using the templating effect of liquid crystal mesophases.

* Corresponding author.
E-mail address: Vincent.Rouessac@iemm.univ-montp2.fr (V. Rouessac).

0040-6090/$ - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.tsf.2005.08.334

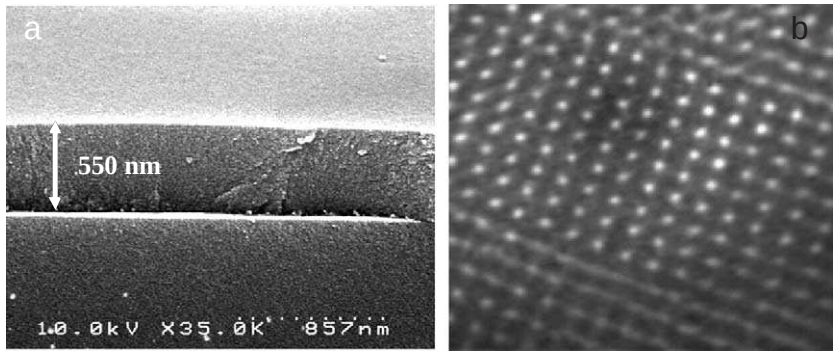


Fig. 1. (a) SEM image of the cross section of an anatase mesostructured calcined film and (b) TEM image of the CFC mesostructured anatase.

The synthesis conditions are already detailed in previously published papers [21,22]. The selected amphiphilic molecules are triblock copolymers poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide): $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$, labelled F127, and provided by BASF. After the precursor hydrolysis, the structuring agent is added into the anatase sol. The selected composition corresponds to a cubic mesostruture, *Fm3m* crystallographic type. The layers have been deposited by dip-coating on glass slides (layer surface: 5 cm^2, withdrawal rate 5 cm min^{-1}). After drying at room temperature under controlled humidity for one day (HR = 98%), the films are thermally treated at 150 °C for 2 days and then calcined to higher temperature. The complete elimination of the templating units can be reached after a thermal treatment up to 350 °C. Fig. 1a presents a SEM image of a cross section of a typical nanostructured layer deposited on a silicon wafer. A TEM image of the cubic mesostructure is given in Fig. 1b.

2.2. Porosity characterisation

To analyse the porosity of the previously described thin films, a system including an ellipsometer (Plasmos SD 2300, single wavelength at 632.8 nm) and a vacuum chamber in order to control the vapour pressure of the probe solvent. This chamber has two quartz windows respectively perpendicular to the incident and reflected light beams (70° from perpendicular to the analysed surface) of the helium–neon laser and has a glass window on the top to allow alignment checks. A pumping system (Alcatel Drytel 1025) allows maintaining a limit pressure of 5 Pa in the chamber. A glass container for the liquid solvent is separated from the chamber by a needle valve in order to manually increase the solvent pressure step by step up to its saturation pressure at room temperature. Fig. 2 is a schematic representation of the experimental setup. Before any acquisition of the refractive index and thickness of the layer, the chamber is pumped several hours at limit pressure. Then the chamber is isolated from the pumping system and the stability of the vacuum is checked in static conditions. The leak of the chamber is a critical point, as the full acquisition of the isotherm needs several hours. In our experimental setup, the pressure slowly deviates with time and after several hours, the final total pressure is close to the vapour pressure of ethanol. The deviation is estimated to be no more than 100 Pa from the real value, representing a few percentage compared to the vapour pressure of ethanol. Moreover, the sample holder is not able to heat in order to facilitate initial degassing. That means the study of micropores would not be valid but the setup is sufficient to extract information about mesopores, i.e. at relative pressure above 0.1.

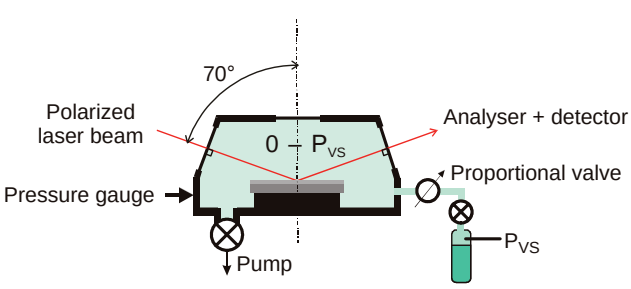


Fig. 2. Schematic setup of the ellipsometry coupled with adsorption.

For a first approach, ethanol has been used as the probe molecule. The selection of the solvent that will physisorb the pore walls and condensate at room temperature is important. Its vapour pressure should be sufficient (several mbars) for convenient analyses and should preferentially be non polar. Otherwise the refractive index of condensed solvent could be different close to the pore walls than in bulk liquid phase. There may also be incompatibility between the porous material and the solvent. Any chemical reaction must be avoided. It can be considered that if the refractive index comes back to its original value after the full isotherm cycle, a pure physisorption of the probe molecules has occurred on the pore walls.

Note that due to the analysis of photocatalytic layers, the compatibility between the ellipsometric wavelength and the photocatalytic material should be verified in order that no degradation of the penetrant occurs under the ellipsometer beam. Otherwise the estimation of the surface area, the pore volume and the pore size distribution is impossible if the nature of the probe molecule is changing with time. In our study anatase layer is not photoactive at the measurement wavelength: 632.8 nm (HeNe laser).

3. Results and discussion

Fig. 3 shows the evolution of the refractive index of the same layer as a function of time during the pressure drop from

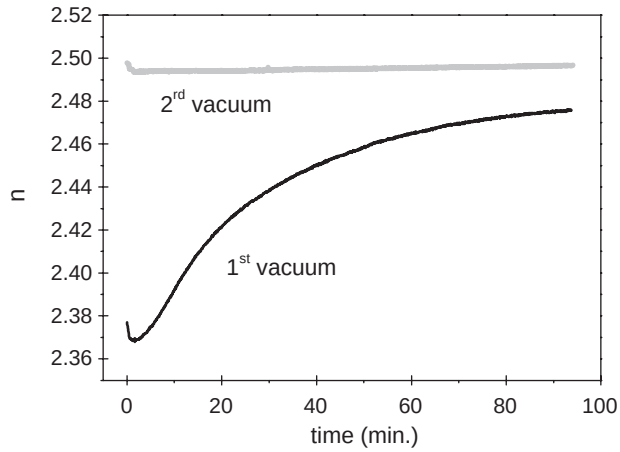


Fig. 3. Two consecutive vacuum runs from room pressure to limit vacuum.

the atmosphere to the limit vacuum, acquired twice: the first run just after the heat treatment at 350 °C, limiting the time between the removal from the furnace and the installation in the chamber for ellipsometric analysis, and the second, after a comeback to the atmospheric pressure for several minutes. Whereas the refractive index is constant during the pressure drop in the second vacuum run and the next ones, the refractive index seriously increases at the first time as the pressure decreases. As this evolution occurs at the first time when the sample is submitted to the vacuum, it does not depend on the solvent nature. The evolution is slow compared to the measured pressure which drops from atmospheric pressure to 13 Pa within 2 min, which means that major index increase occurs at low pressure. This behavior is reproducible after a second heat treatment under air. The evolution during the first pressure drop is attributed to a pollution of the layer that could come from hydrocarbons, due to the back diffusion of oil from the primary pump. This has been detected by infrared spectroscopy in the C–H stretching region before and after the first pressure drop. This behaviour is commonly observed with porous layers. That means that in situ desorption around 250–300 °C by the sample is required to avoid such pollution and to be able to measure the microporosity. Fig. 3 also shows

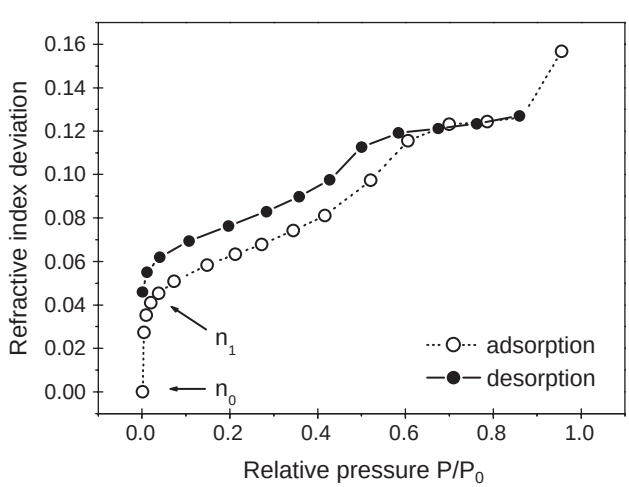


Fig. 4. Refractive index adsorption–desorption isotherm of a calcined layer.

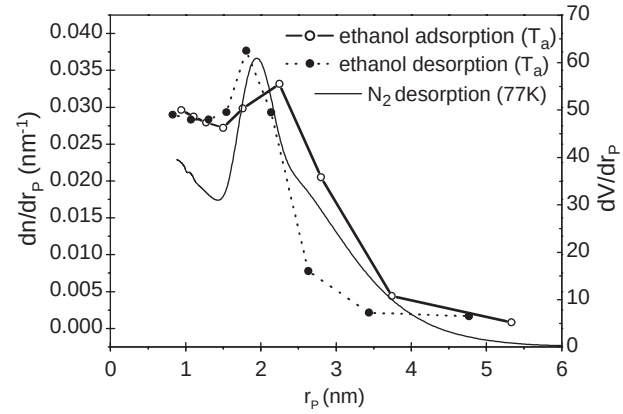


Fig. 5. Pore radius distribution calculated from the isotherm cycle of the refractive index at room temperature (T_a) (Fig. 4) compared to that extracted from conventional volumetric adsorption–desorption isotherms of nitrogen at 77.4 K.

that the refractive index locally measured on two different areas of a given slide is not exactly the same; analysed surface has been changed between the two vacuum runs.

Fig. 4 presents the isotherm of the variation of the refractive index for a calcined sample acquired during adsorption up to P_0 and then during desorption coming back to the limit vacuum. The shape of the adsorption/desorption hysteresis loop of our mesostructured porous TiO_2 film is distorted considering spherical mesopores, compared to that obtained in mesostructured porous SiO_2 layers [23]. This smoother evolution of the refractive index around the complete pore filling ($0.5<P/P_0<0.6$) can be attributed to the porosity inside the TiO_2 walls. This behaviour has also been observed on nitrogen isotherms [20] acquired with a conventional volumetric adsorption–desorption analyser at 77.4 K (Micromeritics ASAP 2010 Analyser) with a special cell for supported porous films [2].

Pore size distributions (Fig. 5) are extracted from these adsorption and desorption branches and compared with that extracted from the desorption branch of nitrogen isotherm cycle. In both cases, the pore radius is calculated as a function of the relative pressure using the Kelvin law for the capillary condensation added to the thickness of an adsorbed multilayer of nitrogen at 77 K [24] or ethanol at room temperature on a non porous equivalent surface. The refractive index or the adsorbed volume represented as a function of the pore radius is then derived to obtain the pore size distributions. The adsorbed multilayer thickness of ethanol at room temperature is supposed to be close to that of water adsorption [25].

Fig. 5 shows that the characterisation technique by coupling ellipsometry and ethanol adsorption is in good agreement with conventional nitrogen adsorption technique, giving both a mean mesopore radius of $\bar{r}_p=2$ nm. The result shows that to study the mesoporosity of films, the initial thermal desorption is not required, even if the refractive index seems to be modified before the analysis (Fig. 3).

Coming back to the shape of the full isotherm, the highest measured index close to P_0 is meaningless concerning the study of the porosity and corresponds to the formation of a thick liquid ethanol layer at $P/P_0=1$. In the range $0.6<P/$

$P_0<1$, the plateau means that the open mesoporosity is filled by the condensed ethanol. Fig. 5 also shows that the cycle is not reversible in the region $P/P_0<0.6$. Whereas the hysteresis in the region $P/P_0>0.3–0.4$ is a normal behaviour and is characteristic of mesoporous materials (IUPAC, Type IV isotherms), the desorption branch, that does not superimpose the adsorption branch in the micropores region, can be partially explained by a modification of the adsorbate nature inside the micropores of the titania walls (ethanol enrichment). An improvement of the cell and the vacuum efficiency is currently investigated for completely emptying the micropores and avoiding this phenomenon. Further investigation focussed on the choice of another penetrating solvent will help to extract information from this region of relative pressure [11].

Specific surface area of this porous deposited film can be estimated from the adsorption isotherm branch at low relative pressure. It corresponds to the total surface of a complete single molecule layer of adsorbed ethanol on the pore walls. It can be calculated from the Eqs. (1) and (2) with n_0, the refractive index of the film under vacuum, n_1 that when a completed single layer of ethanol is adsorbed on the pore walls (Fig. 4), n_e that of condensed ethanol in which the volume ratio is Φ_{e1} in point 1 (n_1), V_M the molar volume of condensed ethanol, ρ_S the density of the anatase skeleton (4.8) representing the volume ratio Φ_S, σ_e the surface of an adsorbed ethanol molecule (0.204 nm^2) based on Emmett–Brunauer relation [26] and N the Avogadro number. Eq. (2), derived from Lorentz–Lorenz equation, has been used even if the use of a mixed phase model for a porous material with open pores is not ideal from a physical point of view (any model derived from Clausius–Mossotti relation), especially when pore volume is important. Without any other model that better describes the porous layer during pore filling, surface area has been estimated anyway.

$$S_s = \left(\sigma_e N \frac{V_{e1}}{V_M}\right)\frac{1}{m_S} = \frac{\sigma_e \cdot N \cdot \Phi_{e1}}{V_M \cdot \Phi_S \cdot \rho_S} \quad (1)$$

with

$$\Phi_{e1} = \frac{\dfrac{n_1^2-1}{n_1^2+2} - \dfrac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\dfrac{n_e^2-1}{n_e^2+2}} \text{ and } \Phi_S = 1 - \Phi_{e1}. \quad (2)$$

From the refractive index adsorption isotherm represented in Fig. 5, the specific surface area S_S is close to 30 m^2/g, far from that obtained by the nitrogen adsorption with a conventional apparatus: $S_S=180$ m^2/g. Based on X-ray diffraction and TEM analyses, the anatase film is mesostructured with a $9\sqrt{2}$ nm CFC lattice with pore diameters close to 4 nm (Fig. 1b) [22]. Thus, the calculated surface area due to spherical mesopores is 22 m^2/g, close to that extracted from the refractive index isotherm. The difference is due to the microporosity of the titania walls already filled without any initial degassing. Thus, n_0 corresponds to the refractive index of a partially adsorbed layer and is much higher than that of a fully desorbed microporous layer. Initial refractive index should be close to 2.35 instead of 2.51 to obtain the same high specific surface area of 180 m^2/g, which is nearly the value obtained before the first pumping (Fig. 3).

4. Conclusion

Ellipsometry coupled with adsorption is a relevant technique to characterise at room temperature the mesoporosity of materials deposited as thin layers (few micrometers or less). The porosity of a small volume of material can be analysed, as the probe is sensitive enough to follow the refractive index change as a function of the pore filling. Also, the technique is an advantage to map a full sample surface as the analysed spot is 1–2 mm^2, compared to porosity analysis with other techniques like low angle X-ray reflectometry or GISAXS that request a larger sample surface. The study of mesoporosity does not request any drastic conditions about the preparation of the sample, especially concerning the initial degassing. Further studies are currently into investigations, comparing different probe molecules to analyse the desorption branch at low relative pressure. Anatase photoactive layers presented in this article have mean pore diameters of 4 nm and a pore size dispersion extracted from EP measurements in total agreement with the analysis carried out with nitrogen in a commercial nitrogen analyser pore size analyser but also by TEM analysis.

References

[1] H. Naono, M. Hakuman, K. Nakai, J. Colloid Interface Sci. 165 (1994) 532.
[2] A. Ayral, A. El Mansouri, M.P. Vieira, C. Pilon, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 883.
[3] J. Papanu, D. Hess, A. Bell, D. Soane, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1195.
[4] G. Mathe, A. Albersdörfer, K. Neumaier, E. Sackmann, Langmuir 15 (1999) 8726.
[5] Y. Tang, J. Lu, A. Lewis, T. Vick, P. Stratford, Macromolecules 35 (2002) 3955.
[6] W.-L. Chen, K. Shull, T. Papatheodorou, D. Styrkas, J. Keddie, Macromolecules 32 (1999) 136.
[7] S. Sirard, P. Green, K. Johnston, J. Phys. Chem., B 105 (2001) 766.
[8] S. Sirard, K. Ziegler, I. Sanchez, P. Green, K. Johnston, Macromolecules 35 (2002) 1928.
[9] H. Elbs, G. Krausch, Polymer 45 (2004) 7935.
[10] J. Bakker, H. Arwin, G. Wang, K. Järrendahl, Phys. Status Solidi 197 (2003) 378.
[11] E. Yeatman, M. Green, E. Dawnay, M. Fardad, F. Horowitz, J. Sol–Gel Sci. Technol. 2 (1994) 711.
[12] J. Zheng, J. Pang, K. Qiu, Y. Wei, J. Sol–Gel Sci. Technol. 24 (2002) 81.
[13] M. Baklanov, K. Mogilnikov, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 612 (2000) D4.2.1.
[14] C. Wongmanerod, S. Zangooie, H. Arwin, Appl. Surf. Sci. 172 (2001) 117.
[15] P. Revol, D. Perret, F. Bertin, F. Fusalba, V. Rouessac, A. Chabli, G. Passemard, A. Ayral, J. Porous Mater. 12 (2005) 113.
[16] R. Saxena, O. Rodriguez, W. Cho, W. Gill, J. Plawsky, M. Baklanov, K. Mogilnikov, J. Non-Cryst. Solids 349 (2004) 189.
[17] A. Bourgeois, A. Brunet Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, J. Rivory, Thin Solid Films 447–448 (2004) 46.
[18] F. Dultsev, A. Solowjev, Thin Solid Films 419 (2002) 27.

[19] D. Shamiryan, K. Weidner, W. Gray, M. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, K. Maex, Microelectron. Eng. 64 (2002) 361.
[20] F. Bosc, A. Ayral, C. Guizard, J. Memb. Sci. (in press).
[21] F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy, C. Guizard, Chem. Mater. 15 (2003) 2463.
[22] F. Bosc, A. Ayral, P.-A. Albouy, L. Datas, C. Guizard, Chem. Mater. 16 (2004) 2208.
[23] A.R. Balkenende, F.K. de Theije, J.C.K. Kreige, Adv. Mater. 15 (2003) 139.
[24] B. Lippens, J. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319.
[25] J. Hagymassy Jr., S. Brunauer, R. Mikhail, J. Colloid Interface Sci. 29 (1969) 485.
[26] P.H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 1553.

Journal of Porous Materials 12: 113–121, 2005
© 2005 Springer Science + Business Media, Inc. *Manufactured in The Netherlands.*

Porosimetry Measurements on Low Dielectric Constant—Thin Layers by Coupling Spectroscopic Ellipsometry and Solvent Adsorption-Desorption

PATRICK REVOL AND DAMIEN PERRET
Laboratoire Matériaux Interfaces et Surfaces—CEA-DRT-LETI/DPTS, CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France; Laboratoire de Dépôt et des Couches Minces—STME/DTS/LETI-CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France; Institut Européen des Membranes—UMR5635 CNRS/ENSCM/UMII, UMII, CC047-2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

FRANÇOIS BERTIN
Laboratoire Matériaux Interfaces et Surfaces—CEA-DRT-LETI/DPTS, CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

FLORENCE FUSALBA
Laboratoire de Dépôt et des Couches Minces—STME/DTS/LETI-CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

VINCENT ROUESSAC*
Institut Européen des Membranes—UMR5635 CNRS/ENSCM/UMII, UMII, CC047-2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France
Vincent.Rouessac@iemm.univ-montp2.fr

AMAL CHABLI
Laboratoire Matériaux Interfaces et Surfaces—CEA-DRT-LETI/DPTS, CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

GÉRARD PASSEMARD
Laboratoire de Dépôt et des Couches Minces—STME/DTS/LETI-CEA/GRE-17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9, France

ANDRÉ AYRAL
Institut Européen des Membranes—UMR5635 CNRS/ENSCM/UMII, UMII, CC047-2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

Received July 30, 2004; Revised November 30, 2004

Abstract. Ellipsometric measurements are carried out on different commercial ultra low-K mesoporous thin films under several solvent vapor pressures. In a first step, both open porosity and skeleton refractive indices are estimated

*To whom correspondence should be addressed.

using linear and Lorentz-lorenz laws. In a second step, adsorption-desorption isotherms of selected solvents, giving refractive index as a function of the relative pressure, are acquired. Pore size distributions (PSD) are calculated. The effect of the nature of the adsorbate on the PSD is also discussed.

Keywords: ULK layers, ellipsometric porosimetry, adsorption-desorption isotherms, mesopore size distribution

1. Introduction

Scaling down the feature sizes in microelectronic circuits to improve their performance and increase yield at lower cost per function on chip, has been shown to increase the signal runtime delays. One way to decrease the runtime delays and thus the RC product is to decrease the power consumption and cross-talk (given by the capacitance) by the use of lower dielectric constant (K) insulators. The materials that looks most promising to combine the high thermal stability of silica with the lowest achievable dielectric constant is likely nanoporous SiOC-like films. Mesoporous silica thin layers with a dielectric constant equal to 2.5 have been achieved by a sol-gel route [1]. The idea of lowering the K value by decreasing the density can be taken one step further by introducing plasma polymers [2] using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) or by creating voids into the film using a porogen approach with spin on deposition (SOD) [3, 4]. Introducing porosity is the dominant strategy as the microelectronic industry targets to achieve future generation ultra low K inter-layer dielectric (ILD) materials.

Therefore, non-destructive characterization of porous dielectric films is becoming extremely important for advanced ULSI technology. Ellipsometric Porosimetry (EP) appears to be a suitable method for such measurements [5–7], more simple and faster than Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) [3] and Small Angle Neutron Scattering combined with X-ray Reflectivity (SANS/XR). The ellipsometric porosimetry consists of an *in situ* ellipsometric measurement carried out to detect a small change of optical film parameters upon sorption [3, 8]. Vapor of solvent is introduced into the sample cell to provide adsorption-desorption equilibrium between the adsorbed phase and the gas phase. Changes of optical characteristics of the sample during the adsorption/desorption processes are measured by ellipsometry. These adsorption-desorption isotherms can be then analysed using classical methods [9]. Film thickness, refractive index, pore size distribution and average pore size are therefore measured and calculated for six different thin low-k materials.

2. Theory and Calculation

2.1. Ellipsometry

All ellipsometric porosimetry measurements can be performed on porous films deposited directly on top of a silicon wafer or any smooth solid substrate. The volume fraction of adsorbate inside the pores can be calculated from the measured change of the optical characteristics of the porous film during adsorption/desorption. There are several methods for performing these calculations based on various equations (linear, Lorentz-Lorenz, Bruggeman...) [10] among which linear or Lorentz-Lorenz equations are the most widely used. Both the dense part of the porous film and the liquid adsorptive optical characteristics are used for these calculations.

For any porous material, two types of porosity can be defined: the open porosity which can be analyzed by adsorption-desorption and the closed porosity embedded inside the solid phase. For this study, the pore volume fraction V_P will refer to the open porosity with a dielectric permittivity ε_P which is a function of the phase that fills the porosity. The skeleton will correspond to both the solid phase and the closed porosity, with a volume fraction V_S and a dielectric constant ε_S, which can be assumed as a constant in a first approximation.

On the basis of the effective medium model applied to a heterogeneous material, its relative dielectric permittivity ε is a function of the permittivity of the material skeleton ε_S and that of the medium which fills the porosity ε_P, according to the linear and Lorentz-Lorenz equations:

$$\varepsilon = V_P\varepsilon_P + (1 - V_P)\varepsilon_S \qquad \text{(lin)}$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = V_P\frac{\varepsilon_P - 1}{\varepsilon_P + 2} + (1 - V_P)\frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 2} \qquad \text{(LL)}$$

with V_P the filled pore volume. Using the refractive indices n, n_P and n_S of the material, the filled pores

and the material skeleton with the closed porosity, respectively, the previous expressions become:

$$n^2 = V_P\, n_P^2 + (1 - V_P)\, n_S^2 \qquad (\text{lin}')$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = V_P \frac{n_P^2 - 1}{n_P^2 + 2} + (1 - V_P)\frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} \qquad (\text{LL}')$$

with $n_i^2 = \varepsilon_i$ mainly due to electronic polarizability in visible region.

2.2. *Measurements of the Total Pore Volume and the Refractive Index of the Solid Network*

Thus, to calculate V_P and n_S, at least two measurements (1 and 2) using two different solvents that fill the open pores at saturation vapour pressure, are required.
Linear approximation:

$$n_1^2 = V_P\, n_{L1}^2 + (1 - V_P)\, n_S^2 \qquad (1)$$

$$n_2^2 = V_P\, n_{L2}^2 + (1 - V_P)\, n_S^2 \qquad (2)$$

with n_{L1} and n_{L2} refractive index of the first and second solvent, respectively.

Thus,

$$V_P = \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_{L1}^2 - n_{L2}^2} \quad \text{and}$$

$$n_S^2 = \frac{n_1^2 - V_P\, n_{L1}^2}{1 - V_P} = \frac{n_2^2 - V_P\, n_{L2}^2}{1 - V_P}$$

Lorentz-Lorenz approximation:

Posing A_1, B_1, and C_1 for the first measurement as:

$$A_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \quad B_1 = \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2} \quad C_1 = \frac{n_{L1}^2 - 1}{n_{L1}^2 + 2} \quad \text{with}$$

$$A_1 = C_1 V_P + B_1(1 - V_P) \qquad (1)$$

and A_2, B_2 and C_2 for the second one, as:

$$A_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}, \quad B_2 = B_1 = B = \frac{n_S^2 - 1}{n_S^2 + 2},$$

$$C_2 = \frac{n_{L2}^2 - 1}{n_{L2}^2 + 2} \quad \text{with } A_2 = C_2 V_P + B_2(1 - V_P) \qquad (2)$$

Thus,

$$V_P = \frac{A_1 - A_2}{C_1 - C_2} \quad \text{and } n_S = \sqrt{\frac{1 + 2B}{1 - B}} \quad \text{with}$$

$$B = \frac{A_1 - V_P C_1}{1 - V_P}$$

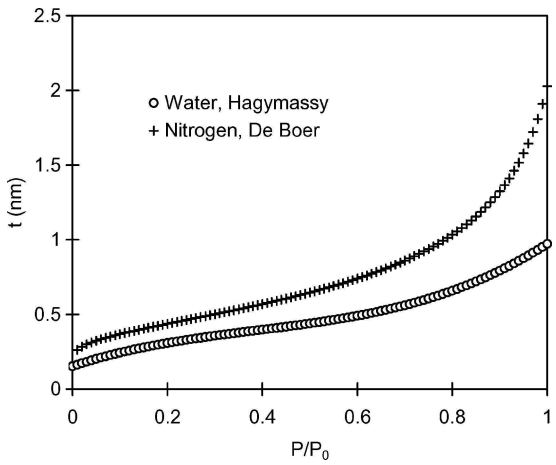


Figure 1. Thickness t of the adsorbed layer for nitrogen and water as a function of the relative pressure, before any capillary condensation.

2.3. *Determination of the Pore Size Distribution (PSD) from Isotherms*

Starting from vacuum, the filled pore fraction V_P of the open pores is a function of the partial pressure of the solvent above the sample. Increasing the pressure of solvent, the solvent fills first the micropores (diameter below 2 nm). The surface of the other pores is covered by a single layer of molecules and then by a multilayer. The layer thickness t increases progressively with the pressure (Fig. 1). For higher pressures, the capillary condensation occurs. The Kelvin radius r_K of the pores filled by the condensate at a given pressure P is given by the Kelvin relation:

$$r_K = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \nu \cdot \cos\theta}{N \cdot k \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}} \qquad (\text{K})$$

where γ is the surface tension of the solvent, ν its molar volume, θ its wetting angle, N the Avogadro number, k the Boltzmann constant, T the temperature and P_0 the saturation pressure of the adsorbate. θ is supposed to be 0°, due to the presence of an adsorbed layer t that already covers the surface of the solid. Thus the contact angle between the condensate and itself has to be considered instead of the contact angle between a fully desorbed wall and the adsorbate. Capillary condensation occurs in mesopores (2–50 nm). Thus, the pore radius is:

$$r_P = r_K + t \qquad (\text{P})$$

Table 1. Water wetting angles and thickness of the studied ULK layers.

Material	Honeywell Nanoglass C	Honeywell Nanoglass E	Shipley Zirkon	JSR LKD5109	Hitachi RZ25	Hitachi 6210X
H_2O wetting angle (degree)	37	87	97	110	100	100
Thickness (nm)	787	–	943	494	364	459

Figure 1 shows the thickness t of the adsorbed multilayer of nitrogen or water molecules before any capillary condensation, as a function of relative pressure P/P_0 according to de Boer [11] and Hagymassy [12], respectively. These evolutions of t are used in the calculation of r_P. In the case of ethanol, the value of $t = f(P/P_0)$ is assumed equal to the value of t for water at the same relative pressure, as no result has been published yet concerning the t-curve of ethanol adsorbed multilayer as a function of relative pressure. Anyway, the known t-curves of different solvents (nitrogen, water, methanol [13]) can be nearly superimposed.

From ellipsometric isotherms $n = f(P/P_0)$, $r_P = f(P/P_0)$ is calculated. The pore size distributions (PSD) are obtained as the curve $dn/dr_P = f(r_P)$ from the desorption branch of the $r_P = f(P/P_0)$ data. Assuming, in a first approximation, a monomodal and symmetric PSD, the mean pore size, $\overline{r}_P$, corresponds to the maximum of the curve $dn/dr_P = f(r_P)$. Due to the direct correlation between the variation of the refractive index versus P/P_0 and the variation of adsorbed volume inside the pores such PSD curves can be compared with PSD curves obtained by conventional volumetric adsorption-desorption measurements.

3. Experimental

3.1. Porous Thin Films Synthesis

Six commercial spin-on low-K dielectric (SOD) thin films are tested here: Honeywell Nanoglass C and Nanoglass E, Hitachi HSG-6210X and HSG-RZ25-15, JSR LKD5109 and Shipley Zirkon 2200.

Several techniques are employed to generate porosity in these films. Self-assembling and template or porogen approach (LKD5109 or Zirkon 2200) are examples of these techniques.

For hybrid materials such as 6210X or Zirkon 2200, a thermally labile polymeric pore generators (porogens) approach is used which consists in incorporation of macromolecular porogens into a thermosetting material under conditions where templated vitrification leads to nanoscopic phase separation. The thermal decomposition of the macromolecular porogen is therefore the source of the porosity in cured hybrid samples.

