



HAL
open science

Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et d'hafnium assisté par injection liquide pulsée

Guillaume Boisselier

► **To cite this version:**

Guillaume Boisselier. Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et d'hafnium assisté par injection liquide pulsée. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013. Français. NNT : 2013INPT0064 . tel-04288716

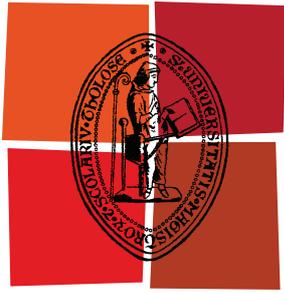
HAL Id: tel-04288716

<https://theses.hal.science/tel-04288716>

Submitted on 16 Nov 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Science et génie des matériaux

Présentée et soutenue par :
Guillaume Boisselier

le : mardi 19 février 2013

Titre :

Dépôt chimique en phase vapeur de carbures de chrome, de silicium et
d'hafnium assisté par injection liquide pulsée

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
Institut Carnot CIRIMAT-UMR CNRS 5085

Directeur(s) de Thèse :

MAURY Francis, Directeur de recherche CNRS au CIRIMAT, Toulouse

Rapporteurs :

SANCHETTE Frédéric, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes
TEYSSANDIER Francis, Directeur de recherche CNRS au LCTS, Bordeaux

Membre(s) du jury :

ALEXIS Joël, Maître de conférences à l'ENI de Tarbes
DAVID Patrick, Ingénieur CEA
SCHUSTER Frédéric, Directeur programme matériaux CEA

Remerciements

Je souhaiterais adresser mes premiers remerciements à M. Francis Teyssandier, directeur de recherche CNRS au LCTS à Bordeaux, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens également à lui exprimer toute ma gratitude pour avoir jugé ces travaux de thèse.

J'exprime également toute ma gratitude à M. Frédéric Sanchette, Professeur à l'Université Technologique de Troyes, pour avoir pris part à ces travaux de thèse en tant que rapporteur.

Je n'oublie pas M. Patrick David, Ingénieur CEA, que je remercie pour avoir été membre du jury et pour l'intérêt qu'il a porté à la DLI-CVD lors de la discussion. Je remercie également M. Joël Alexis, Maître de conférences à l'ENI de Tarbes, pour avoir participé à ce jury de thèse et pour les pistes de réflexion qu'il a donné lors de la discussion sur les propriétés physiques des revêtements de SiC.

Je n'oublie pas Melle Claire Tendero, Maître de conférences à l'ENSIACET à Toulouse, pour avoir participé au jury de thèse et pour le temps qu'elle m'a consacré pour la préparation de ma soutenance.

Je remercie également M. Frédéric Schuster, Directeur du programme matériaux du CEA, qui est à l'origine du projet de ma thèse, et qui a toujours s'est montré intéressé et optimiste tout au long de ces trois années de travail.

Bien sur, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. Francis Maury, Directeur de recherche CNRS et accessoirement Directeur du CIRIMAT, mon directeur de thèse. Je le remercie pour sa disponibilité et son savoir qu'il a partagé. Ces trois années passées vos côtés m'auront été très enrichissantes.

J'aimerais exprimer ma reconnaissance et ma gratitude aux membres permanents, mais aussi non permanents, de l'équipe SURF du CIRIMAT. Et plus particulièrement à Daniel Sadowski, que je surnommerai ici « tonton la bricole », pour son aide précieuse lors des multiples montages/démontages du bâti DLI-CVD mais aussi pour ses conversations sportives, à Diane Samelor qui a toujours été de bonne compagnie (et de bons conseils) lors d'expériences réussies (ou ratées...). J'ai également une pensée pour Aneesha et Ana-Maria, avec qui se fut un plaisir de retrouver en « manip » dans la halle CVD. Corinne Dufaure, avec qui ça a toujours été un plaisir de discuter en salle café. Thomas Duguet, que je félicite pour son poste de chargé de recherches.

Je continuerais par remercier les personnes qui m'ont aidé lors de mes travaux et qui ont apporté des conseils et des solutions mais avec qui j'ai pu avoir des conversations extra-professionnelles. Olivier Marsan (Raman), Jérôme Esvan (XPS), Cédric Charvillat (DRX), Djar Oquab et Yanick Thebault (MEB). Je remercie également Philippe de Parceval (EPMA), Claude Armand (SIMS) et Claude Kuzmycz (verrier).

J'ai également une pensée pour Alexandre Freulon qui pêche par sa gourmandise (tu iras en enfer !!), Dominique Poquillon avec qui argumenter une conversation est un challenge mais a toujours été très instructif.

Bien sur, je ne peux pas me permettre de ne pas avoir une pensée pour les thésards, stagiaires, post-doctorants et autres permanents que j'ai pu rencontrer au cours de ces trois ans et qui sont pour la plupart devenus des amis. Vous trouverez une liste bien faite dans la référence [1].

Trêve de plaisanterie, un petit coucou à Vincent, Serge, Adrien, Martin S., Martin R., Jonathan, Florian, Damien, Koenraad, Bertrand, Maxime, Ronan, Jean, Clément, Aurélien, Christophe, Nabil. Un bisou à Aneesha, Roxanna, Pauline et bien sur Mathilde.

J'envoie une bonne dose de courage (solidarité oblige) aux nouveaux doctorants de l'équipe SURF : Fatah, Mickaël, et surtout Pierre-Luc qui monte une nouvelle expérience CVD.

Je finirais par remercier ma famille pour m'avoir soutenu au cours de ces trois ans. Votre présence (physique et morale) lors de ma soutenance m'a fait chaud au cœur.

[1] Proton, V. *Caractérisation et compréhension du comportement en corrosion de structures en alliage d'aluminium-cuivre-lithium 2050 assemblées par Friction Stir Welding (FSW)*, 2012, thèse de l'INPT.

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I. Etat de l'art des techniques DLI-CVD	- 7 -
II. Sélection des précurseurs de chrome	- 9 -
III. Sélection des précurseurs de carbure silicium.....	- 11 -
IV. Sélection des précurseurs de carbure d'hafnium.....	- 16 -
V. Références	- 18 -

Chapitre II: Elaboration de films à base de chrome par DLI-CVD mur chaud.

I. Dépôts de carbure de chrome (Cr-C)	- 34 -
II. Les dépôts de chrome métallique (Cr).....	- 43 -
III. Le dépôt de carbure mixte Cr-Si-C	- 54 -
IV. Conclusions générales sur l'élaboration de films à base de Cr par DLI-CVD mur chaud.....	- 60 -
V. Références :	- 61 -

Chapitre III : Elaboration de films SiC par DLI-CVD mur chaud

I. Détails expérimentaux.....	- 65 -
II. Injections des précurseurs purs	- 67 -
III. Injections de la solution PSE/toluène	- 72 -
IV. Propriétés mécaniques préliminaires.....	- 92 -
V. Conclusion	- 93 -
VI. Références	- 94 -

Chapitre IV : Elaboration de films HfC par DLI-CVD mur chaud

I. Détails expérimentaux.....	- 100 -
II. Résultats	- 101 -
III. Conclusion générale sur les dépôts de HfC par DLI-CVD	- 123 -
IV. Références :	- 124 -

Chapitre V : Elaboration de films multicouche HfC/SiC par DLI-CVD mur chaud

I. Introduction	- 127 -
II. Détails expérimentaux	- 128 -
III. Caractérisations des revêtements.....	- 131 -
IV. Tests préliminaires de résistance à l'oxydation.....	- 141 -
V. Conclusions sur les dépôts multicouche.....	- 146 -
VI. Références	- 147 -

Conclusions générales et perspectives

Annexes

Introduction

Introduction

L'industrie du nucléaire demande l'utilisation de pièces pouvant être soumises à des environnements sévères. L'élaboration de revêtements de protection contre l'usure, l'oxydation haute température, la corrosion ou même l'irradiation est primordiale. Les carbures montrent de très bonnes propriétés de protections en conditions sévères d'utilisation. On pourrait citer le carbure de silicium qui possède une très bonne tenue à l'oxydation haute température, le carbure de chrome utilisé pour ses propriétés associées à sa dureté ou encore les composés à base d'hafnium connu pour être neutrophages. Le design du revêtement joue également un rôle dans la protection. En effet, des couches composites (multicouches) peuvent présenter des propriétés de protection exacerbées.

. Les pièces à revêtir sont souvent de géométries complexes (tubes, fibres enchevêtrées, feutre...). Une technique de dépôt adaptée est donc nécessaire pour obtenir des films de protection recouvrant et homogènes. Les procédés de dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) sont appropriés pour l'élaboration de ce type de dépôts.

Cependant, si l'on se place à une échelle industrielle, les procédés CVD présentent quelques inconvénients majeurs qui freinent leur application socio-économique. En effet, certains procédés CVD demandent des températures élevées de dépôt et deviennent énergivores. D'où un intérêt pour de nouveaux précurseurs. De plus, certaines sources de précurseurs ne correspondent pas aux normes environnementales en vigueur et peuvent poser des problèmes d'hygiène et de sécurité. Des procédés de dépôt en batch de longue durée ou de dépôt en continu au défilé requièrent de fortes vitesses de dépôt. Pour lever ce verrou de hauts débits de vapeur sont nécessaires. Les faibles débits de vapeur réactive produits par la méthode du bulleur restent un obstacle au développement. Toutefois de nouvelles technologies d'alimentation des réacteurs ouvrent de nouveaux horizons comme l'injection liquide pulsée (DLI).

Cette thèse réalisée au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux de Toulouse (CIRIMAT) s'inscrit dans un projet porté par le CEA. Ce projet a pour but de développer un procédé CVD capable de fournir un haut débit de vapeur réactive à un réacteur de grande taille type Bernex (Figure 1) pour la déposition de revêtements carburés.

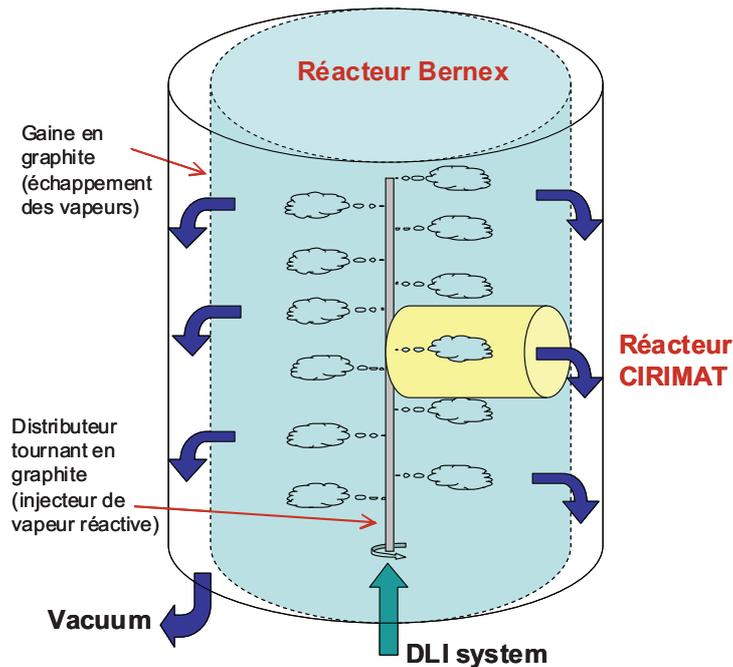


Figure 1 : représentation schématique du pilote Bernex du CEA (en bleu). C'est un réacteur vertical alimenté axialement par un distributeur de vapeur réactive ; le pompage se fait par le bas et les sous produits gazeux sont évacués via une double paroi. En raison de la symétrie axiale du réacteur Bernex, le réacteur DLI-CVD du CIRIMAT est horizontal (en jaune). Il représente un secteur du réacteur industriel. L'étude dans l'axe horizontal du réacteur CIRIMAT est représentative de la distribution radiale du réacteur Bernex, tandis que la variation de composition de la phase vapeur à l'entrée du réacteur CIRIMAT simulera la distribution axiale du réacteur Bernex.

Fort d'un savoir faire dans les dépôts MOCVD basse température dans les systèmes chimiques Cr-C-N et Si-C, mais également suite à l'obtention de dépôt à base de chrome dans un réacteur DLI-CVD vertical à paroi froide dans un travail antérieur de thèse, il s'agira d'exploiter les compétences du CIRIMAT pour développer le réacteur DLI-CVD dans l'objectif de préfigurer le réacteur pilote Bernex du CEA (isotherme et vertical). Nous avons conçu et réalisé un réacteur de laboratoire représentant un secteur de ce pilote. Il s'agit d'un réacteur isotherme de 28 mm de diamètre et environ 200 mm de longueur isotherme opérant en position horizontale. En étudiant l'uniformité dans l'axe de ce **réacteur secteur**, cela nous donnera directement des informations sur l'uniformité radiale dans le réacteur Bernex. En contrôlant le flux gazeux de réactif à l'entrée de ce réacteur de laboratoire on simulera ce qui se passera à différents niveaux dans l'axe du réacteur pilote.

L'étude qui va suivre porte sur l'élaboration de revêtements métallurgiques de carbures à base de chrome, de silicium et d'hafnium par le procédé DLI-CVD.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des différents précurseurs utilisés pour les dépôts à base de chrome, de carbure de silicium et de carbure d'hafnium par

Introduction

CVD. Il s'agira d'effectuer une sélection de précurseurs pour chacun des systèmes afin de les utiliser en DLI-CVD.

Dans le second chapitre seront présentés les revêtements de carbure de chrome obtenus par injection de la solution de précurseur bis(benzène)chrome (BBC)/toluène dans le réacteur DLI-CVD sous pression partielle d'azote et à basse température (475 °C). Une comparaison de ces dépôts avec des dépôts obtenus par MOCVD du BBC dans les mêmes conditions de température et de pression permettra de discuter les vitesses de croissance et l'effet du solvant sur la composition des films dans un réacteur à paroi chaude. Des études de dépôts de chrome métallique par l'ajout d'un additif à la solution BBC/toluène, et d'un carbure mixte Cr-Si-C à partir d'un précurseur contenant du Cr et du Si seront également présentées.

Le troisième chapitre portera sur les revêtements de carbure de silicium élaborés par DLI-CVD à paroi froide entre 700 et 800 °C sous pression partielle d'azote. Deux précurseurs de la famille des polycarbosilanes ont été utilisés : le 1,3-disilabutane (DSB) et le polysilyléthylène (PSE). Leur état liquide dans les conditions ambiantes de température et de pression nous ont permis de les injectés purs ou en solution dans un solvant. L'effet du solvant sur les vitesses de croissances, sur la composition des films, la qualité, la morphologie et la microstructure des dépôts seront discutés.

Dans le quatrième chapitre seront présentés les dépôts de carbure d'hafnium obtenus entre 650 et 750 °C sous pression partielle d'azote d'un mélange N₂/H₂. Deux précurseurs ont été utilisés en solution dans du toluène : le bis(cyclopentadienyl)diméthyle hafnium et bis(cyclopentadienyl) hafnium dichloride.

Enfin, **le cinquième chapitre** présentera les dépôts multicouche HfC/SiC obtenus par injections alternés des solutions de précurseurs retenus des deux chapitres précédents. La qualité des couches, le pouvoir pénétrant de la phase gazeuse précurseur/toluène/gaz vecteur seront discutés. Des tests préliminaires d'oxydation haute température de ces revêtements multicouche seront également présentés.

Cette étude se conclura sur les principaux résultats obtenus et discutera des perspectives ouvertes à l'issue de ce travail de thèse.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Synthèse bibliographique

L'utilisation de revêtements carburés se trouve dans différents domaines d'applications aussi divers et variés que la micro-électronique haute puissance, la protection contre l'usure, la corrosion et également contre l'oxydation haute température.

Ce chapitre a pour but de référencer les précurseurs organométalliques connus pour les dépôts des carbures de chrome, de silicium et d'hafnium. Les précurseurs organométalliques sont très appréciés pour de la CVD basse température, notamment pour la croissance de film de protection sur des pièces (aciers, alliages, composites...) dont les propriétés pourraient être altérées par des températures de dépôt trop élevées. Une sélection de quelques uns de ces précurseurs sera faite parmi les précurseurs existant afin de les employer dans un réacteur horizontal DLI-CVD à paroi chaude. L'utilisation d'un procédé DLI-CVD est justifiée par le potentiel de cette technique à fournir un haut débit de vapeur réactive dans un réacteur traitant des pièces au défilé. Un bref de l'état de l'art de cette technique sera également exposé.

I. Etat de l'art des techniques DLI-CVD

Les composés organométalliques ont trouvé une utilité dans les procédés MOCVD grâce à leurs propriétés thermodynamiques leur permettant des dépôts basse température sur des pièces dont les propriétés sont sensibles à des températures trop élevées. Cependant, ils sont aussi connus pour se dégrader lors de leur chauffage prolongé en bulleur. De plus, les quantités d'espèces réactives entraînées sont souvent dépendantes de l'état physique de ce type de précurseur. En effet, on les retrouve souvent sous forme de poudre. Le chauffage prolongé en bulleur de ces poudres entraîne un tassement des grains qui a pour conséquence une diminution de la surface de contact entre le composé organométallique et le gaz porteur. Suite à ça, les quantités de réactifs entraînés sont diminuées dans le temps.

Des solutions basées sur l'évaporation « flash » ont été développées afin de remédier à ces difficultés d'entraînement de précurseurs et de pouvoir obtenir une reproductibilité des quantités de réactifs entraînés dans le temps. L'évaporation « flash » consiste à vaporiser de manière rapide un composé en dehors de ces conditions de pression et de température données par sa loi de vapeur saturante. Il existe l'évaporation « flash » directe de la poudre de précurseur [His1991], d'un aérosol créé par un système pneumatique ou ultrason [Edw1999] ou produit par injection directe liquide pulsée d'une solution de précurseur (DLI-CVD) [Kau1993, Sen1993].

Synthèse bibliographique

Les procédés DLI-CVD sont très utilisés dans le domaine de la microélectronique et s'appliquent majoritairement la croissance de films d'oxydes sous pression réduite et atmosphère oxydante :

- croissance de monocouches d'oxydes [Abr2003, Na2002]
- de revêtements d'oxyde multi composants [Abr1997, Tao1995]
- de revêtements multicouche d'oxydes et super réseau [Fel1997, Wei2000]

Le dépôt de métaux nobles a également été développé par DLI-CVD : dépôts d'iridium [End2001], de cuivre [Mar1997], d'argent [Gao2004].