According to JSR LKD5109 or Hitachi RZ25-15, self-assembling phase separating block copolymers technique is employed to generate porous SiOC like compounds. Similarly to the porogen technology, the templated polymerization (polymer technology) also exhibits mechanical advantages compared to silica xero- and aerogels due to its 3D- organosilicate bonded matrix (methylsesquioxane, MSQ).

Unpatterned silicon wafers are coated by conventional spin-on technique and baked sequentially on hot plates. The resulting wafers are furnace cured at 425°C (in nitrogen atmosphere).

Silica compound Nanoglass C is prepared by the sol-gel route from tetraethoxysilane (TEOS). A hydrophobic post-treatment is obtained by grafting alkylsilanes on the silica surface. In our case, the sample Nanoglass C is analyzed before this hydrophobic treatment.

At last, Nanoglass E is issued from the templated polymerisation method.

In the case of open porosity, the value of K strongly depends on the hydrophobicity of the materials which must be high enough to avoid water adsorption. The water wetting angles of the studied samples are reported in Table 1.

3.2. Porosity Characterization of the ULK Thin Films

Thickness (Table 1) and refractive index are measured using a UV-1280 Kla-Tencor spectroscopic ellipsometer.

In situ ellipsometric measurements are performed using a vacuum system designed for this purpose. The EP set up consists of the spectroscopic ellipsometer, a pumping system and a source of a solvent (adsorbate). The vacuum chamber needs to be pumped down before the introduction of the adsorbate in the chamber

Table 2. Adsorbate parameters.

Solvent	Nitrogen (77.4 K)	Water (293 K)	Ethanol (293 K)	n-Heptane (293 K)
Refractive index, RI		1.33	1.36	1.39
Dipole moment (Debye)	0	1.85	1.69	0
Molar volume ($cm^3\ mol^{-1}$)	34.65	18	57.86	146.6
Vapor pressure (Torr)	760	24	59	46
Surface tension at 25°C mN/m^{-1}	22.6	71.99	21.97	19.65

and the sample is cured up to 200°C to empty all pores before adsorption. Vapor of the solvent is introduced into the vacuum chamber to provide adsorption-desorption equilibrium between the adsorbed phase and the gas phase. The refractive index is thus acquired as a function of the relative pressure of the solvent. The technique is non-destructive and a small area of supported porous thin films is sufficient for the analysis (few mm^2).

The correct choice of an adsorptive solvent for room temperature porosimetry is an important issue. In addition to be a volatile liquid to work easily near the equilibrium pressure ($P = P_0$), non polar solvents without permanent dipole moment are preferred and a good affinity with the porous matrix is also required (see interfacial tension at room temperature, Table 2). Furthermore, a solvent with a refractive index far from that of the material skeleton is preferred to evidence the evolution as a function of the vapour pressure and minimize errors during calculation.

Additional nitrogen adsoption-desorption analyses are carried out using a Micromeritics ASAP 2010 Chemisorption Analyser based on conventional volumetric nitrogen adsorption-desorption measurements at 77.3 K (determination of the adsorbed volume of nitrogen V_{N_2} as a function of P/P_0). A special cell, sized large enough to measure porosity in thin films deposited on thin slides, has been used in the study [14]. In that case the apparatus needs an area above 100 cm^2 of supported porous thin film for a good measurement analysis. In order to directly compare the pore size distributions and the mean pore size determined by EP and by nitrogen adsorption-desorption, the curve $dV_{N_2}/dr_P = f(r_P)$ has been drawn.

4. Results and Discussion

4.1. Estimation of Pore Volume and the Skeleton Refractive Index

The thickness of the various layers, measured at atmospheric pressure under air, are reported in Table 1. No significant swelling of the layers occurs whatever the used solvent.

Ellipsometry measurements were carried out under air and under the four penetrating pure solvents presented in Table 2. Table 3 shows the pore volume, V_P, and the skeleton refractive index, n_S, after resolving linear (Lin′) and Lorentz-Lorenz (LL′) systems (Equations 1 and 2) applied to four couples of solvents.

In the case of Nanoglass C, the calculated values n_S are all close to that of pure dense silica, 1.46, as expected for a sol-gel silica layers with a dense and

Table 3. Calculated V_P and n_S from ellipsometric measurements.

		Honeywell nanoglass C		Shipley zirkon		JSR LKD5109		Hitachi RZ25-15		Hitachi 6210X	
Adsorbates		$V_P(\%)$	n_S	$V_P(\%)$	n_S	$V_P(\%)$	n_S	$V_P(\%)$	n_S	$V_P(\%)$	n_S
Air	LL'	58	1.460	–	–	–	–	–	–	–	–
water	Lin'	68	1.489	–	–	–	–	–	–	–	–
Air	LL'	58	1.467	19	1.392	47	1.486	8	1.393	43	1.445
ethanol	Lin'	68	1.492	24	1.394	58	1.511	11	1.394	53	1.459
Air	LL'	59	1.477	20	1.399	46	1.469	9	1.397	42	1.439
heptane	Lin'	69	1.499	25	1.400	55	1.484	12	1.397	51	1.447
Ethanol	LL'	71	1.514	39	1.402	21	1.444	23	1.399	32	1.432
heptane	Lin'	75	1.525	40	1.403	23	1.444	24	1.399	34	1.432

amorphous silica network. Moreover, the calculated pore volume V_P is in the range [51–75%] which is consistent with the total porosity measured by nitrogen adsorption-desorption, equal to 69%, and the porosity calculated from X-ray low angle reflectometry measurements, 67%.

For the other tested samples, V_P and n_S values can significantly vary with the used solvent couples. It is particularly the case with the Hitachi RZ25: the calculated pore volumes are ranging from 8% to 24% (Table 3). For these hybrid organic-inorganic layers, the assumption of the unchanging nature of the skeleton is probably wrong due to a high affinity of the material for some of the used solvents inducing solubilization and diffusion of the solvent molecules inside the skeleton. Moreover the calculation method induces that the refractive indices of the two adsorbates and that of the material skeleton should not be too close together, in order to minimize any mathematical error. The best accuracy for the pore volume is given with air/ethanol and air/heptane couples. This is the reason why ethanol/heptane is not a judicious couple for calculation: the pore volume is far from that calculated with the other couples (Table 3). A third reason that could contribute to the difference in calculated V_P and n_S is that the adsorbates used for the analyses have different dipolar moments and their structure in adsorbed state on the pores walls can vary with the fractional filling.

4.2. *Adsorption-Desorption Isotherms and Pore Size Distribution*

Figure 2 shows examples of ethanol adsorption-desorption isotherms (at room temperature) obtained for Nanoglass C, Nanoglass E and JSR LKD5109 thin films, respectively. Figure 3 compares the water and nitrogen isotherms for Nanoglass C.

Typical adsorption isotherms for mesoporous material (mean pore size from 2 to 50 nm) in accordance with the IUPAC classification [8], are obtained for the 6 tested ULK materials.

Nanoglass C, which is hydrophilic, is a IV-type porous material (IUPAC classification) according to both ethanol (Fig. 2(a) and water (Fig. 3(a) isotherms.

Figure 4 presents Nanoglass C pore size distributions extracted from desorption branches of the nitrogen, water and ethanol isotherms. Average pore radii close to each other are estimated for water, $\bar{r}_P = 7.1$ nm and ethanol, $\bar{r}_P = 8.0$ nm. A lower average pore radius is measured using nitrogen: $\bar{r}_P = 4.3$ nm.

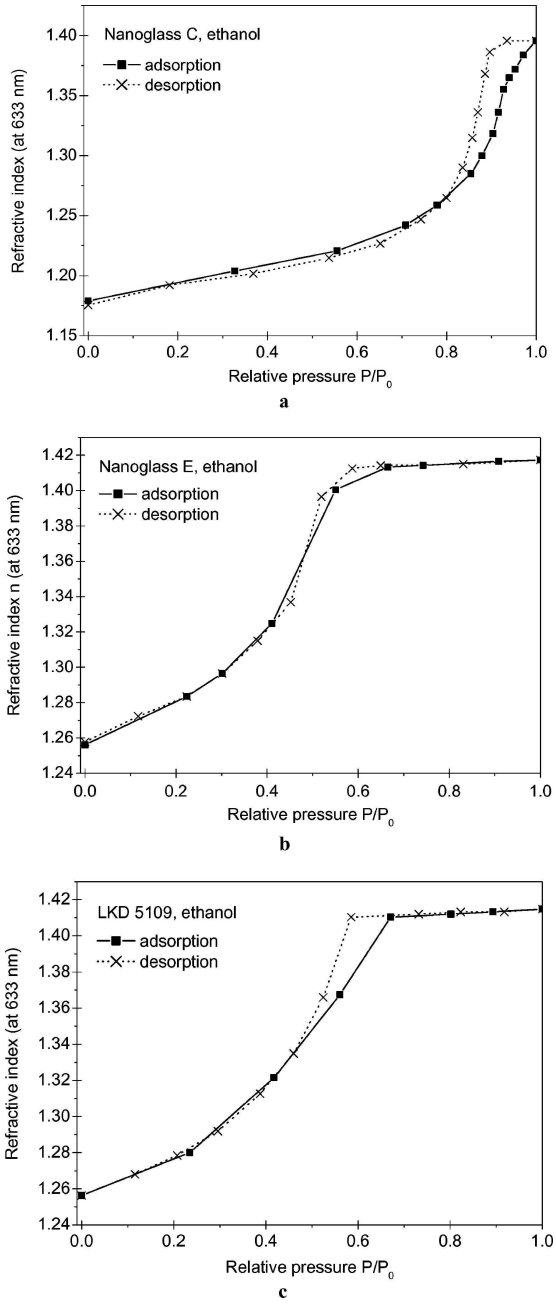


Figure 2. Ellipsometric ethanol adsorption-desorption isotherm at room temperature for: (a) Honeywell Nanoglass C; (b) Nanoglass E; (c) JSR LKD5109.

It must be noted that a previous work on a mesoporous silica layer with a comparable porosity evidenced that no significant shrinkage of the layers

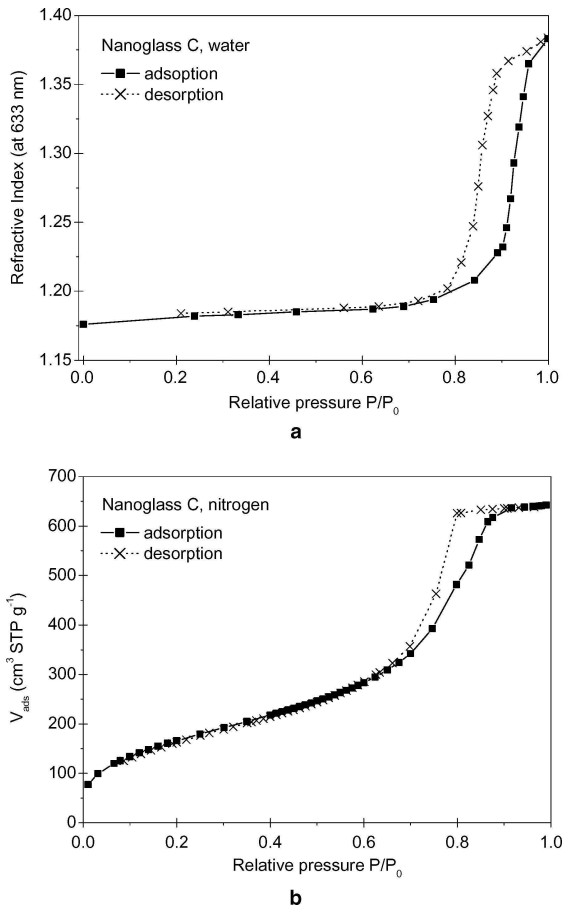


Figure 3. (a) Ellipsometric water adsorption-desorption isotherm at room temperature for Nanoglass C. (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherm at 77.3 K for Nanoglass C.

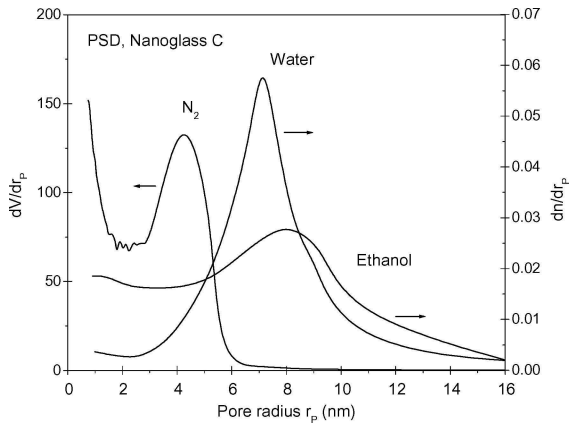


Figure 4. Pore size distributions of Nanoglass C extracted from desorption isotherms of nitrogen at 77.3 K, water and ethanol at room temperature.

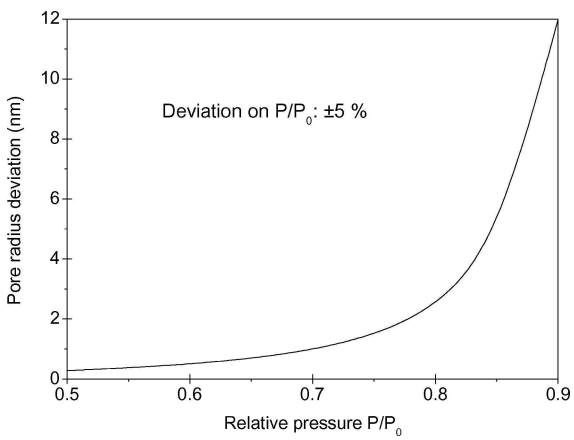


Figure 5. Pore radius deviation versus relative pressure for a deviation of P/P_0 equal to ±5%.

occurs during the cooling of the sample at 77.3 K and during the nitrogen condensation in the mesoporosity [15].

Nitrogen chemisorption analyses were performed by a commercial apparatus with high temperature and pressure accuracies and stabilities and with automatic leakage-test procedures. In ellipsometric measurements, isotherms have been obtained by a prototype device with less care regarding the temperature and pressure accuracy and after checking sample cell sealing. Figure 5 represents the effect of a deviation of pressure on the estimation of the pore radius, derivating the Kelvin law. The figure shows that a small variation at high $P/P_0 = 0.8$, corresponding to the pore drainage during desorption, induces a large change in the pore radius. For Nanoglass C, with open porosity filled at such relative pressure, a deviation of 3 nm is induced by a deviation of ±5% on the relative pressure, which corresponds to less than 5 mbar of the absolute pressure of ethanol. This deviation explains the difference between the mean pore sizes (Fig. 4), measured by nitrogen volumetric adsorption and water/ethanol ellipsometric porosimetry (EP).

Out from these conditions, when open porosity is filled and drained at lower relative pressure ($P/P_0 \approx 0.5$), i.e. for samples that have smaller average pore radii, our results of average pore size have much better accuracy. The error due to a deviation of ±5% in P/P_0 is below 0.2 nm. Excepted Nanoglass C, the other studied samples which are hydrophobic, are able to be analyzed by this EP technique whereas nitrogen

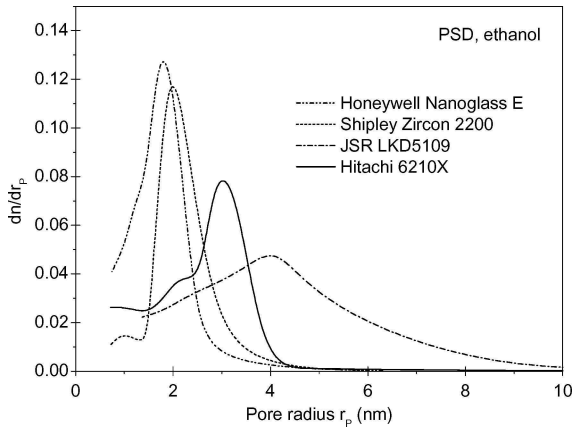


Figure 6. Pore size distributions extracted from ethanol desorption isotherms for JSR LKD5109, Hitachi 6210X, Shipley Zirkon and Honeywell Nanoglass E.

adsoption-desorption analyses have never been reported before.

Nanoglass E, JSR LKD5109 and Hitachi 6210X are V-type materials. The isotherms are characterized by a convex evolution of their refractive index as a function of the relative pressure P/P_0, which means that attractive interactions with the solvent are weak.

Isotherms without any hysteresis loop are due to very small mesopore diameters. In the case of nitrogen adsorption-desorption, it has been shown that no hysteresis loop is observed for pores radii below 1.8–1.9 nm [16]. The average pore radius extracted from the ethanol adsorption-desorption isotherm of Nanoglass E is $\bar{r}_P = 1.8$ nm, the smallest one. The PSD extracted from ethanol desorption isotherms are represented in Fig. 6. Corresponding average pore radii are summarized in Table 4. Our results concerning the PSD of Shipley Zirkon is in very good agreement with to mean pore radius announced by Shipley company: 1.9 nm [17].

According to average pore sizes data, no clear influence of the dielectric deposition process (porogen versus polymer technology) is underlined here. However, one can distinguish the pore size distributions for Shipley Zirkon and Hitachi 6210X isotherms from that of JSR LKD5109. Indeed, the porogen approach seems to induce PSD with a narrow distribution while template or polymer technology provides a broader one.

Table 4. Average pore radii measured from the PSD curves.

$\bar{r}_P$(nm)	Honeywell nanoglass E	Honeywell nanoglass C	JSR LKD5109	Hitachi 6210X	Shipley Zirkon
Desorption	1.8	8.0	4.0	3.0	2.0

5. Conclusion

Ellipsometric porosity appears to be a powerful non-destructive technique that allows extracting the open porosity and the pore size distribution of any porous thin film. Compared to the conventional nitrogen adsorption-desorption volumetric technique, a small surface area is sufficient for the analysis. Its application to ULK layers is very attractive, giving access to important information about the porosity of these layers. For instance, the technique has a great interest in microelectronics for in line control production of wafers.

However, the EP technique has to be confirmed and validated by additional ellipsometric measurements completed and correlated with data provided from other techniques like X-ray low angle reflectometry. The choice of correct absorbates, with refractive indices far from that of the porous material and far to each other, less polar and without any affinity with the skeleton, is a determinant factor to the validity of the ellipsometric porosity. Moreover, stability and accuracy of temperature and pressure during the refractive index measurement are required for a precise determination of the pore size distribution.

References

1. S. Acosta, A. Ayral, C. Guizard, C. Lecornec, G. Passemard, and M. Moussavi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **612**, D5.26.1 (2000).
2. M.R. Baklanov, K.P. Mogilnikov, V.G. Polovinkin, and J. Dultsev, J. Vac. Sci. Technol. B **18**(3), 1385 (2000).
3. E. Kondoh, M.R. Baklanov, E. Lin, D. Gidley, and A. Nakashima, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L323 (2001).
4. D.W. Gidley, W.E. Frieze, T.L. Doll, J.N. Sun, and A. F. Yee, Mat Res. Soc. Symp. Proc. **612**, D4.3.1 (2000).
5. M.R. Baklanov and K.P. Mogilnikov, Mat. Res. Symp. Proc. **612**, D4.2.1 (2000).
6. C. Wongmanerod, S. Zangooie, and H. Arwin, Applied Surface Science **172**, 117 (2001).
7. F.N. Dultsev and A.P. Solowjev, Thin Solid Films **419**, 27 (2002).
8. E.M. Yeatman, M. Green, E.J.C. Dawnay, M.A. Fardad, and F. Horowitz, Journal of Sol-Gel Science and Technology **2**, 711 (1994).

9. F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, (Academic Press, San Diego, 1999).
10. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th edition, (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
11. B.C. Lippens and J.H. de Boer, J. of Catal. **4**, 319 (1965).
12. J. Hagymassy-Jr., S. Brunauer, and R. Sh. Mikhail, Journal of Colloid and Interface Science **29**(3), 485 (1969).
13. R. Mikhail, S. Selim, and F. Shebl, Egypt. J. Chem. **19**(3), 405 (1976).
14. A. Ayral, A. El Mansouri, M.P. Vieira, and C. Pilon, Journal of Materials Science Letters **17**(11), 883 (1998).
15. P.A. Albouy and A. Ayral, Chemistry of Materials **14**, 3391 (2002).
16. S. Inoue, Y. Hanzawa, and K. Kaneko, Langmuir **14**, 3079 (1998).
17. S. Malhouitre, C. Jehoul, J. Van Aelst, H. Struyf, S. Brongersman, L. Carbonell, I. Vos, G. Beyer, M. Van Hove, D. Gronbeck, M. Gallagher, J. Calvert, and K. Maex, Microelectronic Engineering **70**, 302 (2003).

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Microelectronic Engineering 82 (2005) 333–340
MICROELECTRONIC ENGINEERING
www.elsevier.com/locate/mee

Precursor chemistry for ULK CVD

V. Rouessac [a,*], L. Favennec [b], B. Rémiat [c], V. Jousseaume [c], G. Passemard [b], J. Durand [a]

[a] *University of Montpellier II, Institut Européen des Membranes, CNRS UMR 5635, UM2-CC047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France*
[b] *STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38920 Crolles, France*
[c] *CEA-DRT-LETI, CEA/GRE, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France*

Available online 24 August 2005

Abstract

Deposited thin silicon-based films used for electronic devices as insulators in interconnections should have low and ultra low permittivity (ULK) to be acceptable to the future integration requirements, especially for the advanced technology (45 nm and below). Diffusion dielectric barrier should have also low permittivity to limit the increase of the effective global constant and should be also acceptable for etch selectivity. After an explanation of the different factors that can increase the dielectric permittivity as a function of the working frequency and the chemical bonds and atoms present in silicon-based materials, examples of plasma-polymerised materials a-SiOC:H obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition are presented, starting with different single precursor vapours and mixed vapours.

A way to get a low dielectric constant is to decrease the weight density of the bulk material, keeping the same material family, by choosing complex precursors. Voids inside the bulk material could be obtained with macropores or larger (air gap), mesopores (xerogels, SOD) or micropores up to free volume. In that case, cyclic chain precursors and/or a porogen approach can be selected in agreement with plasma experimental conditions to synthesise low density plasma-polymers with intrinsic free volume or with microporosity revealed by a post treatment.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: ULK materials; PECVD; Silicon-based precursors; Porogens

1. Introduction

While copper is now used in integrated circuits, the choice of good candidates for interlayer dielectric (ILD) materials with a low dielectric constant (low-k) is a crucial step for integration in 130 and 90 nm technologies or less in order to minimise the

* Corresponding author. Tel.: +33 467 1491 45; fax: +33 467 1491 19.
E-mail address: Vincent.Rouessac@iemm.univ-montp.fr (V. Rouessac).

0167-9317/$ - see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.mee.2005.07.071

cross-talk between two metallic lines. Mainly due to the copper integration (damascene technology, strong copper migration, etc.), the insulator is composed of multilayers: barriers against copper diffusion, selective barriers for etching and main dielectric insulator. To reduce the total dielectric constant both the main dielectric and the selective barrier materials should be studied.

Two main technological routes are used today to deposit dielectric materials: spin-on or plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). The spin-on technique (or spin-coating, SOD) consists of the deposition of a solution by centrifugation followed by steps of baking and thermal treatments in order to eliminate solvents and consolidate the layer by crosslinking. The plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) respects the maximal temperature requirement of 400 °C during the full process, whereas conventional CVD requests thermal decomposition of the precursors over 400 °C.

This article deals only with materials synthesised from precursors used with the PECVD technique.

2. History on low-*k* materials

Historical dielectric is silica SiO_2 synthesised from tetraethoxysilane (TEOS) largely diluted in oxygen. First generation of low-*k* material – fluorosilicate glass a-SiO_xF_y (FSG) – is limited by its dielectric constant around 3.6 due to its lack of chemical stability during humid steps (polishing, cleaning) when increasing the amount of fluorine to decrease the dielectric constant. Then, organosilicate glasses (OSG) synthesised by spin coating or PECVD [1] have Si–O network partially linked to methyl groups and have a low-*k* of 2.7–3.0, close to that of silsesquioxanes-based layers. Recent OFSG materials (combining FSG and OSG) made by PECVD [2] exhibit *k* around between 2.8 and 3.0 without the drawback of the FSG films. Xerogel or aerogel [3] films issued from spin coating of TEOS are known to have a low-*k* due to their important nanoporosity, but their important roughness is often a drawback for integration. Gas cavities ("air gap") are potentially interesting but their integration in IC implies a substantial increase of steps during process. Carbon polymers have a low dielectric constant but their important thermal expansion coefficient, their low thermal conductivity and their lack of adhesion are the main drawbacks. Amorphous carbons, hydrogenated or fluorinated [4], obtained by PECVD suffer from low thermal stability and mechanical properties. Current precursors allow to deposit by PECVD amorphous SiO_xC_yH films with low densities. They are mainly alkylsilane (especially trimethylsilane, 3MS) mixed with oxygen [5] or alkylsiloxanes (linear or cyclic [6,7], Fig. 4). Further treatments are generally needed to stabilise them (thermal, plasma, etc.). Dielectric constants close to 2.9 can be achieved. To further decrease the dielectric constant, new plasma-copolymers are studied. Two precursors (or more [8]) are simultaneously deposited by PECVD followed by a treatment that remove partially or totally one of the sub-network to create nanoporosity. The last techniques will be introduced below.

3. Requests for ULSI circuits

Among the numerous requirements of the ITRS2004, the bulk dielectric constant should be less than 2.7 up to 2006 and below 2.4 for the three following years, in order to get an effective dielectric constant below 3.6 and 3.0, respectively, after integration of the multilayer (ILD + barriers). Thus, new dielectric material should be integrated with copper to replace current bulk dielectric materials and etch selective barriers.

4. Origin of the dielectric permittivity

The dielectric permittivity of a material is a function of its total polarisability α, sum of three terms: the electronic polarisability α_e, the ionic polarisability α_{ion} and the dipolar polarisability α_{dip}. Each one is a function of the working frequency. Fig. 1 represents the evolution of the total polarisability as a function of the frequency. Eq. (1) gives the relation between the local electric field E^* and the polarisation P, with N representing the quantities of molecules per volume. Thus, to re-

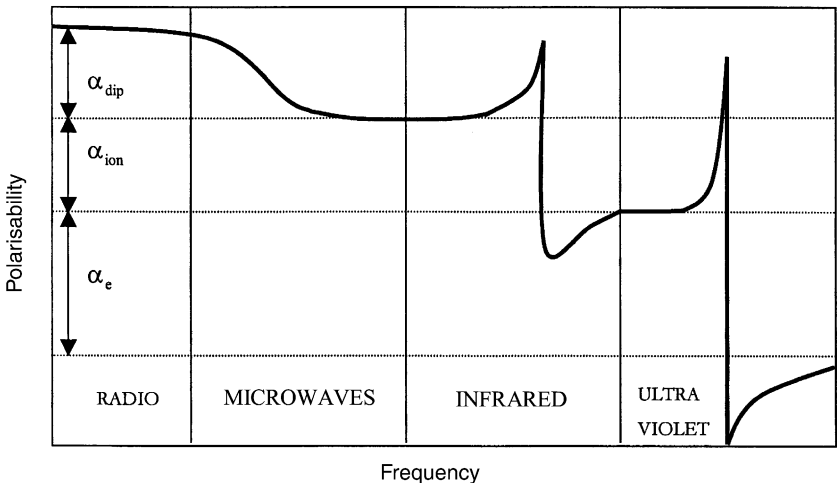


Fig. 1. Evolution of the polarisability in a material as a function of the working frequency.

duce the dielectric constant of a material, polarisability or/and N should be reduced.

$$P = \alpha N E^{*}. \quad (1)$$

4.1. Polarisability and chemical bonds

It is thus interesting to find atoms and chemical bonds that have a low polarisability. Table 1 shows that C–C and C–F have the lower electronic polarizability which increases drastically with double and triple bonds or when electronegativity increases (O–H, Si–O). Concerning the dipolar polarisability, a trade-off exists between the volume occupied by chemical groups (–F, $-CH_3$, $-C_6H_5$) that reduces the density and the dielectric constant even if the dipolar moment is important.

Table 1
Dipolar moment, polarisability, and bond energy of some chemical bonds

Chemical bond	Dipolar moment (D)	Electronic polarisability (Å^3)	Bond energy (kcal mol^{-1})
C–C	0	0.531	83
C–F	1.41	0.555	116
C–O	0.74	0.584	84
C–H	1.46	0.652	99
C=O	2.3	1.02	176
C=C	0	1.64	146
C≡C	0	2.04	200
C≡N	3.5	2.24	213
Si–F	4.14		128
Si–O	3.1		88
Si–H	0.12		70
O–H	1.66	0.706	102

At least, concerning the importance of polarisability, two additional remarks can be done. Hydrocarbons (fluorinated or not) look to be good candidates for low-k materials. O–H bonds should be avoided as their polar contribution is important. Hydrophilic behaviour of the material will increase strongly its dielectric constant due to water adsorption.

Dielectric constant is determined by the type of atoms and chemical bonds but also by the material density. Incorporating light groups spaced in the silica network will decrease the density and the dielectric constant.

5. PECVD applied to low-k films

To select a precursor for PECVD deposition, several considerations should be taken into account.

The vapour pressure of the precursor mainly depends on its size/molecular mass. Heating the liquid precursor from its container to the distribution electrode should be necessary to increase the processing pressure. For lower vapour pressures, a direct liquid injection should be used. In any case, depending on the gas flow rate and viscosity, flow modelling studies will help to deposit a conformal layer.

The total pressure should be high enough for reasonable growth rates. Compared to a-SiO_2:H films synthesised in relatively high energetic conditions from silicon-based precursors diluted in oxygen, growth rates of pure precursors in soft energetic conditions are low even if the sizes of the fragments issued from the precursor molecule are bigger.

6. Matrix precursor design

6.1. Siloxanes

Based on characterization analyses both electrical and mechanical properties are linked. Reducing the dielectric constant is typically accompanied by a reduced mechanical hardness.

The conclusion that appears after studying different organosiloxane precursors all composed of one central silicon atom, is that the silicon atom should be surrounded by a maximum of two oxygen atoms and completed by organic groups. In that case, two Si–O bonds per Si seem to be the best environment [9]. More Si–O bonds increase mechanical properties but also dielectric constant. Only one Si–O bond per Si atom produces materials with marginal mechanical properties. To form the Si–O network, it means that an oxidant should be introduce during the deposition process if starting from a siloxane that have less than two Si–O bonds. In that case, the oxidant will contribute also to suppress C–H bonds and form C=O, Si–OH or C–OH that will increase the final dielectric constant. Thus, a low oxygen content in the PECVD gas mixture is preferred.

In siloxane precursors, the Si atom should be completed by one Si–C bond and by a labile Si–H bond for the network formation, which provides also the best overall electrical and mechanical properties.

Knowing that the Si environment group [O_2SiHC] seems to be the best compromise to get a low dielectric constant without strongly penalising the mechanical properties, we can discuss on chemical precursors that contain this silicon group.

Different precursors (Fig. 4) with a single silicon atom surrounded by two Si–O bonds, one Si–C bond and one Si–H bond, like diethoxymethylsilane (DEMS) or dimethoxylmethylsilane (DMOMS) [10] are studied but previous analyses did not yet clearly conclude on the importance of the length of the carboxyl chain. Materials synthesised by PECVD with these precursors exhibit acceptable mechanical properties but dielectric constant $k > 2.5$.

A way to reduce the dielectric constant of a non-porous material is to reduce its weight density by increasing the free volume in the Si–O network.

Cyclic precursors with a $[Si–O]_n$ ring (Fig. 4) that promote intrinsic free volume inside the deposited material network have been studied. Low fragmentation is thus requested to keep the structure of the original molecule in the film. Films synthesised from pure hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTriSO), octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTSO) and decamethylcyclopentasiloxane (DMCPSO) have dielectric constants in the range 2.5–3.0 [14].

6.2. Silanes

To form the Si–O network, it means that an oxidant should be introduced during the deposition process. As for siloxanes, to reduce the dielectric constant, free volume should be increased, by adding, for instance, rigid groups inside the Si–O network.

This is the case of DPMS (diphenylmethylsilane) or DMPS (dimethylphenylsilane), two precursors without oxygen (Fig. 4). Films synthesised with these precursors contain rigid phenyl groups – due to the stability of the Si–Φ bond, which increases the free volume and decrease the weight density.

7. ULK porous PECVD films

Using the silicone-based precursors presented above, a porogen approach by PECVD seems to be an interesting means to further decrease the dielectric constant. Plasma co-polymerisation starting from two precursors, one to promote the skeleton matrix and the other one, i.e. the porogen, that will induce porosity after its elimination by a post-treatment. In this approach, several points are critical: the choice of a porogen compatible

with the matrix, its volume fraction to minimise mechanical properties decrease, the choice of the post treatment compatible with the integration process. For instance by thermal treatment, the porogen should be removed below 400 °C without any shrinkage during the treatment and the remaining skeleton material should be stable at this temperature to have a final ultra low dielectric constant due both to the low dielectric constant of the matrix and the presence of micropores. In such a way, we can estimate to decrease the dielectric constant to 2.2 or less from that of a dense low-*k* material (2.8) with a relative porosity below 30% to minimise the mechanical properties decrease. Fig. 2 represents the theoretical curve with a Bruggeman approximation, supposing the removal of the porogen is ideal: no modification of the matrix network, no shrinkage, no carbonised residual from the porogen.

Several PECVD solutions are currently studied or are already proposed. The differences between them concern the choice of the silicon-based precursor for the matrix: DEMS, TMCTSO carried with helium [11–13] or DMCPSO [14], the choice of the precursor as porogen: cyclic unsaturated hydrocarbons (terpinenes, norborenes, cycloalkene oxides [11,14], Fig. 4) or linear alkenes and the choice of the post-treatment to remove the sacrificial phase: thermal [12], UV, e-beam [15], supercritical CO_2 [16] or plasma or a combination of them. In addition, porous OSG could be also synthesised by PECVD from a complex TMDSO-based precursor that have a central C–C weak bond between the matrix group and the porogen one [17].

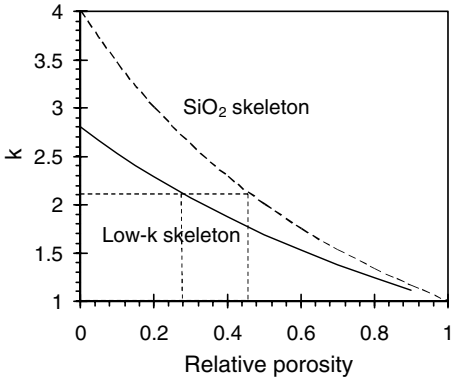


Fig. 2. Evolution of the dielectric constant as a function of the porosity (Bruggeman approximation).

In any case, porogen molecule shape is formed of one or two carbon rings, enough stable to be conserved during plasma deposition but that should be degraded after by volatile organic fragments, and that produce enough porosity without increas-

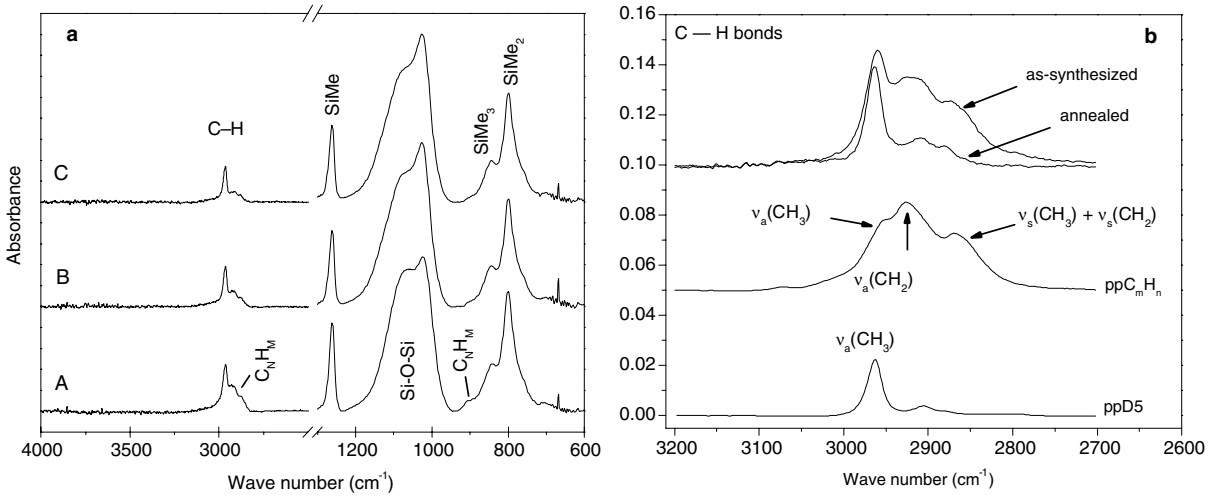


Fig. 3. (a) 4000–600 cm^{-1} FTIR spectra of A: as-deposited plasma copolymer containing OMCPSO and porogen subnetworks, B/C: after curing at 370/390 °C under nitrogen. (b) C–H stretching region showing the two single component plasma-polymers and the dual one as-synthesised and cured (380 °C).

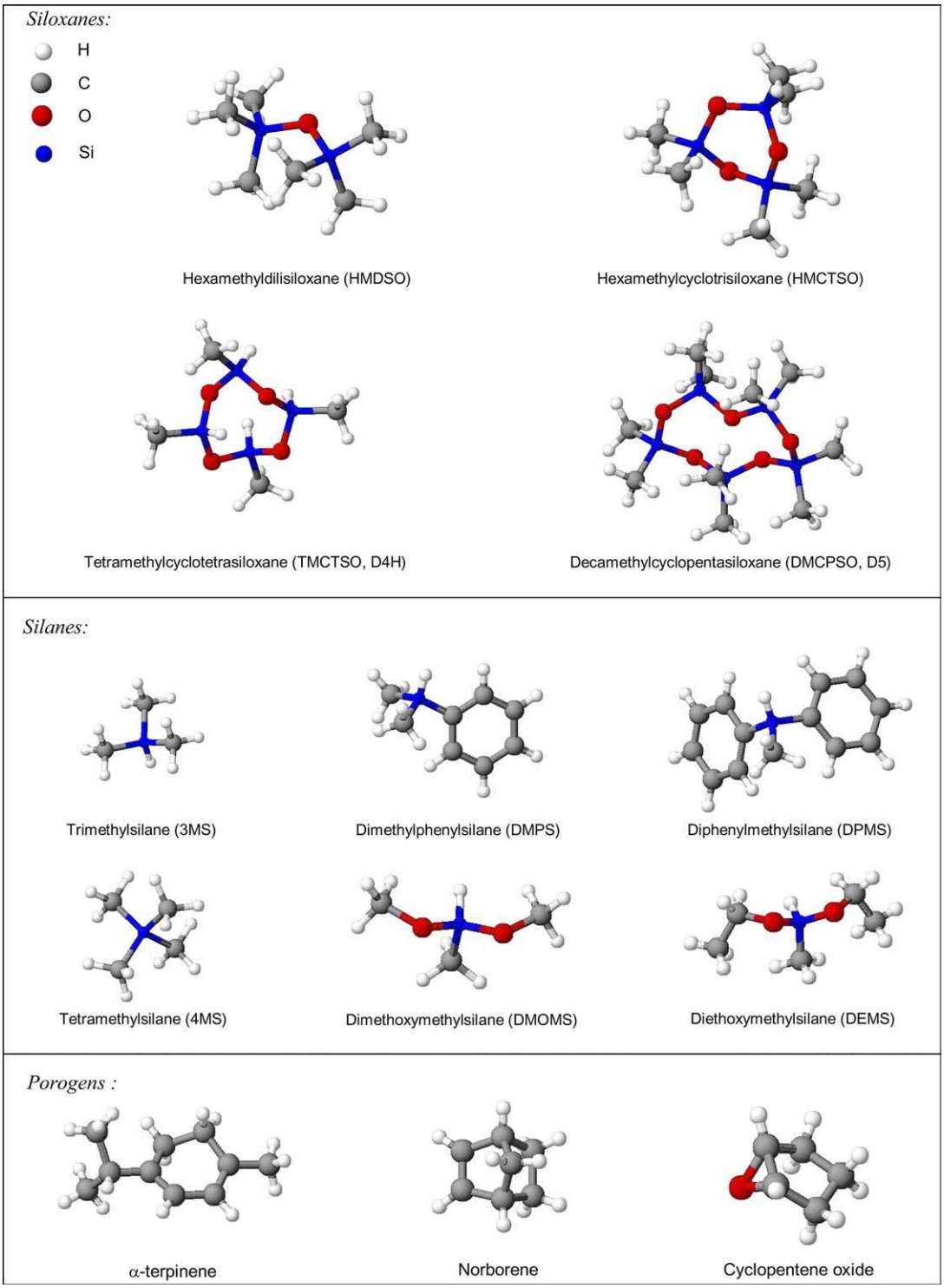


Fig. 4. Few chemical compounds used for low-k materials in PECVD.

ing drastically the dielectric constant of the matrix. By a thermal treatment in an inert ambience at 400 °C, Grill et al. obtains k as small as 2.05 with a material synthesised in a 50:50 TMCTSO/porogen flow. Infrared study allows concluding on the bonding of the porogen by the Si–H initial bonds of the TMCTSO and on the formation of Si–O–Si cages in the matrix network when porogen is eliminated. After the treatment, materials are generally mesoporous especially in the range 2–10 nm but microporosity is preferred for a better surface roughness [8,18].

Fig. 3 shows FTIR spectra of an as-deposited and thermally cured plasma copolymer (390 °C/N_2) starting with DMCPSO and an unsaturated hydrocarbon, compared with spectra of films synthesised with single precursors. Calculating the ratio of porogen in films from the FTIR spectra is highly recommended rather than from flow rates, due to thermal heterogeneity and different stacking coefficients of formed radicals in plasma. The remaining skeleton that still contains [Si–O] rings ($\sim$1080 cm^{-1}) has been weakly affected by curing, whereas the signature of the initial porogen molecule has been strongly reduced.

Treated plasma copolymers of DMCPSO and cyclohexene oxide exhibit dielectric constants in the range 2.2–2.4 [14].

8. Dielectric barriers

Current barriers (etch-selective, hard mask or copper diffusion) are a-SiC_x:H (3MS + He) and a-SiC_xN_y:H (3MS + NH_3 + He) thin layers with dielectric constant of 4.2 and 4.6, respectively, values that are too high for future integrations even if their thickness is small (few nm). Thus, low-k materials barriers should replace them. DPMS has also been studied but without any oxygen dilution [19]. The incorporation of light and volumic phenyl groups contributes to decrease the density of the material (from 1.4 to 1.1) and, therefore, decrease the dielectric constant. Moreover, C/Si ratio is higher than that of current a-SiC:H synthesised from trimethylsilane which leads to a higher etch selectivity. Dielectric constant of a-DPMS:H thin layers is typically 3.2 with a thermal stability up to 425 °C. This value is sufficiently low compared to that of presently used barriers to be integrated. This ppDMPS answers to the requests concerning the leak current, the breakdown voltage and tests to resin removal and etch selectivity are conclusive for integration [6].

9. Conclusion

To decrease the dielectric constant from that of low-k dense PECVD materials ($k > 2.5$), the introducing of nanoporosity in the matrix seems to be necessary. For integration in IC, these new materials have to pass mechanical, etching, stacking test and chemical aging with copper. They are currently studied (see Fig. 4). Fully modelling the ideal amorphous network, taking into account polarisabilities of atoms and groups, mechanical strength of chemical bounds, density, etc., will help to conclude on the best ULK material.

References

[1] J. Kim, M.-S. Hwang, Y.-H. Kim, H.-J. Kim, Y. Lee, J. Appl. Phys. 90 (2001) 2469.
[2] M. O'Neill et al., Air Products, US Patent #6,716,770, 2004.
[3] C. Jin, J. Luttmer, D. Smith, T. Ramos, MRS Bull. 22 (1997) 39.
[4] A. Grill, Thin Solid Films 356 (1999) 189.
[5] W. Qingguo, K. Gleason, J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 388.
[6] B. Remiat, Ph.D. Thesis, University of Montpellier, France, 2003.
[7] J. Lubguban, T. Rajagopalan, N. Mehta, B. Lahlouh, S. Simon, S. Gangopadhyay, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1033.
[8] S. Bilodeau, A. Borovik, A. Ebbing, D. Vestyck, C. Xu, J. Roeder, T. Baum, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 812 (2004) 109.
[9] M. O'Neill, A. Lukas, R. Vrtis, J. Vincent, B. Peterson, M. Bitner, E. Karwaki, Semicond. Int. (June) (2002) 93.
[10] R. Vrtis, M. O'Neill, J. Vincent, L. Lukas, B. Peterson, M. Bitner, E. Karwacki, in: Materials Technology and Reliability for Advanced Interconnects and Low-k Dielectrics Symposium 2003 Mater. Res. Soc. 766 (2003), 2003, p. 259.
[11] A. Grill et al., IBM, US Patent #6,790,789, 2004.
[12] A. Grill, J. Appl. Phys. 93 (2003) 1785.
[13] A. Grill, D. Neumayer, J. Appl. Phys. 94 (2003) 6697.
[14] L. Favennec, V. Jousseaume, V. Rouessac, F. Fusalba, J. Durand, G. Passemard, Mater. Sci. Semicond. Process. 7 (2004) 277.
[15] Wong et al., Intel Corp., US Patent #6,734,533, 2004.

[16] A. Danel, C. Millet, V. Perrut, J. Daviot, V. Jousseaume, O. Louveau, D. Louis, in: Proceedings of the IEEE 2003 International Interconnect Technology Conference, 2003, p. 248.
[17] R. Vrtis et al., Air Products, US Patent #6,846,515, 2005.
[18] H. Lee, C. Soles, D. Liu, B. Bauer, E. Lin, W. Wu, A. Grill, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2355.
[19] B. Remiat, F. Gaillard, F. Fusalba, J. Durand, V. Jousseame, G. Passemard, in: Proceedings of The Electrochemical Society 203rd Meeting, Paris, France, 2003.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Journal of Membrane Science 230 (2004) 49–59
journal of MEMBRANE SCIENCE
www.elsevier.com/locate/memsci

Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity

Vincent Rouessac*, Petronel Tuluc, Jean Durand

Institut Européen des Membranes, CNRS UMR, 5635/Université Montpellier II, CC047, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 20 February 2003; received in revised form 26 June 2003; accepted 19 September 2003

Abstract

Films synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition from a mixture of octamethyltrisiloxane and hexamethylcyclotrisiloxane have been studied regarding to their preparation, deposition, chemical composition and membrane properties according to hydrocarbon vapor selectivities of solubility.

Composition of the plasma glow discharge in neutral species has been studied by mass spectrometry whereas structural information of the deposited membranes has been extracted from Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy. In the deposition conditions presented here leading to plasma-polymerized films, heavy radicals mostly contribute to their growth and their chemical composition. Depending on the precursors ratio in the plasma, i.e. linear and cyclic clusters ratio in the deposited material, solubility of selectivity against nitrogen of the deposited material varies from 50 up to 150 for hexane vapor.
© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: PECVD; Mass spectrometry; FTIR; Organosiloxanes; Gas sorption

1. Introduction

Plasma enhanced chemical vapor deposition of organosilicon compounds is widely used in microelectronics industry [1] and now for packaging and membrane [2] in order to generate dielectric/protective barriers against the electric field or the gas permeability, respectively. Glow discharges of tetraethoxysilane (TEOS) or hexamethyldisiloxane (HMDSO) vapors diluted with oxygen are generally used as precursors to deposit thin films of hydrogenated silica a-SiO_2:H, with a strong inorganic behavior, for low dielectric permittivity ("low-*k*") material or membrane that acts as a barrier to oxygen diffusion [3]. Using such "plasma material" as membrane [4–9], the interests are multiple, due to their ability to be deposited as a very thin layer (several hundreds of nanometers or less), which is good to increase their permeability, their high thermal and chemical stabilities due to their cross-linked structure, their sorption and permeability properties which are highly dependent to their synthesis conditions. Adhesion of the plasma deposited layer is generally good on every macroporous support. The film thickness is much larger than the average pore size of the support, i.e. the film is continuous and the effects of the support on the membrane properties can be neglected here.

Changing the fragmentation of the precursor molecules induced by the plasma discharge changes the organic/inorganic behavior of the deposited material. When the fragmentation of the precursor is low, the radicals which structures are close to that of the precursor, deposit and give an organic-like material, due to residual methyl groups. On the other hand, when the fragmentation is strong, small radicals deposit together forming a silica-like material. In both case, the lifetime and mean free path of the radicals are sufficient to stick to the support after their fragmentation in the plasma volume and the composition of the plasma is correlated to the composition of the deposited film.

Plasma-polymerized (PP) disc membranes synthesized on mesoporous cellulose acetate from a plasma discharge (13.56 MHz) of pure hexamethyldisiloxane exhibit high permeabilities but low separation factors on simple gases like H_2, He, N_2, CO_2 [5] but seem to be much more interesting for volatile organic compounds (VOC) separation [6] with a gas selectivity α-(n-C_4H_{10}/N_2) up to 14 [6,7]. Moreover, PP membranes starting from longer organosilicon monomers like octamethyltrisiloxane (MDM) or decamethyltetrasiloxane (MDDM) or cyclic chains

* Corresponding author. Tel.: +33-4-67-14-91-45; fax: +33-4-67-14-91-19.
E-mail address: vincent.rouessac@iemm.univ-montp2.fr (V. Rouessac).

0376-7388/$ – see front matter © 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.memsci.2003.09.025

like hexamethylcyclotrisiloxane (D3) have been compared [8,9] and it has been shown that selectivities of such PP-organosiloxanes are higher than that of PP-HMDSO and much higher than that of the closest classical polymer, polydimethylsiloxane (PDMS). Variations of selectivity are explained by variations of the flexibility of the chains due to the chemical bonds ratio [Si–C]/[Si–O] but can also be explained by the average number of oxygen atoms surrounding every silicon atoms [10] and the cross linking.

Our idea is to induce a low fragmentation in the plasma to keep the initial structure given by the molecule of the precursor and to "stack" such radicals to create the thin film. No dilution of the starting condensable precursor vapor and a low electric density per molecule of gas in the glow discharge should both be applied to get an organic-like material.

Starting with the results given for membrane selectivity of the PP-HMDSO films [11], and convinced that gas/vapor diffusion and selectivity are driven by the architecture of the material, we have generated a composite material starting from a mixture of two organosiloxane precursors containing three silicon atoms, one linear, the octamethyltrisiloxane (OMTSO or MDM) and one cyclic, the hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTSO or D3). We studied both the plasma compositions and the corresponding deposited films.

The fragmentation of Si–O–C–H precursors in a glow discharge under different conditions, analyzed by mass spectrometry has been briefly studied elsewhere. Former studies deal with the fragmentation of a HMDSO vapor in a RF (13.56 MHz) helicon plasma [12], with a plasma of HMDSO/O_2 mixture [13], with a plasma of the mixture TEOS/O_2 plasma [14], and with a plasma of octamethylcyclotetrasiloxane $[(CH_3)_2SiO]_4$ vapor [15] at low frequency (40 kHz).

In the present study, we analyzed the fragmentation of the two precursors MDM and D3 in a plasma discharge at low frequency (40 kHz) by mass spectrometry. Both stand alone precursors and mixtures of them in the ratios MDM:D3 1:2 and 2:1 were analyzed. The idea was to form complex composite membrane structures containing both chains and cycles issued from the simultaneous deposition of MDM and D3 radicals and to see the influence of the composition of the gas phase and membrane materials on the gases selectivities.

Then, the corresponding deposited films were analyzed in FTIR to get structural information and their sorption properties were examined with simple gases and hydrocarbons vapors.

2. Experimental details

PECVD reactor is vacuumed with a primary pump (Leybold Trivac D40B). A turbomolecular pump (Leybold Turbovac 50) is engaged to desorb species for several hours and switched off before any deposition. Commercial precursors MDM and D3 (Sigma–Aldrich) are used without any purification, heated at 70 °C and evaporated towards the reactor

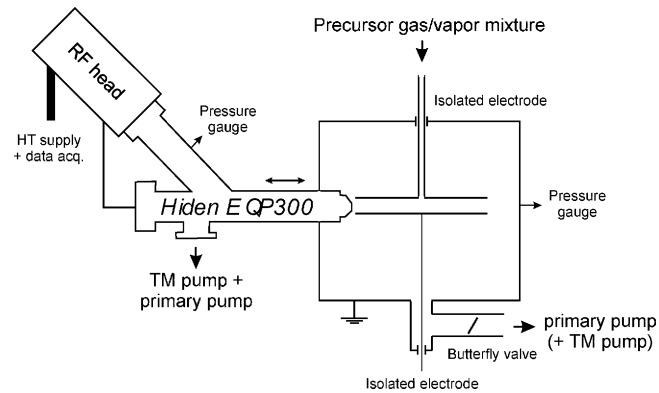


Fig. 1. Deposition reactor and mass spectrometer setup.

through a line heated at 90 °C, without any carrier or reactive gas. The plasma discharge is sustained between two inox disc electrodes, 100 cm in diameter, by a 40 kHz power supply (Alsatherm) and the precursor vapor is introduced in the electrode gap, 2 cm. The precursor flow can be varied with a micrometric needle valve to get a pressure between 5 and 60 μbar. Then, the operating pressure is automatically regulated by a butterfly valve between the reactor and the pump, driven by the pressure gauge (Tylan MDC). The substrate, silicon wafer for FTIR transmission analysis or piezoelectric quartz for gas sorption, is set on the bottom electrode.

A mass spectrometer (MS, Hiden EQP300, range 1–300 amu, ionization energy 1–70 eV) is attached to this reactor (Fig. 1). Its probe, pointing the electrodes gaps, i.e. in the plasma area, can extracts species through a 100 μm orifice by a differential pumping to maintain the pressure in the SM below 10^{-6} mbar. Neutral species are ionized to be detected. A ionization energy of 25 eV is selected to slightly fragmentize species in the MS in order to study the effect of the plasma discharge. To keep a low pressure in the MS, the maximal total pressure in the reactor is regulated to 100 μbar by the butterfly valve, independently of the precursor flow. Fig. 1 presents the full deposition system and Table 1 summarized the experimental conditions used for the membranes deposition.

In soft deposition conditions (S), the delivered signal is modulated at 100 Hz. Every 10 ms, during the first 0.6 ms the 40 kHz signal is applied, followed by 9.4 ms without any signal. The average power is 5 W. In such conditions, the substrate keeps the room temperature during the plasma on. In hard deposition conditions (H), the signal is not modulated: a sustained 40 kHz signal is delivered to the electrodes with the power of 40 W and the substrate temperature increases to 200 °C approximately. Thus, a sufficient time is spent in order for the temperature to come back at room one, before braking the vacuum.

After the deposition, the deposits were analyzed with ex situ techniques.

For transmission infra-red spectroscopy from 4000 to 400 cm^{-1} (Nicolet Impact 400D spectrometer), doped silicon single crystal wafers p-Si(1 0 0) were used as substrate.

Table 1
Operating conditions: soft conditions correspond to a high precursor flow and a low electric power whereas hard conditions correspond to a low precursor flow and a high electric power

Starting vapor precursor	MDM	D3	Mixture MDM/D3
Soft conditions: S	MDM(S)	D3(S)	MDM–D3(S)
Flow (mol min^{-1})	4.2×10^{-4}	3.6×10^{-4}	$(3.6–4.2) \times 10^{-4}$
Initial pressure (mbar)	0.060	0.060	
Regulated pressure (mbar)	0.100/0.600	0.100/0.600	
Modulated power (W)	5	5	
Hard conditions: H	MDM(H) or D3(H)		–
Flow (mol min^{-1})	5×10^{-6}		–
Initial pressure (mbar)	0.005		–
Regulated pressure (mbar)	0.100		–
Sustained power (W)	40		–

For gas absorption and desorption measurements, a quartz crystal microbalance (QCM) has been used. The PP-organosiloxane membrane was deposited on a AT-cut gold covered quartz (diameter 14 mm, thickness 0.3 mm) and any variation of the piezoelectric resonant frequency (6 MHz) was followed by the QCM as a function of the type and pressure of gas or vapor (commercial gases Aga 99.95% N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, *n*-C_4H_{10}, *i*-C_4H_{10} and vapors of C_6H_{14}, Sigma–Aldrich) that can be solubilized in the plasma-polymerized material. During the acquirement, the quartz is thermally stabilized by a water circulation that can be fixed between 25 and 40 °C which is the temperature range for linear response of the QCM. Pressure is increased step by step up to 2 bar for every gas or less for hexane vapor (0.2 bar).

3. Results and discussion

3.1. Mass spectrometry of the plasma discharges

Tables 2 and 3 list the masses (*m*/*q*) of the neutral species detected after fragmentation of MDM and D3 respectively, both due to the ionization in the MS and due to the plasma discharge. When the plasma discharge switches on, no new specie is observed. Only intensities of the different radicals change from plasma off to plasma on and when electric power is increased. The corresponding semi developed chemical formula are also specified in the tables. Whereas the formula for any light mass cannot be criticized, we give a supposed equivalent formula for heavier species, taking into account the architecture of the starting molecule, the nature of the light fragments enabled to be grafted and the chemical valence of any atom. We also supposed that observed stable radicals are preferentially single radicals.

The species whose masses are 1, 2, 15, 16, 18, 26, 28, 30 are present in any conditions. They mainly correspond to light radicals and recombinations of light species issued from the fragmentation of the precursor molecules, i.e. hydrogen, dihydrogen, methyl group, methane, acetylene, ethylene and ethane, respectively. The highest change in intensity is that of recombined ethylene.

Table 2
List of chemical species detected by mass spectrometry in a gas/plasma of MDM and their supposed semi developed chemical formula

m/*q*	Chemical specie
2	H_2
15	$CH_3^{\bullet}$
16	CH_4
18	H_2O (residual vacuum)
26	C_2H_2
28	C_2H_4
30	C_2H_6
45	$H_2(CH_3)Si^{\bullet}$
59	$H(CH_3)_2Si^{\bullet}$
73	$(CH_3)_3Si^{\bullet}$
85	$(CH_3)_2HSi–CH=CH^{\bullet}$
133	$(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
147	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
175	$(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–O–CH=CH^{\bullet}$ or $(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–CH_2CH_2^{\bullet}$
189	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–CH=CH^{\bullet}$
191	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–CH_2CH_2^{\bullet}$ or $(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
205	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
207	$(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
221	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$

In any case, MDM and D3, a high precursor flow and a weak electric power (i.e. soft conditions, symbol ("S"), lead to the presence of heavy masses. When the flow is decreased, keeping constant the autoregulated pressure (100 μbar), the

Table 3
List of species detected by mass spectrometry in a gas/plasma of D3 in soft conditions and their supposed semi developed chemical formula

m/*q*	Chemical specie
2	H_2
15	$CH_3^{\bullet}$
16	CH_4
26	C_2H_2
28	C_2H_4
30	C_2H_6
73	$(CH_3)_3Si^{\bullet}$
193	Cyclic $[SiO]_3(CH_3)_4H^{\bullet}$
207	D3 minus one $CH_3^{\bullet}$
222	D3

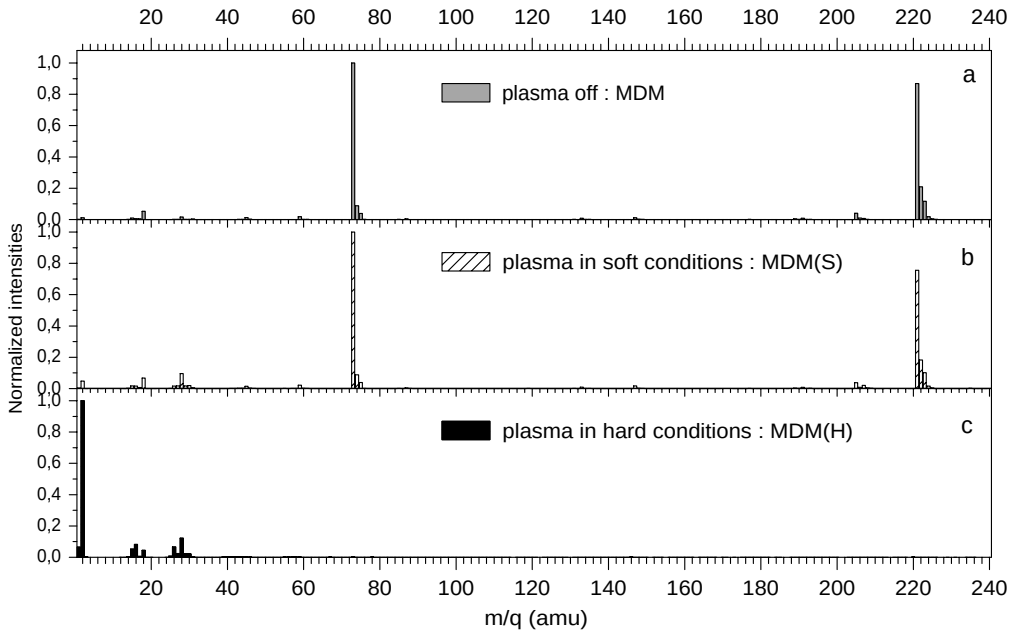


Fig. 2. Mass histogram of MDM vapor : (a) without plasma, (b) with plasma in soft conditions and (c) in hard conditions.

residence time of any specie increases. Moreover, if the electric power increases, the number of collisions by electron impact increases. Both effects contribute to increase the fragmentation of the starting molecule and recombinations of light fragments in gas phase. In such conditions, intensity of heavy masses decreases whereas intensity of light masses increases.