Les dépôts de céramiques à faible teneur en oxygène sont également possibles. Par exemple, un dépôt bicouche SiC-SiN_x pour la protection contre la corrosion des aciers a été obtenu par injection d'une solution unique d'hexamethyldisiloxane/éthanol dans un réacteur PE-CVD sous pression réduite (1 Torr). Un mélange Ar/H₂/N₂ est utilisé pour le dépôt de la phase SiN_x, puis l'arrivée de N₂ est coupée permettant ainsi le dépôt de la phase SiC. Les films sont élaborés sur acier inoxydable SUS304 à une température de 750 °C. La couche d'accrochage SiN_x revendiquée par l'auteur est amorphe et contaminée par de l'oxygène et du carbone (> 10 % at.). La couche de SiC est poly cristalline et peu contaminée en oxygène (< 5 % at.) [Li2006].

Récemment, des films de carbure de silicium ont été élaborés par PA-LICVD. Deux solutions à base de tri(methyldisilyl)benzène (TMSB) ont permis le dépôt de SiC amorphe à 300 °C. Une solution saturée en TMSB et hexamethyldisilane (HMDS) dilué dans du pentane et une solution de TMSB dans du tri(methylsilyl)acetylene ont été injectées séparément dans le réacteur PA-LICVD sous pression réduite (0,15 Torr), un mélange H₂/N₂/Ar a été utilisé. Des films de SiC d'environ 4 µm sont obtenus après 15 min d'injection, les contaminations en oxygène sont faibles et le rapport Si:C est proche de 1:1 [Se2011].

Les travaux de thèse d'Aurélia Douard ont montré que des dépôts céramiques étaient possibles sous pression atmosphérique dans un réacteur DLI-CVD vertical à paroi froide. Des précurseurs tels que le carbonyle de chrome Cr(CO)₆ et bis(benzène)chrome BBC en solution dans du toluène conduisent à la formation de carbure de chrome Cr-C amorphe pour des températures de dépôt respectives de 400 et 500 °C. Une contamination importante dans les films faits à partir de Cr(CO)₆ était quantifiable (entre 20 et 50 % at.) et une contamination résiduelle de l'ordre de 15 % at. était mesurée dans les films faits à partir de BBC. Une pression partielle de NH₃ ajoutée à la phase gazeuse dans le réacteur amenait à la croissance

Synthèse bibliographique

de films d'oxycarbonitrides ($\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$) avec l'utilisation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ /toluène et d'un nitrure de chrome CrN avec une contamination en oxygène négligeable et d'origine inconnue avec l'utilisation de la solution BBC/toluène. La croissance de revêtements multicouche Cr-C/CrN par l'injection d'une solution unique de précurseur (BBC/toluène) et par pilotage d'une arrivée de NH_3 a été validée [Dou2006].

Peu de données sur l'élaboration de céramiques autres qu'oxydes par DLI-CVD sont disponibles. De plus, l'utilisation d'un réacteur DLI-CVD à activation thermique reste cantonner aux travaux de thèse d'Aurélia Douard.

II. Sélection des précurseurs de chrome

Les revêtements à base de chrome sont appréciés pour leurs propriétés décoratives et de protection contre l'usure, la corrosion et l'oxydation. Les procédés de dépôt par voie humide sont très largement utilisés en particulier les procédés de dépôt électrolytique de « chrome dur » (par chromage, [Ben1997]). La simplicité et les conditions peu contraignantes d'élaboration ($T < 200\text{ °C}$) par voie électrolytique en font un procédé très apprécié dans l'industrie. Cependant les traitements de surface par voie humide nécessitent bien souvent l'utilisation de solutions nocives pour la santé et l'environnement (solution à base de chrome hexavalent par exemple). Des normes européennes limitent de plus en plus l'utilisation de ces traitements de surface en bains.

Des procédés de dépôt par voie sèche sont une alternative au traitement en bains. Des dépôts à base de chrome peuvent être élaborés par PVD [Aub1995, Lau1996], par CVD haute température [Pie2000, Aud1978] ou encore par MOCVD [Das2006, Mau2005].

Le choix de notre précurseur à base de chrome s'inscrit dans la continuité de travaux réalisés au CIRIMAT sur l'élaboration de revêtement durs à base de Cr. Des dépôts de carbonitrides de chrome ont été élaborés avec du tétrakis(diéthylamido)chromium ($\text{Cr}(\text{Net}_2)_4$) entre 300 et 520 °C dans un réacteur MOCVD horizontal à mur chaud sous pression réduite de N_2/H_2 (pression totale 10 Torr) [Oss1997], et 350 – 500 °C dans un réacteur MOCVD vertical à paroi froide [Gas2005].

Gasquères *et al.* reportent également l'élaboration d'un carbure mixte Cr-Si-C à partir de $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ dans un réacteur MOCVD vertical à mur froid (450-500 °C). Ce type de couche trouve son utilité dans la mise en œuvre de sous couche d'accrochage permettant une

Synthèse bibliographique

interface stable entre un composé métallique et un revêtement céramique comme le carbure de silicium [Gas2005].

Le bis(benzène)chrome est très utilisé. Des dépôts de carbure de chrome amorphes sont obtenus dans un réacteur MOCVD vertical à paroi froide (400-550 °C, 3-15 Torr, H₂) et également dans un réacteur MOCVD horizontal à paroi chaude (300-400 °C, 3-15 Torr, H₂ ou He). Dans ces mêmes réacteurs et dans les mêmes conditions, l'ajout d'une fraction molaire de C₆Cl₆ dans la phase gazeuse réactive donne des dépôts de chrome métallique avec 4 à 12 % at. de C en fonction des paramètres expérimentaux. En effet, le C₆Cl₆ dans ces conditions de températures et de pression ne se décompose pas, et il a été prouvé qu'il agissait comme inhibiteur de décomposition des ligands aromatiques en les empêchant de venir s'adsorber sur la surface des substrats. La source de C ne pouvant s'adsorber, le chrome reste le seul élément présent à la surface des substrats [Mau1999].

Le bis(benzène)chrome est également intéressant car il est le principal précurseur étudié dans la thèse d'Aurélia Douard [Dou2006]. Ces travaux de thèse ont montré que des dépôts céramiques étaient possibles dans un réacteur DLI-CVD à paroi froide sous pression atmosphérique à partir de composés organométalliques en solution dans des solvants hydrocarburés. Par exemple, l'injection Cr(CO)₆ en solution dans du THF ou du toluène conduit à la croissance de films amorphes CrC_xO_y à 400 °C. L'ajout d'une pression partielle de NH₃ dans le réacteur elle a obtenu des films de type CrC_xO_yN_z. Le bis(benzène)chrome solubilisé dans du toluène a également permis le dépôt de couches denses de carbure de chrome amorphe Cr-C à 500 °C, une faible contamination en oxygène reste cependant visible. De même que précédemment, l'ajout d'une pression partielle de NH₃ au gaz réactif conduit à la formation d'un nitrure de chrome cristallisé avec une contamination en C inférieure à 2 % at. La solubilisation de C₆Cl₆ dans la solution BBC/toluène dans des proportions telles que le rapport molaire C₆Cl₆/BBC est compris entre 0,1 et 1 mène aux dépôts de chrome métallique contenant 13 à 17 % at. de C, ce qui est très supérieur à la solubilité maximale de C (0,4 % at.) possible dans la maille cubique centré du chrome métallique [Dou2006].

Les dépôts de chrome métallique à partir de BBC ont déjà été reportés. En effet, Polikarpov *et al.* ont montré que différents composés à base de chlore (en proportion comprise entre 0,1 et 1 % molaire) pouvaient entraîner la formation d'une phase cristalline de chrome à partir de la CVD du BBC entre 350 et 525 °C. Ils répertorient trois molécules : le 2,3,6-trichlorotoluène, l'hexachloroéthane et l'hexachlorobenzène [Pol1984]. Un travail de la même équipe a montré que des composés à base de soufre, tel que le dibenzyl sulfide, pouvait

Synthèse bibliographique

lorsqu'ils étaient présent dans la phase gazeuse, inhiber l'incorporation de carbone et donc entrainer la croissance de films métallique de chrome [Lug1988].

La molécule **bis(benzène)chrome** semble toute désignée pour des dépôts de carbure de chrome dans le réacteur DLI-CVD horizontal à paroi chaude développé dans le cadre de cette thèse. Cette partie s'inscrit dans la continuité de travaux réalisés au CIRIMAT (Tableau I. 1).

L'originalité de ce travail portera principalement sur l'influence du solvant dans un four où les gradients de concentrations de réactifs en phase gazeuse varient. De plus, l'utilité des couches de chrome métallique comme couche protectrice ou comme couche d'accrochage (pour le dépôt de carbure de silicium sur des pièces métalliques par exemple) nous mènera à l'utilisation **d'additifs à base de chlore (hexachlorobenzène) et de soufre (thiophénol)**. Des sous couches d'accroche de carbure mixte Cr-Si-C seront également élaborés à partir d'une solution contenant du $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ [Gas2005].

Procédé	Réacteur	Géométrie	Température (°C)	P (Torr)	Références
MOCVD	Cold Wall	Vertical	500-550	3-762	[Gue1996]
DLI-CVD	Cold Wall	Vertical	500	50-762	[Dou2006, Mau2009]
MOCVD	Hot Wall	Horizontal	250-550	4	[Mau1992a, Mau1992b, Sch1990]
DLI-CVD	Hot-wall	Horizontal	475	50	Ce travail

Tableau I. 1 : Procédés MOCVD pour les dépôts à base de chrome à partir de BBC.

III. Sélection des précurseurs de carbure silicium

Les revêtements de carbure de silicium (SiC) sont appréciés pour la protection à l'oxydation haute température grâce à la formation d'une couche protectrice de silice (SiO_2) adhérente et avec de bonnes propriétés barrière [Bro1998].

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de SiC est bien connu [Pie2000]. Il est possible de le déposer sous différentes formes. Par exemple, si l'on cherche une application dans le domaine de l'électronique de puissance [Ito1997a, Ito1997b], nous nous tournerons vers des dépôts épitaxiaux [Tal1966, Wes1974] qui peuvent se décliner en croissance homo-épitaxiale [Jeo2000] ou bien hétéro-épitaxiale [Bah1996]. Il est également utilisé dans

Synthèse bibliographique

l'industrie des semi-conducteurs pour ses propriétés conductrices [Fan2008, Lop2005, Zie2008].

La CVD du SiC est également applicable pour l'élaboration de revêtements anticorrosion et de protection à l'abrasion [Bren1990, Hin1981, Li2006]. Il est aussi possible d'associer le SiC à d'autres matériaux afin de combiner différentes propriétés physiques qui permettent l'utilisation de matériaux de structure dans des environnements difficiles, tels que l'aéronautique ou le nucléaire. Il est possible de faire croître une matrice de SiC sur des fibres de carbone pour augmenter leur résistance à l'oxydation à haute température [Lam1995], ou sur des fibres SiC augmentant ainsi la résistance mécanique du composite [Agu1993, Mau1995, Sne1995, Xu2001].

Les précurseurs de SiC peuvent se classer dans deux familles distinctes. Une famille regroupant les composés inorganiques et les hydrures, et une seconde famille comprenant les molécules organométalliques.

L'utilisation de composés inorganiques ou d'hydrures à base de silicium nécessitent l'apport de carbone par une source complémentaire, des hydrocarbures par exemple. Parmi ces composés, les plus connus sont le silane (SiH_4) ou encore le tétrachlorosilane (SiCl_4) [All1990, Dha2006, Fan2008, Mye2005]. On trouve également Si_2H_6 , SiHCl_3 ou encore SiF_4 [Ang1997, Lop2005, Suz2006]. Ces précurseurs sont utilisés en CVD haute température ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$), à cause de leur stabilité thermique, ce qui en fait des précurseurs idéaux pour la croissance de couches épitaxiales. De plus ces précurseurs sont très instables en présence d'oxygène ce qui entraîne leur difficulté de manipulation. Nous n'attacherons pas plus d'importance à cette famille de précurseur.

La famille des précurseurs organométalliques est plus intéressante : ces composés qui sont moins stables thermiquement que la famille des inorganiques, et ils contiennent des chaînes carbonées ce qui simplifie le procédé en évitant l'utilisation d'une source de carbone. La présence de chaînes hydrocarbonées est un avantage car elle induit la présence de liaisons Si-C préformées et il est également possible de choisir des molécules pour lesquelles un ratio Si:C de 1:1 qui permettrait d'obtenir des dépôts de SiC stœchiométrique.

Un très bon exemple est le méthyltrichlorosilane (MTS) de formule brute CH_3SiCl_3 . Ce précurseur est très certainement le plus étudié et le plus utilisé pour des dépôts de SiC à partir de molécules organométalliques. Il convient bien au dépôt de films épitaxiaux [Hof1998, Ped2007], de revêtements métallurgique [And199-, Mi2009], et également à l'élaboration de

Synthèse bibliographique

composites à matrice céramique [Ara2002, Ber2000, Lan1990, Lou1995]. Son état liquide et le ratio Si:C de 1:1 en ferait un candidat intéressant pour des dépôts de SiC dans notre réacteur DLI-CVD horizontal à paroi chaude. Cependant, la présence de Cl entraîne la formation de HCl en sous produit de décomposition, il faudrait donc prendre des précautions vis-à-vis de l'utilisation de produits corrosifs. De plus, en raison de contraintes environnementales, il est préférable de travailler avec des précurseurs non halogénés. A titre informatif, le Tableau I. 2 dresse une liste des précurseurs organométalliques halogénés de SiC et leur condition d'utilisation.

Nombre de précurseurs organométalliques non halogénés sont disponibles. Bien souvent leur ratio Si/C est inférieur à 1. Le Tableau I. 3 dresse une liste des différents composés organométalliques non halogénés utilisés dans la CVD du SiC.

Le methylsilane a un ratio Si:C 1:1 [Hab2007, Yas2001], mais son état gazeux dans les conditions standards de température et de pression en font un précurseur inutilisable en DLI-CVD. Le disilabutane (DSB, $\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_3$) et le polysilyléthylène (PSE, $[\text{SiH}-\text{CH}_2]_{n=3-8}$) ont aussi un ratio Si:C 1:1. De plus, comme indiqué dans le Tableau I.4, ils sont liquides à température ambiante.

Boo *et al.* ([Boo1995, Boo2003]) ont synthétisé leur propre 1,3-disilabutane. Ils ont utilisé ce précurseur pour déposer du SiC sur des substrats de silicium monocristallin Si(100) et Si(111). Le précurseur est envoyé par bullage dans un réacteur LP-OMCVD vertical à paroi froide. Ils revendiquent un dépôt polycristallin de SiC cubique à une température de déposition de 650 °C (pression totale : entre 190 et 410 mTorr) après 4 à 6 h de dépôt. Leurs films sont lisses mais présentent des fissurations. Ils ont mesuré des vitesses de croissance comprise entre 1 et 2,5 $\mu\text{m/h}$. Ils ont également montré qu'après un traitement de carbonisation des substrats Si(100) et Si(111), il était possible de déposer un SiC texturé suivant le plan (111) du SiC cubique à 900 °C dans le même réacteur LP-CVD.

Liu *et al.* ([Liu1999]) ont étudié la conversion pyrolytique du PSE en SiC. Ils ont montré que la décomposition du PSE est essentiellement due à une perte de H_2 par rupture des liaisons C-H et Si-H, entraînant un rendement céramique d'environ 85 %. Une analyse élémentaire de l'échantillon formé après ATG de PSE à 1000 °C sous N_2 a montré une composition de l'ordre $\text{SiC}_{1,003}\text{H}_{0,349}$, suggérant un ratio Si:C 1:1 comme dans la molécule de départ.

Synthèse bibliographique

Précurseurs	Formule (Si:C)	Gaz vecteur/additifs	T de dépôt (°C)	Pression (mbar)	Type de réacteur CVD	Applications ^a	Références
RSiCl₃							
MTS (methyltrichlorosilane)	CH ₃ SiCl ₃ (1:1)	H ₂	950	20	Hot wall CVI	Composite	[Dav2008]
			1500-1600		Fluidized bed		[Hel2008]
			Max 1500?	5-100	Hot wall (isobaric-CVI)		[Ber2000]
			1050	144	(iso-T et iso-P) CVI		[Ara2002]
		H ₂ (ou H ₂ +N ₂)	1100		(iso-T) CVI		[Yeo2002]
		H ₂ +Ar	1100	50	(iso-T et iso-P) CVI		[Liu2004a]
			1100	1000			[Qia2005]
			800-1100	10-300	Hot wall		[Lou1995]
			750-1200	160-250	Hot wall		Composite/Coating [Lan1990]
			1020-1100	670	Laser-CVD		Coating [Mi2009]
			900-1000	30-100			[And1996]
			1100-1300	50-100			[Bre1990]
			1100-1230	5.3-10.5	Hot wall		Epitaxie [Hof1998]
			1600	100	Hot wall		[Ped2007]
ETS (ethylenetrichlorosilane)	(C ₂ H ₅)SiCl ₃ (1:2)	H ₂	1000	144	(iso-T et iso-P) CVI	Composite	[Ara2002]
			1000-1300	133	(iso-P) CVI		[Nod1992]
R₂SiCl₂							
Dichloromethylvinylsilane	(CH ₃)C ₂ H ₅ SiCl ₂ (1:3)	Pas de gaz porteur	700-1000	0,07		Coating	[Kan2006]

Tableau I.2 : Précurseurs organométalliques halogénés du Si.

^a) coating = application métallurgique ; épitaxie = application microélectronique ; composite = élaboration de composites céramiques

Précurseurs	Formule (ou Si:C)	Gaz vecteur/additifs	T °C de dépôts	Pression (mbar)	Type de CVD	Applications ^a	Références
R₄Si							
SiEt₄ (tetraethylsilane)	(C ₂ H ₅) ₄ Si (1:8)	H ₂ , cumene	800-1100	8-26,7	Hot wall	Composite	[Mau1995]
TMS (Tetramethylsilane)	(CH ₃) ₄ Si (1:4)	H ₂	950-1150	0,87	Hot-wall	Polycristal	[Rod1995]
			1100-1600	0,66-133			[Mad1995]
		aucun	1200-1500	6,67-267	Cold wall		[Moh2000]
R₃SiH							
Diethylmethylsilane	(C ₂ H ₅) ₂ SiH(CH ₃) (1:5)	Pas de gaz porteur	700-1000	2.10 ⁻⁷ -1.10 ⁻⁵		Epitaxie	[Lim2004]
RSiH₃							
methylsilane	CH ₃ SiH ₃ (1:1)	H ₂	900-1100	1,33	RF-CVD	Epitaxie	[Yas2001]
		H ₂ HCl	600-1000			Coating	[Hab2007]
R₃Si-R-SiR₃							
Bistrimethylsilylmethane	C ₇ H ₂₀ Si ₂ (2:7)	H ₂	1240-1440	480		Epitaxie	[Jeo2000]
1,3 disilanebutane	H ₃ SiCH ₂ SiH ₂ CH ₃ (2:2)		925	0,07	Hot wall	Epitaxie	[Boo1995, Boo2003, Wei2009]
R₃Si-O-SiR₃							
Hexamethylsiloxane	(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃	H ₂ et Ar	750	400	Plasma-CVD	Coating	[Li2006]
R₃Si-SiR₃							
HMDS (hexamethyldisilane)	(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃ (2:6)	H ₂	25-400	2,66	Laser-CVD	Coating	[Wat1997]
		N ₂ ou Ar			Ion beam-CVD	Coating	[Mat2003]
		H ₂	1100-1250	1000	Hot wall	Epitaxie	[gup2008]
PSE (CVD-4000 ou CVD-2000)	-[Si-CH ₂] _n - (1:1)	Ar	850-1300	0,1-4	Hot wall	Coating	[Che2005, Liu1999 Sta]
RD-189	(CH ₃) ₂ CHSiH(CH ₃) ₂ (1:5)	H ₂	850-1300	1000	Hot wall	Coating	[Sta]

Tableau I.3 : Précurseurs organométalliques non halogénés du Si.

^a) coating = application métallurgique ; épitaxie = application microélectronique ; composite = élaboration de composites céramiques

Précurseurs	p.f. (°C) ^a	p.e. (°C) ^a	Pression de vapeur (kPa)	f.p. (°C) ^a	Densité (g.cm ⁻³)	Viscosité dynamique (mPa.s)	Ref.
DSB	< 0	44	54.1	< 0	0.674	n.r. ^b	[Gel, Liu2004b]
PSE	-40	70-150 ^c	0.67	9	0.885	1.52	[Sta]

Tableau I.4 : Propriétés physiques des précurseurs moléculaires et du solvant utilisés pour le dépôt de films de SiC par DLI-CVD (données en conditions standards, *i.e.* 10⁵ Pa ou 25 °C). a : p.f. point de fusion; p.e. point d'ébullition; f.p. point éclair. b : n.r. signifie non reporté. c : déterminé à 267 Pa.

Nous avons listé un nombre important de précurseurs utilisés pour le dépôt de SiC par CVD. Suite à cette synthèse des précurseurs existant, notre choix s'est porté sur deux composés organométalliques : le **disilabutane (DSB)** et le **polysilyléthylène (PSE)**. Les raisons de ce choix tiennent en cinq points :

- le ratio Si:C dans la molécule est de 1:1.
- les liaisons Si-C sont préformées
- l'architecture de ces molécules préfigure la structure cubique du SiC
- ils sont liquides à température ambiante, ce qui permettra de les injectés purs
- ils sont disponibles dans le commerce

IV. Sélection des précurseurs de carbure d'hafnium

Le carbure d'hafnium fait parti de la famille des carbures haute température : point de fusion très élevé (3890 °C) et faible volatilité [Say2004]. La formation de l'oxyde d'hafnium (HfO₂), avec un point de fusion de 2760 °C, et l'absence de la formation d'un oxyde volatil feraient du HfC meilleur candidat que le SiC pour des applications hautes températures. Cependant, le HfO₂ est poreux, sensible aux chocs thermiques et sujet à l'écaillage [Bro1998]. Néanmoins, l'oxydation du HfC à haute température forme une structure hétérogène à trois couches : (i) une couche résiduelle de HfC, (ii) une couche intermédiaire dense d'oxyde contenant du C (HfO_{2-x}C_y) et (iii) une couche d'oxyde poreuse surface. La couche intermédiaire a montré de bonnes propriétés barrières grâce à un coefficient de diffusion très faible [Bar1993].

Synthèse bibliographique

Peu d'informations sont disponibles sur les dépôts à base d'hafnium en phase vapeur. Une référence donnée par [Kod1994] nous renseigne sur la possibilité de déposer de l'hafnium sous forme métallique à partir de HfI_4 , à une température de 1100 °C. Néanmoins, une bibliographie plus importante sur l'oxyde d'hafnium est disponible. Ce composé est notamment utilisé en électronique et microélectronique en tant que barrière de diffusion. Plusieurs précurseurs peuvent être référencés, le plus ancien étant le hafnium *tert*-butoxide [Fra2004, Kim2007, Kod1994]. Le précurseur le plus commun reste néanmoins le tetrakis(diméthylamino)hafnium (TDMAH) qui peut être associé avec de l'oxygène pour déposer du HfO_2 [Mae2002], et ses dérivés de synthèse de ce dernier auquel des groupes NR_2 (R= éthyle ou méthyle) ont été substitués par des composés organiques contenant de l'oxygène [Mil2006, Mil2009, Pat2006, Pot2009, The2007]. Nous trouvons également des revêtements de silicate d'hafnium (HfSi_xO_y) à partir d' $\text{Hf}(\text{OSi}i\text{BuMe}_2)_4(\text{Et}_2\text{NH})$ [Rob2004], de $\text{HfCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ associé à de la vapeur d'eau [Nam2003, Nam2006]

Plus intéressant, des carbonitrides d'hafnium ont été déposés par PA-MOCVD à partir de $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_4$ (TDEAH) pour des températures comprises entre 200 et 300 °C [Han2000]. Enfin, des carbures d'hafnium ont été élaborés à partir de HfCl_4 associé à CH_4 et H_2 à 950 °C [Ach1994, Hac1975, Wun1999a, Wun1999b]. Lors de ces travaux de thèse, Szwedek a proposé un process complet pour le dépôt de HfC par CVD haute température à partir d'espèces HfCl_x , formées par chloruration d'Hf métallique. De l'Hf métallique est placé dans un four à 800 °C et est traversé par un mélange gazeux HCl/Ar , les espèces HfCl_x se forment et sont ensuite entraînées dans un réacteur CVD vertical à paroi chaude (1050 °C, 15 kPa). Ces vapeurs de HfCl_x sont mélangés à du CH_4 et de l' H_2 pour permettre la formation de HfC sur des substrats de SiC [Szw2010]. On trouve également l'utilisation de la molécule Cp_2HfMe_2 utilisée en PE-MOCVD avec une température de dépôt de 400 °C [Spa1995].

Spatenka *et al.* précisent que les films de HfC obtenus à partir de Cp_2HfMe_2 contiennent un taux de carbone supérieur à la stœchiométrie. L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène au cours du dépôt diminue le taux de C dans les films [Spa1995].

Ce précurseur (Cp_2HfMe_2) a également été utilisé en OMCVD pour le dépôt d'un film de HfO_2 entre 300 et 650 °C, et malgré une étude de la composition des films par XPS, aucune information sur le taux de carbone présent dans ces films n'est précisée. Il est précisé cependant que des résidus organiques provenant du précurseur se retrouvent dans les dépôts, mais ceux-ci sont éliminés après recuit à 800 °C [Smi2008].

Synthèse bibliographique

Ce bref tour d'horizon montre que la CVD du carbure d'hafnium est peu étudié. Bien entendu, les précurseurs contenant de l'oxygène ne sont pas retenus. Les composés de type $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$, avec une préférence pour $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ car il est liquide à température ambiante, et le bis(cyclopentadienyl) hafnium (Cp_2HfMe_2) pourraient nous convenir. Cependant des contaminations en nitrures et un fort taux de carbone des films dans le cas de l'utilisation de $\text{Hf}(\text{NR}_2)_4$ pourraient nuire à la qualité des films élaborés.

Le composé retenu est donc **bis(cyclopentadienyl) hafnium (Cp_2HfMe_2)**. Ce composé se trouve sous forme solide à température ambiante, mais des solvants organiques (éther) rentrent en jeu lors de sa synthèse. Il a donc de fortes chances de se solubiliser facilement dans du toluène [Sam1973]. L'étude de la stabilité thermique par analyse thermique différentielle de ce précurseur a montré que sa décomposition commençait à une température supérieure à 260 °C et arrive à son maximum à 310 °C [Raz1982]. Il est probable que ce composé se décompose trop rapidement dans notre réacteur. Un second précurseur est retenu, il s'agit de la molécule mère de ce dernier : le **bis(cyclopentadienyl) hafnium dichloride (Cp_2HfCl_2)** [Sam1973]. La présence de Cl, malgré les inconvénients liés au sous produit de décomposition HCl, devrait stabiliser la molécule et permettre des dépôts à plus haut température.

V. Références

[Abr1997] A. Abrutis, J.P. Sénateur, F. Weiss, V. Kubilius, V. Bigelyté, Z. Saltyté, B. Vengalis, and A. Jukna, *Thin YBCO films on NdGaO₃ (001) substrates grown by injection CVD*, Supercond. Sci. and Tech. 10 (1997) 959-965.

[Abr2003] A. Abrutis, A. Bartasyte, V. Kubilius, A. Teiserskis, P. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, and C. Dubourdieu, *Growth of Al₂O₃ films by pulsed injection MOCVD: comparative study of precursor materials* in Chem. Vapor Depos., ed. by M. Allendorf, F. Maury, and F. Teyssandier, The Electrochemical Society, Vol.2 (*Chem. Vapor Depos. XVI et EuroCVD 14*, Paris, 2003), p.771-776.

[Ach1994] H.F. Ache, J. Goschnick, M. Sommer, G. Emig, G. Schoch, and O. Wormer, *Chemical vapour deposition of hafnium carbide and characterization of the deposited layers by secondary-neutral mass spectrometry*. Thin Solid Films, 241 (1994), 356-360.

[Agu1995] J.M. Agullo, F.M.a.J.M.J., *Mechanical properties of SiC/SiC composites with a treatment of the fiber/matrix interfaces by metal-organic chemical vapor co-deposition of C and Si_xC_(1-x)*. Journal de physique IV, 3 (1993) 549-556.

[And1996] J. Andrei, and L. Francis, *Kinetics of CVD of stoichiometric and Si-excess SiC in the system MTS/H₂ at medium decomposition of MTS*. Chemical Vapor Disposition, 2 (1996) 141-146.

[Anf1997] D. Angermeier, R. Monna, A. Slaoui, and J.C. Muller, *Modeling and analysis of the silicon epitaxial growth with SiHCl₃ in a horizontal rapid thermal Chem. Vapor Depos. reactor*. J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3256-3261.

[All1990] M.D. Allendorf, and R.J. Kee, *A model of silicon carbide Chem. Vapor Depos.. Proc. - Electrochem. Soc 90* (1990) 679-85.

[Ara2002] H. Araki, T. Noda, W. Yang, and A. Kohyama, *Homogeneity and flexural properties of SiC/SiC composites prepared by CVI method*. J. Nuc. Mater., 307-311 (2002) 1210-1214.

[Aub1985] A. Aubert, J. Danroc, A. Gaucher, and J.P. Terrat, *Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition*, Thin Solid Films 126 (1985) 61-67.

[Aud1978] S. Audisio, *Les dépôts chimiques en phase gazeuse*, L'actualité chimique 8 (1978) 25-33.

[Bah1996] W. Bahng, and H.J. Kim, *Heteroepitaxial growth of beta-SiC thin films on Si(100) substrate using bis-trimethylsilylmethane*. Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 4053-4055.

[Bar1993] C. B. Bargeron, R. C. Benson, A. N. Jette and T. E. Phillips, *Oxydation of hafnium carbide in the temperature range 1400° to 2060 °C*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1040.

[Ben1997] P. Benaben, *Chromage*, in "*Traité Matériaux Métalliques*", Techniques de l'Ingénieur (1997).

[Ber2000] S. Bertrand, C. Droillard, R. Paillet, X. Bourrat, and R. Naslain, *TEM structure of (PyC/SiC)_n multilayered interphases in SiC/SiC composites*. J. Am. Eur. Soc., 20 (2000) 1-13.

[Boo1995] J. H. Boo, K.S. Yu, Y. Kim, S.H. Yeon, and I.N. Jung, *Growth of Cubic SiC Films Using 1,3-Diisobutane*. Chemistry of Materials, 7 (1995) 694-698.

[Boo2003] J.H. Boo, D.C. Lim, S.B. Lee, K.W. Lee, M.M. Sung, Y. Kim, and K.S. Yu, *Growth of cubic SiC thin films on Si(001) by high vacuum Chem. Vapor Depos. using 1,3-diisobutane and an investigation of the effect of deposition pressure*. J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct.--Process., Meas. and Phenomena, 211 (2003) 1870-1875.

[Bre1990] K. Brennfleck, G. Porsch, H. Reich, and H.J. Scheiffarth, *CVD of silicon carbide on an industrial scale*. Proc. - Electrochem. Soc. FIELD Full Journal
Title: Proceedings - Electrochemical Society, 90-12(Proc. Int. Cof. Chem. Vap. Deposition, 11th, 1990) 395-403.

[Bro1998] J. W. Brockmeyer and B.E. Williams; *Characterization and testing of layered HfC/SiC protective coatings*, in : *hard coatings based on borides, carbides and nitrides*, A. Kumar, Y.-W. Chung and R.W.J. Chia (Eds), The Minerals, Metals & Materials Society; 259-268 (1998).

[Che2005] Q.-M.Cheng, L.V. Interrante, M. Lienhard, Q. Shen, and Z. Wu, *Methylene-bridged carbosilanes and polycarbosilanes as precursors to silicon carbide--from ceramic composites to SiC nanomaterials*. J. Am. Ceram. Soc., 25 (2005). 233-241.

[Das2006] A. Dasgupta, P.A. Premkumar, F. Lawrence, L. Houben, P. Kuppasami, M. Luysberg, K.S. Nagaraja, and V.S. Raghunathan, *Microstructure of thick chromium-nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique*, Surf. Coat. Tech. In Press (2006).

[Dav2008]. P. David, *Réalisation de dépôts de SiC sur des structures fibreuses minces*. Rapport LMI, 2008.

[Dha2006] G. Dhanaraj, M. Dudley, Y. Chen, B. Ragothamachar, B. Wu, and H. Zhang, *Epitaxial growth and characterization of silicon carbide films*. J. Cryst. Growth, 287 (2006) 344-348.

[Dou2006] A. Douard, *Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-CVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques*, Thèse de l'INPT, (2006).

[Edw1999] D.A. Edwards, R.M. Harker, M.F. Mahon, and K.C. Molloy, *Aerosol-assisted Chem. Vapor Depos. (AACVD) of silver films from triphenylphosphine adducts of silver beta-diketonates and beta-diketoimines, including the structure of [Ag(hfac)(PPh₃)]*, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1771-1780.

[End2001] J.P. Endle, Y.M. Sun, N. Nguyen, S. Madhukar, R.L. Hance, J.M. White, and J.G. Ekerdt, *Iridium precursor pyrolysis and oxydation reactions and direct liquid injection Chem. Vapor Depos. of iridium films*, Thin Solid Films 388 (2001) 126-133.

[Fan2008] M. A. Fanton, B.E. Weiland, and J.M. Redwing, *Growth of thick p-type SiC epitaxial layers by halide Chem. Vapor Depos.* J. Cryst. Growth, 310 (2008) 4088-4093.

[Fel1997] F. Felten, J.P. Senateur, M. Labeau, K.Y. Zhang, and A. Abrutis, *Deposition of Ta₂O₅/SiO₂ multilayers films by a new process injection MOCVD*, Thin Solid Films 296 (1997) 79-81.

[Fra2004] M. M. Frank, S. Sayan, S. Doermann, T.J. Emge, L.S. Wielunski, E. Garfunkel, and Y.J. Chabal, *Hafnium oxide gate dielectrics grown from an alkoxide precursor: structure and defects*. Mater. Sci. Eng., B, 2004. B109(1-3): p. 6-10.

[Gao2004] L. Gao, P. Härter, C. Linsmeier, J. Gstöttner, R. Emling, and D. Schmitt-Landsiedel, *Metalorganic Chem. Vapor Depos. of silver thin films for future interconnects by direct liquid injection system*, Materials Science in Semiconductor Processing 7 (2004) 331-335.

[Gas2005] C. Gasques, F. D. Duminica, F. Maury and F. Ossola, *MOCVD of Cr₃(C,N)₂ and CrSi_xC_y Films*, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) G651-G659.

[Gel] www.gelest.com

[Gue2006] Gueroudji, L., *Etude de l'incorporation du carbone dans les revêtements à base de chrome élaborés par MOCVD*. Thèse de l'INPT, 1996.

[Gup2008] A. Gupta, J. Sengupta, and C. Jacob, *An atomic force microscopy and optical microscopy study of various shaped void formation and reduction in 3C-SiC films grown on Si using Chem. Vapor Depos.*. Thin Solid Films, 516 (2008) 1669-1676.

[Hab2007] H. Habuka, M. Watanabe, Y. Miura, M. Nishida, and T. Sekiguchi, *Polycrystalline silicon carbide film deposition using monomethylsilane and hydrogen chloride gases*. J. Cryst. Growth, 300 (2007) 374-381.

[Hak1975] M. J. Hakim, *Chem. Vapor Depos. of hafnium nitride and hafnium carbide on tungsten wires*. 1975: Electrochem. Soc.

[Han2000] J. G. Han, Y.K. Cho, J.S. Yoon, K.T. Rie, W.C. Roh, D. Jung, S.W. Lee, and J.H. Boo, *Growth of Hf(C,N) thin films on Si(100) and D2 steel substrates by plasma assisted MOCVD*. Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 73-78.

[Hin1981] H. E. Hintermann, *Tribological and protective coatings by Chem. Vapor Depos.* Thin Solid Films FIELD Full Journal Title:Thin Solid Films, 84 (1981) 215-243.

[His1991] R. Hiskes, S.A. DiCarolis, J.L. Young, S.S. Laderman, R.D. Jacowitz, and R.C. Taber, *Single source metalorganic Chem. Vapor Depos. of low microwave surface resistance YBa₂Cu₃O₇*, Appl. Phys. Lett. 59(5) (1991) 606-607.

[Hof1998] J. Hofmann, and S. Veprek, *Ultra thin 3C-SiC pseudomorphic films on Si (100) prepared by organometallic CVD with methyltrichlorosilane*. Thin Solid Films, 318 (1998) 18-21.

[Ito1997a] A. Itoh, and H. Matsunami, *Analysis of Schottky barrier heights of metal/SiC contacts and their possible application to high-voltage rectifying devices*. Phys. Status Solid. 162 (1997) 389-408.

[Ito1997b] A. Itoh, and H. Matsunami, *Single crystal growth of SiC and electronic devices*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 22 (1997) 111-197.

[Jeo2000] J. K., Jeong, H.J. Na, J. Choi, C.S. Hwang, H.J. Kim, and W. Bahng, *Homoepitaxial growth of 6H-SiC thin films by metal-organic Chem. Vapor Depos. using bis-trimethylsilylmethane precursor*. J. Cryst. Growth, 210 (2000) 629-636.