Fig. 2 shows the case of a vapor of MDM studied by MS, without any plasma, in soft conditions (S) plasma and in hard conditions (H) plasma.

MDM(H) plasma contains only light species and is the typical plasma that leads to amorphous silica a-SiO_x:H ($x \leq 2$).

In MDM(S) plasma, the most abundant specie corresponds to the precursor molecule that has lost a methyl group. Mass $m/q = 221$ amu is such radical for MDM. $m/q = 73$ amu, corresponding to the radical $(CH_3)_3Si^{\bullet}$, is also very abundant in the MS histogram of MDM. The fragmentation of MDM mainly occurs in the MS ionization chamber due to electronic impact and by pyrolysis due to the high temperature of the ionizating filament. A slight increase of the intensity of $m/q = 73$ amu occurs when plasma is switched on, in MDM(S), as it can be seen in Fig. 3 which is the arithmetic difference of intensities of the MS histograms without plasma subtracted to that obtained in soft conditions plasma. The figure shows that the plasma discharge induces the fragmentation of the precursor (negative value at 221 amu and positive at 207, 147 and 73 amu) and also light masses recombinations at 2, 15, (15) 16, 18, 26–30. $m/q = 45$ and 59 amu are radicals like 73 amu but with the substitution of one methyl group by one hydrogen atom, i.e. $H_2(CH_3)Si^{\bullet}$ and $H(CH_3)_2Si^{\bullet}$, respectively. $m/q = 207$ amu is also the product of the same substitution from 221 amu and is favored by the plasma. 147 amu is the signature of the radical coming from the fragmentation of a Si–O bond. That radical is also observed in a plasma of hexamethyldisiloxane (M2) [15].

Heavy radicals from 85 to 295 amu (300 amu is the SM upper limit) are based on a $H_w(CH_3)_xSi_yO_z$ ($y = [1, \ldots, 4]$, $z = [0, \ldots, 3]$) linear chain on which is grafted an ethylene, ethyl group or $Si(CH_3)_2$ group. That can be explained by the fact that ethylene (Fig. 3) and $Si(CH_3)_3$ (Fig. 2) are abundant, due to the fragmentation in the plasma discharge and in the ionization chamber, respectively.

Fig. 4 evidences the oligomerization of heavy radicals in a glow discharge of MDM. The list of the main detected radicals and their supposed semi developed chemical formula is given in Table 4. Five groups of species centered on $m/q = 235$, 249, 265, 281, 295 amu correspond to different numbers of Si, O, CH_2 or CH_3 forming the full radical. $m/q = 281$ and $m/q = 295$ amu are chains containing four

Table 4
List of species detected by mass spectrometry in the range (230–300 amu) corresponding to oligomerization of MDM in a soft conditions plasma discharge

m/q	Chemical specie
235	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2CH_2^{\bullet}$
249	$(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–O–CH{=}CH^{\bullet}$ or $(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–CH_2CH_2^{\bullet}$
265	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–O–CH_2CH_2^{\bullet}$ or $(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
267	???
279	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
281	$(CH_3)_2HSi–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$
295	$(CH_3)_3Si–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2–O–Si(CH_3)_2^{\bullet}$

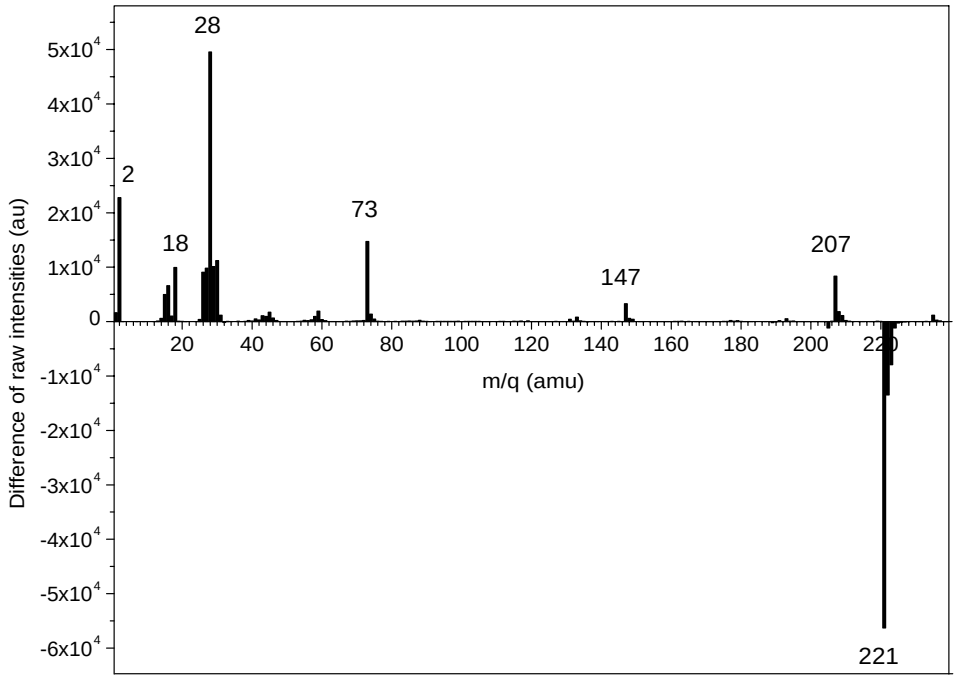


Fig. 3. Subtraction of mass histogram without plasma MDM from mass histogram of MDM(S) to see the plasma effect.

silicon atoms, also observed in a plasma of decamethyltetrasiloxane (MDDM) vapor [15].

Whereas most of the heavy radicals formations occur in the SM, as they can be both detected with and without any plasma, radicals containing the chain end $–(CH_3)_2Si^{\bullet}$ group are a signature of the plasma: the intensities of the radicals 147, 207, 265, 281 and 295 amu increase when the glow discharge is switched on. These radicals are chains containing two, three and four silicon atoms, respectively.

Concerning the cyclic D3 precursor, its SM histograms (Fig. 5a), obtained in the same conditions than that of MDM (see Table 1), contains less radicals (Table 3). The difference

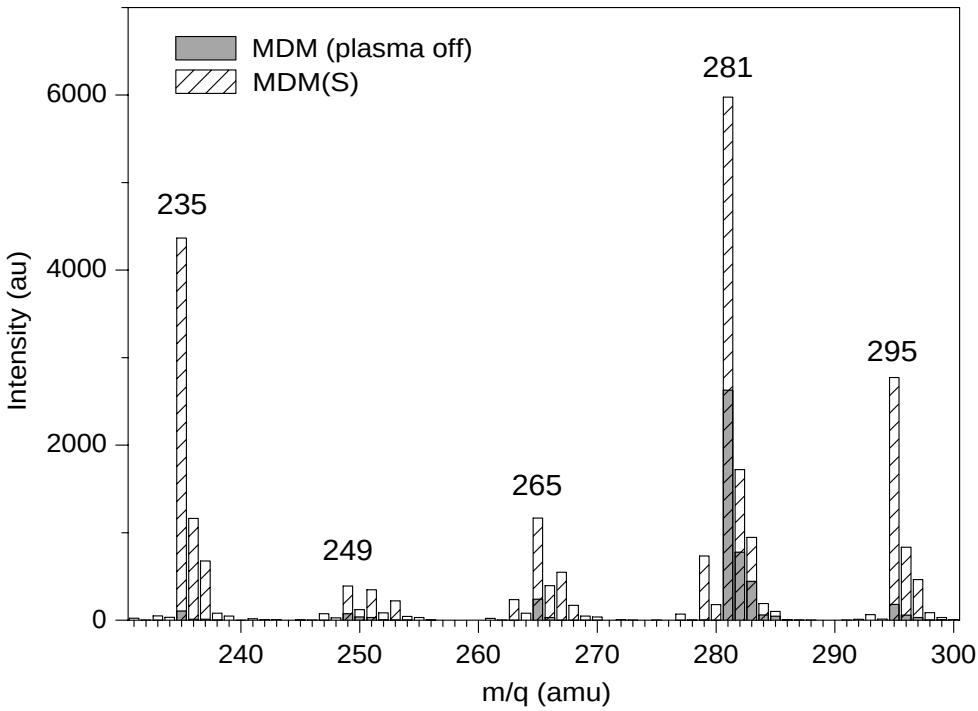


Fig. 4. Mass histogram showing a weak oligomerization in the plasma phase of MDM(S) compared to that of gas phase of MDM (without plasma).

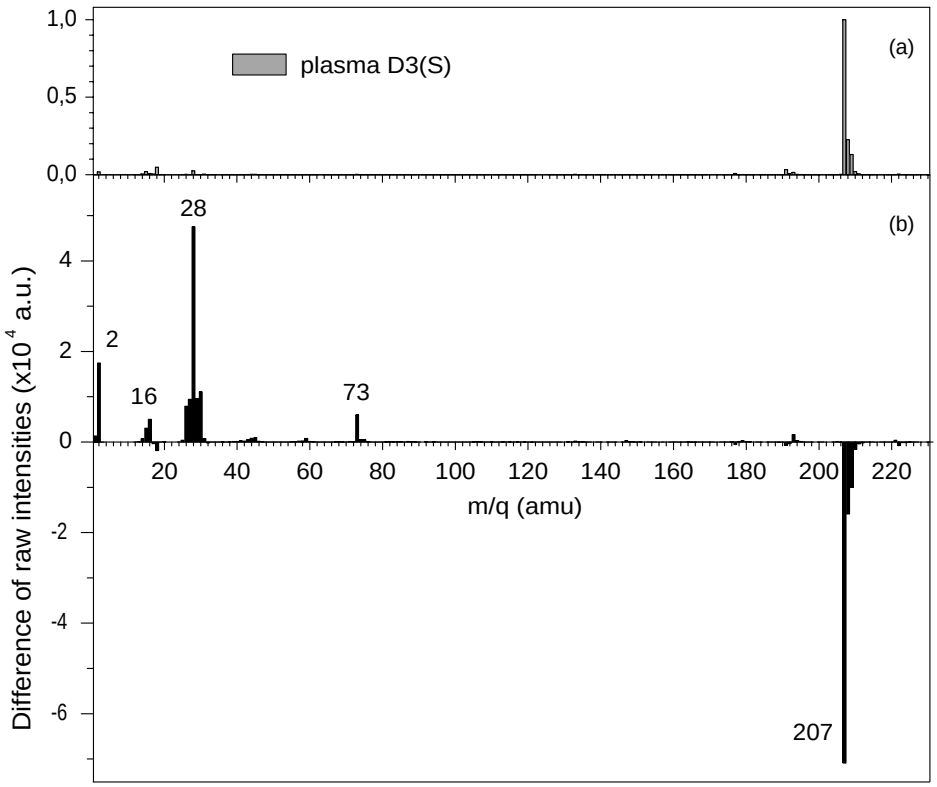


Fig. 5. Mass histogram of D3(S) showing a weak fragmentation (a) and the same mass histogram subtracted to the mass histogram of D3 vapor to see the plasma effect (b).

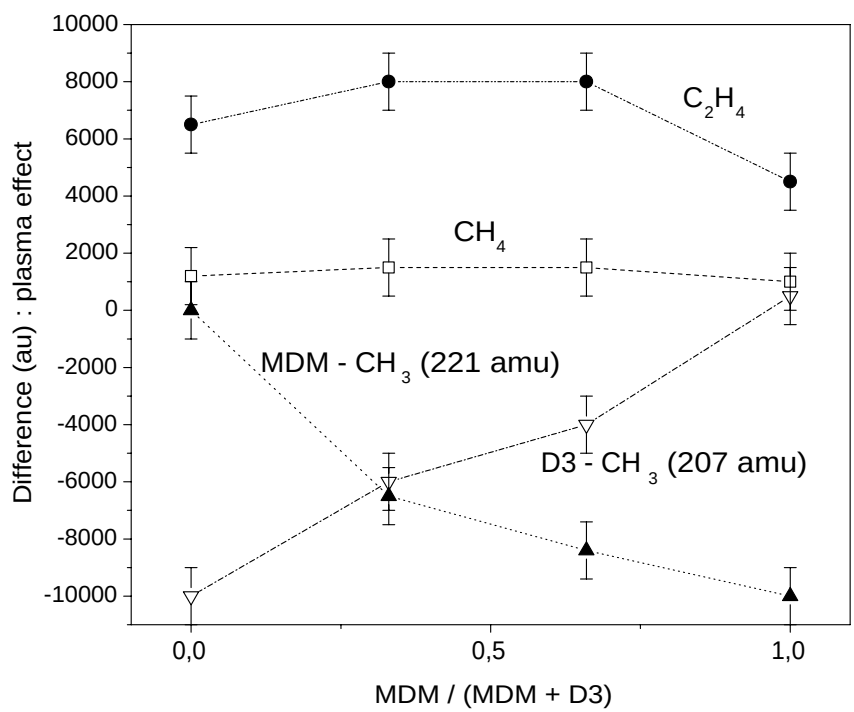


Fig. 6. Differential intensities of pure D3, pure MDM and mixtures MDM:D3 1:2 and 2:1 extracted from mass histograms (plasma in soft conditions minus plasma off).

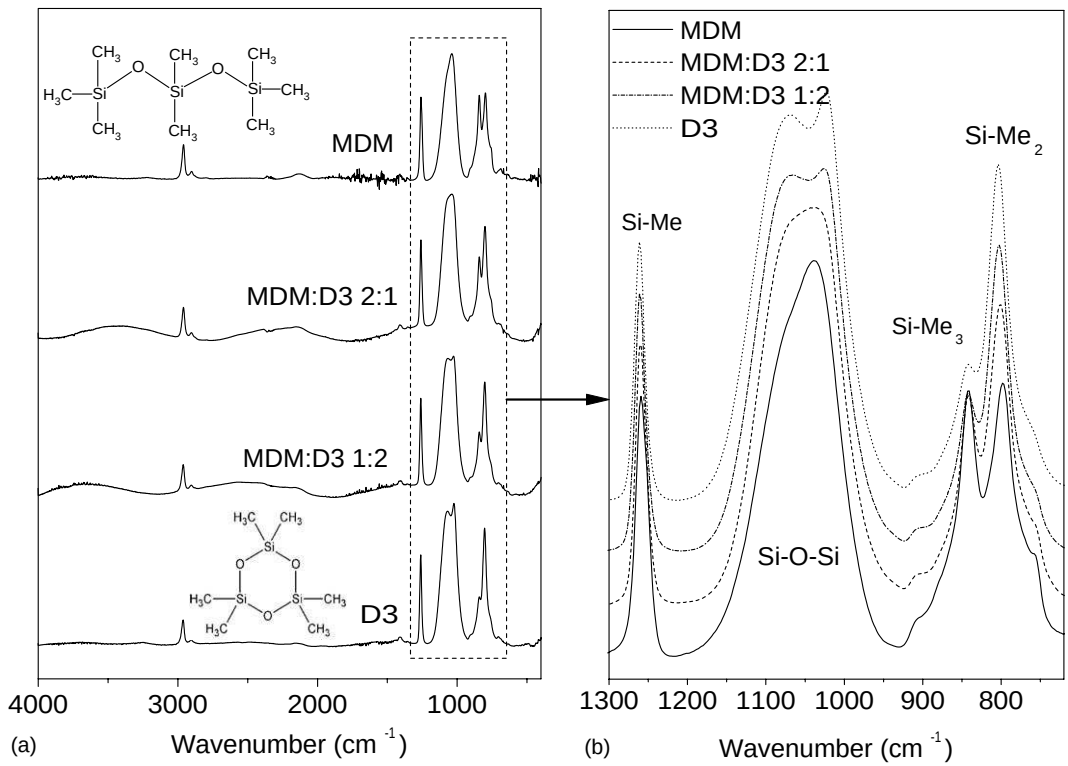


Fig. 7. Transmission infra-red analyses of deposited films from 4000 to 400 cm^{-1} (a) and a zoom of the principal band from 1300 to 720 cm^{-1} (b).

between the SM histogram of D3 in soft conditions plasma subtracted to that of D3 vapor is presented in Fig. 5b. Radicals and molecules at $m/q = 2$, 15, 16, 26–30, 73 amu are detected and their intensities are weak (Fig. 5a) compared to that of $m/q = 207$ amu, showing that the fragmentation is very slight, thus keeping most of the monomer cycles. Here, $m/q = 207$ amu corresponds to the monomer molecule that has lost one methyl group.

Mixing together MDM and D3 precursor vapors reveals that mass histograms are nearly a direct linear combination in the same ratio than the partial pressure ratio of the precursors 1:2 and 2:1. Detected species are the same in number and in mass. That means no new reaction between the vapors occur in the gas and in the plasma discharge in this range of pressure (0–0.100 mbar). Fig. 6 shows the evolution of the intensities of the masses 16, 28, 207 and 221 amu as a function of the MDM:D3 ratio. By the linear evolution of the plasma composition regarding to the radicals 207 and 221, the deposited membranes can be predicted as composite materials containing both linear chains and cycles in the same ratio as the partial pressures of MDM and D3.

3.2. Study of the deposited films

In the deposition conditions, where the pressure is regulated to 600 μbar, the plasma is sustained during 7 min to obtain membranes which thickness is enough for any analysis. A higher pressure has been selected to get a higher deposition rate of the membrane material, supposing that the regulated pressure has a weak effect on the material structure. Anyway as the fragmentation tends to be less than that at 100 μbar, the deposited material is still considered in soft conditions.

With the same experimental procedure, growth rate of the membrane depends on the substrate. The final thickness is 1.1–1.2 μm on gold covered quartz and on polymer filter whereas it is 2.1 μm on silicon wafer. The difference is due to the roughness of the substrate but also to its electrical conductivity that can locally changes the glow discharge. The as-deposited materials are dense (no porosity) regarding to nitrogen adsorption–desorption analysis and exhibits low densities, measured by low angle X-ray reflectometry, in the range [1.15,. . . ,1.30], which depicts a high hydrogen content and free volume.

Fig. 7 presents the FTIR analysis data, represented in absorbance, of 4 films deposited in soft conditions (Table 1), starting from pure MDM, mixtures MDM:D3 2:1, 1:2 and pure D3 vapors. They present a large organic behavior, revealed by the strong presence of C–H bonds in the range 2900–3000 cm^{-1} and Si–$(CH_3)_x$ group at 1260 cm^{-1} and in the range 750–950 cm^{-1}. FTIR data reveal also a small amount of Si–H bonds at 2160 cm^{-1} and $CH_2(\delta)$ contributions in $SiCH{=}CH_2$, $Si(CH_2)_2Si$ and $SiCH_2Si$ groups at ∼1360 cm^{-1}, which could be attributed to radical groups previously observed in the plasma gas phase by mass spectrometry (see above).

According to previous works [15,16], the main peak in the range 950–1200 cm^{-1} has been fitted (Fig. 8)

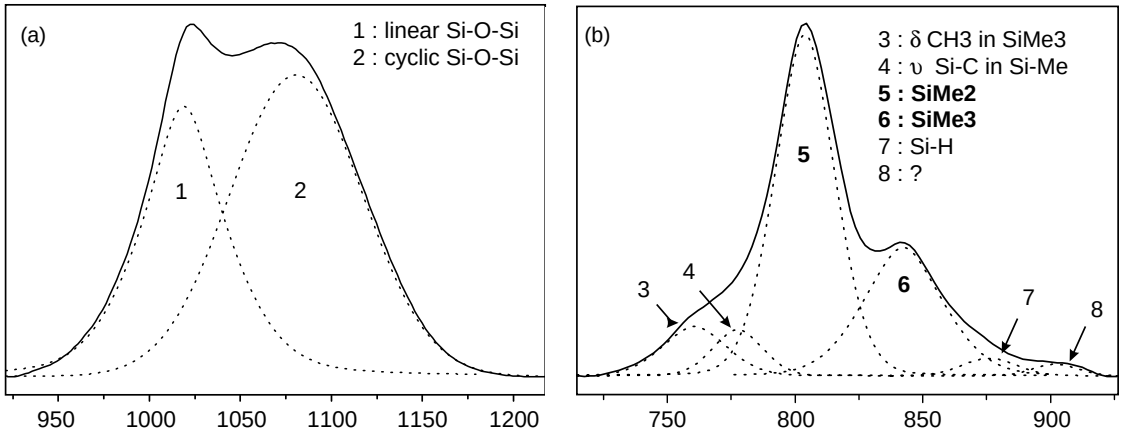


Fig. 8. Fit of the FTIR spectra of D3(S) in the ranges 700–950 and 900–1200 cm^{-1} in eight Gauss–Lorentz curves.

using two Gauss–Lorentz curves centered on 1020(±5) and 1080(±5) cm^{-1} corresponding to Si–O–Si stretching both in linear chains and in $[SiO]_n$ ($n > 3$) large cycles, and Si–O–Si stretching in small cyclic $[SiO]_3$ groups, respectively. Fig. 8 also shows the fit of the FTIR spectrum in the range 725–925 cm^{-1} including the peaks at ∼840 and ∼800 cm^{-1}, corresponding to chain terminations $–Si[CH_3]_3$ and chains $–Si[CH_3]_2–$ respectively (both $Si–CH_3$ rocking). Fig. 9 represents, the evolution ratios of terminations (840 cm^{-1}) and small cycles $[SiO]_3$ (1080 cm^{-1}), from pure MDM to pure D3. The decrease of terminations number compared to that of chains when D3 ratio increases is expected. The almost stable quantity of $[SiO]_3$ when D3 increases, shows that the contribution of MDM to participate to the amount of small cycles is important. The FTIR study confirms that the films are composed of a combination of plasma-polymerized blocks issued from the simultaneous fragmentation of MDM and D3 precursor molecules but the ratios of the MDM and D3 chosen in the gas phase is not kept in the corresponding film.

3.3. Study of the sorption properties

Plasma-polymerized films composed of PP-MDM, PP-D3 and PP-(MDM/D3) materials have been characterized by

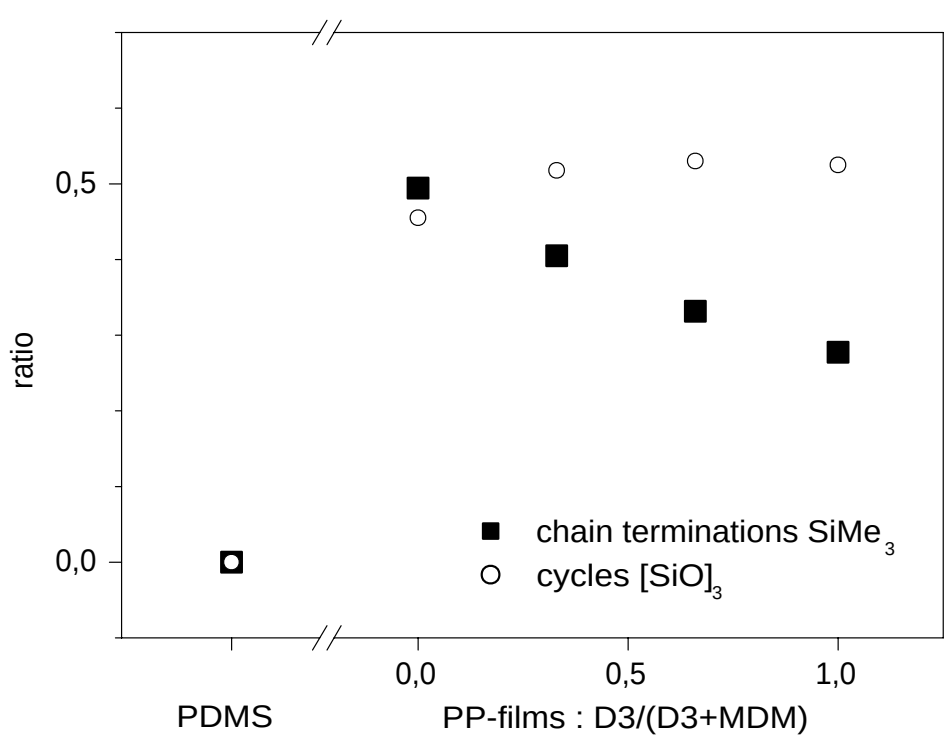


Fig. 9. Evolution extracted from the FTIR analyses of chain terminations and $[SiO]_3$ compared to $SiMe_2$ and larger cycles (or chains), respectively. Data of PDMS are also represented for comparison.

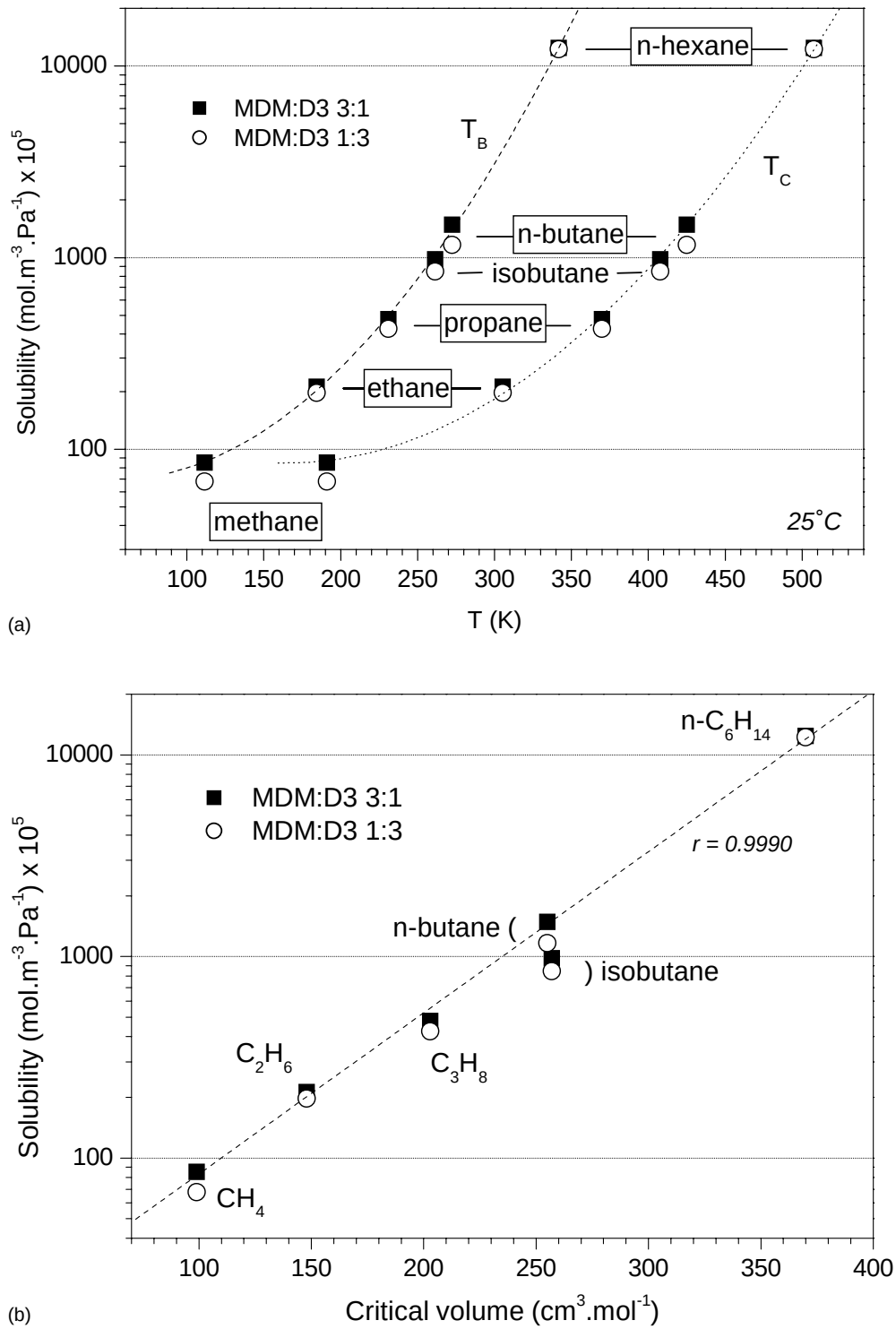


Fig. 10. (a) Solubility of the first hydrocarbons as a function of the boiling temperature (T_B) or the critical temperature T_C in two composite MDM/D3 membranes. (b) Solubility of the first hydrocarbons as a function of their critical volume in two composite MDM/D3 membranes.

ideal sorption of light gases and the lightest hydrocarbons (C_1, . . . , C6).