[Kan2006] Kang, B.C., O.M. Moon, and J.H. Boo, *A comparative study on SiC thin films grown on both uncatalyzed and Ni catalyzed Si(100) substrates by thermal MOCVD using single molecular precursors*. Thin Solid Films, 501 (2006). 181-185

[Kau1993] A.R. Kaul and B.V. Seleznev, *New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices*, Journal de Physique IV 3 (1993) 375-378.

[Kim2007] J. Kim, and K. Yong, *Conformal growth and characterization of hafnium silicate thin film by MOCVD using HTB (hafnium tetra-tert-butoxide) and TDEAS (tetrakis-diethylamino silane)*. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 18 (2007) 391-395.

[Kod1994] T. T. Kodas, M.J. Hampden-Smith, and Editors, *The Chemistry of Metal CVD*. (1994) 530 pp.

[Lam1995] F. Lamouroux, X. Bourrat, R. Naslain, and J. Thebault, *Silicon carbide infiltration of porous C—C composites for improving oxidation resistance*. Carbon, 33 (1995) 525-535.

[Lan1995] F. Langlais, and C. Prebende, *On the chemical process of CVD of silicon carbide-based ceramics from the silicon-carbon-hydrogen-chlorine system*. Proc. - Electrochem. Soc. FIELD Full Journal Title:Proceedings - Electrochemical Society, 1990. 90-12(Proc. Int. Cof. Chem. Vap. Deposition, 11th, (1990) 686-695.

[Lau1996] G.A. Lausmann, *Electrodeposited hard chromium*, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 814-820.

[Li2006] Y. S. Li, and S. Shimada, *Synthesis of anticorrosion SiC and SiNx films from alkoxide solution using liquid injection PECVD*. Surf. Coat. Tech., 201 (2006) 1160-1165.

[Lim2004] D.C. Lim, H.G. Jee, J.W. Kim, J.S. Moon, S.B. Lee, S.S. Choi, and J.H. Boo, *Deposition of epitaxial silicon carbide films using high vacuum MOCVD method for MEMS applications*. Thin Solid Films, 459 (2004) 7-12.

[Liu1999] Q. Liu, H.J. Wu, R. Lewis, G.E. Maciel, L.V. Interrante, *Investigation of the Pyrolytic Conversion of Poly(silylenemethylene) to Silicon Carbide*, Chem. Mater., 11 (1999) 2038.

[Liu2004a] R. Liu, C. Zhang, X. Zhou, and Y. Cao, Structural analysis of chemical vapor deposited [beta]-SiC coatings from CH₃SiCl₃-H₂ gas precursor. *J. Cryst. Growth*, 270 (2004) 124-127

[Liu2004b] W.L. Liu, H. R. Xia, X. Q. Wang, H. Han, P. Zhao, Y. B. Lü, S. Q. Sun, Y. M. Wang, H. G. Yoon, J. H. Boo, S. B. Lee, S. C. Park, H. Kang, *Adsorption and decomposition of 1,3-disilabutane on Si (111)-7×7*, *Thin Solid Films*, 461 (2004) 266.

[Lop2005] E. López, S. Chiussi, U. Kosch, P. González, J. Serra, C. Serra, and B. León, *Compositional, structural and optical properties of Si-rich a-SiC:H thin films deposited by ArF-LCVD*. *Appl. Surf. Sci.*, 248 (2005) 113-117.

[Lou1995] F. Loumagne, F. Langlais, and R. Naslain, *Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH₃SiCl₃/H₂ gas precursor*. *J. Cryst. Growth*, 155 (1995) 198-204.

[Lug1988] A. S. Lugin, V.B. Polikarpov, V.A. Dodonov and E.K. Klement'ev, *Chromium films produced by pyrolysis of its bis-arene complexes in the presence of sulfur-containing additives*, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 61 (1988) 1235-1239.

[Mac2002] H. Machida, Hoshino, A, Suzuki, T, Ogura, A, Ohshita, and Y, *MOCVD precursors for Ta- and Hf-compound films*. 2002, Amsterdam, PAYS-BAS: Elsevier. 933.

[Mad1995] V. Madigou, S. Veintemillas, R. Rodríguez-Clemente, A. Figueras, B. Armas, and C. Combescure, *Thermodynamic analysis of metalorganic chemical vapour deposition of SiC using tetramethylsilane as precursor. II. Influence of the minority tetramethylsilane pyrolysis byproducts in the preferred crystallization of SiC layers*. *J. Cryst. Growth*, 148 (1995) p. 390-395.

[Mar1997] C. Marcadal, E. Richard, J. Torres, J. Palleau, and R. Madar, *CVD process for copper interconnection*, *Microelectron. Eng.* 37-38 (1997) 97-103.

[Mau1992a] F. Maury, and F. Ossola, *Evaluation of tetra-alkylchromium precursors for organometallic chemical vapour deposition I. films grown using Cr[CH₂C(CH₃)₃]₄*, Thin Solid Films, 207 (1992) 82-89.

[Mau1992b] F. Maury, and F. Ossola, *Evaluation of tetra-alkylchromium precursors for organometallic Chem. Vapor Depos. II: Unusual low temperature chromium carbide deposition from Cr[C(CH₃)₃]₄*. Thin Solid Films, 219 (1992) 24-29.

[Mau1995] F. Maury, and J.M. Agullo, *Chemical vapor co-deposition of C and SiC at moderate temperature for the synthesis of compositionally modulated Si_xC_{1-x} ceramic layers*. Surf. Coat. Tech., 76-77 (1995) 119-125.

[Mau2009] F. Maury, A. Douard, S. Delclos, D. Samelor, and C. Tendero, *Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD*. Surf. Coat. Tech., 204 (2009) 983-987.

[Mat2003] T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, and T. Takeuchi, *Ion beam-induced Chem. Vapor Depos. with hexamethyldisilane for hydrogenated amorphous silicon carbide and silicon carbonitride films*. Surf. Coat. Tech., 169-170 (2003). 624-627.

[Mau1999] F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Gueroudji, *Low temperature MOCVD routes to chromium metal thin films using bis(benzene)chromium*, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3716-3723.

[Mau2005] F. Maury, *MOCVD of hard metallurgical coatings: Examples in the Cr-C-N system*, Electrochim. Acta 50(23) (2005) 4525-4530.

[Mi2009] J. Mi, and W.J. Lackey, *SiC line deposition using laser CVD*. Journal of Materials Processing Technology, 209 (2009) 3818-3829.

[Mil2006] A. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H.-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, and A. Devi, *Guanidinate-Stabilized Monomeric Hafnium Amide Complexes as Promising Precursors for MOCVD of HfO₂*. Inorg. Chem., 45 (2006) 11008-11018.

[Mil2007] A. Milanov, R. Thomas, M. Hellwig, K. Merz, H.-W. Becker, P. Ehrhart, R.A. Fischer, R. Waser, and A. Devi, *LI-MOCVD of HfO₂ thin films using engineered amide based Hf precursors*. Surf. Coat. Technol., 201 (2007) 9109-9116.

[Mye2005] R. L. Myers, Y. Shishkin, O. Kordina, and S.E. Sadow, *High growth rates (>30 [mu]m/h) of 4H-SiC epitaxial layers using a horizontal hot-wall CVD reactor*. J. Cryst. Growth, 285 (2008) 486-490.

[Moh2002] S. S. Mohammed, M.S. Juan, K. Honghua, and M. Arumugam, *Modeling of Laser-Induced Chem. Vapor Depos. of Silicon Carbide Rods from Tetramethylsilane*. J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000). 1947-1952.

[Na2002] J.S. Na, D.H. Kim, K. Young, and S.W. Rhee, *Direct Liquid Injection Metallorganic Chem. Vapor Depos. of ZrO₂ thin films using Zr(dmae)₄ as a novel precursor*, J. Electrochem. Soc. 149(1) (2002) C23-C27.

[Nam2006] W.-H. Nam, and S.-W. Rhee, *Atomic layer deposition of hafnium silicate thin films using HfCl₂[N(SiMe₃)₂]₂*. Stud. Surf. Sci. Catal., 159 (2006) 373-376.

[Nam2003] W.-H. Nam, and S.-W. Rhee, *Atomic layer deposition of hafnium silicate thin films using HfCl₂[N(SiMe₃)₂]₂ and H₂O*. Electrochem. Solid-State Lett., 7 (2003) C55-C56.

[Oss1997] F. Ossola, and F. Maury, *MOCVD Route to Chromium Carbonitride Thin Films Using Cr(NEt₂)₄ as Single-Source Precursor: Growth and Mechanism*, Chem. Vapor Depos., 3 (1997) 137-143.

[Pat2006] U. Patil, R. Thomas, A. Milanov, R. Bhakta, P. Ehrhart, R. Waser, R. Becker, H.-W. Becker, M. Winter, K. Merz, R.A. Fischer, and A. Devi, *MOCVD of ZrO₂ and HfO₂ thin films from modified monomeric precursors*. Chem. Vap. Deposition, 12 (2006) 172-180.

[Pie2000] H.O. Pierson, and Editor, *Handbook of Chem. Vapor Depos.: Principles, Technology and Applications*, 2nd Edition. (2000). 482 pp.

[Pol1984] V. B. Polikarpov, A.S. Luzin, V.A. Dodonov and E.K. Klement'ev, *Chromium films prepared by the pyrolysis of bis-arene complexes of chromium in the presence of chlorine-containing hydrocarbons*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 20 (1984) 1839-1842.

[Pot2009] R. Pothiraja, A. Milanov, H. Parala, M. Winter, R.A. Fischer, and A. Devi, *Monomeric malonate precursors for the MOCVD of HfO₂ and ZrO₂ thin films*. Dalton Trans., 4 (2009) 654-663.

[Ped2007] H. Pedersen, S. Leone, A. Henry, F.C. Beyer, V. Darakchieva, and E. Janzén, *Very high growth rate of 4H-SiC epilayers using the chlorinated precursor methyltrichlorosilane (MTS)*. J. Cryst. Growth, 307 (2007) 334-340.

[Qia2005] F. Qiangang, L. He jun, S. Xiaohong, L. Kezhi, H. Zhibiao, and W. Jian, *Microstructure and growth mechanism of SiC whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD*. Mater. Lett., 59 (2005) 2593-2597.

[Raz1982] G. A. Razuvaev, V. P. Mar'n, O. N. Drushkov, and L. I. Vyshinskaya, *Thermal decomposition of bis(cyclopentadienyl)hafnium compounds and their deuterated analogues*, J. Organomet. Chem., 231 (1982) 125-136.

[Rob2004] J.L. Roberts, P.A. Marshall, A.C. Jones, P.R. Chalker, J.F. Bickley, P.A. Williams, S. Taylor, L.M. Smith, G.W. Critchlow, M. Schumacher, and J. Lindner, *Deposition of hafnium silicate films by liquid-injection MOCVD using a single source or dual source approach*. J. Mater. Chem., 14 (2004) 391-395.

[Rod1995] J. Rodríguez-Viejo, J. Stoe menos, N. Clavaguera, and M.T. Clavaguera-Mora, *Growth morphology of low-pressure metalorganic Chem. Vapor Depos. silicon carbide on a-SiO₂/Si(100) substrates*. J. Cryst. Growth, 155 (1995) 214-222.

[Sch1990] F. Schuster, *Dépôts chimiques en phase vapeur de revêtements durs issus du système Cr-C-N à partir de sources organométalliques*. Thèse de L'INPT, 1990.

[Sel2011] J. Selvakumar, D. Sathiyamoorthy, K.S. Nagaraja, *Role of vapor pressure of 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene in developing silicon carbide thin film using a plasma-assisted liquid injection Chem. Vapor Depos. process, Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3493-3498.

[Sam1973] E. Samuel, and M. D. Rausch, *Cyclopentadienyl and indenyl compounds of titanium, zirconium, and hafnium containing σ -bonded organic substituents*, (1973) 6263-6267.

[Say2004] A. Sayir, *Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite*, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 5995-6003.

[Sen1993] J.P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, and A. Abrutis, *Procédé et dispositif d'introduction de précurseurs dans une enceinte de dépôt chimique*, brevet FR 2707671 (1993).

[Smi2008] T. P. Smirnova, L. V. Yakovkina, V. N. Kaichev, Y. V. Shubin, N. B. morozova, and K.V. Zherikova, *Chemical vapour deposition and characterisation of hafnium oxide films*, *J. Phys. Chem. Sol.*, 69 (2008) 685-687.

[Sne1995] L.L. Snead, and O.J. Schwarz, *Advanced SiC composites for fusion applications*. *J. Nuc. Mater.*, 219 (1995) 3-14.

[Spa1995] P. Spatenka, H. Suhr, G. Erker, and M. Rump, *Formation of hafnium carbide thin films by plasma enhanced Chem. Vapor Depos. from bis(1-cyclopentadienyl)dimethylhafnium as precursor.*, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 60 (1995) p. 285-288.

[Sta] Starfiresystems, www.starfiresystems.com

[Suz2008] H. Suzuki, H. Araki, M. Tosa, and T. Noda, *SiC film formation from fluorosilane gas by plasma CVD*. J. Cryst. Growth, 294 (2006) 464-468.

[Szw2010] O. Szwedek, *Amélioration du comportement à très haute température des composites carbone/carbone par des revêtements alternés SiC/HfC*, thèse de l'Université Bordeaux 1 (2010).

[Tal1966] R. L. Tallman, *Epitaxial growth of silicon on hexagonal silicon carbide*: J. Appl. Phys., 37, 1966, 1588-1595. Vacuum, 16 (1966) 460-460.

[Tao] W. Tao, S.B. Desu, and T.K. Li, *Direct Liquid Injection MOCVD of high quality PLZT films*, Mater. Lett. 23 (1995) 177-180.

[The2007] A. Thenappan, J. Lao, H.K. Nair, A. Devi, R. Bhakta, and A. Milanov, *Vaporizable metalorganic compounds for deposition of metals and metal-containing thin films*. (2007) 58 pp.

[Wun1999a] V. K. Wunder, N. Popovska, and G. Emig, *Hafnium carbide as a barrier in multilayer coatings by Chem. Vapor Depos. (CVD)*. J. Phys. IV, 1999. 9(Pr8, Proceedings of the Twelfth European Conference on Chemical Vapour Deposition, 1 (1999) 509-516.

[Wun1999b] V. K. Wunder, N. Popovska, and G. Emig, *Study of hafnium carbide growth by CVD from in situ chlorinated hafnium*. Proc. - Electrochem. Soc., 1999. 98-23(Fundamental Gas-Phase and Surface Chemistry of Vapor-Phase Materials Synthesis), 264-267.

[Wat1997] A. Watanabe, M. Mukaida, T. Tsunoda, and Y. Imai, *Deposits obtained by photolysis of hexamethyldisilane by ArF excimer laser (SiC thin film preparation by ArF excimer laser Chem. Vapor Depos., Part 2)*. Thin Solid Films, 300 (1997) 95-100.

[Wei2000] F. Weiss, J. Lindner, J.P. Senateur, C. Dubourdieu, and V. Galindo, *Injection MOCVD: ferroelectric thin films and functional oxide superlattices*, Surf. Coat. Tech. 133-134 (2000) 191-197.

[Wei] N. F. Wei-Cheng Lien, Carlo Carraro and Roya Maboudian, Growth of Epitaxial 3C-SiC Films on Si(100) via Low Temperature SiC Buffer Layer. Crystal Growth & Design, 2009.

[Wes1974] B. Wessels, H.C. Gatos, and A.F. Witt, *Epitaxial growth of silicon carbide by Chem. Vapor Depos.. Silicon Carbide*, Proc. Int. Conf., 3rd FIELD (1974) 25-32.

[Xu2001] Y. Xu, L. Cheng, L. Zhang, H. Yin, and X. Yin, *High toughness, 3D textile, SiC/SiC composites by chemical vapor infiltration*. Materials Science and Engineering A, 318 (2001) 183-188.

[Yas2001] K. Yasui, K. Asada, T. Maeda, and T. Akahane, *Growth of high quality silicon carbide films on Si by triode plasma CVD using monomethylsilane*. Appl. Surf. Sci., -176 (2001) 495-498.

[Yeo2002] Yeon Park, J., H. Soo Hwang, W.-J. Kim, J. Il Kim, J. Hye Son, B. Jun Oh, and D. Jin Choi, *Fabrication and characterization of SiCf/SiC composite by CVI using the whiskering process*. J. Nuc. Mater., 307-311 (2002). 1227-1231

[Zie2008] M. Zielinski, M. Portail, T. Chassagne, S. Juillaguet, and H. Peyre, *Nitrogen doping of 3C-SiC thin films grown by CVD in a resistively heated horizontal hot-wall reactor*. J. Cryst. Growth, 310 (2008) 3174-3182.

***Chapitre II: Elaboration de films à
base de chrome par DLI-CVD mur
chaud.***

I. Dépôts de carbure de chrome (Cr-C¹)

I.1. Détails expérimentaux

Les substrats utilisés sont issus d'un wafer de Si orienté (100), d'épaisseur 500 μm (10x15 mm). Ils ont été dégraissés dans un bain à ultrasons d'éthanol. Les échantillons sont ensuite placés dans le réacteur CVD horizontal à parois chaudes, un pompage en vide primaire est ensuite effectué pendant 2 h. Un gaz de dilution neutre (N_2) est envoyé dans le réacteur (500 sccm) et la pression est ajustée à 50 Torr. La température de consigne du four est 475 $^\circ\text{C}$ (Tableau II.1).

Une source unique de chrome et de carbone est utilisée : la molécule de bis(benzène)chrome (noté BBC). Celles-ci est mise en solution dans du toluène. La concentration de BBC dans la solution est de 3×10^{-2} mol/L.