In any case, the solubility of sorbed hydrocarbon increases with the number of carbon atoms and with the pressure. The solubility from CH_4 to C_4H_{10}, expressed per volume of PP material, as a function of the hydrocarbon boiling temperature T_B and critical temperature T_C, is presented in Fig. 10a, for two compositions of starting precursors. T_C is the corresponding temperature of the penetrant in its critical state, that is generally taken into consideration for gas solubility in polymers [17,18]. The solubility is calculated at 1 bar for C_nH_{2n+2} $n = 1, \ldots, 4$ and at 0.15 bar for hexane, due

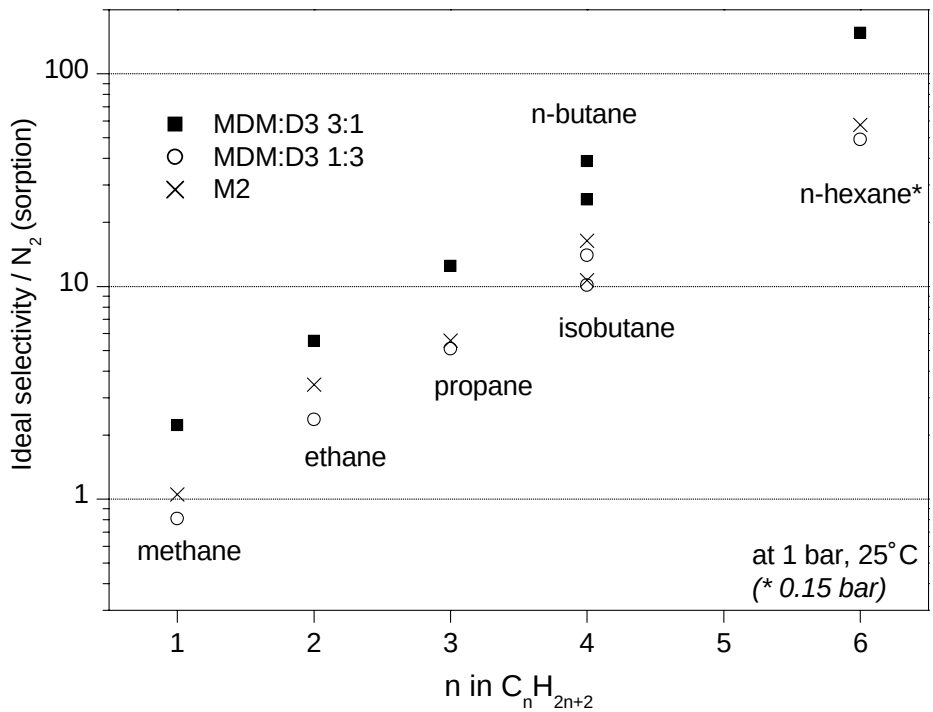


Fig. 11. Selectivity of solubility of C_nH_{2n+2} vapors in three organosiloxane membranes, as a function of n.

to its low vapor pressure at 25 °C. Fig. 10b shows that the solubility S of linear hydrocarbons in PP-organosiloxane materials follows a classical exponential behavior [18] as a function of the critical volume V_C, that expressed the size of the penetrating gas molecule: $S = S_0 \exp(\alpha V_C)$. Isobutane has not be considered for the fit. Its lower solubility compared to that of *n*-butane is explained by its larger kinetic diameter. Fig. 11 presents the ideal solubility selectivities compared to nitrogen as a function of the number of carbon atoms in the hydrocarbon molecule, *n*. Results obtained previously [19] concerning the solubility of hydrocarbons in PP-M2, i.e. starting from a precursor vapor of hexamethyldisiloxane (M2), is also printed for comparison. For any PP-organosiloxane material, the solubility increases with *n*, but the solubility strongly depends on the film network. By increasing the ratio between linear chains $[Si–O]_m$ and cycles $[Si–O]_3$ the solubility strongly increases. It is the case of the composite PP-(MDM/D3) obtained from a plasma of MDM and D3 in the respective ratio 3:1, presented in Fig. 11. When the number of cycles is important, the solubility is less, which depicts a rigid material tending to a vitreous polymer. On the other hand, when the number of linear chains is important, the better solubility depicts an elastomer behavior due to a more flexible structure. The figure evidences also that a specific complex structure that contains both cycles and chains have better hydrocarbon selectivities than that of a material basically composed of shorter linear chains (PP-M2). For the composite PP-(MDM/D3), the ideal selectivity of solubility compared to nitrogen exceeds 150. Of course, the figure presents only two examples of different ratios between starting precursors in the plasma which means that the ratio between cycles and linear clusters in the plasma-polymerized material has not be optimized. Thus, maximal selectivity of solubility in such composite material is still unknown but the idea to mix together different shapes of clusters in PP-materials to increase sensitivity to hydrocarbon vapors is obvious.

4. Conclusion

Gas/vapor solubility and selectivity of solubility are strongly dependent on the material structure of a-SiO_xC_y:H materials. Knowing the capability of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane membranes to sorb hydrocarbons, a complex material composed of a mixture of linear and cyclic organosiloxane clusters has been obtained with the PECVD technique starting from MDM and D3 organosiloxane vapors. First, the composition of the plasma discharge in neutral species (both product molecules and radicals) has been studied by mass spectrometry (MS) in “soft” operating conditions, i.e. in low electric energy density and high precursor flow to keep in the deposited films the chemical structure of the precursor molecules. MS evidenced the low fragmentation, the presence in the plasma of radicals issued from the reaction of organosiloxane radicals and ethylene molecules, and evidenced also the oligomerization. In such conditions, the as-deposited membranes have been characterized. Hydrocarbon solubilities have been measured using a quartz microbalance. We showed that solubilities and

corresponding ideal solubility selectivities of hydrocarbon vapors strongly changed with the chemical structure of the membrane material. Important selectivities of sorption have been obtained, which predicts a good capability of complex plasma-polymerized a-SiOC:H material for separative membranes but the sorption selectivity of hydrocarbons strongly changes as a function of the composition of the composite material. That means such composition has to be optimized and the choice of the best precursors (length and cycle size) should be strongly dependent of the membrane properties.

References

[1] Y.-H. Kim, S.-K. Lee, J.-H. Kim, Low-*k* Si–O–C–H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilymethane precursor, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (4) (2000) 1216–1219.

[2] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Fayet, RF plasma deposition of SiO_2 like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimization, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 163–168.

[3] L. Agrès, Y. Ségui, R. Delsol, P. Raynaud, Oxygen barrier efficiency of hexamethyldisiloxane/oxygen plasma-deposited coating, J. Appl. Polym. Sci. 61 (11) (1996) 2015–2022.

[4] J. Durand, V. Rouessac, CVD techniques for gas separation membranes synthesis—characterization—applications, J. Phys. IV 83 (2001) 1053–1063.

[5] K. Li, J. Meichsner, Gas-separating properties of membranes coated by HMDSO plasma polymer, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 841–847.

[6] J. Weichart, J. Müller, Plasma polymerization of silicon organic membranes for gas separation, Surf. Coat. Technol. 59 (1993) 342–344.

[7] W.-I. Sohn, D.-H. Ryu, S.-J. Oh, J.-K. Koo, A study on the development of composite membranes for separation of organic vapors, J. Membr. Sci. 175 (2000) 163–170.

[8] S. Roualdes, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Sanchez, J. Durand, Gas separation properties of organosilicon plasma-polymerized membranes, AIChE J. 45 (1999) 1566–1575.

[9] H. Matsuyama, A. Kariya, M. Teramoto, Effet of siloxane chain lengths of monomers on characteristics of pervaporation membranes prepared by plasma polymerisation, J. Appl. Polym. Sci. 51 (4) (1994) 689–693.

[10] J. Sakata, M. Yamamoto, M. Hirai, Plasma-polymerized membranes and gas permeability, part II, J. Appl. Polym. Sci. 31 (1986) 1999–2006.

[11] S. Roualdes, J. Sanchez, J. Durand, Gas diffusion and sorption properties of polysiloxane membranes prepared by PECVD, J. Membr. Sci. 198 (2) (2002) 299–310.

[12] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane, Int. J. Mass Spectrom. 176 (1998) 245–252.

[13] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infra-red absorption spectroscopy and mass spectrometry, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 87–94.

[14] K. Aumaille, A. Granier, M. Schmidt, B. Grolleau, C. Vallée, G. Turban, Study of oxygen/tetraethoxysilane plasmas of a helicon reactor using optical emission spectroscopy and mass spectrometry, Plasma Sources Sci. Technol. 9 (2000) 331–339.

[15] V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, In-situ mass spectrometry analyses of the fragmentation of linear and cyclic siloxanes in a glow discharge compared with ex-situ FTIR analyses of the deposits, Adv. Mater. CVD 8 (4) (2002) 326–338.

[16] S. Eufinger, W.J. van Ooij, K.D. Conners, DC-plasma polymerization of hexamethyldisiloxane. Part II. Surface and interface characterization of films deposited on stainless-steel substrates, Surf. Interface Anal. 24 (13) (1996) 841–855.

[17] V.M. Shah, B.J. Hardy, S.A. Stern, Solubility of carbon dioxide, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 31 (1993) 313–317.

[18] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, I. Pinnau, Gas sorption, diffusion, and permeation in PDMS, J. Polym. Sci. 38 (2000) 415–434.

[19] F. Bosc, J. Sanchez, V. Rouessac, J. Durand, Sorption and permeation characteristics of hybrid organosilicon thin films deposited by PECVD, Surf. Coat. Technol. 32 (2003) 371–376.

Chemical Vapor Deposition

Full Paper

In-Situ Mass Spectrometry Analyses of the Fragmentation of Linear and Cyclic Siloxanes in a Glow Discharge Compared with Ex-Situ FTIR Analyses of the Deposits

By *Vincent Rouessac*,* *Stéphanie Roualdes*, and *Jean Durand*

Mass Spectrometry (MS) analyses, up to 300 amu, were performed on linear hexamethyldisiloxane (HMDSO) and cyclic octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTSO) vapors in low frequency plasmas (40 kHz). The fragmentation rates of the precursors, and possible oligomerization in the gas phase, depend on the plasma power. Two extreme plasma power conditions were compared: a high plasma power density and a low plasma power density, corresponding to silica-like and polymer-like film deposition conditions, respectively. The results of ex-situ Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses can be explained by the plasma composition analyzed by MS.

Keywords: Cyclic monomers, Mass spectrometry, Plasma, Siloxanes

1. Introduction

Plasma enhanced (PE)CVD of silicon compounds is widely used in the semiconductor and packaging industries to produce insulating, and protective layers. Recently, a cold plasma of an organosilicon (e.g., tetraethoxysilane (TEOS) or hexamethyldisiloxane (HMDSO)) vapor diluted in oxygen has been generated in order to deposit an amorphous hydrogenated α-SiO_xC_y:H film on silicon or polymeric substrates for applications such as low *K* materials for microelectronics,[1] and oxygen barriers.[2,3] When constructing the microporous substrates that are used for gas separation selective membranes, other organosilicon vapor precursors, for example cyclic ones, can be used in order to change the chemical structure of the active dense thin layer. As has been recently demonstrated,[4] the advantage such PECVD membranes have over conventional polydimethylsiloxane (PDMS) coatings is essentially the much lower thicknesses that can be achieved, leading to high permeation fluxes. The results of the fragmentation of cyclic monomers in a plasma discharge is not known, and the purpose of this article is to present the correlation between the plasma gaseous species investigated by MS and the chemical structure previously analyzed by FTIR[5] and ^{29}Si NMR.[6] Depending on the plasma power density applied to the precursor vapor, the inlet flow rate, and the pressure, a large domain of chemical compositions and microstructures of the deposited films (from plasma-polymerized materials formed with clusters closed to the starting monomer to inorganic silica-like materials containing residual carbon) can be covered.

[*] Dr. V. Rouessac, Dr. S. Roualdes, Dr. J. Durand
IEM CNRS UMR 5635, UM II-CC047
Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (France)
E-mail: Vincent.Rouessac@iemm.univ-montp2.fr

MS characterizations of gaseous species present in a RF plasma (13.56 MHz) issued from a pure HMDSO vapor[7,8] and from a mixture of HMDSO and oxygen[9] have been investigated previously. We present here MS characterizations of the fragmented species from undiluted HMDSO and OMCTSO vapors, in a low frequency (40 kHz) discharge, as a function of the plasma power and the monomer flow rate.

2. Results and Discussion

2.1. Mass Spectra of Precursor Vapors

2.1.1. HMDSO Plasmas

Figure 1 shows the mass spectra of pure HMDSO (**M2**) in the softest conditions (S: 4.2×10^{-4} mol L^{-1}, 5 W, modulated power) compared to the hardest ones (H: 5×10^{-6} mol L^{-1}, 40 W, sustained power) and mass spectra without any plasma (see Experimental and Fig. 9 for details of the S, I, and H conditions). The plasma glow lights on at 5 W and fragmentation occurs. S conditions are responsible for a low fragmentation rate of M2, mainly showing a high relative intensity of ions $Si_2O(CH_3)_5^+$ ($m/z = 147$ amu), corresponding to radicals without one methyl group from M2. The radical $[(CH_3)_3Si^\bullet]^+$, $m/z = 73$ amu, is also present. Whereas the molar mass of HMDSO is 162 g mol^{-1}, its mass histogram with no plasma shows that $m/z = 147$ amu radicals are predominant and thus mostly generated in the MS ionization chamber, confirming that the first fragmentation of HMDSO, i.e., the first Si–C bond break, is easier than the ionization of the full molecule. Oligomerization at $m/z = 221$ amu occurs in S conditions, corresponding to formation of the radical, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2$–$OSi^\bullet(CH_3)_2$.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0155 $ 17.50+.50/0

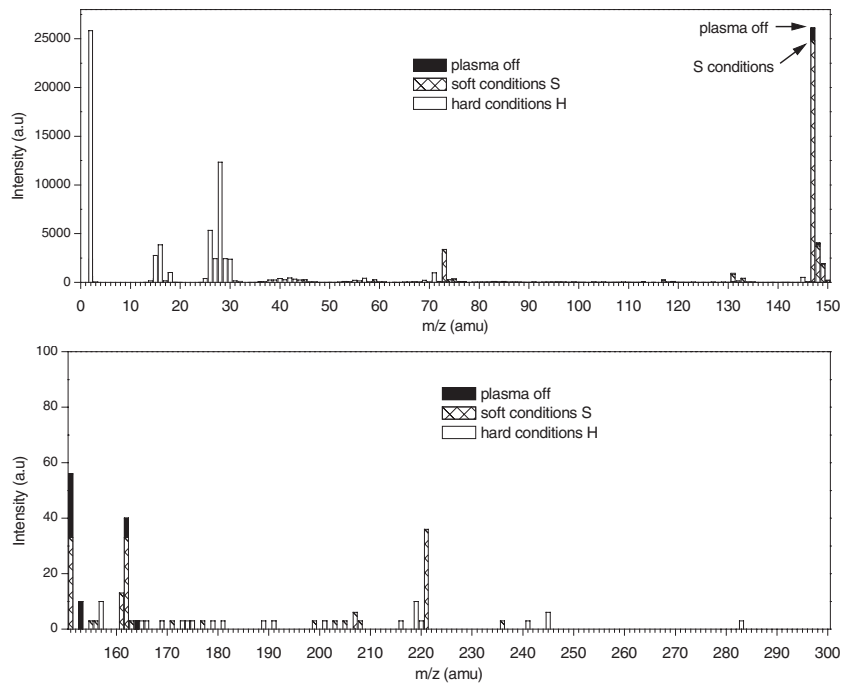


Fig. 1. MS spectra of a pure vapor of HMDSO at the ionization energy of 25 eV. Black: plasma off; hatched: S conditions; white: H conditions.

Figure 1 also displays lower masses [g mol^{-1}], such as 2, 15, 16, 26, 27, 28, 29, and 30, in the plasma under H conditions. These come from hydrogen, methyl radical, methane, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, $(CH_3)_3Si^{\bullet}$ radicals or molecules, respectively. Under H conditions, no more heavy masses (73 and 147 amu) are present in the plasma. The degree of fragmentation (*FD*) of M2 in the plasma can be expressed as shown in Equation 1.[10]

$$FD_{M2} = 1 - \frac{I_{147}^{\text{plasma on}}}{I_{147}^{\text{plasma off}}} \quad (1)$$

$I_{147}^{\text{plasma on}}$ and $I_{147}^{\text{plasma off}}$ are the intensities of the MS peak at $m/z = 147$ amu measured before and after plasma lighting on. Under S and H conditions, the *FD* are 5 and 99.8 %, respectively (MS: $E_C = 25$ eV).

When the plasma power continuously increases from 5 W to 40 W, intensities of medium masses (such as $m/z = 73$ amu that comes from direct fragmentation of M2, or 28 amu that comes from recombination of lighter radicals) increase and then decrease (Fig. 2a). The full fragmentation, i.e., when radical $m/z = 147$ amu vanishes, occurs at around 24 W. Under S conditions (Fig. 2b), plasma power density is not sufficient to fragment all the HMDSO molecules.

Mass 28 intensity has been studied as a function of electron impact energy to confirm the presence of Si, C_2H_4, or CO species in the plasma. The energy scale of the MS has been corrected using an argon atmosphere (argon ionization threshold, 15.8 eV). An electron impact ionization threshold of 11 eV was measured in a HMDSO plasma at m/z = 28 amu peak. No change in the curvature of the data occurred, indicating that only one specie is responsible for this peak. As the ionization thresholds of Si, C_2H_4, and CO are 8.15, 10.51, and 14.07 eV, respectively,[11–13] $m/z = 28$ amu corresponds to the $C_2H_4^+$ ion. This result is in agreement with the literature, showing that CO is not detected by optical emission spectroscopy in a single HMDSO vapor plasma.[14]

Figure 3 shows the influence of the modulation ratio of the electrical signal on the fragmentation (from 5 to 40 % power on followed by no signal, each 10 ms period). The mark at 100 % corresponds to a sustained 40 kHz signal (no modulation). The softest 5 W modulated power (5 % signal on, 95 % signal off, S conditions) allows a much higher intensity of the peak at $m/z = 147$ amu, i.e., a much lower precursor fragmentation rate compared to that of a sustained 5 W power. Thus, modulation of the signal permits very soft plasma energy conditions.

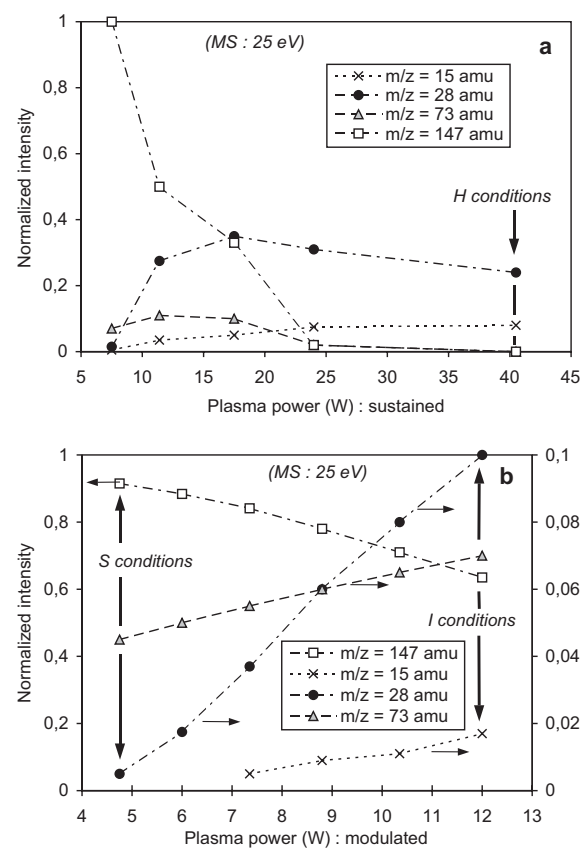


Fig. 2. Intensities of masses [amu] 15, 28, 73, and 147 detected by MS in a HMDSO plasma as a function of the applied power a) in sustained power up to 40 W, and b) in modulated lower power.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0156 $ 17.50+.50/0

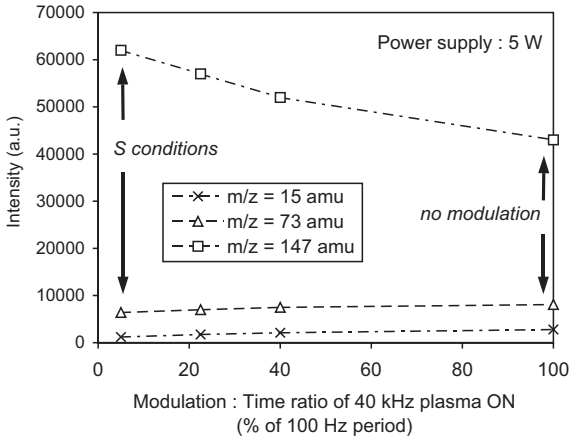


Fig. 3. Intensities of masses [amu] 15, 73, and 147 detected by MS in a HMDSO plasma as a function of modulation time ratio of the power supply at 5 W.

2.1.2. OMCTSO Plasmas

Figure 4 shows the mass distribution analysis of an OMCTSO (D4) vapor with no plasma, and under S and H plasma conditions. For the D4 vapor (no plasma) and low power density D4 plasma (S), the main peak corresponds to fragmentation of the first Si–C bond, leading to D4 without one methyl group: $m/z = 281$ amu. The *FD*s are $FD_{D4S} = 5\,\%$ and $FD_{D4H} = 95\,\%$, respectively, using the formula given in Equation 2.

$$FD_{D4} = 1 - \frac{I_{281}^{\text{plasma on}}}{I_{281}^{\text{plasma off}}} \tag{2}$$

$I_{281}^{\text{plasma on}}$ and $I_{281}^{\text{plasma off}}$ are intensities of the MS peak at $m/z = 281$ amu when plasma is on, and with no plasma, respectively.

Unfortunately, no data have been acquired for masses above 300 amu due to the limitations of our mass spectrometer. Thus, any oligomerization of large radicals that could occur under S conditions has not been detected. The mass spectra indicated that the products created during the fragmentation of D4 were similar to those from M2, 15, 16, 18, 26–30, 73 amu, but included radicals at 265, 249, and 207 amu.

m/z = 265 amu: $m/z = 265$ amu could correspond to either $Si_4O_4C_6H_{17}^+$ or $tSi_3O_4C_8H_{21}^+$. Figure 5 shows examples of such possible radicals. $Si_4O_4C_6H_{17}^+$ would be a molecule of D4 that has lost two methyl groups and one hydrogen atom, whereas $Si_3O_4C_8H_{21}^+$ would be the dissociation and recombination of $[Si_3O_4C_6H_{18}]$ with $^{\bullet}CH{=}CH_2$. This reaction could be possible as the mass spectrum also shows the presence of hydrogen and ethylene at $m/z = 2$ amu and $m/z = 28$ amu, respectively.

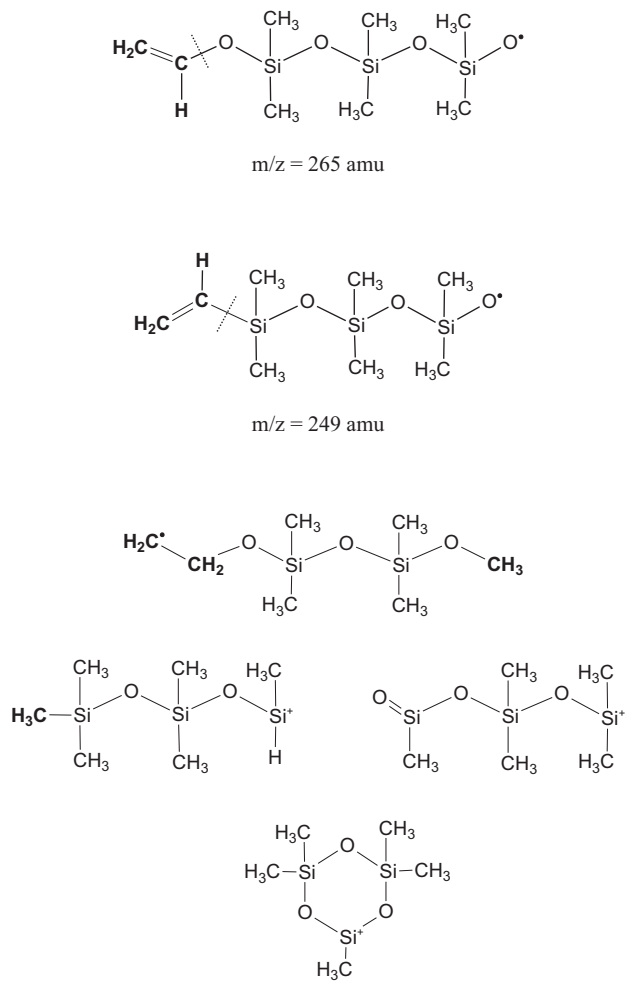


Fig. 5. Possible radicals formed when the fragmentation of D4 occurs in a low energy density plasma.

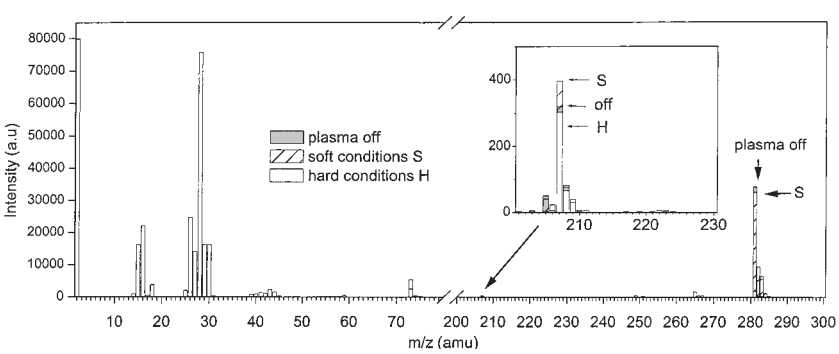


Fig. 4. MS histogram of a vapor of OMCTSO at 25 eV. Gray, plasma off; hatched, S conditions; white, H conditions.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0157 $ 17.50+.50/0

m/z = 249 amu: $m/z = 249$ amu can correspond to the D4 molecule after the loss of three methyl groups and two atoms of hydrogen, but it can also correspond to $Si_3O_3C_8H_{21}^+$, which is the radical $[OSi(CH_3)_2]_3$ combined with a molecule of ethylene, leading to $^{\bullet}[OSi(CH_3)_2]_3$–$CH{=}CH_2$.

m/z = 207 amu: $m/z = 207$ amu can come from $Si_3O_2C_6H_{19}^+$, $Si_2O_3C_7H_{19}^+$, but also from $Si_3O_3C_5H_{15}^+$. Figure 5 shows different species of mass 207 amu. $Si_3O_3C_5H_{21}^+$ has been proposed by Alexander et al, in a plasma of HMDSO.[7] $Si_2O_3C_7H_{19}^+$ is the combination of a methyl group associated with the radical $^{\bullet}OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2O^{\bullet}$ and a molecule of ethylene. This reaction could also be possible as the mass histogram (Fig. 4) shows a number of methyl groups.

m/z = 97 amu and m/z = 99 amu: Finally, $m/z = 97$ amu and $m/z = 99$ amu appear in the mass histogram at very low intensities. They can come from $(CH_2{=}CH)(Si{=}O)(CH{=}C^{\bullet}H)$ and $(CH_2{=}CH)_2SiHO^{\bullet}$, respectively.

Figure 6 shows the intensities of the radicals with masses of 28, 73, 207, and 281 amu when plasma power increases in low plasma power density conditions (Fig. 6a), and under higher plasma power density conditions (Fig. 6b, sustained higher power). Under S conditions, the fragmentation of D4 is low, and increases with the electric power: the peak intensity of $m/z = 281$ amu decreases slowly. Under H conditions, the fragmentation is much more efficient and radicals $m/z = 281$ amu almost vanish at 25 W, as do every medium range or heavier mass (above 73 amu). Radicals at $m/z = 221$ amu, specific to M2 oligomerization, are not relevant in a plasma of D4. Heavy radicals like 207, 249, and 265 amu, are created by electron impacts in the ionization zone of the MS without any plasma. Their intensity increases under S conditions (Fig. 6a) and then decreases under H conditions (Fig. 6b). The inset in Figure 4 shows the detail for $m/z = 207$ amu.

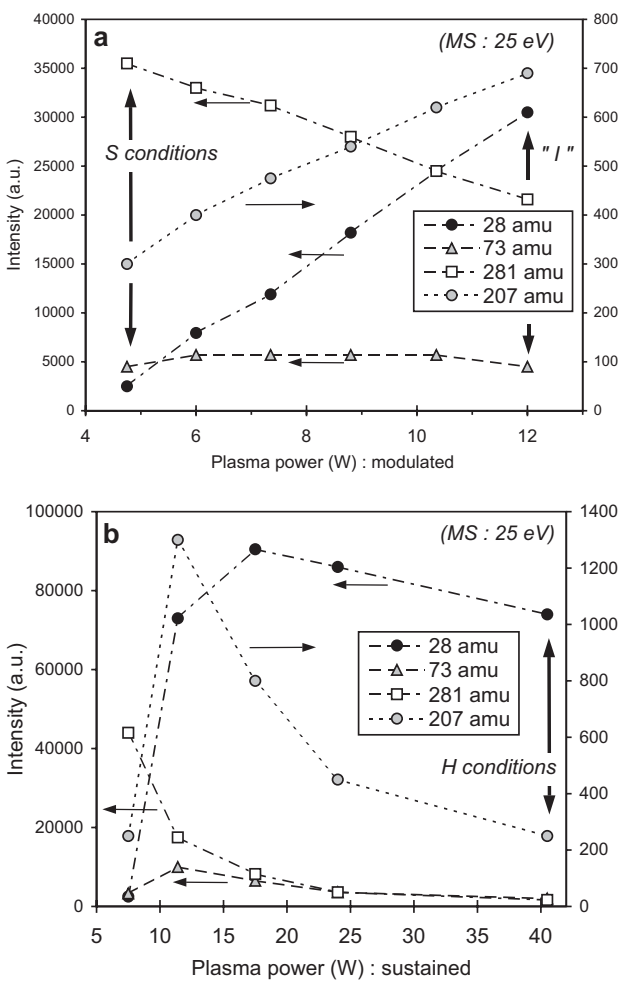


Fig. 6. Intensities of several radicals (28, 73, 207, and 281 amu) as a function of the plasma power a) under soft conditions (modulated low power), and b) under hard conditions (sustained high power).

2.2. FTIR of the Resulting Deposits

FTIR transmission analyses of films deposited on IR-transparent silicon wafers obtained under S and H plasma conditions for both M2 and D4 precursors, have been investigated. Data are presented in Figure 7.

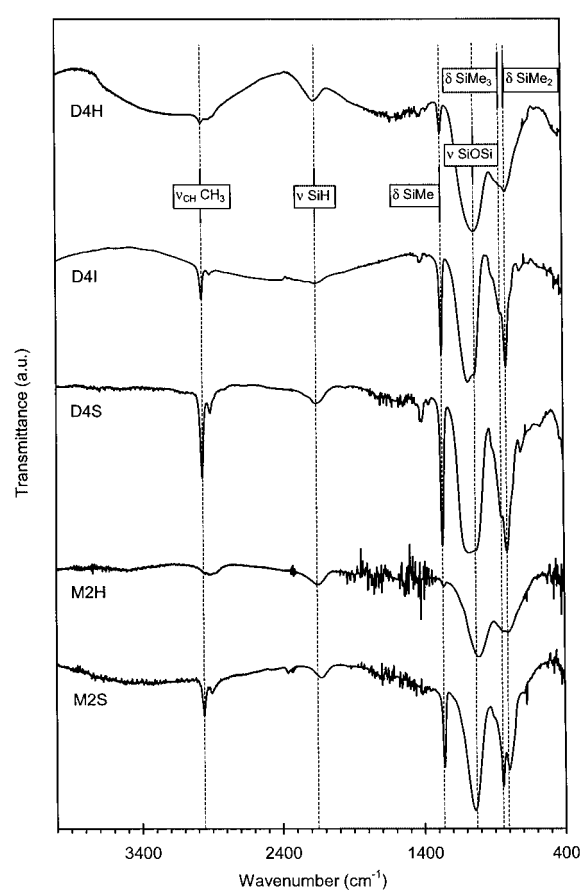


Fig. 7. IR spectroscopy data of deposited thin films under S and H conditions in M2 and D4 plasmas. Experimental conditions are summarized in Table 1.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0158 $ 17.50+.50/0

IR spectra of M2H and D4H, i.e., films synthesized under H conditions starting with M2 and D4 precursors respectively, are similar. In both cases, a high monomer fragmentation induces a silica-like film. The main difference is the shift of the main peak due to Si–O–Si stretching absorption in the spectral range 900–1300 cm^{-1}. The frequency of its maximal intensity is ~1015 cm^{-1} for M2H, and ~1030 cm^{-1} for D4H. That these frequencies are lower than that of fused silica (~1075 cm^{-1}) is due to a lower oxygen concentration, x, in α-SiO_x:H.[15] The Si/O atomic ratio is 2 in M2 and 1 in the D4 monomer, whereas an excess of O_2 is known to be necessary to reach stoichiometric silica SiO_2. Refractive indices, measured by ellipsometry on M2H and D4H films deposited on silicon wafers, are 1.47 and 1.52, respectively. These values (slightly high compared to that of silica, 1.46) are due to carbon contamination. The Si–O–Si peak shift towards lower wavenumbers can also be attributed to the thickness of the film,[16] or the water content that increases and stabilizes after venting (ex-situ FTIR analysis[17]). In our case, films are thick enough and they are stabilized concerning water. Indeed, ex-situ FTIR analyses were performed after a long delay and did not display any change.

Under S conditions, M2S and D4S spectra both reveal a high organic behavior with intense bands at 2960, 2900 (CH_3 and CH_2 stretching), and 1260 cm^{-1} (Si–Me_x bending, Me=CH_3) but also specific bands common to their respective precursor monomer, M2 or D4. D4S exhibits an absorption band at ~1079 cm^{-1}, specific to Si–O bonds in cyclotetrasiloxane.

The density of D4S, measured by grazing incidence X-ray reflectivity, is 1.30.[18] The conservation of $[Si–O–]_4$ cycles in the film due to a very low fragmentation of D4 (results of MS) induces a high free volume that is responsible for the low density. Comparison between absorption peaks at (841 cm^{-1}), Si–Me_3 rocking, and (~800 cm^{-1}), Si–Me_2 rocking, in M2S and D4S, respectively, is in agreement with the fact that many chain terminations are present in M2S whereas D4S contains many $[Si–O]_4$ rings.

A fifth film, D4I, has been synthesized with an intermediate plasma power density between that of D4S and D4H, i.e., a D4 vapor flow rate of 3.6×10^{-4} mol L^{-1} and a modulated plasma power of 12 W, conditions where significant $m/z = 207$ amu radicals have been detected by MS. Experimental conditions are summarized in Table 1, partial MS analysis in Figure 6a, and FTIR analysis data are shown in Figure 7.

The ratio between $SiMe_3$ and $SiMe_2$ (Me rocking) peaks is significantly different to that in D4S. D4I exhibits less chain terminations. This is attributed to a higher reticulation due to a higher fragmentation of D4. The peak centered at ~1260 cm^{-1} corresponds to symmetric bending δ_{CH_3} in Si–Me. Its relative intensity progressively decreases as the plasma power density increases.

Both films, D4S and D4I, exhibit a FTIR peak at 1410 cm^{-1}. This peak is attributed to CH_2 rocking in $SiCH=CH_2$, which confirms the possibility of the combination of ethylene molecules $CH_2=CH_2$ with siloxane radicals $Si_xO_y(CH_3)_z$ in the gas phase being observed in MS, before any deposition.

The main peak in the range 950–1230 cm^{-1} has received particular attention. Most of the studies in the literature deal with the Si–O–Si asymmetric stretching peak in silica-like films starting from silane,[16,19] but very few analyses have been carried out concerning the position and shape of this peak in plasma-polymerized films starting from M2 and D4. For a good Gauss–Lorentz fit, at least three peaks have to be considered. Figure 8 shows the fitting profile compared to the FTIR data. For both D4S and D4I, the

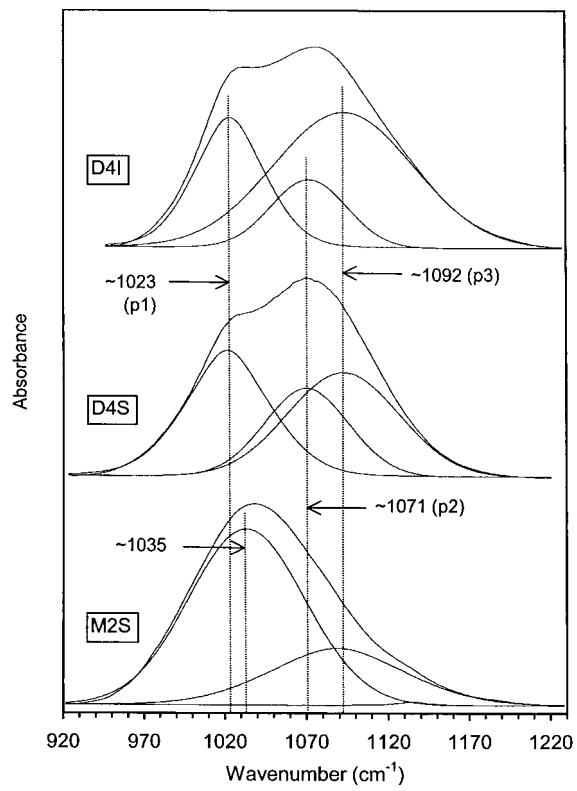


Fig. 8. Main absorption band in the wavelength range 920–1230 cm^{-1}, well fitted with three Gauss–Lorentz peaks.

peaks are centered at ~1020–1025 (p1), 1070–1075 (p2), and 1090–1095 cm^{-1} (p3). The peak, p3, corresponds to Si–O–C stretching in Si–O–Me,[20] and is present in M2S, D4S, and D4I, whereas both p1 and p2 correspond to Si–O–Si stretching in linear and cyclic chains, respectively. The relative intensities of p1, p2, and p3 are different in D4S and D4I. When fragmentation slightly increases from D4S to D4I, the intensity of p2 decreases. Only two peaks fit the range 920–1220 cm^{-1} in the M2S film, one centered at 1035 cm^{-1} and the other around 1070 cm^{-1}. The intensity of the latter is lower than that in D4S and D4I films, showing that M2S contains less Si–O–Me groups. The intensity of that peak increases from D4S to D4I, which can occur during the fragmentation (Fig. 4).

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0159 $ 17.50+.50/0

We suppose that we can discriminate, by FTIR analysis, Si–O–Si stretching modes in a $[Si–O]_n$ cycle compared to a linear [Si–O] chain. Indeed, cyclic $[Me_2SiO]_n$ and linear $[Me_2SiO_{1/2}]$ groups have been observed by ^{29}Si NMR,[6] and the main specie in the plasma that leads to D4S film is the cyclic radical $m/z = 281$ amu (Fig. 4).

3. Conclusions

We studied plasmas composed of M2 and D4 vapors by in-situ MS, and resulting deposited films by ex-situ transmission FTIR analysis, as a function of the plasma power density. Low monomer fragmentation rates, observed at low power density, lead in both cases to polymer-like films, whereas silica-like films are obtained in high power density plasma, where heavy masses vanish. Starting with the cyclic OMCTSO precursor, cyclic radicals are the main species under low plasma power density conditions. Corresponding IR spectra reveal a specific shape in the range 950–1230 cm^{-1}, different from that of plasma-polymerized M2 films. This shape includes specific stretching frequencies of Si–O–Si in linear or cyclic chains, but also Si–C stretching. MS analyses of the plasma is consistent with FTIR analyses of the deposited films, concerning the formation of specific radicals. A further study of films synthesized in low plasma power densities, comparing cyclic and longer linear radicals, is planned in order to follow the progressive deformation of this complex absorption band.

4. Experimental

The capacitively-coupled reactor for deposition is composed of two parallel disc electrodes, 10 cm in diameter, separated by a 6 cm gap. These electrodes are connected to a 40 kHz power supply (Alsatherm).

Two commercial precursors, a linear monomer, HMDSO called M2, and a cyclic monomer, OMCTSO, called D4 below (Aldrich) to generate single vapors (no oxygen addition) have been studied.

All the experiments were performed at room temperature and under a regulated vapor pressure (0.100 mbar) obtained by means of a butterfly valve placed through the pumping pipe, and monitored by a capacitance gauge. Thus the pressure in the deposition chamber can be fixed independent of the inlet vapor precursor flow.

The initial pressures of the precursor vapors were 0.005 mbar, and 0.050 mbar in the chamber, corresponding to hard and soft conditions, respectively. Using the butterfly valve, the pressure in the reactor was then auto-regulated to 0.100 mbar, with the result that the species resident time in the reactor was much higher under hard conditions than under soft conditions. To emphasize the difference in the two conditions, a sustained power was applied under hard conditions and a 100 Hz-modulated power was applied to the plasma under soft conditions. S and I are labels to designate specific synthesis conditions within the soft domain, whereas H designates specific conditions within the hard domain (Fig. 9 and Table 1).

Under S conditions, the softest modulation achieved by the power supply was 0.5 ms of sustained 40 kHz power followed by 9.5 ms with no signal, repeated for each 10 ms period.

The mass spectrometer (MS Hiden EQP 300, 1–300 amu, 1–70 eV) extraction orifice was introduced between the electrodes. An extraction orifice of 100 μm was selected to generate a differential pressure and to keep the pressure inside the MS chamber under 10^{-6} mbar. The neutral species (zero extraction potential) passing through the orifice were ionized by electron impacts at 25 eV to minimize their fragmentation, in order to illustrate the effect of the plasma discharge on the precursor fragmentation. Mass data were acquired in steady state, i.e., several minutes after the plasma glow lights on, when all intensities were stabilized.

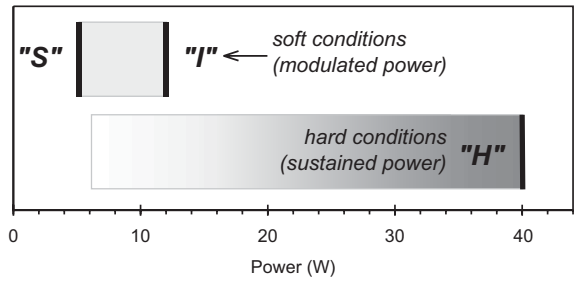


Fig. 9. Operating power under soft and hard conditions. S, I, and H are particular conditions within these two studied domains.

Table 1. Specific experimental conditions used for FTIR analyses.

	HMDSO (M2)	OMCTSO (D4)
Soft conditions: S	M2S	D4S
Precursor flow [mol min^{-1}]	4.2×10^{-4}	3.6×10^{-4}
Initial pressure [mbar]	0.050	0.045
Regulated pressure [mbar]	0.100	0.100
Applied modulated power [W]	5	5
Hard conditions: H	M2H	D4H
Precursor flow [mol min^{-1}]	5×10^{-6}	2.3×10^{-5}
Initial pressure [mbar]	0.005	0.005
Regulated pressure [mbar]	0.100	0.100
Applied sustained power [W]	40	40
Intermediate conditions: I		D4I
Precursor flow [mol min^{-1}]		3.6×10^{-4}
Initial pressure [mbar]		0.045
Regulated pressure [mbar]		0.100
Applied modulated power [W]		12

Table 1 summarizes the experimental conditions used to obtain the films deposited on silicon wafers for FTIR characterization. Spectral data from 400–4000 cm^{-1} were collected at room temperature with a resolution of 4 cm^{-1} using a Nicolet Impact 400D spectrometer.

Received: October 18, 2001
Final version: February 14, 2002

[1] Y.-H. Kim, S.-K. Lee, J.-H. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 1216.
[2] A. G. Erlat, B. C. Wang, R. J. Spontak, Y. Tropsha, K. D. Mar, D. B. Montgomery, E. A. Vogler, *J. Mater. Sci.* **2000**, *15*, 704.
[3] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Fayet, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *142–144*, 163.
[4] S. Roualdes, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Sanchez, J. Durand, *AIChE J.* **1999**, *45*, 1566.
[5] S. Roualdes, N. Hovnanian, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Durand, *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *248*, 235.
[6] S. Roualdes, N. Hovnanian, A. van der Lee, J. Sanchez, J. Durand, A. Figueras, *J. Phys. IV* **1999**, *9*, Pr8-1147.
[7] M. R. Alexander, F. R. Jones, R. D. Short, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3614.
[8] R. Basner, R. Foest, M. Schmidt, K. Becker, H. Deutsch, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *176*, 245.
[9] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, 87.
[10] C. Charles, P. Garcia, B. Golleau, G. Turban, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 1407.
[11] P. Plessis, P. Marmet, *Can. J. Phys.* **1987**, *65*, 2004.
[12] A. N. Zaidel, V. K. Prokof'ev, S. M. Raiskii, *Tables of Spectral Lines*, Pergamon Press, Oxford **1961**.
[13] E. Hill, T. D. Mark, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4600.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0160 $ 17.50+.50/0

[14] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, G. Turban, *Thin Solid Films* **2000**, *359*, 188.
[15] K. Haga, H. Watanabe, *J. Non-Cryst. Solids* **1996**, *195*, 72.
[16] I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. G. Lozinskii, G. H. Steblovskii, *Thin Solid Films* **1992**, *213*, 164.
[17] A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, G. Vuye, J. Rivory, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 7303.
[18] A. van der Lee, S. Roualdes, R. Berjoan, J. Durand, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 115.
[19] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *4*, 689.
[20] S. Eufinger, W. J. van Ooij, K. D. Conners, *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 841.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim, 2002 0948-1907/02/0407-0161 $ 17.50+.50/0

ELSEVIER

Applied Surface Science 187 (2002) 326–338

applied surface science

www.elsevier.com/locate/apsusc

Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF_4/Ar plasma

E. Finot[a,*], S. Roualdes[b], M. Kirchner[b], V. Rouessac[b], R. Berjoan[c], J. Durand[b], J.-P. Goudonnet[a], L. Cot[b]

[a]*Department of Physics, UMR CNRS 5027, Université de Bourgogne, 21011 Dijon, France*
[b]*LMPM-IEM, UMR CNRS 5635, Université Montpellier II, Case Courrier 047, 34095 Montpellier Cedex 5, France*
[c]*IMP Odeillo, UPR CNRS 8521, BP 5 Odeillo, 66125 Font Romeu, France*

Received 10 November 2001; accepted 9 December 2001

Abstract

Fluorination treatment has been performed on polysiloxane membranes using a plasma glow discharge of a gases mixture CF_4 and argon (plasma enhanced chemical vapor deposition). Atomic force microscopy, XPS analyses and contact angle measurements have been undertaken to explain the surface transformation and behavior, which strongly depend on the morphology, the composition and the hydrophilic/hydrophobic character of the plasma-polymerized initial membranes. Main result is that fluorination, which leads to hydrophobic membranes, has a more relevant effect on amorphous silica-like membranes than on polymer-like ones, according to their chemical composition whereas the plasma surface reaction induces a substantial microstructural modification of the polymer-like membrane, i.e. the grains and aggregates size and distribution.
© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 81.65; 82.65.F; 52.75.R; 61.16.C; 79.60; 68.10.C

Keywords: Surface treatments; Membrane; PECVD; AFM; XPS; Contact angle

1. Introduction

Polydimethylsiloxane (PDMS) layers are well-known to be good polymer membranes for gas separation processes [1]. Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique has been widely used to deposit very thin amorphous and pinhole free membranes whose chemical composition differs in a wide range of values. Usually, the plasma polymer obtained by PECVD technique looks like a conventional polymer but differs according to the cross linking. Indeed, in plasma polymers, there is no evidence of long chains and even though no local structuring of clusters at short distance. Changing the deposition parameters of the PECVD technique helps the user change the cross linking in a wide range.

In an attempt to obtain a wide range of materials based on the polysiloxane unit, the PECVD technique was applied [2] using a radiofrequency (rf) glow discharge of alkylsiloxane or alkoxysilane monomers. By that way, material characteristics varying from silicone-like polymers to inorganic-like composite close to amorphous silica were obtained by changing

* Corresponding author. Present address: Laboratoire de Physique de l, Université de Bourgogne, Equipe Optique Submicronique, UFR Sciences et Techniques, 9 rue A. Savary, BP 47870, 21078 Dijon, France. Tel.: +33-3-8039-3774; fax: +33-3-8039-6024.
E-mail address: eric.finot@u-bourgogne.fr (E. Finot).

0169-4332/02/$ – see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0169-4332(01)01047-9

the energy supplied per mass unit of monomer (i.e. the Yasuda and Hirotsu [3] composite parameter *W*/*FM* where *W* is the plasma power input, *F* the monomer flow rate and *M* the molecular weight of this monomer). For a low *W*/*FM* parameter, the layer is close to a silicone-like polymer of light yellow color with high carbon content and low stress. By contrast, for a high *W*/*FM* parameter, the film is silica-like, brownish, highly stressed with low carbon content.

We have already shown [4,5] the modification of thin film properties induced by the monomer nature: linear alkylsiloxane hexamethyldisiloxane (HMDSO) and octamethyltetrasiloxane (OMTSO) or cyclic ones, hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTS) and octamethylcyclo-tetrasiloxane (OMCTS). The gas permeation properties change according to the composition and structure differences in the obtained membranes [6]. CF_4 plasmas are widely used in the surface modification of polymer substrates in order to give an hydrophobic character to the surface [7–9].

This article aims at evaluating of surface characteristics of different membranes deposited in a HMDSO plasma. After deposition, the plasma polysiloxane membranes were surface modified using a CF_4/Ar plasma. In this post-treatment experiment, the etching reaction is low. Surface energy measurement and XPS analysis were used to investigate the change in surface physical properties after CF_4/Ar plasma treatment. A special effort was made to compare the film surface characteristics obtained by XPS analysis and contact angle with atomic force microscopy (AFM) measurements. The XPS characterization of the plasma polysiloxane membranes prepared with different monomers including HMDSO have been published earlier [10].

Scanning probe microscopy is a powerful tool for studying surface. This technique is able to achieve a level of resolution normally associated with the technique of electron microscopy but obtainable under the "native" or "nearly native" conditions usually associated with light microscopy.

Investigation by near field microscopy [11] has demonstrated the ability of the AFM to directly measure the pore density or size of nodules. We suggest that the nodules observed at the film surface result from the agglomeration of reactive species in the gas phase. The spheroidal and macroscopic particles deposit on the film surface. This mechanism supposes

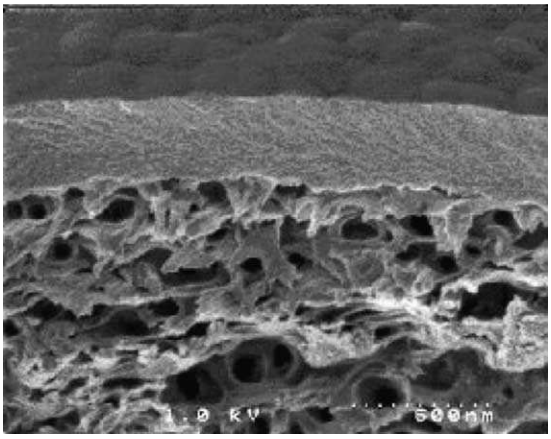


Fig. 1. SEM cross-section images of plasma polymer membrane deposited on ester of cellulose in medium conditions.

that the polymerization yield is higher than the diffusion rate of the species towards the substrate [12]. These nodules do not result from columnar growing model but from surface defects. Any nodule boundaries between several nodules are revealed by cross-section SEM observations (Fig. 1). Comparison between the surface roughness and the pore size distribution was performed by Singh et al. [13]. Many authors tried to find better insight into the fine structure of membranes. Two types of surface morphology with merged and discrete nodules were observed [14]. To our knowledge, however, there is no AFM study on surface morphology of plasma HMDSO membranes even though AFM has been applied to investigate surfaces of PPO membranes [15]. Concerning the mechanical properties, the idea of relying the nodule deformation to its elasticity was firstly proposed by Pinneau and Koros [16]. Bowen et al. [17] has described one way to measure the adhesion force between the silicon tip and the polymer surface. Kawakami et al. [18] have reported that polymer membranes with large nodule dimensions might contain more free volume entrapped inside the nodules compared to those of smaller size.

2. Materials and methods

2.1. Sample synthesis

Membranes were deposited in a HMDSO rf glow discharge using pure HMDSO (Aldrich) vapor. The

Table 1
Deposition conditions related to Yasuda parameter

Samples	V (volt)	F (mol/min)	V/FM (V min g^{-1})
S	50	3.8×10^{-4}	1000
M	50	10^{-4}	3000
H	100	7.7×10^{-5}	8000

frequency (40 kHz) is supplied in a home-built reactor capacitively coupled [3]. Three typical conditions were chosen with respect to three values of the Yasuda composite parameter. For convenience, we used V/FM instead of W/FM, V being the applied voltage, F the monomer flow rate and M its molecular weight. The pressure was maintained at 40 Pa. The reference samples labeled as S (soft), M (medium) and H (hard) correspond to the three conditions of low, medium and high values of V/FM (Table 1). The substrates are commercial ester of cellulose (MF25 Millipore) of 47 mm in diameter. Whatever the deposition conditions, the thickness of the membrane samples is approximately 500 nm.

After deposition of the plasma-polymerized layer, the membrane was modified in a CF_4/Ar plasma in a capacitively coupled reactor devoted to this reaction. The gas phase is in the ratio 1/1 at a total flow rate of 20 sccm and a pressure of 60 Pa. A power of 20 W was supplied during an optimized treatment time of 2 min [8]. After modification, samples do not exhibit any change in thickness according to ellipsometric measurements performed on plasma-polymerized films deposited on silicon wafers. CF_4/Ar plasmas produce $F^{\bullet}$ and $CF_x^{\bullet}$ radicals which first etch the surface of the deposited layer leading to the exodiffusion of reducing agents (H_2, CH_x). This results in an increase in the deposition mechanism. Given the short time of deposition (2 min), the fluorinated layer is very thin and its contribution to the overall thickness is negligible.

2.2. Samples characterization

2.2.1. XPS measurements

XPS measurements have been performed on a CAMECA RIBER SIA 200 electron spectrometer. The system was equipped with a MAC 2 CAMECA RIBER double stage cylindrical mirror electron energy analyzer. A polychromatic Al Kα X-ray source ($h\nu = 1486.6$ eV) has been used. The photoemission measurements were performed without any ion beam removing thereby avoiding too high change in the spectra. The reference sample is PDMS.

2.2.2. Surface energy

Contact angles of a water droplet lying on the surface were measured for different membranes: S, M and H for the as-deposited layers and SF, MF and HF for the post-treated ones. Surface energy of six samples coated with HMDSO plasmas and then modified by CF_4/Ar treatment was then computed according the Neuman theory [19] which requires only one liquid.

2.2.3. AFM

2.2.3.1. AFM imaging. Membranes were imaged with an atomic force microscope (Nanoscope, D2000, Digital Instruments, Santa Barbara, CA) equipped with a large area with a maximum x–y range of 160 μm and a z range of 5 μm in air (40% of relative humidity at 25 °C). Both contact and tapping mode were used. Similar results were obtained with a multimode Nanoscope III. The nominal spring constants of silicon nitride cantilevers used (Park Scientific Instrument, Sunnyvale, CA) were approximately 0.06 N/m in contact mode and 30 N/m in tapping mode. The scan rate was fixed to approximately 20 μm/s such as the feed back loop can track the topography more accurately.

In tapping mode, the frequency and the set-point were chosen such as the variation in amplitude for imaging represented less than 5% of the oscillation amplitude. In contact mode, the set-point was adjusted prior scanning with forces typically less than 50×10^{-12} N. Under these conditions, both imaging modes gave the same results, even though the tapping mode was more efficient in that type of material with a higher level of details in high resolution images (500 nm × 500 nm).

AFM pictures consist of 512 × 512 pixels colored using a linear gray scale to represent the depth of the image. All images are raw data from the AFM without any further mathematical processing.

2.2.3.2. Roughness definitions. Three statistical values can be used to analyze the surface roughness.

- R_z is the average difference in height between the 10 highest peaks and 10 lowest valleys relative to the mean plane of the scan area.

- R_a is the arithmetic average of the absolutes values of the surface height deviations measured from the mean plane, given by:

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}|Z_j| \quad (1)$$

- R_q is the root mean square average of height deviations taken from the mean data plane, expressed as:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{N} Z_j^2}{N}} \quad (2)$$

2.2.3.3. Force measurement. This basic experiment consists in monitoring the interaction between the AFM tip and the substrate by sensing the cantilever deflection, as the tip is moved toward and backward the substrate. Knowing the spring constant of the cantilever allows a conversion between the cantilever motion and the relevant force. Typical deflection curve is shown in Fig. 2. The region labeled is most sensitive to the surface properties that are of interest in this study.

The adhesion force F known by removal force is obtained by:

$$F = k(Z_2 - Z_1) \quad (3)$$

where Z_1 is defined by the position where the tip jumps to the contact and Z_2 corresponds to the release of the tip when the contact tip-sample is lost. The time of the total contact is less than 10 s.

The measurement of k for each cantilever, i.e. crucial for accurate measurement, was performed by the method of Clevealand et al. [20]. The radius of curvature of tips is typically 30 nm. The tips were cleaned before measuring forces by argon plasma discharge.

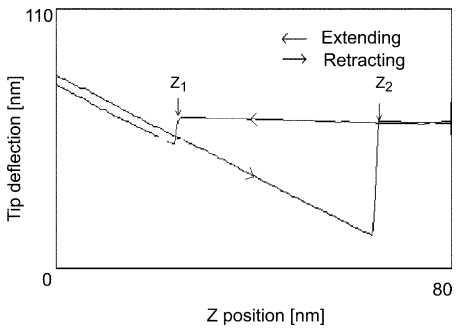


Fig. 2. Typical example of force data of the AFM tip against an H membrane. From the data, a lift off force of 21 nN is required to separate the tip attached to the cantilever of nominal spring constant of 0.56 N/m from the membrane.

3. Results

FTIR analysis confirms the polymer-like, hybrid and inorganic character of the membranes related to the S, M and H plasma conditions during the deposition of the plasma polysiloxane materials.

3.1. XPS analysis

Untreated and fluorinated thin films are extensively studied. Table 2 summarizes XPS results related to the three series of a-SiO_xC_y:H and $SiO_xC_yF_z$:H membranes. These results display the efficiency of the fluorination post-treatment. The atomic concentrations were calculated for the three values of *V/FM* ratio for air exposed surface samples. Si2p and C1s core line binding energies are indicative of the chemical environment of the atom from which the electrons were emitted.

3.1.1. Si2p level

The high value of the FWHM indicates several environments of silicon atoms which are shown in Fig. 3a. In S and M membranes, it is clear that the major environment is SiO_2C_2 ($E_b = 101.8$ eV). When the deposition conditions become harder (H sample), less oxygenated environments disappear (SiC_4, $E_b = 99.4$ eV) or get weaker ($SiOC_3$, $E_b = 100.6$ eV) whereas SiO_3C ($E_b = 102.8$ eV) and SiO_4 ($E_b = 103.8$ eV) become stronger. After fluorination, an

Table 2
Results of XPS atomic composition determination

Samples	*V/FM*	Si2p (%)	O1s (%)	C1s (%)	F1s (%)
S	1000	29	20	51	
SF		11	11	39	39
M	3000	26	30	44	
MF		10	13	40	37
H	8000	26	42	26	
HF		12	23	29	31

increase in SiO_4 contribution is essentially observed. This suggests that some fluorine atoms are coordinate to the silicon atom.

3.1.2. C1s level

Fig. 3b clearly shows the effect of the fluorination. The as-deposited thin film exhibits a high contribution of the Si–CH_x ($E_b = 284.8$ eV) environments with some C–O ($E_b = 286.3$ eV) and C–Si_x ($E_b = 283.1$ eV) related to carbon atoms bonded with 2 or 3 silicon atoms. The peak at $E_b = 284.8$ eV corresponds to the terminal or lateral CH_x ($x = 3$ or 2, respectively). The same holds true for he C=O bonds ($E_b = 288.2$ eV) in harder conditions.