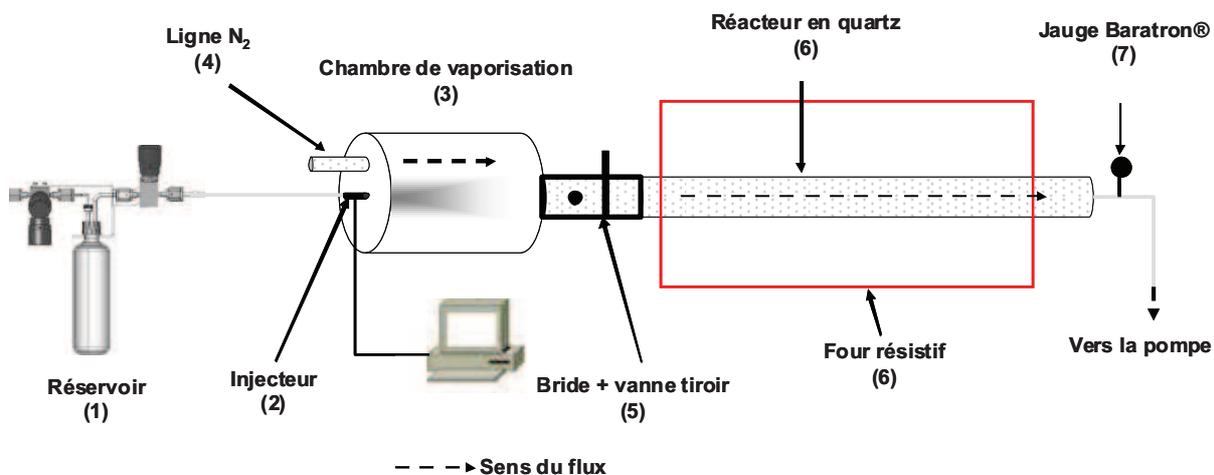


Figure II.1 : Schéma de principe du réacteur horizontal DLI-CVD mur chaud tel qu'utilisé en laboratoire.

La Figure II.1 présente un schéma du procédé tel que nous l'avons utilisé dans le laboratoire. Le réservoir (1) contenant la solution est pressurisée à 2 bars avec de l'azote afin d'amener le liquide jusqu'à l'injecteur. La solution est injectée (2), et le spray créé est évaporé dans une chambre d'évaporation flash chauffée à 200 $^\circ\text{C}$ (3). La phase gazeuse obtenue est ensuite acheminée par l'azote (4) jusqu'au réacteur de dépôt (6) dans lequel se trouvent les substrats. Ce schéma est détaillé dans l'annexe 1.

¹ Lorsqu'elle est utilisée, cette dénomination Cr-C regroupe les carbures stables cristallisés et les dépôts amorphes de stœchiométrie variable.

A titre de comparaison entre les différents procédés d'admission de précurseur dans le réacteur, une expérience de dépôt de carbure de chrome a été réalisée en MOCVD avec du BBC. Les paramètres expérimentaux ont été sélectionnés afin d'obtenir une quantité de BBC en phase gazeuse égale à celle obtenue en DLI-CVD (Tableau II.1).

De plus, comme le montre la Figure II.2 la, environ 1/3 de la phase gazeuse est constituée de vapeur de solvant dans le cas de la DLI-CVD. Cette vapeur peut-être considérée comme une source potentielle de C supplémentaire. Elle peut également influencer le bilan thermique de la phase gazeuse.

Procédés	MOCVD	DLI-CVD	DLI-CVD	DLI-CVD	DLI-CVD
	Cr-C # 1	Cr-C # 2	Cr # 3	Cr # 4	Cr # 5
T (°C)	475	475	475	475	475
P (Torr)	50	50	50	50	50
Q _T de N ₂ + solvant (sccm)	300	500+268	500+268	500+268	500+268
[BBC] dans le toluène (mol/L)	-	3x10 ⁻²	3x10 ⁻²	3x10 ⁻²	3x10 ⁻²
X _{BBC}	1,0x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³
[C ₆ Cl ₆] dans le toluène (mol/L)	0	0	0	0	3.10 ⁻³
[C ₆ H ₅ SH] dans le toluène (mol/L)	0	0	0	6.10 ⁻³	0
[S] dans le toluène (mol/L)	0	0	10 ⁻³	0	0
Rapport molaire Dopant/BBC (%)	-	-	3	20	10
Durée (h)	3	2	2	2	2

Tableau II.1 : Conditions expérimentales des dépôts de chrome métallique et de carbure de chrome.

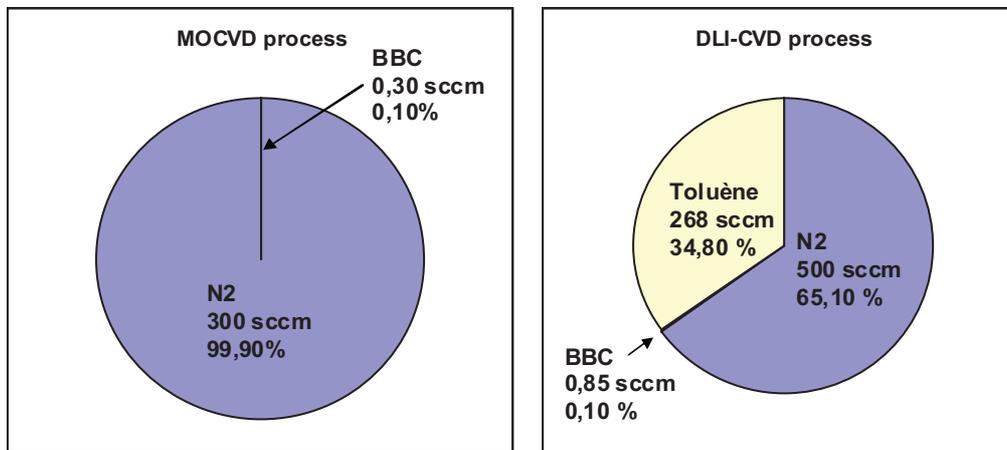


Figure II.2 : Compositions de la phase gazeuse en MOCVD et DLI-CVD (expériences # 1 et # 2, respectivement).

I.2. Résultats

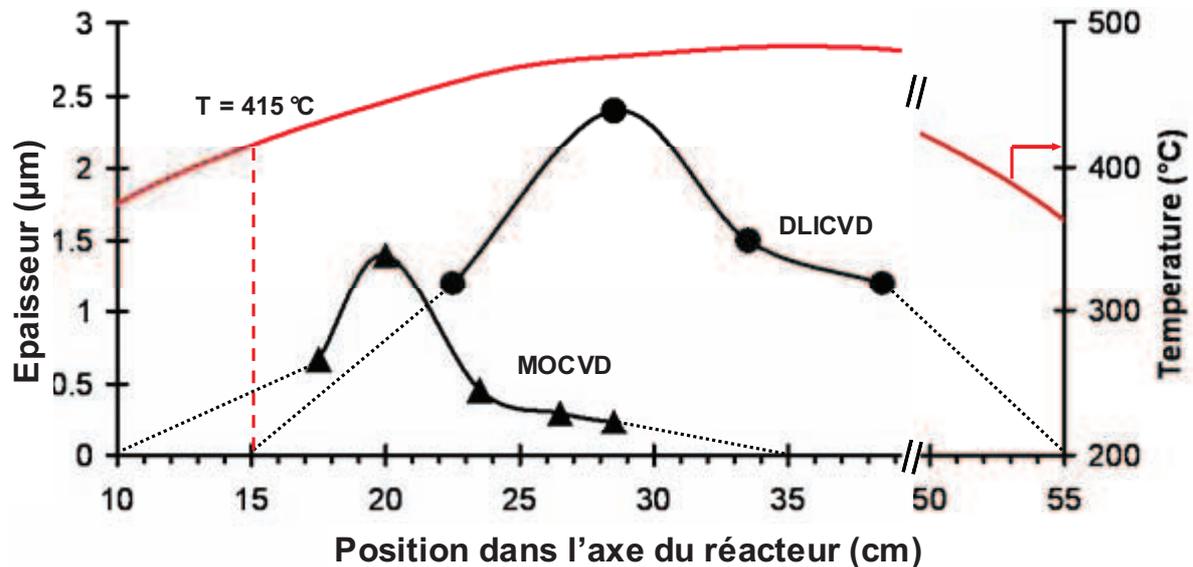


Figure II.3 : Gradient d'épaisseurs des couches de Cr-C déposées par MOCVD (▲) et DLI-CVD (●) en fonction de leur position dans l'axe longitudinal du réacteur. Les gradients de température dans le réacteur sont également reportés (courbe rouge). Expériences # 1 et # 2, respectivement.

La Figure II.3 permet de comparer les procédés MOCVD et DLI-CVD pour la mise en œuvre de films de Cr-C. Les deux expériences sont faites dans les mêmes conditions de température (T), de pression totale (P) et de fraction molaire en BBC (X_{BBC}) (Tableau II.1). La principale différence est la présence de vapeur de solvant (35 %) et de débit total, et donc de vitesse du front gazeux ou temps de séjour des espèces.

Nous observons le commencement du dépôt à 375 °C par MOCVD (côte $x = 10$ cm), et à 415 °C par DLI-CVD ($x = 15$ cm). L'énergie nécessaire pour initier la réaction de dépôt en MOCVD semblerait au premier abord plus faible que celle nécessaire en DLI-CVD, mais le décalage est dû très probablement à une vitesse du front gazeux plus grande en DLI-CVD (plus du double). En effet, du fait du débit total plus important en DLI-CVD (dû pour une grande partie à la présence de vapeur du solvant, Figure II.2), les molécules progressent plus en avant dans l'axe du réacteur pour atteindre la thermalisation nécessaire à leur décomposition.

La Figure II.3 montre également un taux de dépôt apparemment plus important en DLI-CVD qu'en MOCVD alors que les fractions molaires X_{BBC} étaient identiques (Tableau II.1). De plus, la fin de dépôt est observée à environ 35 cm en MOCVD et environ 53 cm en

DLI-CVD. Ces différences vont trouver leur explication dans le débit massique de BBC introduit dans le réacteur et dans l'appauvrissement en précurseur le long du réacteur.

Estimation de la quantité déposée en MOCVD (bilan de matière)

Plusieurs approches sont possibles pour estimer la quantité de carbure de chrome déposée (supposée ici être Cr_7C_3 car les films ont souvent une composition proche de cette stoechiométrie). Le bilan réactionnel simplifié de ce procédé MOCVD peut s'écrire :



1^{ère} approche (en partant du BBC vaporisé)- Expérimentalement, on a introduit 0,73 g de BBC dans un sublimateur (soit $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol). On estime en avoir consommé environ 2/3, soit 66 % ($2,3 \cdot 10^{-3}$ mol) après 3 h de dépôt. L'équation (1) nous dit qu'une mole de BBC donne 1/7 mole de Cr_7C_3 en supposant que la totalité du BBC introduit a été consommé par le dépôt. D'après cette hypothèse, on estime avoir déposé $3,28 \cdot 10^{-4}$ mole de Cr_7C_3 soit une masse de 131 mg.

2^{ème} approche (en partant du BBC vaporisé)- Les conditions expérimentales données dans le Tableau II.1 permettent d'estimer une masse théorique déposée au cours de l'expérience. Un premier calcul très approximatif nous permet d'estimer la fraction molaire de BBC :

$$X_{\text{BBC}} = \frac{P_v \times d}{p \times D} \quad (2)$$

où P_v est la pression de vapeur saturante du BBC à 105 °C [Dou2006], d le débit de gaz vecteur, D le débit total et P la pression totale : ce qui donne $X_{\text{BBC}} = 2 \cdot 10^{-3}$. Or, de part nos expériences antérieures [Mau2007], nous savons que cette valeur est majorée typiquement d'un facteur deux dans le cas d'une poudre sublimée car la pression partielle en BBC dans le sublimateur n'est pas la pression de vapeur saturante puisque l'équilibre thermodynamique solide-vapeur n'est jamais atteint car il est sans cesse déplacé. Une estimation plus proche de

la réalité serait $X_{BBC} = 10^{-3}$. Ensuite, le nombre de moles d'azote par unité de temps peut être calculé grâce à la loi des gaz parfaits dans les conditions standards (équation (3)). Enfin, nous pouvons revenir à la quantité de BBC consommé après 3 h de dépôt, soit $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol (équation (4)). En supposant à nouveau que la totalité du BBC introduit a été consommé par le dépôt, nous trouvons une masse théorique de dépôt de **137 mg**. Cette estimation, plus grossière que la précédente est cependant en bon accord.

$$n_{N_2} = \frac{P_{st} \times V_{st}}{R \times T_{st}} = \frac{760 \times 300}{62,36 \times 273} = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol / min} \quad (3)$$

$$n_{BBC} = X_{BBC} \times n_{N_2} * 180 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (4)$$

3ème approche (*en partant du dépôt*)- Une autre estimation de la masse déposée expérimentalement peut être déterminée à l'aide de la Figure II.3. Nous considérons que le volume déposée sur la paroi interne du réacteur (diamètre = 2,6 cm) et les échantillons peut se représenter par deux prismes à base triangulaire partageant une face centrée sur le maximum d'épaisseur de dépôt. De ce volume (surface totale recouverte multipliée par l'épaisseur en tout point), nous déduisons la masse déposée², soit **96 mg**.

Les trois méthodes décrites ci-dessus nous donnent des résultats tout à fait cohérents concernant la masse déposée au cours des 3 h de dépôt. La cohérence de ces modèles nous permet d'affirmer que les gradients d'épaisseur sont le fait de l'appauvrissement en BBC dans l'axe du réacteur et que la fin du dépôt observée à 35 cm en MOCVD est bien due à la consommation totale du BBC. La masse moyenne du Cr_7C_3 déposé estimée par ces 3 modèles est de **121 mg**, soit 3×10^{-4} moles³. L'hypothèse commune de ces 3 modèles est donc de considérer que $3 \times 10^{-4} \times 7 = 2,1 \times 10^{-3}$ moles de BBC ont été introduites en 3 h en MOCVD.

² En utilisant la densité du carbure de chrome Cr_7C_3 ($d = 6,7 \text{ g/cm}^3$).

³ En supposant que le carbure de chrome déposé a la formule virtuelle Cr_7C_3 ($M = 400 \text{ g}$)

I.2.a. Estimation de la quantité déposée en DLI-CVD (bilan de matière)

- **Notre première hypothèse** est de dire que la totalité de notre précurseur a été injecté dans le réacteur (les 160 cm³ de solution BBC/toluène ont été injectée) et que celui-ci s'est entièrement décomposé au cours de son passage dans le réacteur. La masse de BBC en solution dans les 160 cm³ de solution de toluène du container pressurisé était de 1,13 g, soit **5,42.10⁻³ mol de BBC**. D'après l'équation (1) et dans l'hypothèse précitée (100 % du BBC contribue au dépôt), ceci correspondrait à une masse déposée de Cr₇C₃ d'environ **310 mg**.
- **2^{ème} hypothèse (en partant du dépôt)**- La masse déposée expérimentalement peut être estimée à l'aide de la Figure II.3 suivant la même méthode que la 3^{ème} approche décrite ci-dessus. Nous calculons le volume déposé sur les parois interne du réacteur et nous trouvons une masse déposée de **239 mg**, ce qui est proche de l'estimation ci-dessus mais inférieur d'environ 23 %. Cette masse déposée correspond à **6x10⁻⁴ mol de Cr₇C₃** ce qui pourrait être obtenu à partir de 4,2x10⁻³ moles de BBC si la décomposition était de 100 %.

Ce désaccord de 23 % laisse donc penser que seulement 77 % du précurseur a été décomposé au cours du dépôt DLI-CVD et qu'environ 23 % a traversé le réacteur sans contribuer au dépôt. D'ailleurs, la fin du dépôt en DLI-CVD observée à la côte x = 53 cm s'explique par une chute brutale de la température estimée à cet endroit à environ 390 °C, qui passe donc en dessous de la température minimale de décomposition du BBC puisqu'en entrée du réacteur le début du dépôt apparait à environ 415 °C.

I.2.b. Conclusion sur les bilans de matières

La Figure II.2 nous montre que malgré une fraction molaire initiale identique, la quantité de Cr-C déposé par DLI-CVD (239 mg) est supérieure à celle en MOCVD (121 mg), soit le double. Cette différence se comprend en constatant, d'après les calculs ci-dessus, qu'en fait la quantité de BBC introduite dans les réacteurs MOCVD et DLI-CVD étaient

respectivement de $2,1 \times 10^{-3}$ et $4,2 \times 10^{-3}$ moles, **soit deux fois plus en DLI-CVD**. On peut donc en déduire que les vitesses de croissance sont identiques si le débit molaire de BBC est le même.

C'est là un atout du procédé DLI-CVD : nous avons plus de latitude pour agir sur les paramètres du procédé et en particulier accroître le débit de vapeur de précurseur (qui pourrait encore être augmenté) alors que les conditions de vaporisation par sublimation du BBC en MOCVD produisent déjà quasiment le maximum possible. Il s'en suit que l'optimisation de l'uniformité dans l'axe du réacteur s'en trouve facilitée car pour l'améliorer on sait qu'il faut accepter des rendements de pyrolyse assez faibles, compensés par des débits assez forts pour ne pas avoir des vitesses de croissance trop faibles.

I.3. Caractéristiques des dépôts MOCVD et DLI-CVD de Cr-C

La structure des films obtenus est nanocristalline pour la couche élaborée en MOCVD. Le diagramme RX montre un pic large centré vers 44° en 2θ à partir duquel une taille de cristallite est estimée à 3,3 nm par la formule de Scherrer. Les films obtenus par la DLI-CVD sont clairement amorphes, le signal entre 40 et 45° en 2θ est interprété par les pics principaux des carbures de chrome Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 (Figure II.4). La présence d'une phase amorphe d'oxyde, probablement Cr_2O_3 , est également possible en raison de l'élargissement du signal vers $34-36^\circ$.

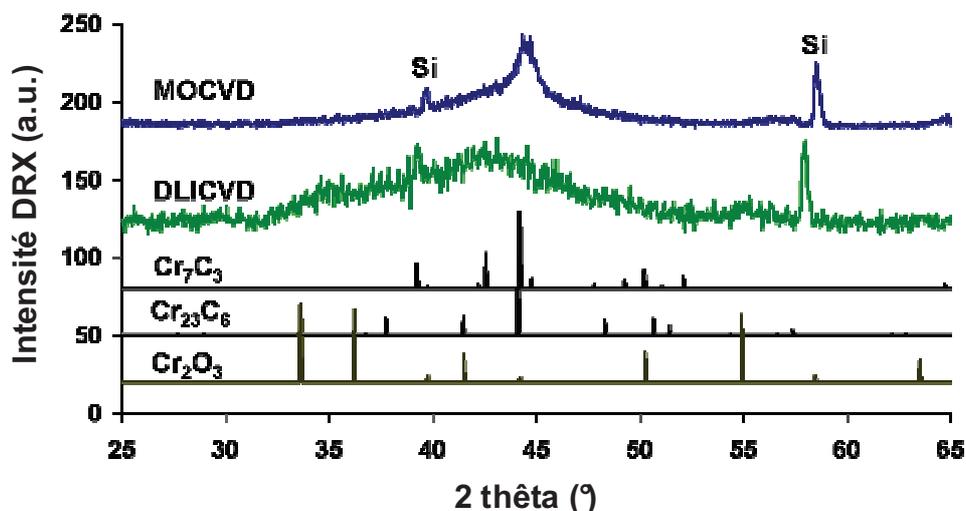


Figure II.4 : DRX de dépôts Cr-C MOCVD (# 1) et DLI-CVD (# 2) comparés à quelques composés de la littérature (fiches JCPDS).

Le choix de ces 2 carbures comme références pour nos couches est en corrélation avec l'étude de la composition des films. En effet, le rapport C/Cr de nos films est compris entre celui de ces 2 carbures. La contamination en O est assez faible mais suffisante pour confirmer la présence d'une phase d'oxyde qui avait été supposée par RX (Tableau II.2).

Echantillon	Cr (% at.)	C (% at.)	O (% at.)	C/Cr
DLI-CVD	71,4	21,8	6,8	0,31
MOCVD	70,2	21,7	8,1	0,31
Cr ₇ C ₃	70,0	30,0	-	0,43
Cr ₂₃ C ₆	79,3	20,7	-	0,26

Tableau II.2 : Composition atomique (EPMA) des films élaborés par DLI-CVD (# 2) et MOCVD (# 1).

Une analyse de la couche par SIMS montre une bonne homogénéité en composition dans l'épaisseur pour un film élaboré en DLI-CVD. Seul un excès d'oxygène est révélé à l'interface avec le substrat dû à l'oxyde natif de ce dernier (Figure II.5).

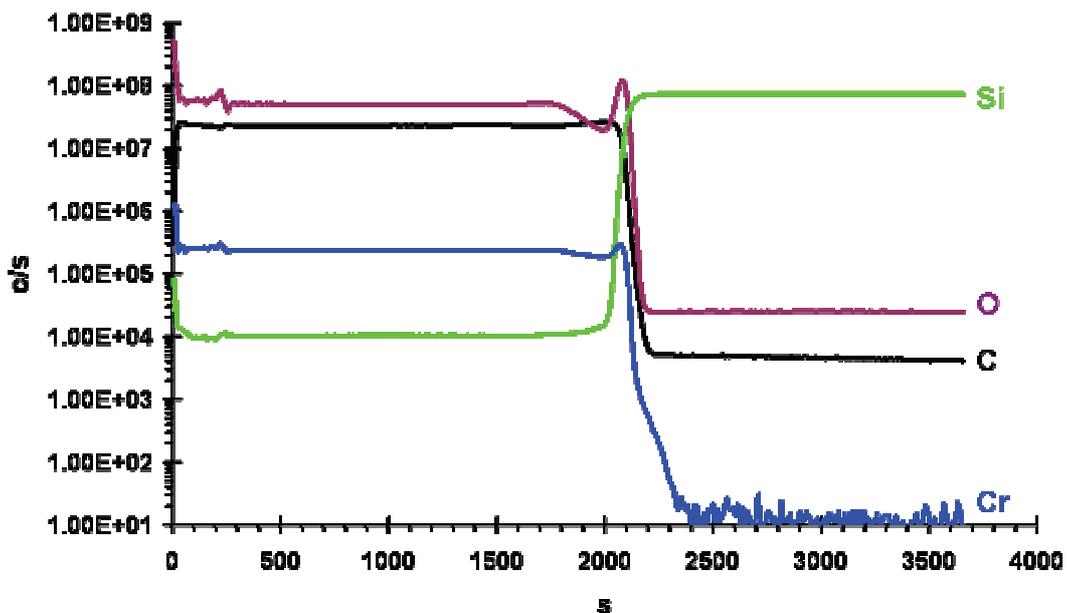


Figure II.5 : Profil SIMS d'une couche de Cr-C élaborée par DLI-CVD.

La Figure II.6 (a et b) montre une croissance de film assez hétérogène par MOCVD en ce sens qu'ils ne sont pas parfaitement continus. Ils présentent une croissance granulaire équiaxe et le film résulte de la coalescence de ces grains. Une vitesse croissance maximale de $0,5 \mu\text{m/h}$ a été mesurée (Figure II.3). La morphologie de surface des films élaborés par DLI-CVD est nettement plus lisse et la croissance tend à devenir colonnaire (Figure II.6 c et d). Les films DLI-CVD sont compacts, mais les échantillons placés en sortie de réacteur présentent une porosité ouverte due à une mauvaise coalescence des grains colonnaires. Une vitesse maximale de $1,5 \mu\text{m/h}$ a été déterminée grâce à la Figure II.3.

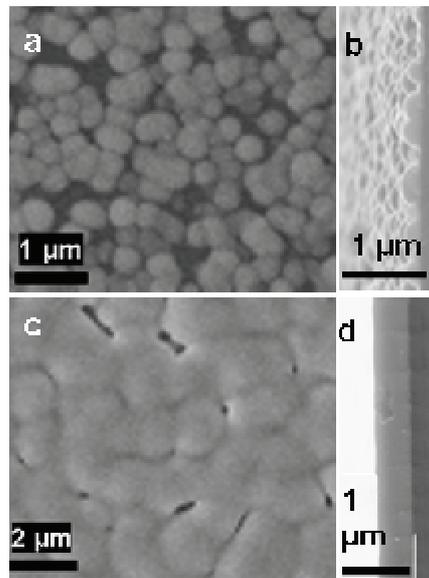


Figure II.6 : Micrographies MEB de films de Cr-C obtenus sur Si par MOCVD, (a) vue de surface et (b) vue en coupe, et par DLI-CVD, (c) vue de surface et (d) vue en coupe.

I.4. Conclusion générale sur les dépôts de type Cr-C

Nous avons vu dans une première partie que la quantité de matière déposée était deux fois plus élevée en DLI-CVD (239 mg) qu'en MOCVD (121 mg) et ceci malgré l'introduction de la même fraction molaire de BBC dans les réacteurs. Il en découle des vitesses de croissance plus élevée en DLI-CVD ($1,5 \mu\text{m/h}$ pour $0,5 \mu\text{m/h}$ en MOCVD) et des gradients d'épaisseurs moins abrupts en DLI-CVD. Ce résultat est expliqué par le débit massique de BBC introduit dans les réacteurs. En effet, celui-ci est estimé être deux fois plus élevé en DLI-CVD qu'en MOCVD.

De plus, la composition des films ne diffère pas entre la DLI-CVD et la MOCVD (Tableau II.2). Nous pouvons conclure que dans nos conditions de température et de pression, la présence de solvant n'influe pas sur la composition du dépôt. A titre comparatif, nous pouvons également noter que le procédé DLI-CVD murs chauds et DLI-CVD murs froids une composition de films assez proche : $C/Cr = 0,31$ en murs chauds et $0,37$ en murs froids [Dou2006]. Ceci correspond à une stœchiométrie entre Cr_7C_3 et $Cr_{23}C_6$.

Pour conclure, le procédé DLI-CVD murs chauds permet d'alimenter le réacteur avec un débit massique en précurseur plus grand que par MOCVD, ce qui est un atout recherché. La présence de toluène sélectionné comme solvant inerte chimiquement et thermiquement dans les conditions de travail prédéfinies (principalement la température) n'influence pratiquement pas la qualité des films formés, si ce n'est que cela améliore la morphologie (meilleure coalescence et, en conséquence, la densité). Sur le plan structural, les dépôts Cr-C MOCVD sont nanocristallins tandis que ceux faits par DLI-CVD sont amorphes.

II. Les dépôts de chrome métallique (Cr)

II.1. Détails expérimentaux

Il s'agit dans cette partie de montrer qu'il est possible d'élaborer des films de chrome métallique à partir d'une solution de précurseur (BBC + toluène + additifs) dans un réacteur CVD à murs chauds alimenté par un système DLI. Le challenge est donc d'empêcher la formation de carbure en faveur de celle du métal malgré la grande affinité pour le carbone de ce dernier et ce dans une atmosphère gazeuse particulièrement riche en dérivés carbonés (solvant hydrocarboné, ligands organiques).

Deux familles d'additifs ont été utilisées. L'une est à base de chlore, l'autre à base de soufre. Leur stabilité thermique en-dessous de 500 °C leur permet de s'adsorber et de se désorber de la surface sans être décomposés. Cette adsorption concurrence l'adsorption du BBC et/ou des cycles benzéniques issus de sa décomposition en phase homogène ou hétérogène. Ceci a pour effet d'inhiber la décomposition hétérogène des cycles benzéniques du BBC et limite ainsi l'incorporation de C dans les couches formées [Lug1998, Vah1998].

L'hexachlorobenzène (C_6Cl_6) a déjà été utilisé pour produire des dépôts de Cr métallique par MOCVD [Pol1984, Mau1996], et également par DLI-CVD mais dans un réacteur vertical à parois froides [Dou2006]. Il sera utilisé dans notre réacteur DLI-CVD à murs chauds où la chimie en phase homogène est susceptible de jouer un rôle plus important. Le second additif est un hydrocarbure soufré, le thiophénol (C_6H_5SH). De même que les hydrocarbures chlorés, certains additifs à base de soufre furent utilisés en MOCVD pour déposer des films de Cr métallique à partir de BBC [Vah1998]. D'autres sources de soufre ont également été explorées (soufre élémentaire...).

Les substrats utilisés sont issus d'un wafer de Si (10x15 mm), ils sont préalablement dégraissés dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol. Les échantillons sont placés dans le réacteur et subissent un dégazage de 2 h. Le réacteur est ensuite mis en condition de dépôt : 475 °C, 50 Torr, $Q_{N_2} = 500$ sccm.

Les solutions de précurseur contiennent du BBC à hauteur de 3.10^{-2} mol/L dans du toluène et l'additif. Trois solutions ont été préparées, avec pour chacune d'elle une concentration d'additif différentes mais toujours avec un rapport additif/BBC ≤ 20 % (Tableau II.1 : Conditions expérimentales des dépôts de chrome métallique et de carbure de chrome.

- $[C_6Cl_6] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L

- $[C_6H_5SH] = 6 \times 10^{-3}$ mol/L

- $[S] = 10^{-3}$ mol/L.

II.2. Elaboration avec additif à base de soufre

II.2.a. Dopage involontaire au S

Revenons dans un premier temps sur les dépôts de Cr métallique par l'incorporation accidentelle de soufre dans la solution de précurseur.

Nous nous sommes aperçus que lorsque la solution BBC + Toluène passait dans un tuyau souple en nylon connecté à l'injecteur, la solution injectée se contaminait en S suite à la solubilisation d'adjuvant soufré mélangé au polyamide du tuyau (présence de S dans le tuyau

vérifiée par analyse EDS). Cela nous a pris plusieurs expériences CVD avant de diagnostiquer ce problème car le tuyau souple devait être en téflon (matériau inerte, couleur blanche), comme dans nos autres bâtis CVD mais du nylon (même couleur de tuyau) a été substitué par erreur suite à notre déménagement et à la réinstallation de ce bâti CVD.

Des diagrammes de diffraction de rayons-X mettent clairement en évidence le caractère cubique du Cr métallique déposé (raie principale à 44°). Des analyses EDS démontrent la présence de soufre dans les films, et une quantification par microsonde a permis de le doser à hauteur de 2 à 4 % atomique. Les clichés MEB de la Figure II.7 mettent en évidence un mécanisme de croissance très particulier qui dépend fortement des conditions locales (T et X_{BBC}). A faible température (375 °C) nous observons une croissance colonnaire, avec des colonnes en forme de montgolfières disjointes générant une forte porosité ouverte et un aspect nodulaire en surface (diamètre moyen des nodules émergents de la surface 1 μm). Cette morphologie n'a jusqu'à présent jamais été observé par l'équipe malgré des dizaines de publications sur des revêtements CVD à base de chrome. Lorsque la température augmente (430 °C), une densification de la morphologie de surface apparait par coalescence des têtes de colonnes mais une porosité fermée importante subsiste vers l'interface avec le substrat due aux espaces inter-colonnes. Enfin, le film se densifie totalement vers 450 °C et il présente une morphologie de surface nodulaire.

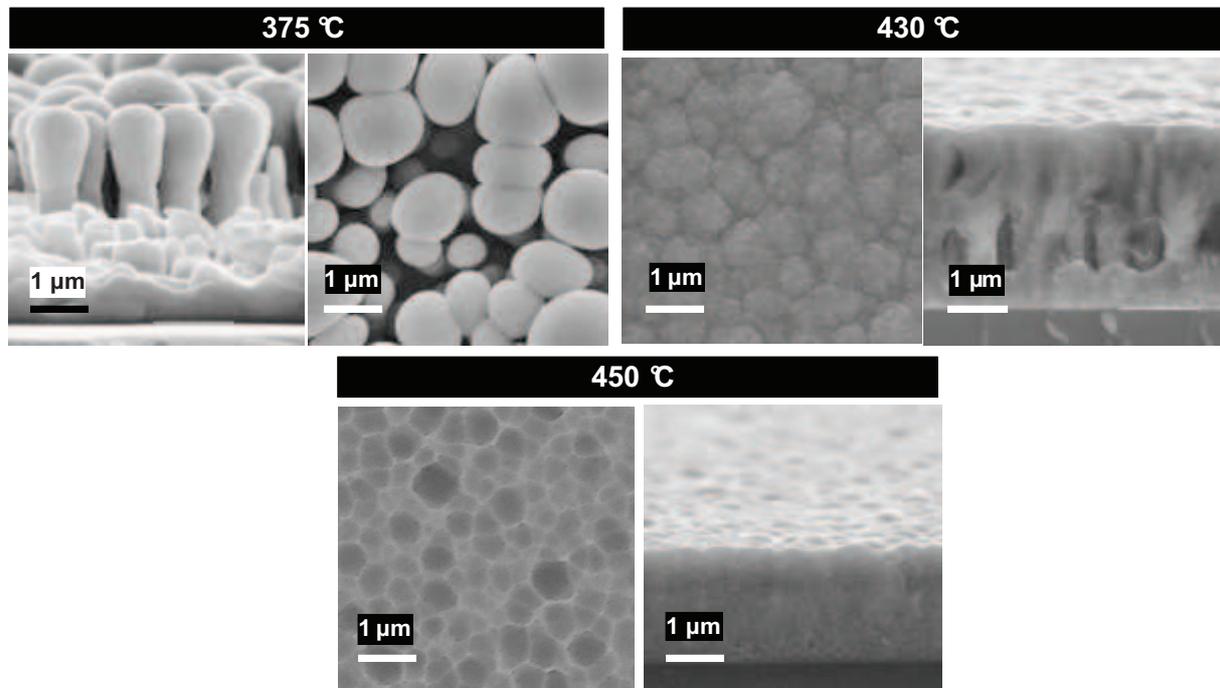


Figure II.7 : Clichés MEB des dépôts de Cr obtenus dans l'axe du réacteur par DLI-CVD à partir du précurseur BBC/Toluène dopé au soufre accidentellement. Conditions de dépôts de cette expérience

typique : 475 °C, $Q_{N_2} = 500$ sccm, $P = 50$ Torr, 2 h. Les températures indiquées sont les valeurs locales à l'endroit de l'échantillon.

II.2.b. Dopage par le soufre élémentaire

En nous basant sur les résultats précédents (films de Cr obtenus par dopage accidentel au S), nous avons cherché à reproduire des films de Cr métal à partir d'une phase gazeuse comportant un composé soufré dans des proportions contrôlées. Plusieurs procédés de dopage du mélange précurseur BBC/Toluène ont été essayés, à savoir : (i) solubilisation du soufre élémentaire dans du toluène, (ii) mélange dans la phase gazeuse réactive de vapeur de soufre sublimé et (iii) solubilisation d'un thiol directement dans le mélange BBC/Toluène. Détaillons ci-après les deux premiers essais et nous traiterons le 3^{ème} dans le paragraphe suivant.

- (i) Nous avons donc essayé de solubiliser 5 mg de soufre élémentaire dans 160 ml de toluène afin d'obtenir une concentration en soufre de 10^{-3} mol/L⁴ de sorte que le rapport S/BBC = 3 %. Cette quantité de S ne s'est pas solubilisée complètement et une analyse élémentaire par ICP-MS n'a décelé que 45 ppm de soufre dans cette solution alors que la limite de détection est d'environ 2 ppm. Ceci correspond à une concentration de 4×10^{-4} mol/L. Après ajout d'un gramme de BBC à cette solution, nous obtenons un rapport S/BBC = 1,3 %. Les films obtenus avec cette solution dopée ne contenaient pas de soufre (EDS) et ils avaient les caractéristiques des dépôts de Cr-C amorphe en DRX et MEB. **Cette quantité de soufre est probablement trop faible pour former des films de Cr métallique ou sous cette forme élémentaire il est inactif dans le mécanisme d'inhibition de l'incorporation du carbone.**
- (ii) Pour tenter d'augmenter la quantité de S élémentaire en phase vapeur qui était limitée par sa solubilité dans le toluène dans l'expérience précédente, nous avons ensuite dopé la phase vapeur par sublimation de S élémentaire à l'entrée du réacteur, tout en injectant séparément la solution BBC/toluène. Nous avons appliqué des conditions opératoires conduisant à une fraction molaire de soufre sublimé de l'ordre de 2×10^{-4} (sublimateur chauffé à 126 °C), soit un rapport S/BBC = 20 %. Aucune trace de soufre n'a été repérée dans les films déposés (EDS) et ces derniers se sont avérés être également des dépôts de Cr-C amorphe par DRX et MEB. Dans ce cas la proportion de soufre en phase vapeur

⁴ Cette solution a été préparée par agitation pendant 48 h à 20 °C.

était relativement importante (20 %) et on ne peut donc pas invoquer une insuffisance à ce niveau pour expliquer l'absence d'effet d'inhibition de la décomposition des espèces carbonées. Le soufre élémentaire est connu pour se sublimer sous la forme de cycles S_4 ou S_8 , et il est vraisemblable que sous cette forme moléculaire, il est d'une part thermiquement stable dans nos conditions et d'autre part, il aurait un faible coefficient d'adsorption qui l'empêcherait d'intervenir dans le mécanisme de décomposition hétérogène du BBC.

II.2.c. Dopage par le thiophénol

L'expérience menée avec le thiophénol a été concluante. Le thiophénol a principalement été choisi pour sa structure moléculaire jugée favorable : même cycle aromatique que pour le BBC et le toluène. De plus il est liquide à la température ambiante, ce qui a facilité sa dissolution dans le toluène. Environ 108 mg de thiophénol ont été ajoutés au mélange BBC/Toluène (3×10^{-2} mol/L de BBC, soit 1 g de BBC dans 160 mL de toluène), ce qui correspond à une concentration de 6×10^{-3} mol/L de thiophénol dans notre solution (S/BBC = 20 %).