After fluorination the C1s peak is strongly asymmetric towards the high energy binding values, revealing

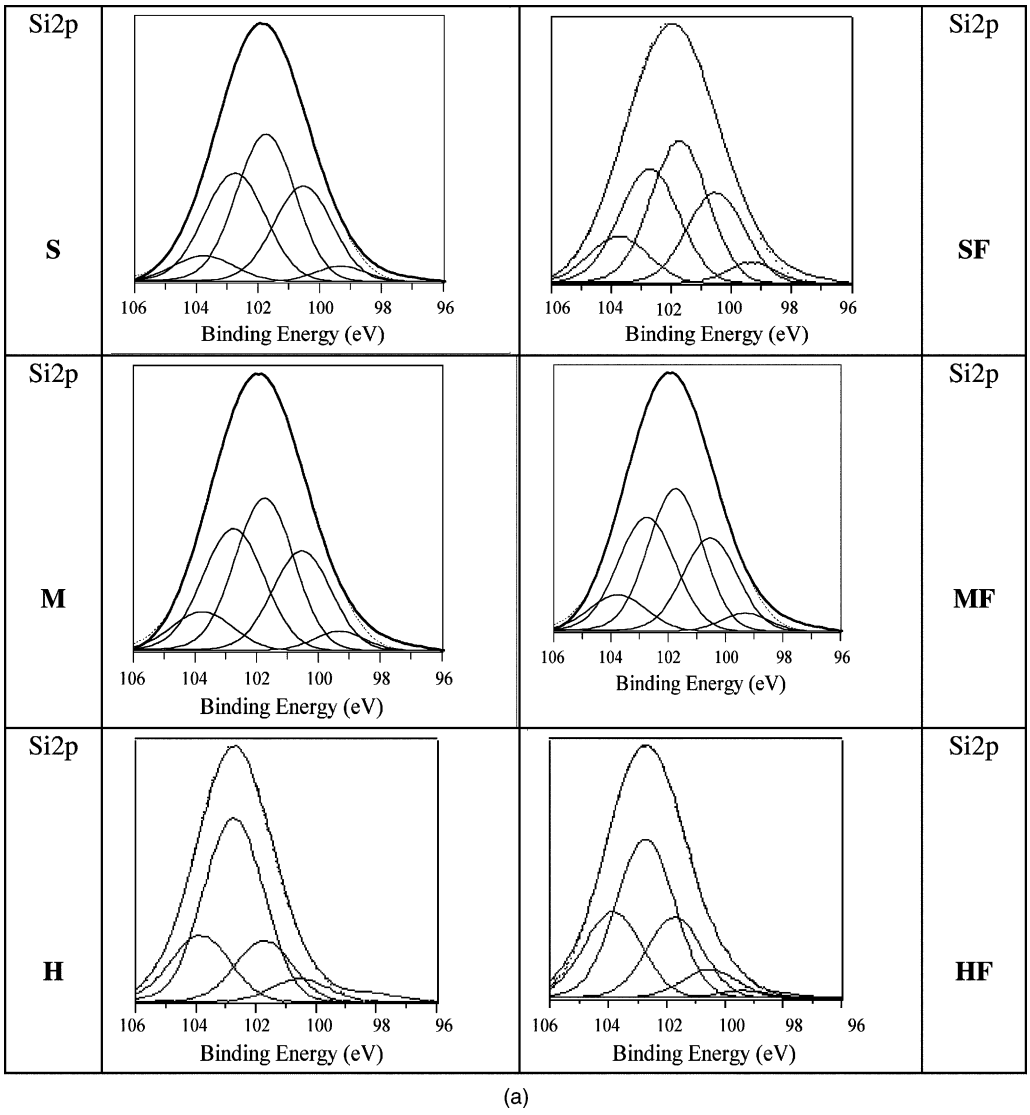
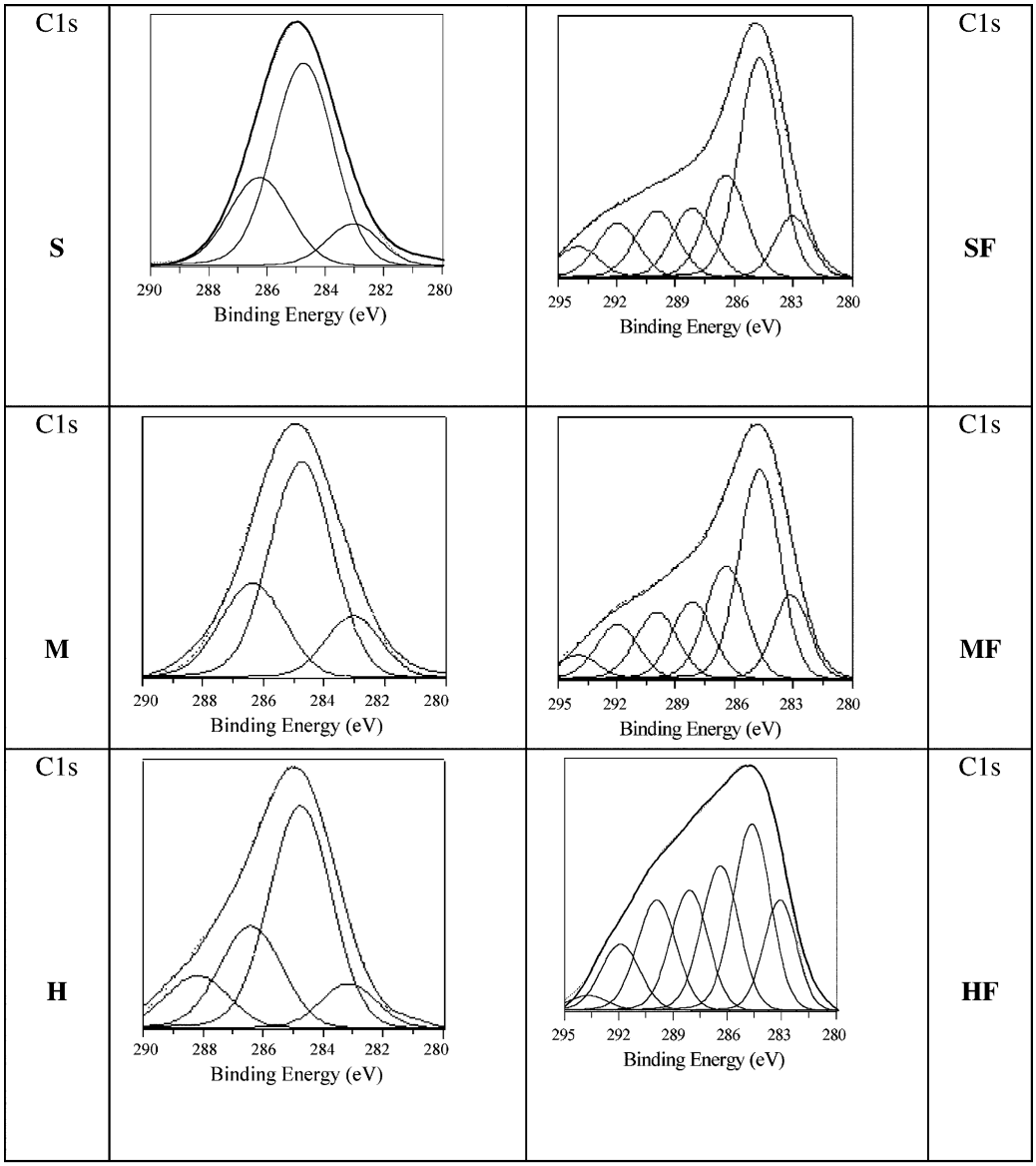


Fig. 3. XPS results of decomposition for untreated and fluorinated membranes deposited in S, M and H plasma conditions: (a) Si2p; (b) C1s peaks.



(b)

Fig. 3. (*Continued*).

the C–F bindings contribution. Samples SF and MF show similar shapes of C1s peak. Alternatively, an important decrease in the peak at $E_b = 284.8$ eV is observed for the HF sample (25% compared to 54% for the as-deposited sample). In this case it may be presumed that hydrogen atoms bonded to C atom or CH_x ($x = 2$ or 3) are substituted by F atoms or CF_x groups.

3.2. Contact angle measurements

Results of contact angle (θ) measurements are reported in Table 3. Sample S exhibits an hydrophobic behavior ($\theta = 103°$) whereas the low contact angle for the sample H suggests an hydrophilic behavior of the layer. After CF_4/Ar plasma treatment, all the

Table 3
Adhesion force F_{adh} measured between the AFM tip and the various membranes (comparison with the contact angle)

Samples	F_{adh} (nN)	Contact angle θ (°)
S	10 ± 1.2	103
SF	8.0 ± 2.5	109
M	13 ± 2	95
MF	8.4 ± 1.4	108
H	20 ± 7.2	93
HF	14 ± 2.5	109

angles remain within the same range (108–109°) pointing out an hydrophobic behavior. This is explained by the grafting of fluorinated species as shown by XPS analysis.

3.3. AFM analysis

3.3.1. Morphology of membrane surface without any fluorine treatment

Fig. 4 shows a typical AFM image (600 nm × 600 nm) of the top surface of the membrane. It illustrates the organization of the surface structure: nodules of approximately 10–20 nm in diameter within a nodule aggregate of 100–400 nm. This AFM image has the particularity to show the inside of an aggregate which has certainly been damaged by an AFM tip crash or simply during the membrane preparation by the plasma. As a result, the aggregate appears to be formed of spherical nodules whose diameter varies from the inside (approximately 20 nm) to the top surface of the aggregate (approximately 14 nm). It can be also noticed that the shape of the spherical aggregate is stretched out in contact with another aggregate.

In Fig. 5, membrane surfaces were scanned at a low magnification (2 μm × 2 μm) to visualize the lateral arrangement of the nodules. Even before fluorination treatment, the three membranes studied have their own morphological characteristics. Average sizes of the membrane structure are reported in Table 4.

Aspects of the M and S membranes are quite similar (Fig. 5A and C). The mean sizes of the nodule aggregates corresponding to the brightest zones are equivalent, slightly larger in the case of the S membrane. Nevertheless, distribution of the mean size is broader for the S membrane. Either ideally, eight small aggregates or two relatively large aggregates and four

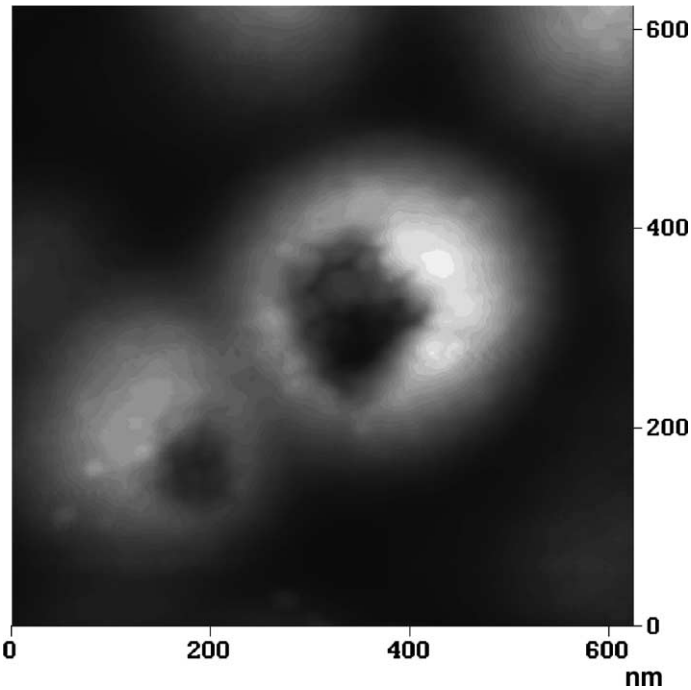


Fig. 4. Height image of membrane surface showing the structure of the aggregates into nodules.

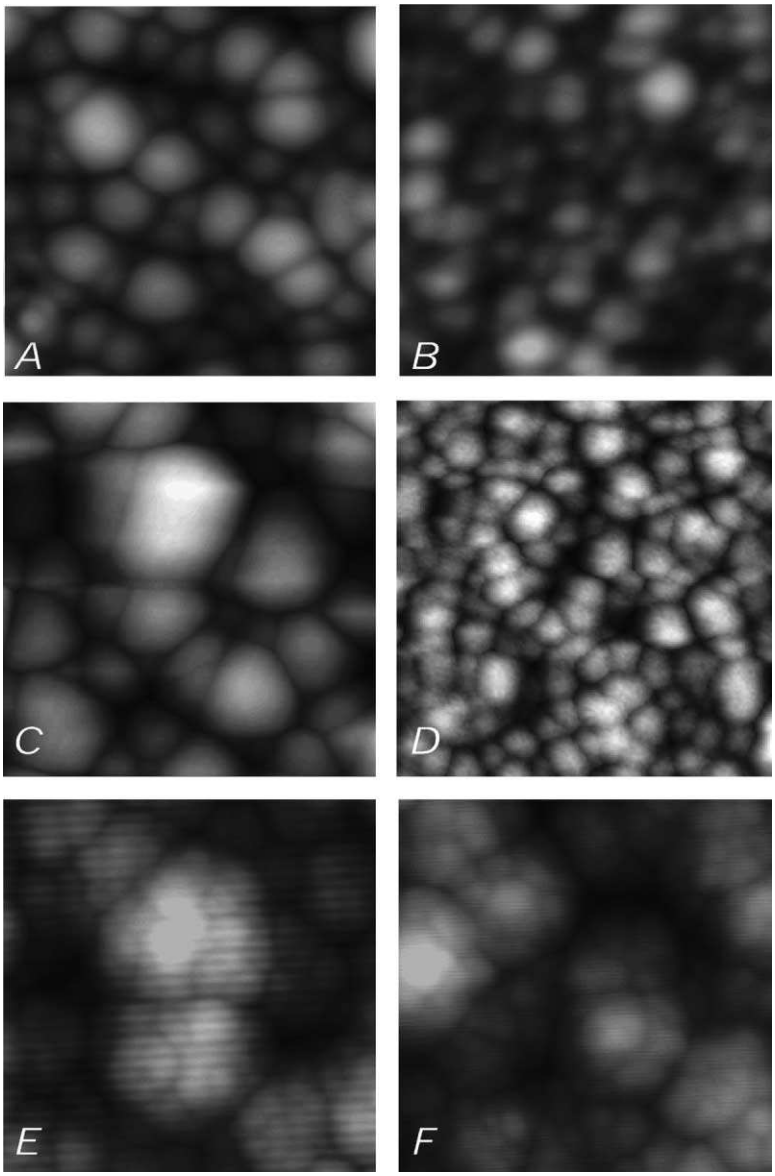


Fig. 5. Height image of membrane before and after fluorination treatment, scan size (2 μm × 2 μm): (A) S; (B) SF; (C) M; (D) MF; (E) H; (F) HF.

smaller ones, surround large aggregates. This surface organization is more easily discerned in either the lateral image in the contact mode or the amplitude image in the tapping mode (Fig. 6). Those types of images look like a derivative of the height image, accentuating the edges on the sample surfaces, at the expense of the height information. Thus, the junctions between aggregates make regular figures of either hexagonal or octahedral shape.

The size of the elementary unit appears to be 16 and 20 nm for the S and M membranes, respectively. These characteristic dimensions are more easily measured in the derivative mode of AFM. Nodules are hardly or not detectable from the height mode due to the relative

Table 4
Apparent mean diameters of the particles constituting the various membranes

Samples	Nodules (nm)	Nodule aggregate (nm)	Aggregate upernodular (nm)
S	20 ± 4	420 ± 140	None
SF	13 ± 5	200 ± 60	600 ± 200
M	16 ± 4	340 ± 60	None
MF	11 ± 6	240 ± 100	700 ± 300
H	12 ± 2	140 ± 60	620 ± 140
HF	12 ± 7	150 ± 40	460 ± 100

Table 5
Roughness parameters and curvature radius of nodule aggregate of membranes (parameters are calculated on a (2 μm × 2 μm) area scan)

Samples	R_z (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)	Curvature radius (nm)
SL	36	14	14	620
SF	23	12	8.2	220
M	24	7.3	9.3	600
MF	17	6.8	8.5	430
H	17	5.7	7.3	150
HF	13	4.9	6.3	220

large vertical scale. Some irregularities, which appear as contaminants are located in the agglomerate structure of the M membranes.

Concerning the H membrane, the organization with the aspect of ''Brussels sprouts'' (Fig. 5E) is classically described by supernodular aggregates of 310 nm radius, divided into 6–8 nodule aggregates of 70 nm radius. In addition to their small diameter (12 nm), the SiO_2 nodules are more discernable than those of M and S membranes.

Vertical information can be obtained from statistical parameters such as R_z, R_a, R_q reported in Table 5. Due to the particular arrangement of the surfaces in nodules and nodule aggregates, the morphology consists of superimposition of two sine curves with difference in both amplitude and length characteristics. As a result, parameters R_a, R_q, commonly accepted for plane surface are not sufficient any more here to describe this two-level structure.

R_q gives an information on the roughness of the aggregate itself, i.e. the nodule structure. R_q of the three membranes remain equal to approximately 10 nm, of the order of the lateral size of nodules. It must be emphasized that as R_z increases so do the sizes of the nodules. The parameter R_z is indicative of the arrangement of the aggregates, i.e. the mean height of

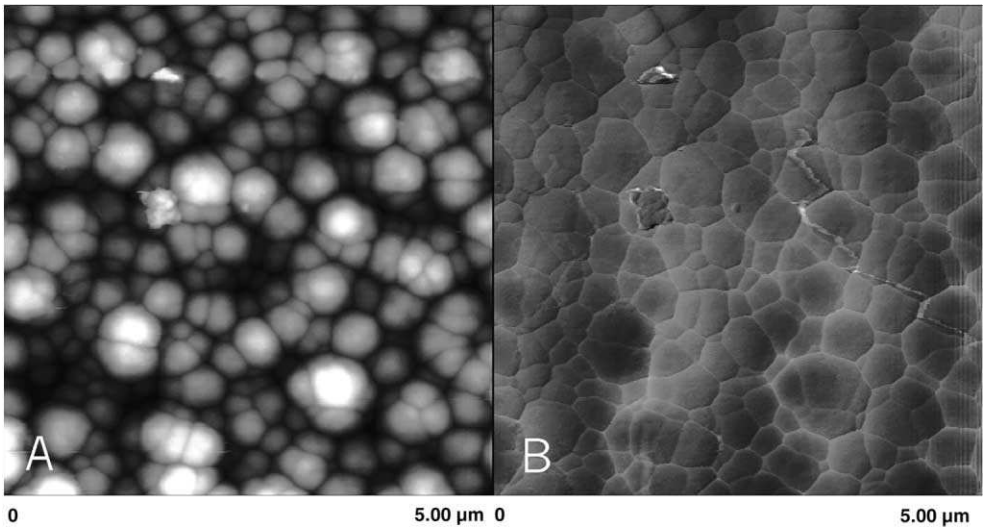


Fig. 6. Multimode imaging of the S membrane surface in the contact mode showing the height image (A), the friction image (B) which gives images comparable to the error signal images. The lateral connection of the stressed aggregates are particularly well shown in the B image.

the nodule aggregate. R_z is nearly three times larger than R_q.

For a better description of the aggregates, we have chosen to characterize each particle by analyzing individual AFM line scans of the image. In this way, analysis of the AFM data gives an estimation of the mean radius of curvature C of the aggregates (Table 5). C can be approximately expressed as:

$$C = \frac{d^2}{8h} \tag{4}$$

where d is the apparent diameter of the aggregate at the height distance h from the top.

In that way, differences in the aggregate characteristics become more pronounced. The curvature of the SiO_2 nodule aggregate is 4–5 times lower than that of S and M membranes. C_{SiO_2} is about twice the value of the apparent radius of the aggregate. The SiO_2 nodule aggregate can be described by an oblate spherical section. However, a disk (two-dimensional structure) better describes the shape of the aggregate in the case of M and S membranes ($C = 5R$).

The arrangement within the SiO_2 supernodular aggregate can be described by a disk with curvature radius near 1 μm. The curvature order ($C_S \sim C_M < C_H$) is identical to the height order and the diameter order.

3.4. Morphology of membrane surfaces after fluorine treatment

Fluorination treatment results in a substantial change in the morphology of the three membranes, especially in the sizes of the nodule aggregates (Table 4). Fig. 5B shows the first step of the surface reorganization of the MF membrane. The size of the nodule aggregate is reduced by approximately 30% compared to the M membrane. The distribution in size of the aggregates is also broader. Nevertheless, aggregates of similar sizes appear to pack together in area of around 700 nm diameter. This zone can constitute the beginning of a supernodular aggregate.

The phenomenon described for the MF membrane appears to be more pronounced in the case of SF membranes (Fig. 5D). The nodule aggregates of 420 nm in diameter split into two nodule aggregates of 200 nm in diameter. The distribution in size is much more narrow than in the case of the MF membrane. The nodule aggregates, which appear well marked, get together in supernodular aggregates of 600 nm diameter. This organization looks like that of the SiO_2 membrane even though supernodular aggregates are less defined.

Concerning the HF membrane, the structuring remains unchanged. The size of the supernodular aggregates decreases by 30% whereas the size of the nodule aggregates remains approximately the same. In addition, for SF and MF membranes, there is a considerable decrease (30%) in the nodule sizes and in their distributions. Size of the HF nodule remains identical, nevertheless the size distribution becomes broader by a factor of 2. This reduction must play a role in the split of the nodule aggregates into smaller ones.

The fluorine treatment results in a systematic decrease of both roughness parameters R_z and R_q. This feature is more marked for the SF membranes where a decrease of 40% in roughness is noticed. R_z is much more sensitive than R_q to the fluorine treatment. The effect of fluorine results in a decrease of the contact radius of the nodule aggregate in the SF and MF membrane. The curvature of HF aggregate appears constant or slightly increases.

3.4.1. Force measurement

The average adhesive forces on untreated membranes were compared with those on fluorinated membranes (Table 3). For one, concerning the untreated membranes, the adhesive force of H is much larger than the M membrane (13 nN) and half the value of S membrane (10 nN). It must be emphasized that the increasing order S/M/H is respected in both experiments, adhesion and contact angles measurements.

For another, the hierarchy (SF/MF/HF) is confirmed with the interactions related to fluorinated membranes. The adhesion has considerably decreased by approximately 20% for S membranes and by 30% for both M and H membranes.

4. Discussion

AFM results obtained before fluorination treatment shows similar evolution in roughness parameters and chemical composition given by XPS. The lower the carbon rate is, the more the roughness and the curvature radius of the aggregate radius decrease. It appears

that the size of the nodules governs the size of the nodule aggregates. As a result, large nodules give rise to well-developed aggregates. Moreover, a limit size of around 250 nm in diameter seems to cause the division of the supernodular aggregate in nodule aggregates. For the moment, it may be presumed that the structuring of the SiO_2 membrane finds its origin in the low carbon rate.

Nodules and the chemical composition given by XPS seems to be connected. The size of the nodules should increase by about the same proportion as the carbon concentration increases. However, the size of the nodules is thought to have its origin during the preparation of the membrane by plasma technique, more precisely in the *V/FM* ratio. For the same power, the more the flux *F* decreases, the more the size of the module decreases. The flux related to M membrane being lower than that of the S membrane, explains that the smaller size of the M nodule is not chemically expected.

The aggregation number *N* can be expressed as $N = (3R_{agg}^2 R_z)/(4R_{nod}^2)$. Extracted from Tables 4 and 5, *N* for the S, M and H membranes are 520, 500 and 190, respectively. It is a known fact that the interaction free energy per nodule can be expressed as:

$$\Delta\mu = \frac{\alpha}{N^p} \tag{5}$$

where α is a positive constant dependent on the strength of the nodules interactions and *p* is a number related to the shape of the aggregates (1/2 for a disk, 1/3 for a sphere). We can notice that $\Delta\mu$ decreases progressively with *N*. Schematic variation of the interaction energy per nodule in an aggregate is illustrated in Fig. 7. The corresponding distribution of the aggregate size is also reported. The more *N* increases, the broader the distribution of the increased radius is. Experimentally, this decreasing order was found. The largest radius of the agglomerate as well as the broadest distribution are found for the highest aggregation number *N*, i.e. the S membrane.

The hexagonal shape of the contact between the nodule aggregates is somewhat less easy to explain as it is in open contradiction to theory of column growth (Fig. 5). This has to do with the elastic properties of the aggregates themselves. The initially cylindrical and unstressed column adheres and deforms until the

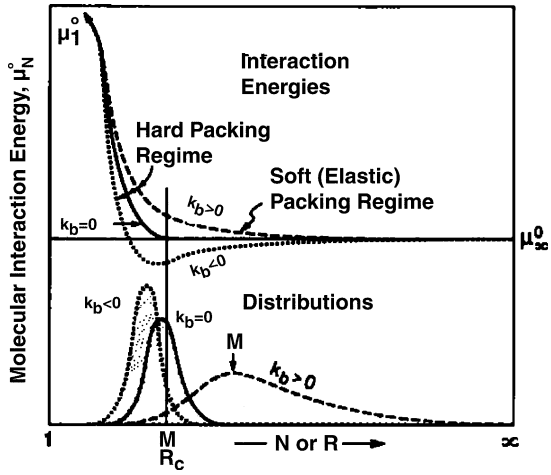


Fig. 7. Schematic variation of interaction energy and aggregate size distribution with aggregation number *N* [21].

adhesion *W* and elastic *K* energies balance. The ratio *K/W* can be obtained from:

$$\frac{K}{W} = \frac{1}{((3-\cos\alpha)/\sqrt{1+\cos\alpha}(2-\cos\alpha)^{2/3}-2)(1-\cos\alpha)} \tag{6}$$

In the present case, angle α measured from 45° to 70° leads to ratio *K/W* of about 4–6. For rigid cylinders made up of metal, *K/W* will tend to infinity, for instance. Ratio of 6 means either the adhesion energy is important or the elastic energy of the aggregate is low. In both cases, the strength of connection between aggregates does not appear to be very fragile compared to the bulk aggregate. This has been completed by another experiment where an extensive stress has forced the topside of the membrane to be curved. AFM investigations have shown that membrane fractures occurred not only between aggregates but also in the middle of the aggregate. This remark has certainly to do with the geometrical distribution of the nodule size within the aggregate. The adhesion energy of the aggregate body made of bigger nodules is certainly lower than in the aggregate periphery. The contact area between small nodules is larger than between bigger nodules.

AFM results after fluorine treatment have shown that the organization seems to develop on two or three levels. At two-levels, nodules of 20 nm diameter make

agglomerates of approximately 300 nm in diameter. At three levels, nodules are smaller (10 nm), the nodules agglomerates appear to have a characteristic mean length of 200 nm and finally the size of the supernodular aggregates vary from 450 nm to close 1 μm diameter. In the former case, the larger the supernodular aggregate is, the best the shape definition of the nodule aggregate is. This size effect is due to the roughness R_z of the membrane.

Comparing the MF and SF membranes leads to the fact that the reorganization is the more important because the fluorine rate given by XPS is high. The large size of the supernodular aggregate of MF membranes explains why the variation of roughness observed is smaller for MF than SF. On the SiO_2–F membrane, where basically the structure at three levels is already shown without any fluorine, the effect is obviously less pronounced that during a transition process from two to three levels.

The adhesive force F_{adh} measured at the contact point between the tip and the membrane arises from two contributions F_1 and F_2. F_1, always present, is associated with the Van der Waals forces and F_2, called Laplace's force has the following form:

$$F_{adh} = F_1 + F_2 = F_1 + 4\pi R\gamma_{LV}\cos\theta \quad (7)$$

where R is the reduced radius of the contact $(1/R = 1/R_{tip} + 1/R_q)$ R_{tip} and R_q being the tip radius of the AFM probe and the surface roughness, respectively. γ_{LV} is the surface tensile strength of water (73 N/m) and θ the contact angle.

Concerning untreated membranes, the large adhesive force (20 nN) measured in contact of the H membrane can stem from both a chemical or geometrical origins (hydroxyl presence at the surface). The chemical nature of the AFM tip covered by a thin silicon oxide film must be taken into account. The interaction O_2–SiO_2 is certainly in favor of the adhesion. Contact angle measurements show few difference between S and H values at the opposite of the adhesion measurement. As a result, capillary forces do not appear to explain the largest forces. The geometrical way seems to be more relevant to explain the data. It is generally recognized that the surface roughness acts to reduce the adhesion between two solids. The effective radius of the AFM tip that appears in Eq. (7) must be reduced if asperities are present. The aggregates with curvature radius above 500 nm can be considered as flat compared with the tip radius. However, the nodules itself with a roughness R_q around 10 nm can reduce force by a factor of 2. As R_z is twice lower for H membrane than S one, larger forces are expected for H membranes. In contact angle experiment, the roughness should influence the hysteresis in the contact angle between the advancing and the retreating angles.

Concerning the fluorine membranes, the decrease in adhesion does not seem to stem from a geometrical origin. The difference in roughness observed with and without fluorine is not significant of 30% adhesion loss, especially for the HF aggregate.

Experimentally, we find a good agreement between the difference of adhesion force and the difference of contact angles before and after fluorine treatment. The ratio $\Delta F/\Delta(\cos\theta)$ remains constant to 22 nN in each of the three membranes. This value corresponds to the factor $4\pi R\gamma_{LV}$ where the effective radius R is approximately 24 nm. This radius matches with the theoretical value of the effective radius of the AFM probe around 20–30 nm.

This experimental observation means that the fluorine treatment is of poor effect on the Van der Waals forces F_1 which must remain approximately identical before and after the treatment. The fact that the adhesion force decreases with the increase of the contact angles means that the fluorine makes the aggregate more hydrophobic. As a result, the decrease in adhesion has a chemical origin. This is compounded by the leveling of the adhesion forces or the contact angles.

5. Conclusions

Surface morphologies of plasma HMDSO membranes were studied by AFM. Comparison with chemical composition obtained by XPS, and surface energy given by contact angle measurement leads to the following conclusions:

1. Force measurements obtained by AFM could be correlated with those given by contact angles.
2. Fluorination increases the hydrophobic character of membranes. This effect, found to be more pronounced on amorphous silica-like membranes than on polymer-like ones, was explained by the chemical composition of the topmost surface.

3. Finally, a microstructural modification in the polymer-like membrane namely the size and the distribution of the grains and aggregates was induced during the plasma surface reaction.

References

[1] S.A. Stern, J. Membr. Sci. 94 (1994) 1.
[2] H. Yasuda, in: J. Vossen, W. Kern (Eds.), Thin solid Films Processes, Academic Press, New York, 1978, p. 361.
[3] H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Polym. Chem. 16 (1973) 313.
[4] S. Roualdes, N. Hovnanian, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Durand, J. Non-Cryst. Solids 248 (1999) 235.
[5] S. Roualdes, Ph.D. Thesis, University of Montpellier II, November 23, 2000.
[6] S. Roualdes, A. van der Lee, R. Berjoan, J. Sanchez, J. Durand, AIChE J. 45 (1999) 1566.
[7] F.D. Egitto, V. Vukanovic, G.N. Taylor, in: R. D'Agostino (Ed.), Plasma Deposition, Treatment and Etching Polymers, Academic Press, New York, 1990, p. 321.
[8] H. Lecacheux, J. Durand, C. Guizard, E. Tronel-Peyroz, R. Berjoan, in: Proceedings of the 12th International Colloquium on Plasma Processes, Le Vide: Science, Technique et Applications, Vol. 291, 1999, p. 234.
[9] N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerisation, Technomic Publishing Cie, 1996.
[10] R. Berjoan, E. Beche, D. Perarnau, S. Roualdes, J. Durand, J. Phys. IV 9 (1999) 1059.
[11] A. Bessieres, M. Meireles, R. Coratger, J. Beauvilain, V. Sanchez, J. Membr. Sci. 109 (1996) 271–284.
[12] A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, in: R. D'Agostino (Ed.), Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, New York, 1990.
[13] S. Singh, K.C. Khulbe, T. Matsuura, P. Ramamurthy, J. Membr. Sci. 142 (1998) 111.
[14] J.M.A. Tan, T. Matsuura, J. Membr. Sci. 160 (1999) 7.
[15] K.C. Khulbe, T. Matsuura, J. Membr. Sci. 142 (1998) 111.
[16] I. Pinneau, W.J. Koros, J. Polym. Sci. Part B 31 (1993) 419.
[17] W.R. Bowen, Nhilal, R.W. Lovitt, C.J. Wright, J. Membr. Sci. 139 (1998) 269.
[18] H. Kawakami, M. Mikawa, S. Nagaoka, J. Membr. Sci. 137 (1997) 241.
[19] D.Y. Kwok, C.N.C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok, A.W. Neumann, Colloids Surf. A 142 (1998) 219.
[20] J. Clevealand, S. Manne, D. Bocek, P. Hansma, Rev. Sci. Instrum. 64 (1993) 403.
[21] J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, San Diego, 1992.