Une analyse microsonde a permis d'estimer la quantité de soufre contenue dans un des revêtements à 3,3 % atomiques, la quantité de C est de 4 % atomiques. Des analyses EDS prouvent que le soufre est présent dans tous les films le long de l'axe du réacteur sans variation significative du rapport S/Cr. La Figure II.8 est un profil SIMS caractéristique montrant la répartition homogène des éléments C, O, Cr, S dans l'épaisseur du film.

Une analyse par diffraction-X des revêtements obtenus au cours de cette expérience confirme l'état bien cristallisé des dépôts qui présentent tous la structure cubique du Cr métallique. La Figure II.9 représente l'évolution des coefficients de texture des films le long de l'axe du réacteur. Ces coefficients de texture ont été calculés suivant l'équation (2), où N est le nombre de pics pris en compte (4 dans notre cas), $I_{(hkl)}$ est l'intensité des pics de la famille de plan (hkl) mesurée expérimentalement, $I_{0(hkl)}$ est l'intensité des pics de la famille de plan (hkl) théorique du Cr (obtenue sur une poudre de Cr, voir fiche JCPDS du Cr métal). On remarque que l'échantillon à la côte $x = 12,5$ cm a une texturation suivant la direction (110). Lorsque nous avançons dans le réacteur, cette croissance préférentielle s'atténue pour basculer vers la direction (200) pour les films placés en sortie du réacteur.

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1 / N * \sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (2)$$

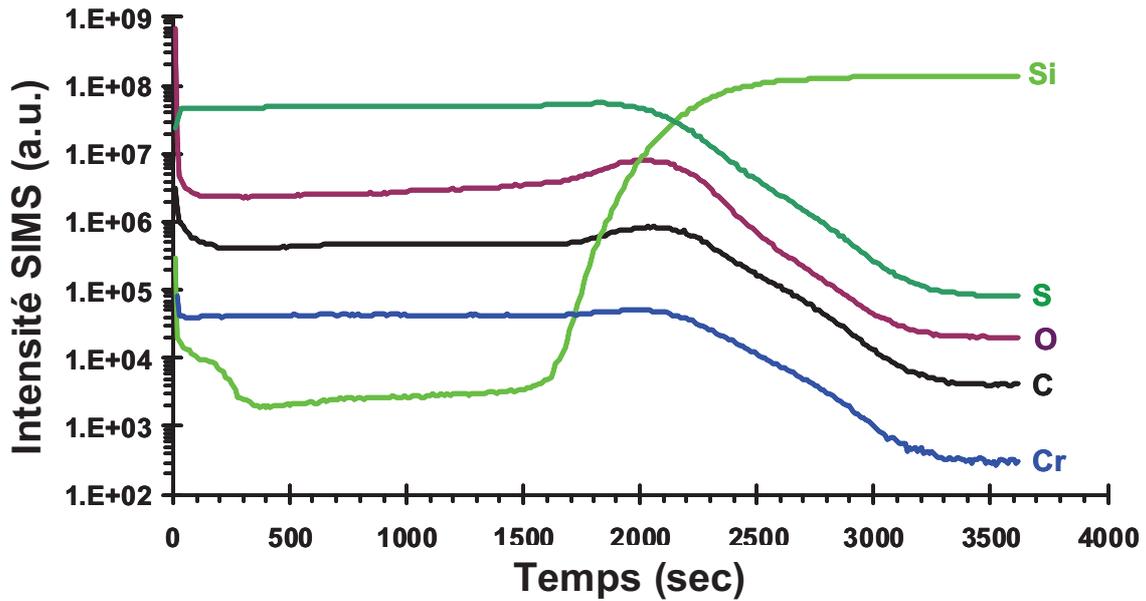


Figure II.8 : Profil SIMS d'un dépôt de Cr métallique sur Si obtenu par DLI-CVD à partir du précurseur BBC/Toluène/Thiophénol. Conditions de dépôts : 475 °C, $Q_{N_2} = 500$ sccm, P = 50 Torr, 2 h.

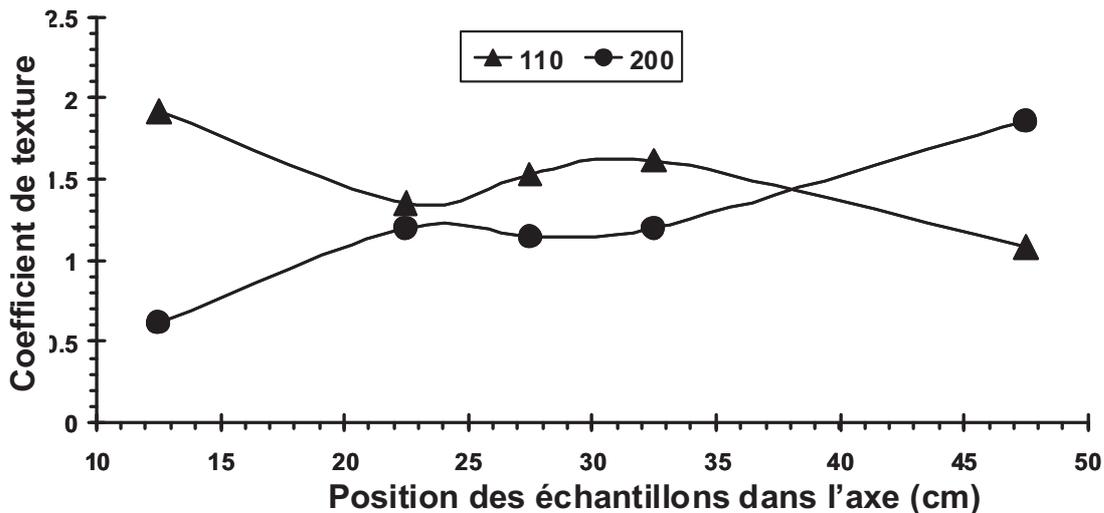


Figure II.9 : Evolution du coefficient de texture des films de Cr métallique en fonction de la position dans le réacteur. Solution : BBC/Toluène/Thiophénol. Conditions de dépôts : 475 °C, $Q_{N_2} = 500$ sccm, P = 50 Torr, 2 h.

La Figure II.10 représente des clichés MEB (surface et tranche) des revêtements obtenus à différentes côtes dans le réacteur. Les clichés **a** et **b** nous montrent une croissance colonnaire dense et facetté. La microstructure est très sensible aux conditions locales de croissance (T et X_{BBC}). Ainsi les clichés **c** et **d** montrent que la morphologie devient plus compacte, les cristallites de Cr ont la forme de cubes facettés et maclés. Plus loin dans le réacteur lorsque la température est sensiblement plus élevée mais surtout quand la fraction

molaire de BBC est plus faible en raison de sa consommation en amont, nous obtenons des croissances granulaires équiaxes (clichés e et f). Dans ce cas, la taille moyenne des grains constitués d'amas de cristallites est estimée à 420 nm, tandis que la taille moyenne des cristallites composants ces grains est estimée à 62 nm. De plus, une forte concentration de porosité ouverte est observable sur la coupe transverse, ce qui se traduit à l'œil nu par des dépôts sombres (le revêtement piège la lumière). Cette évolution de morphologie est à corrélérer au changement de texture évoqué ci-dessus.

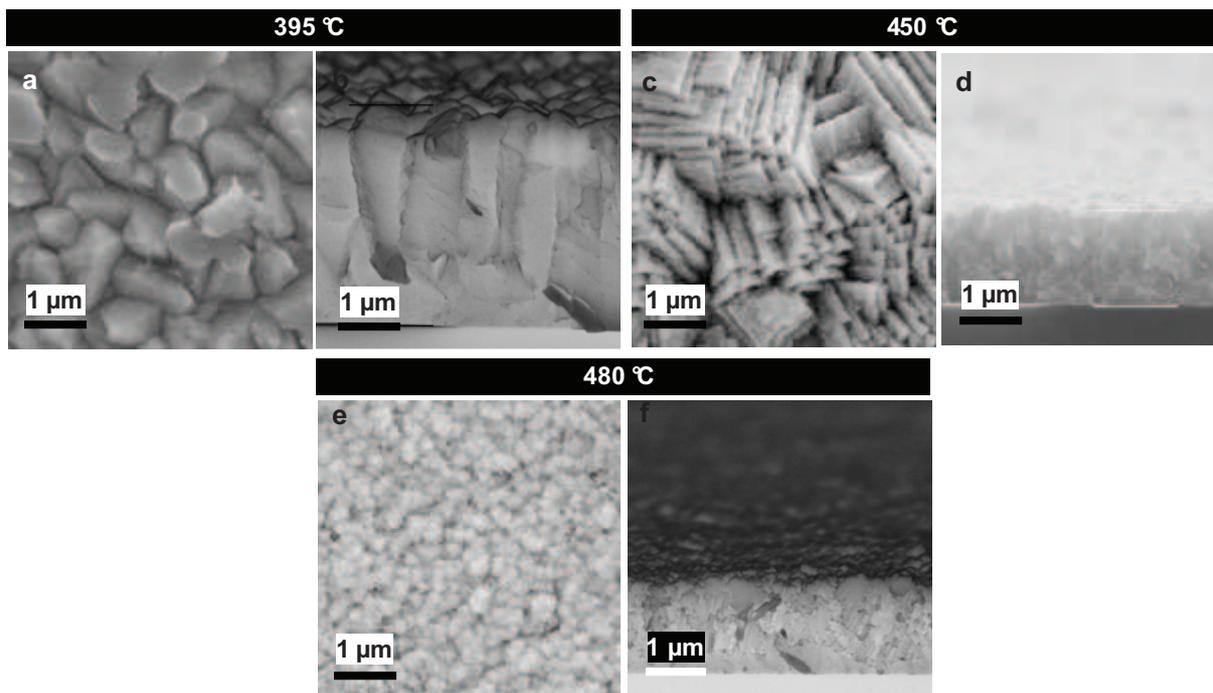


Figure II.10 : Clichés MEB des dépôts de Cr obtenus dans l'axe du réacteur, par DLI-CVD à partir du précurseur BBC/Toluène dopé au soufre par le thiophénol. Conditions de dépôts : 475 °C, $Q_{N_2} = 500$ sccm, $P = 50$ Torr, 2 h. Les températures indiquées sont les valeurs locales à l'endroit de l'échantillon.

II.3. Elaboration avec additif C₆Cl₆

L'hexachlorobenzène est également un additif permettant les dépôts de Cr métallique à partir de BBC. Il a déjà été utilisé en MOCVD ([Mau1996, Po11984]) et en DLI-CVD à parois froides ([Dou2006]). Nous cherchons à valider son utilisation dans un réacteur DLI-CVD murs chauds. Pour ce faire nous utilisons une solution à 3×10^{-2} mol/L de BBC dans du toluène dans laquelle nous rajoutons du C₆Cl₆ à hauteur de 3×10^{-3} mol/L, soit un rapport additif/BBC = 10% (Tableau II.1).

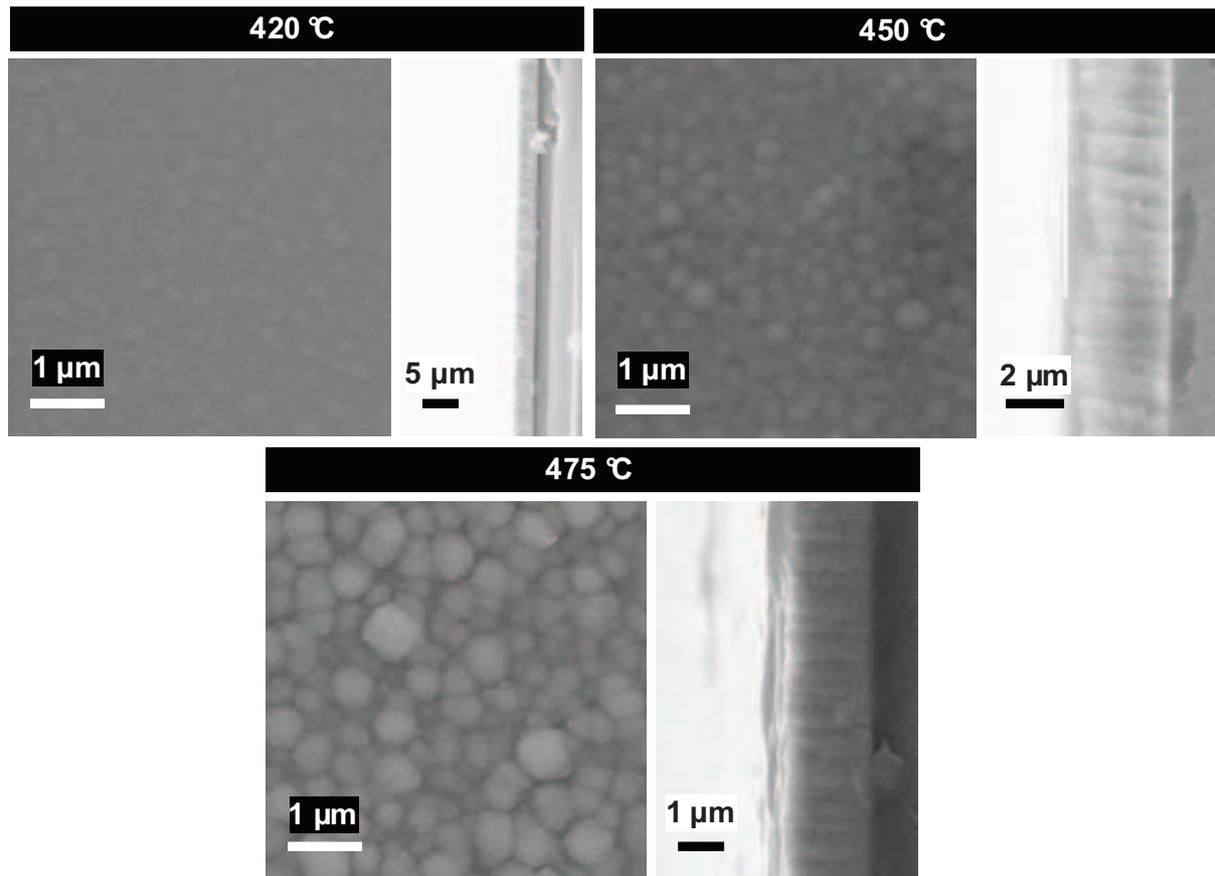


Figure II.11 : Clichés MEB des dépôts de Cr obtenus dans l'axe du réacteur, par DLI-CVD à partir du précurseur BBC/Toluène dopé au C_6Cl_6 . Conditions de dépôts : 475 °C, $Q_{N_2} = 500$ sccm, $P = 50$ Torr, 2 h. Les températures indiquées sont les valeurs locales à l'endroit de l'échantillon.

La Figure II.11 nous montre des dépôts denses et une croissance colonnaire. Nous observons que la taille moyenne des grains augmente dans l'axe du réacteur de moins de 300 nm (Figure II.11a) à 600 nm (Figure II.11e) lorsque la température croît de 420 °C à 475 °C, et que de manière concomitante la fraction molaire X_{BBC} diminue.

La caractérisation par diffraction de rayons-X (configuration Bragg-Brentano) de ces dépôts confirme le caractère métallique du chrome déposé dont le pic principal est localisé à $2\theta = 44,4^\circ$ (direction [100]). Aucune autre structure de type carbure ou oxyde n'a été détectée.

Des analyses qualitatives par EDS et quantitative par microsonde ont révélé la présence de Cl à l'état de traces dans les films (il serait dû à la décomposition du dopant malgré sa bonne stabilité thermique aux températures de dépôt): nous nous trouvons proche de la limite des seuils de détection (0,4 % atomique détecté par microsonde alors que le seuil de détection est réputé aux alentours de 0,5 %). Cette contamination peut être considérée comme très minime. La quantité de C mesuré est de l'ordre de 6 % atomiques.

II.4. Discussion sur les dépôts de Cr métallique

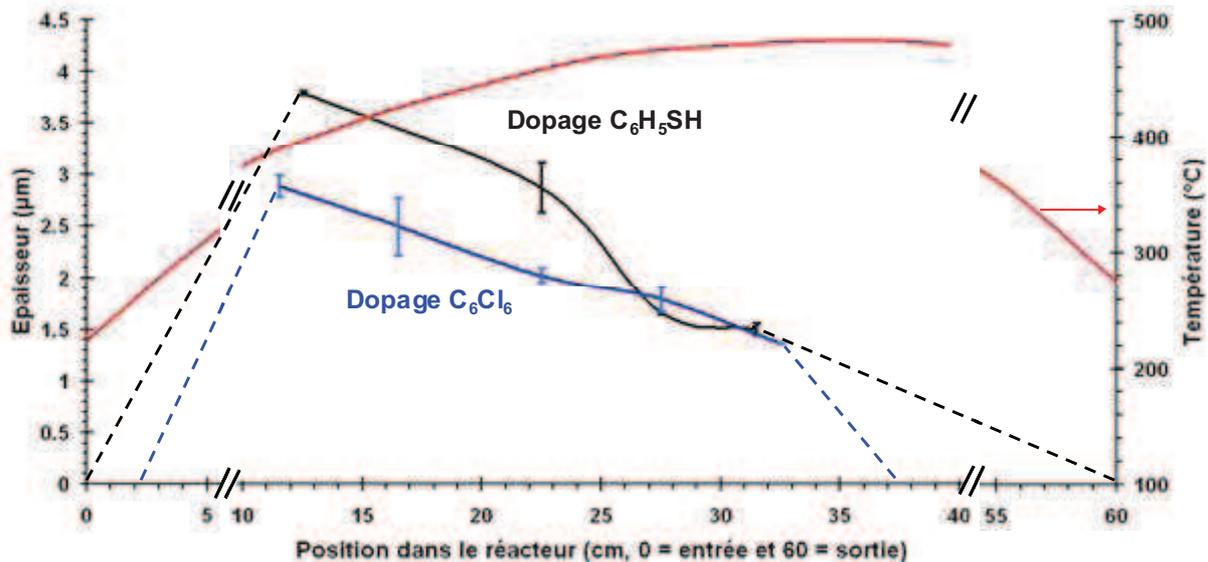


Figure II.12 : Vitesse de croissance des couches de Cr par DLI-CVD à partir d'un mélange BBC/Toluène dopé au Thiophénol (courbe noire) ou au C₆Cl₆ (courbe bleue) en fonction de leur position dans le réacteur. Conditions de dépôts : 475 °C, Q_{N₂} = 500 sccm, P = 50 Torr, durée 2 h ; C₆Cl₆/BBC = 10 % ; Thiophénol/BBC = 20 % .

La Figure II.12 compare les épaisseurs de Cr métallique obtenus en fonction de l'additif utilisé, et par extrapolation les vitesses de croissance. Pour deux expériences quasi-identiques, nous observons une réactivité différente de nos précurseurs.