Supercond. Sci. Technol. **11** (1998) 1160–1165. Printed in the UK PII: S0953-2048(98)93379-6

Thick highly textured (Bi, Pb)-2223 ceramics

V Rouessac, G Poullain, G Desgardin and B Raveau

CRISMAT–CNRS UMR 6508 and University of Caen, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex, France

Received 2 February 1998

Abstract. Dense $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ ceramics textured by sinter-forging exhibit superconducting properties among the best for polycrystalline bulk 2223 materials. Investigations showed that the deformation during the sinter-forging process is mainly responsible for the grain alignment of the ceramics. A sharp texture can only be obtained after a strong deformation from the starting cold-pressed powder to the final thin forged disc. To obtain thick ceramics, several thin and highly identically textured discs were linked together by an additional short sinter-forging step. Microscopic observations showed that the interface between the discs disappeared after the hot treatment. Transport critical current measurements performed at 77 K through bars of different sizes confirm that, through an equal texture, the critical current density (J_{CT} = 10 000 A cm^{-2}) is nearly constant with the shape of the bar section: thin or thick, narrow or wide. A ceramic composed of many stacked and sinter-forged discs allowed resistivity and J_{CT} to be measured along the sinter-forging axis. Low anisotropic ratios confirmed the strong link between the thin discs and a very homogeneous whole ceramic. This shape processing of bulk 2223 ceramics is thus attractive for the fabrication of current leads and limiters with high capabilities.

1. Introduction

Dense $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ textured by sinter-forging exhibits superconductive properties among the best for textured polycrystalline 2223 ceramics, and transport critical current density is up to 10 000 A cm^{-2} at 77 K in self magnetic field [1, 2].

As the supercurrent flows along the *a–b* planes of the grains, crossing predominantly the grain boundaries as described in the 'railway switch' model [3–5], the sinter-forging step, which induces the alignment of the plate-like grains, is one of the essential steps to obtain monolithic ceramics of unusual transport properties for bulk 2223 material.

In this article, a method to produce thick ceramics by stacking several highly textured discs is described with microstructure observations and critical current measurements.

The anisotropy of the whole ceramic was studied by resistivity and transport critical current density measurements along the sinter-forging axis comparing them with others carried out along the texture.

2. Experimental procedure

The specimens were slow sinter-forged in air under a 10 MPa stress that was nearly constant with time, during 24 h or more, starting from a $Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_{3.1}O_{10+x}$ powder precursor synthesized by a sol–gel route and heat treated under air [6]. After sinter-forging and annealing under 7.5% O_2, the specimen contains a small amount of Bi-2212 phase, according to x-ray diffraction patterns, and all the secondary phases ($2212 + SrCaCuO_x$) represent less than 10 vol% according to the fraction areas quantified on polished cross-sections of the samples (figure 1). The resulting deformation, obtained after one slow step process, i.e. between the initial cold-pressed pellet and the final

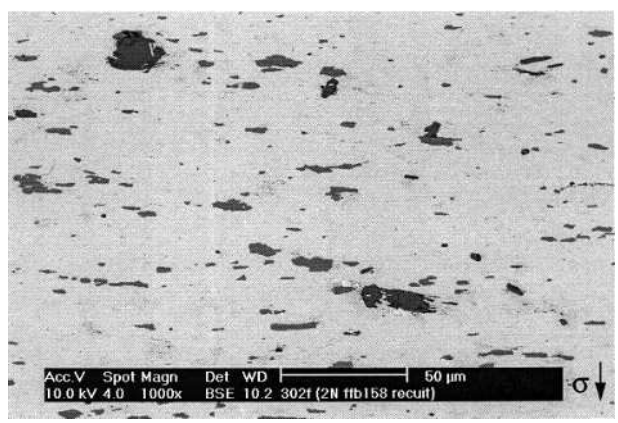


Figure 1. Microstructure (BSE) of a polished cross-section of an almost XRD pure 2223 powder sinter-forged 845 °C–24 h–15 MPa and annealed 825 °C–50 h under 7.5% O_2 (J_{CT} (77 K, 0 T) = 10 000 A cm^{-2}). Grey areas are non-superconducting $(Sr, Ca)_2Cu_3O_y$ inclusions; black ones $(Sr_x, Ca_{1-x})_2CuO_3$.

 © 1998 IOP Publishing Ltd

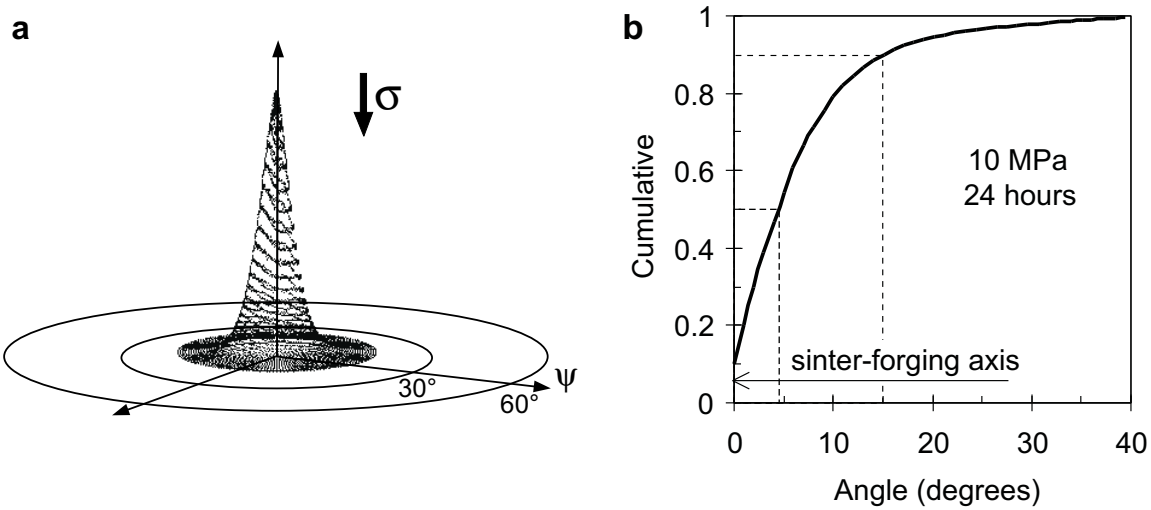


Figure 2. 2223 grains misalignment in a forged thin disc (0.5 mm): (*a*) 3D representation of a (0 0 10) pole figure; (*b*) a cumulative curve showing that 50% of the grains are aligned within the angle range 4°–5°.

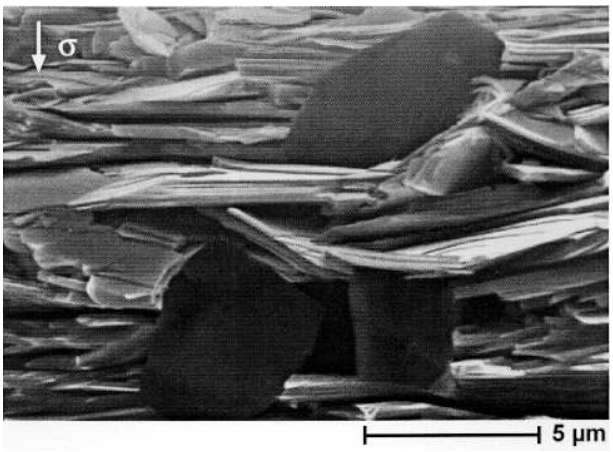


Figure 3. Local misalignment of the 2223 plate-like grains near quasi-isotropic grains of non-superconductive phase.

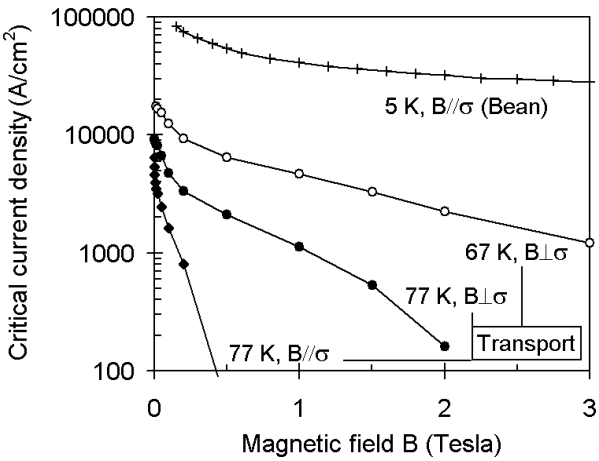


Figure 4. Magnetic field dependence of the critical transport current density J_{CT} at 77 K and 67 K and the magnetic one (Bean model) at 5 K.

hot-forged disc, is around 80%. The (0 0 10) pole figure obtained with a Philips X'Pert x-ray diffractometer revealed that 50% of the total amount of the 2223 grains are aligned within an angle of 5° with respect to the stress axis (figure 2). The sinter-forging conditions, mainly controlled by the stress, temperature and time, were chosen to allow an easy separation of the disc from the thin silver sheaths that we used during the pressing. The disc thickness exceeds 0.4–0.5 mm and is less than 1 mm to obtain a sharp texture.

For resistivity and transport critical current measurements we used a four-probe method, and transport critical current density was determined from the DC current–voltage curve using a 1 μV cm^{-1} criterion.

Bars were cut from the discs, and two silver threads were fixed by silver paste before a post-annealing at 825 °C for 100 h in 7.5% O_2–balance N_2. This was followed by a slow cooling rate (2 °C h^{-1}) down to 790 °C, and samples were finally quenched down to room temperature. This temperature profile has been adapted from a study of Parrell *et al* on Bi-2223/silver tapes [7]. To determine the anisotropy of the critical current (current *i* parallel to the average *c*-axis against *i* in the texture direction), 20 sinter-forged discs (0.5 mm thick) were stacked and joined by an additional hot forging short-time step and cut out with their larger dimension parallel to the mean *c*-axis of the grains.

3. Results and discussion

3.1. First step: highly textured thin disc processing

Previous investigations revealed that at least 24 h of sinter-forging and a slight load [8] are necessary to achieve a critical current density J_{CT} exceeding 5000 A cm^{-2} (77 K, zero field). The value is enhanced to 10 000 A cm^{-2} by optimizing the post-annealing [1]. Moreover, the amounts of non-superconducting phases (SrCaCuO) , whose shape is almost isotropic and size is much higher than the thickness of the 2223 grains (which induces local misalignment in the texture; see figure 3), have to be minimized [1].

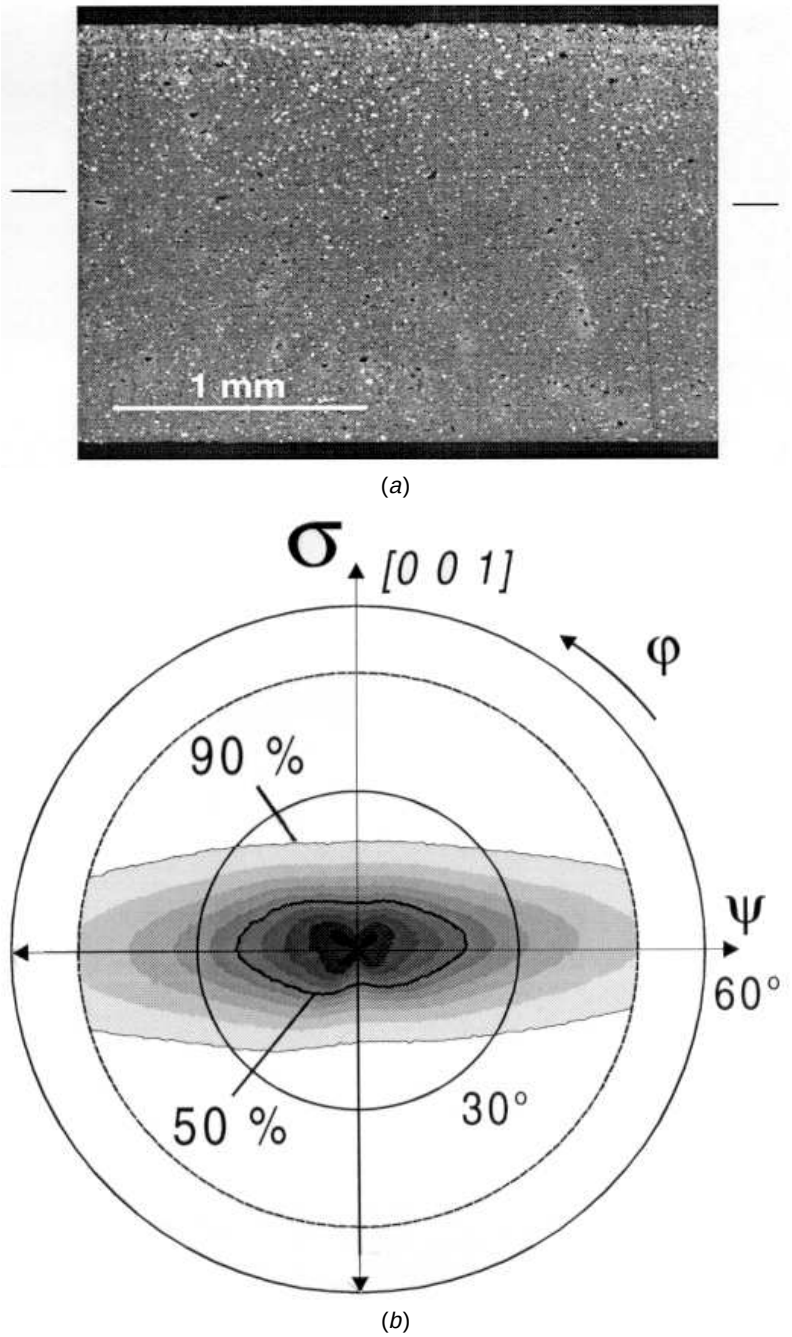


Figure 5. (*a*) Clean interface between two thin highly textured discs, linked by an additional short sinter-forging. (*b*) (2 0 0)–(0 2 0) pole figure of a cross-section of a pellet composed of 20 highly textured discs. σ represents the sinter-forging stress direction.

A decrease of the temperature from 77 K to 67 K doubles $J_{CT}(B \perp \sigma)$ in self-field (σ is the sinter-forging stress axis), and a rather high J_{CT} value of 5000 A cm^{-2} remains under 1 T, as can be seen from figure 4.

The field behaviour of J_{CT} for the cases when the magnetic field B is along the texture plane ($\sim B \parallel a$–b) and when B is parallel to the sinter-forging stress axis ($\sim B \parallel c$) are typical for Bi-based superconductors, either textured tapes or monolithic ceramics.

In the $B \parallel \sigma$ configuration, the weak coupling between the superconducting a–b planes results in pancake vortices which dramatically affect J_{CT}. In highly textured (Bi, Pb)-2223 material $J_{CT}(B \parallel \sigma)$ vanishes below 5000 Oe at 77 K, for both processing methods: either cold rolling with intermediate annealing treatments where mechanical stresses remain or slow hot-forging. In the $B \perp \sigma$ configuration, the intrinsic pinning results in a better $J_{CT}(B)$. However, $J_{CT}(B \perp \sigma)$ vanishes at $\sim$2.5 T (77 K) for both of the above materials, whereas for epitaxial c-axis 2212 films J_C slightly decreased up to 5 T [9].

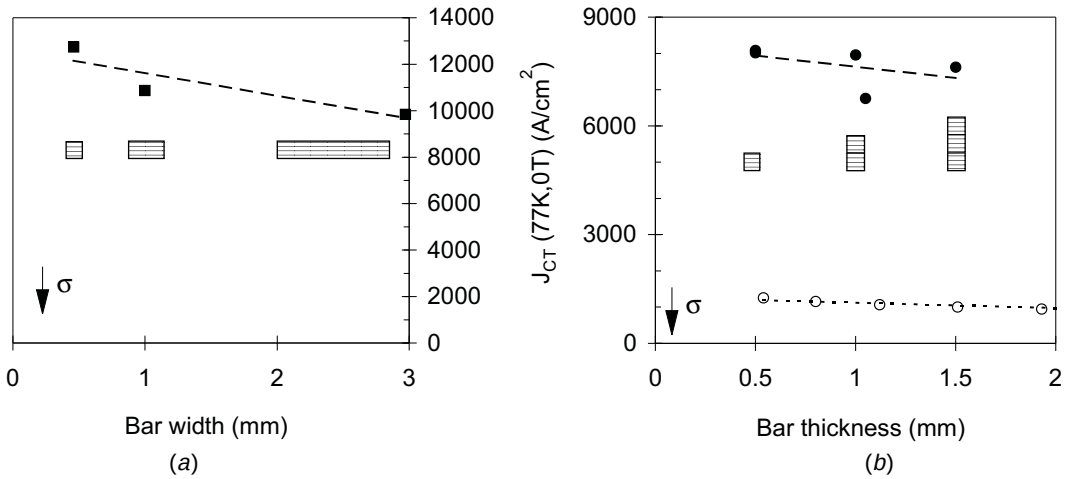


Figure 6. Transport critical current densities measured through different sections of bars with the same texture quality: (*a*) samples with a constant thickness and different widths (0.5–3 mm); (*b*) constant width and different thicknesses (0.5–1.5 mm), the bars 1 and 1.5 mm thick are composed respectively of two and three thin discs.

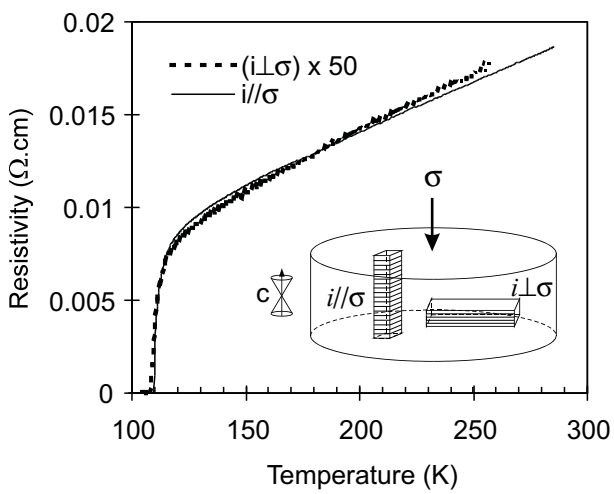


Figure 7. Comparison of the bulk resistivity along the sinter-forging axis σ (average *c*-axis of the 2223 grains) and along the texture plane ($\rho(i \parallel \sigma) \sim \rho(i \perp \sigma) \times 50$).

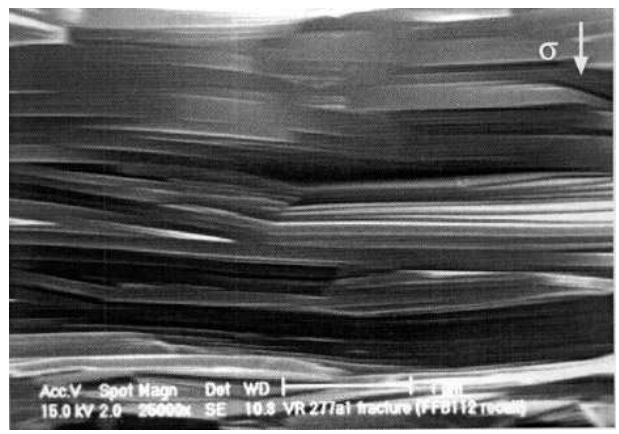


Figure 8. SEM micrograph of a fractured surface. Some grains are connected as in the rail switch model.

3.2. Second step: thick ceramics

As has been previously shown, thick 2223 ceramics exhibit lower critical current densities than thin ones [10]. In fact, the sinter-forging stress and temperature profiles are most important factors for obtaining a sharp texture. We have shown that a significant deformation (∼80% from the starting thickness of the pellet to the final thickness of the sinter-forged disc) is necessary to reach a high density, a sharp texture and a high J_{CT}. However, such a significant deformation involves thin discs. To obtain thicker ceramics without any degradation of the texture quality, several discs were joined together by an additional sinter-forging step at the same temperature (845 °C) and under the same stress (10 MPa) as that used to form each highly textured thin disc. MEB observations show that the interface between two adjacent discs disappeared after their stacking treatment (figure 5(*a*)), explaining the strong mechanical link. The whole ceramic is as homogeneous as each thin disc.

The bars of different shapes were cut from these thick ceramics to compare their critical current densities. It was determined that their texture is independent of their cross-section, thanks to the stacking processing. Figure 6 reveals that critical current density is nearly independent of the shape of the bar and on its cross-sectional area, at least for the areas we tested. J_{CT} through the larger cross-section (∼3 mm^2) is around 10,000 A cm^{-2}.

Therefore, low J_{CT} in thick ceramics is a result of small deformations during the sinter-forging step that lead to a worse texture orientation. Stacked forged thin discs have same J_{CT} as the thin disc, because of the same texture quality.

3.2.1. Resistivity anisotropy. Twenty thin highly textured 2223 discs were joined together at 845 °C under 10 MPa to obtain a thick ceramic specimen having the same texture quality. That was confirmed by the (2 0 0)–(0 2 0) pole figure obtained with a polished cross-section of the thick pellet (figure 5(*b*)). Samples were cut from this pellet with their long side along the σ direction and others with their long side perpendicular to σ (figure 7).

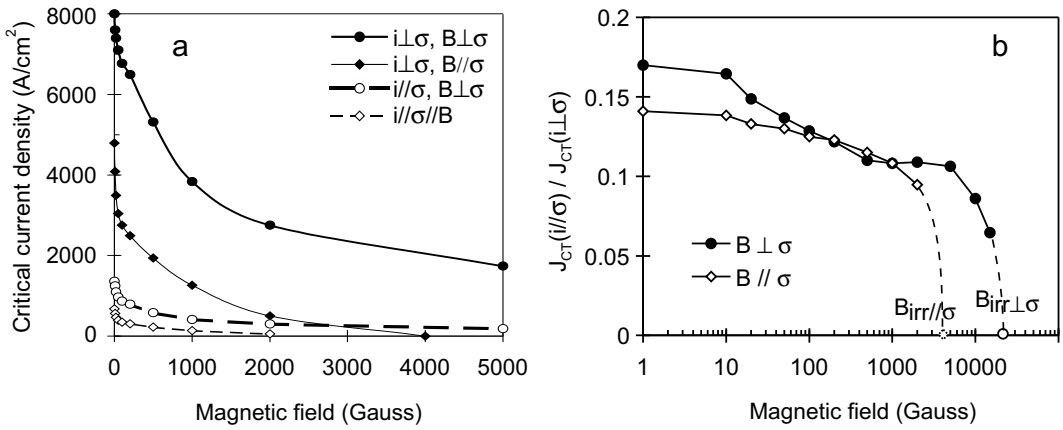


Figure 9. (*a*) Magnetic field dependence of J_{CT} at 77 K, with current along ($i \parallel \sigma$) and perpendicular to ($i \perp \sigma$) the sinter-forging stress axis; (*b*) anisotropy in transport current $\gamma(B) = J_{CT}(i \parallel \sigma)/J_{CT}(i \perp \sigma)$.

In both $i \perp \sigma$ and $i \parallel \sigma$ configurations, we observed a metallic behaviour of the resistivity versus temperature (figure 7). The $i \perp \sigma$ curve multiplied by a factor of 50 superposes on the $i \parallel \sigma$ one. The aspect ratio of anisotropy in resistivity ($\Gamma_{\parallel\sigma/\perp\sigma}$) nearly corresponds to the aspect ratio of the grains, which was between 40 and 50 (the grain average size is 10 μm wide and 0.2–0.5 μm thick, along the *c*-axis).

Thus, grain interfaces normal to the *c*-axis ('brick walls') seem to be strong potential barriers for the current that predominantly crosses the whole bar along *a–b* planes of the grains through the low-angle *c*-axis grain boundaries ('railway switch', twist boundaries [11]), even when the long side of the bar is parallel to the sinter-forging axis.

As resistivity measurements of 2223 single crystals have not been performed because of the small size of every 2223 grain, in order to compare the resistivity aspect ratio of textured ceramic with that of single crystal a more suitable known resistivity aspect ratio is that of (Bi, Pb)-2212 single crystal. Even in large Pb-substituted Bi-2212 single crystals, the *c*-axis intrinsic resistivity ρ_c is much higher than $\rho_{\parallel\sigma}$ of textured ceramics ($\Gamma_{c/ab} = \rho_c/\rho_{ab} = 10^3$ [12]), and ρ_c has no metallic behaviour versus temperature. Moreover, a small amount of liquid phase that appears during the hot-forging process can connect grains together via their *a–b* planes, as shown by SEM observations on a fractured cross-section (figure 8).

This explains why the resistivity aspect ratio in well-textured ceramics is near the grain aspect ratio ($\Gamma_{\parallel\sigma/\perp\sigma} \sim 50$), considering that the current path principally goes along *a–b* planes. In 2223 thick ceramics obtained after one sinter-forging step, where low deformations induce a coarse texture, Noudem *et al* [13] found a lower resistivity ratio $\Gamma_{\parallel\sigma/\perp\sigma} = 11$, meaning that the current path is shorter.

3.2.2. J_{CT} anisotropy. Figure 9(*a*) displays the field dependence of J_{CT} for four configurations of the main current orientation, $i \perp \sigma$, $i \parallel \sigma$ and applied field $B \parallel \sigma$, $B \perp \sigma$, using the same bars as for resistivity measurements. From these curves, two J_{CT} ratios of anisotropy $\gamma_{c/ab}(B \parallel \sigma)$ and $\gamma_{c/ab}(B \perp \sigma)$ have been extracted as follows and shown in figure 9(*b*):

$$\gamma_{c/ab}(B \parallel \sigma) = \frac{J_{CT}(i \parallel \sigma)}{J_{CT}(i \perp \sigma)} \qquad \text{in } B \parallel \sigma \text{ configuration}$$

$$\gamma_{c/ab}(B \perp \sigma) = \frac{J_{CT}(i \parallel \sigma)}{J_{CT}(i \perp \sigma)} \qquad \text{in } B \perp \sigma \text{ configuration.}$$

These ratios are consistent with those found in Ag tapes [14] and prove that the links (mechanical and electric) between the different thin sinter-forged discs are strong. Far below the irreversible magnetic field, the nearly superposed curves point out that the magnetic field orientation has no influence on γ, which confirms that J_{CT} is strongly influenced by the misaligned 2223 grains and not by orientation of the whole ceramic. The extremities of both curves correspond to the irreversible magnetic fields ($B \parallel \sigma$, ~4000 G, and $B \perp \sigma$, ~2 T). The high J_{CT} ratios in textured ceramics compared with 2223 single-crystal grains ($J_C(\parallel c)/J_C(\parallel a\text{–}b) < 10^{-3}$ [14]), with a low sensitivity to magnetic field far from the irreversible one, confirm that the 'railway switch' model [15] is the dominant mechanism for the supercurrent flow in the $i \parallel \sigma$ configuration. The current 'zigzags' from grain to grain through the low-angle boundaries, and only little current flows through the boundaries with surfaces normal to the *c*-axis.

Moreover, the lack of perfectly aligned 2223 grains always induces a component of the magnetic field parallel to the *c*-axis in any field orientation from the sinter-forged axis, even in the case $B \perp \sigma$. This is why $J_{CT}(i \perp \sigma, B \perp \sigma)$ decreases, even in quite a sharp texture.

4. Conclusion

The thick ceramic samples synthesized by the stacking of several thin highly textured sinter-forged discs by an additional sinter-forging exhibit much higher critical current densities than ceramics directly shaped in a one-step sinter-forging.

As in silver-clad (Bi, Pb)-2223 tapes, critical current density in the silver-free monolithic textured (Bi, Pb)-2223

specimens has been shown to be limited by the strong field $B \parallel c$ dependence. The 'railway switch' model is consistent with the anisotropy in normal state resistivity measurements $\rho(i \perp \sigma)/\rho(i \parallel \sigma)$ and low anisotropy in transport $J_{CT}(i \perp \sigma)/J_{CT}(i \parallel \sigma)$ measurements. Both cold-rolling and hot-forging processings prevent faultlessly aligned grains. The way to further improvement of J_{CT} of 2223 ceramics with slightly misaligned grains could be the introduction of secondary non-superconductive nanoparticles that could enhance the vortex pinning inside each 2223 grain, which is important in the $B \parallel c$ configuration [16].

The thick highly textured ceramics described here are attractive for industrial use in current leads and high-capability fault limiters.

References

[1] Rouessac V, Poullain G, Provost J, Gomina M and Desgardin G 1998 *Eur. Phys. J.* AP **2** 145

[2] Tampieri A, Celotti G, Calestani G and Lesca S 1997 *Key Eng. Mater. Euro Ceramics V* **132–136** (2) 1247

[3] Bulaevskii L N, Daemen L L, Maley M P and Coulter J Y 1993 *Phys. Rev.* B **48** 13 798

[4] Li Y H, Kilner J A, Dhalle M, Caplin A D, Grasso G and Flükiger R 1995 *Supercond. Sci. Technol.* **8** 764

[5] Yan Y, Evetts J E, Soylu B and Stobbs W M 1996 *Physica* C **261** 56

[6] Rouessac V, Wang J, Provost J and Desgardin G 1996 *Physica* C **268** 225

[7] Parrell J A, Larbalestier D C, Riley G N Jr, Li Q, Parrella R D and Teplitsky M 1996 *Appl. Phys. Lett.* **4** 2915

[8] Noudem J G, Beille J, Bourgault D, Sulpice A and Tournier R 1994 *Physica* C **230** 42

[9] Schmitt P, Kummerth P, Schultz L and Saemann-Ischenko G 1991 *Phys. Rev.* B **67** 267

[10] Pachla W, Kovac P and Husek I 1994 *Supercond. Sci. Technol.* **7** 820

[11] Flükiger R, Grasso G, Grivel J C, Marti F, Dhallé M and Huang Y 1997 *Supercond. Sci. Technol.* **10** A68

[12] Régi F-X, Schneck J, Savary H, Mellet R, Müller P and Kleiner P 1994 *J. Physique III (France)* **4** 2249

[13] Noudem J G, Beille J, Beaugnon E, Bourgault D, Chateignier D, Germi P, Pernet M, Sulpice A and Tournier R 1995 *Supercond. Sci. Technol.* **8** 558

[14] Hensel B, Grasso G, Grindatto D P, Nissen H U and Flükiger R 1995 *Physica* C **249** 247

[15] Li Y H, Kilner J A, Dhalle M, Caplin A D, Grasso G and Flükiger R 1995 *Supercond. Sci. Technol.* **8** 764

[16] Yang P and Lieber C M 1996 *Science* **273** 1836