L'expérience menée avec le C₆H₅SH (courbe noire) initie la réaction de dépôt à plus basse température que l'expérience avec C₆Cl₆ : 225 °C (x = 0 cm, entrée du réacteur) et 270 °C (x = 3 cm) respectivement. De plus, la vitesse de dépôt maximale est plus importante de 31 % avec le thiophénol : environ 1,9 µm/h (à la côte environ 12 cm), à comparer avec celle du C₆Cl₆ : 1,45 µm/h à la même côte.

En observant le graphe de la Figure II.2, on remarque que la zone de dépôt couvre la totalité du réacteur dans le cas du thiophénol. Ceci nous amène à penser que la fin de dépôt à la sortie du réacteur (côte 60 cm) n'est pas due au seul fait de l'appauvrissement en BBC, mais plutôt à une chute de température brutale après la sortie du réacteur et que donc la totalité du BBC n'aurait pas été consommé.

La déposition du Cr à partir du mélange BBC/Toluène/C₆Cl₆ révèle une situation différente avec d'une part un début de dépôt 60 °C plus haut (côte x = 3 cm) et d'autre part une fin de dépôt à la cote 37 cm, indiquant que le dépôt ne couvre pas la totalité du réacteur. La fin du dépôt intervient juste après le centre du réacteur alors que les températures sont

suffisamment élevées pour décomposer le précurseur (475 °C). Deux hypothèses se posent pour expliquer cette fin de dépôt: (i) soit le BBC a été consommé dans sa totalité (hypothèse peu vraisemblable d'après un bilan de matière), (ii) soit nous considérons que le dopant (C_6Cl_6) ne se décompose pas et qu'il reste à une quantité quasi constante dans l'axe du réacteur induisant ainsi une augmentation continue du rapport $\frac{C_6Cl_6}{BBC}$. Nous supposons alors

qu'il existe un rapport critique $R_c = \frac{C_6Cl_6}{BBC}$ au-delà duquel le dopant empêcherait la déposition quelle que soit la nature du dépôt (Cr ou Cr-C). Une valeur minimale de ce rapport serait donc nécessaire pour que le dopant inhibe la décomposition hétérogène des ligands aromatiques en bloquant leur adsorption, source de formation des carbures, et une autre valeur nettement supérieure empêcherait totalement la croissance d'un film car tous les sites d'adsorption seraient occupés par les molécules de dopant.

Un calcul approximatif du volume déposé de Cr basé sur l'épaisseur le long de l'axe et la longueur de la zone de dépôt (Figure II.12) démontre que la totalité du précurseur n'a pas été consommé. En effet, nous estimons grossièrement que la quantité de Cr déposé est de 159 mg, ce qui suppose d'après un bilan de matière que 37 % du BBC (soit $1,75 \times 10^{-3}$ mol de BBC) n'a pas été décomposé. En considérant que la quantité de C_6Cl_6 est constante le long de l'axe du réacteur (dopant non décomposé confirmé par la quasi absence de Cl dans les films et en accord avec des travaux antérieurs), et en prenant comme quantité de BBC non consommé à cette côte de 37 cm correspondant à la fin du dépôt les $1,75 \times 10^{-3}$ mol calculés ci-dessus, nous obtenons un rapport critique $R_c = 4,8 \times 10^{-4} / 1,75 \times 10^{-3} = 27 \%$ (rappelons que le rapport $\frac{C_6Cl_6}{BBC}$ initial dans notre réservoir est de **10 %**).

II.5. Conclusion sur les dépôts de Cr métallique

Deux additifs nous ont permis de déposer des revêtements de Cr métallique polycristallin par injection directe d'une solution unique BBC/toluène/additif. Le choix de cet additif conditionne la réactivité en phase gazeuse, la qualité du dépôt, sa morphologie, sa composition et sa structure.

En effet, les morphologies des films obtenus avec le C_6Cl_6 comme additif sont homogènes et denses dans l'axe du réacteur. Celles obtenues avec le C_6H_5SH sont originales

et changent suivant les conditions locales de dépôt (T et X_{BBC}). Le contrôle de ces conditions locales de dépôt peut permettre la croissance de films de Cr texturés dans ce dernier cas.

De même la réactivité en phase gazeuse diffère suivant l'additif utilisé. L'utilisation de C_6H_5SH permet une croissance de film à de plus faibles températures (>225 °C) qu'avec du C_6Cl_6 (> 270 °). De plus, l'augmentation du rapport molaire C_6H_5SH/BBC le long du réacteur n'affecte pas la croissance. Par contre, nous avons vu qu'une trop forte concentration de C_6Cl_6 par rapport à BBC (en considérant que le BBC se consomme et pas le C_6Cl_6) a un effet néfaste sur la croissance. Nous avons estimé qu'un rapport critique $\frac{C_6Cl_6}{BBC}$ en-deçà duquel une inhibition complète de la croissance existait (27 %).

III. Le dépôt de carbure mixte Cr-Si-C

III.1. Introduction

Nous avons cherché à explorer la croissance d'une couche de carbure mixte Cr-Si-C par DLI-CVD à partir d'une source unique de précurseur. Ce type de couche pourrait trouver une application en tant qu'interphase entre un substrat métallique (type acier) et un revêtement céramique de SiC. En effet, comme nous le voyons sur le diagramme ternaire de la Figure II.13, il n'existe pas de domaine de stabilité entre SiC et Cr. Par contre, le SiC est stable avec le Cr_3C_2 ou des siliciures et de fait il existe un domaine de stabilité entre le SiC et un ternaire $Cr_xSi_yC_z$.

La molécule Tetrakis(trimethylsilylmethyl)chromium ($Cr(CH_2Si(CH_3)_3)_4$) a été utilisée en MOCVD classique et a permis de déposer en une seule étape une couche de $CrSi_xC_y$ dans un réacteur vertical à parois froides. La gamme de température étudiée était comprise entre 450 et 500 °C, la pression de dépôt était de 0,5 Torr et le gaz vecteur était de l'hélium [Gas2005].

Nous nous proposons d'utiliser cette molécule dans notre réacteur DLI-CVD. Une charge, conditionnée en ampoule scellée sous vide et maintenue à l'abri des UV et à basse température pendant plusieurs années (congélateur), a été utilisée. Ce précurseur se présente sous la forme d'une poudre violette à température ambiante et pression atmosphérique. Il est soluble dans des solvants organiques, ce qui en facilite l'utilisation en DLI-CVD [Mow1972].

Le toluène est utilisé comme solvant, afin de rester dans des conditions proches de celles utilisées pour des dépôts à base de chrome à partir de BBC. De même, la concentration de la solution utilisée est de $3 \cdot 10^{-2}$ mol/L. La température de consigne du four est réglée à 520 °C. Celle-ci est supérieure à celle trouvée dans la littérature mais a pour but de faciliter les échanges thermiques dans la phase gazeuse injectée dans le réacteur à murs chauds. La pression totale est 50 Torr et le flux d'azote (gaz de dilution) est 500 sccm.

Les substrats utilisés sont des plaquettes d'acier 304 ($10 \times 10 \times 0,5$ mm³) et des morceaux de Si (10×15 mm²) et de Ge issus de plaquettes orientées (100). Le nettoyage de ces substrats avant dépôt a été limité à une immersion dans un bain ultrasonique d'éthanol afin de les dégraisser. Aucun n'a subi un décapage chimique pour enlever l'oxyde natif. Ils sont ensuite introduits dans le réacteur et mis sous vide pendant plusieurs heures pour assurer une purge de l'ensemble du bâti.

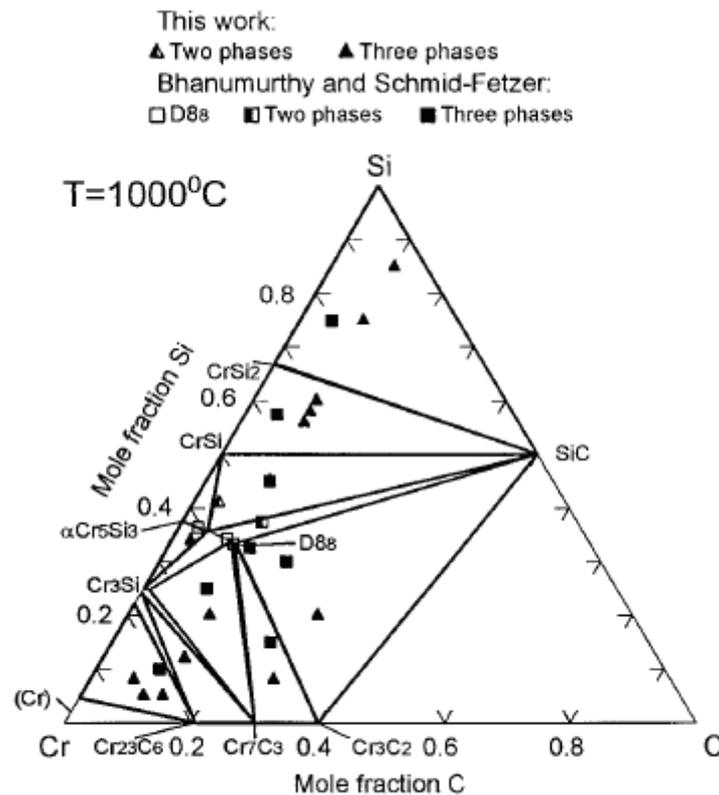


Fig. 1. Calculated 1000°C isothermal section, compared with the experimental values from Bhanumurthy and Schmid-Fetzer² and the present work.

Figure II.13 : Section isotherme calculée (1000 °C) du système ternaire Cr-Si-C incluant des données expérimentales de la littérature (d'après Du et al. [Du2000]).

III.2. Résultats

Dans un premier temps, l'intégrité du précurseur a été étudiée. En effet, il est possible que la molécule ait subi une dégradation durant sa conservation. Une pointe de spatule du précurseur a été mélangé avec du nujol en boîtes à gants. Le mélange a ensuite été placé entre 2 pastilles de KBr, et une caractérisation par spectroscopie infrarouge en transmission a été réalisée. Après soustraction du signal du nujol dans du KBr, nous obtenons le spectre de la Figure II.14. Comme nous le voyons sur le Tableau II.3, nous retrouvons les bandes d'absorption de notre molécule. Nous pouvons conclure que le stockage en ampoule scellée sous vide n'a pas détérioré la molécule.

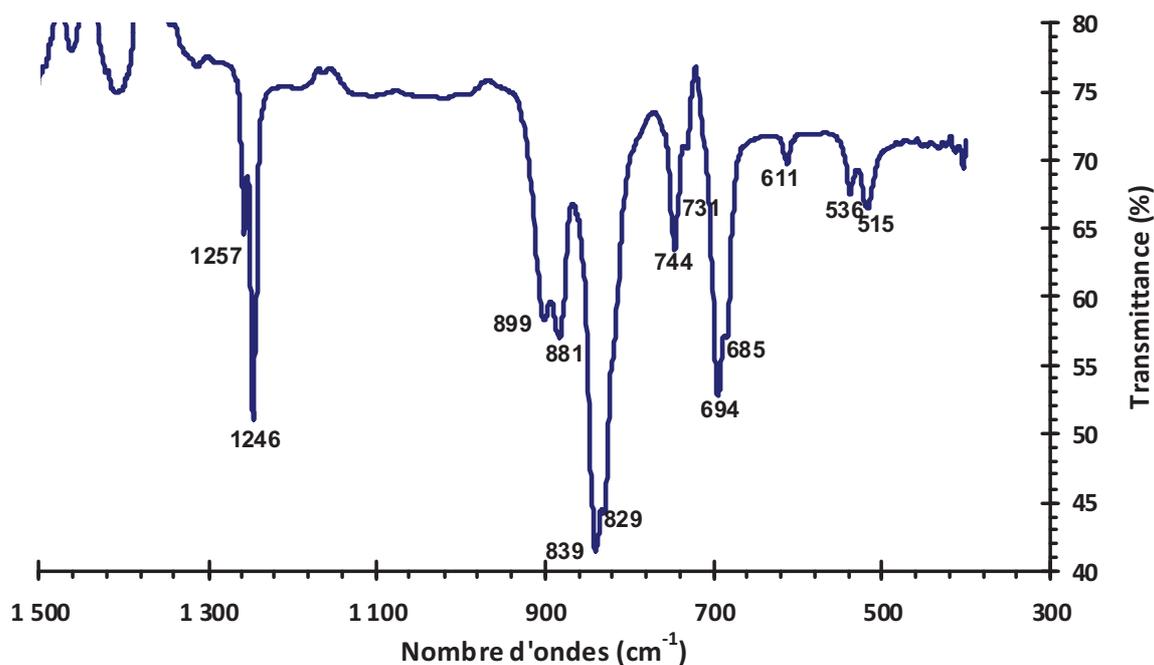


Figure II.14 : Analyse par spectroscopie infrarouge en transmission du Tetrakis(trimethylsilylmethyl)chromium.

Attribution	Cr-C		Si-Me						Cr-(CH ₂ SiMe ₃) ₄		-CH ₂ -	
	515	536	611	685	694	731	744	839	881	899	1246	1257
<i>Mowat et al.</i> [Pol1984] (cm ⁻¹)	515	536	612	681	693	730	744	835	884	900	1245	1257

Tableau II.3 : Tableau comparatif des signaux obtenus par spectroscopie IR de notre molécule de départ avec ceux obtenus par la référence [Pol1984]

La solution a été injectée pendant 50 min. L'observation du tube réacteur montre un début de dépôt à la côte 5 cm (340 °C). Il est opaque entre 8 et 14 cm, avec un écaillage (sur quartz et silicium) sur les premiers centimètres. Le dépôt est ensuite toujours coloré mais translucide jusqu'à la côte 45 cm. Un dépôt pulvérulent provenant de la recondensation des sous-produits est observable sur les parties froides en sortie du réacteur. La Figure II.15 montre que la vitesse maximale de croissance de l'ordre de 1,2 µm/h et est mesurée à la côte 17,5 cm (480 °C). Une grande partie du précurseur s'est décomposé dans la première moitié du réacteur ; l'appauvrissement en précurseur est clairement observable après la côte 17,5 cm par la chute rapide de l'épaisseur.

Les micrographies MEB de la Figure II.16 montrent des films très lisses sur les différents substrats (acier, Si et Ge). Quelques défauts de surface sont observables : ils sont dus à des hétérogénéités de croissance (nodules) et à des particules et écailles tombées sur la surface. Les observations en coupe des films sur substrats Ge et Si montrent des dépôts adhérents qui présentent une structure très compacte.

Les films obtenus à ces températures sont amorphes aux RX. Un recuit effectué sur un dépôt sur substrat Si (1000 °C, 5 h, atmosphère sous vide) montre la formation du siliciure CrSi₂, qui résulte d'une diffusion réactive à l'interface avec le substrat.

La présence de Cr, Si, C et O est confirmée par des analyses EDS de films tels que déposés sur Ge. Une analyse dans des conditions similaires sur 2 films élaborés sur Ge distants de 10 cm l'un de l'autre (côte 18,5 et 28,5 cm), montre un rapport d'intensité Si/Cr égal à 1,8 et 1,7, respectivement. Cette analyse qualitative nous amène à penser que les films ont une composition homogène dans l'axe du réacteur. Une analyse par microsonde

électronique sur ces mêmes échantillons n'a pas permis de déterminer précisément leur composition. En effet, le signal est perturbé par la faible épaisseur des dépôts, ainsi que par un taux d'oxygène important venant pour partie de l'oxyde natif du substrat. A titre indicatif, la composition brute, et donc surévaluée en oxygène, est : $\text{Cr}_{0,15}\text{Si}_{0,16}\text{C}_{0,46}\text{O}_{0,23}$. On constate que le rapport atomique Si/Cr est proche de 1 alors qu'il est de 4 dans le précurseur. Ceci révèle une forte labilité des ligands $-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ qui s'éliminent du réacteur en formant des organosilanes stables.

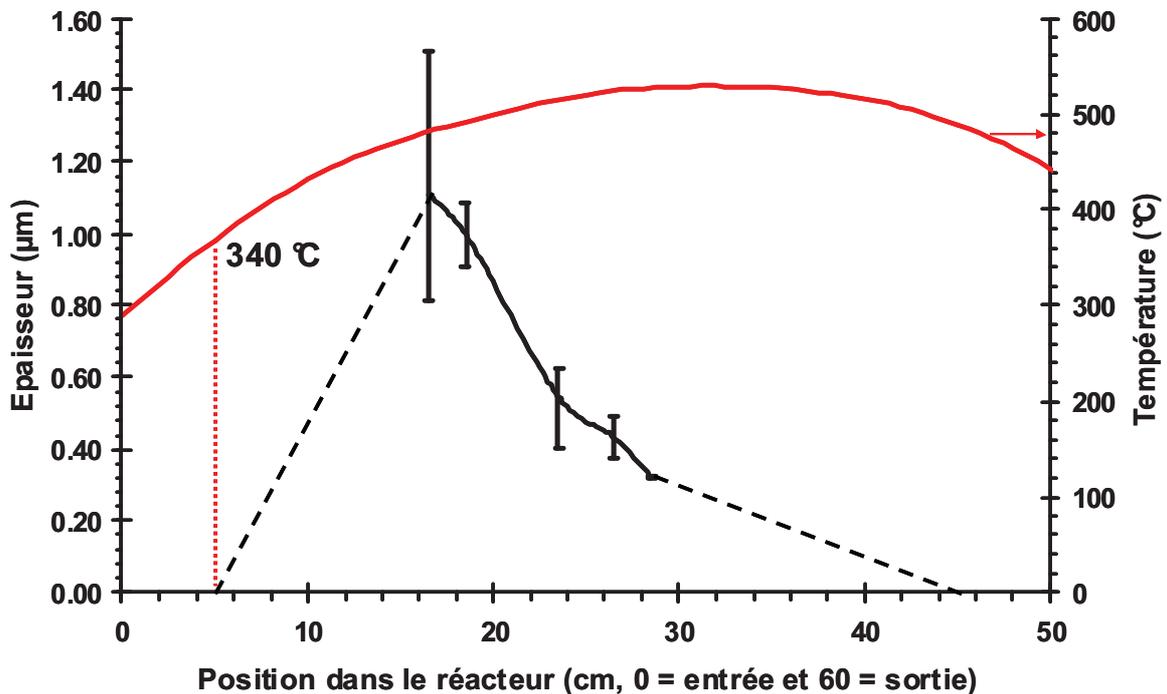


Figure II.15 : Vitesse de croissance d'une couche de CrSiC par DLI-CVD à partir d'un mélange $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4/\text{Toluène}$. Conditions de dépôts : 520 °C, $Q_{\text{N}_2} = 500$ sccm, $P = 50$ Torr, 50 min.

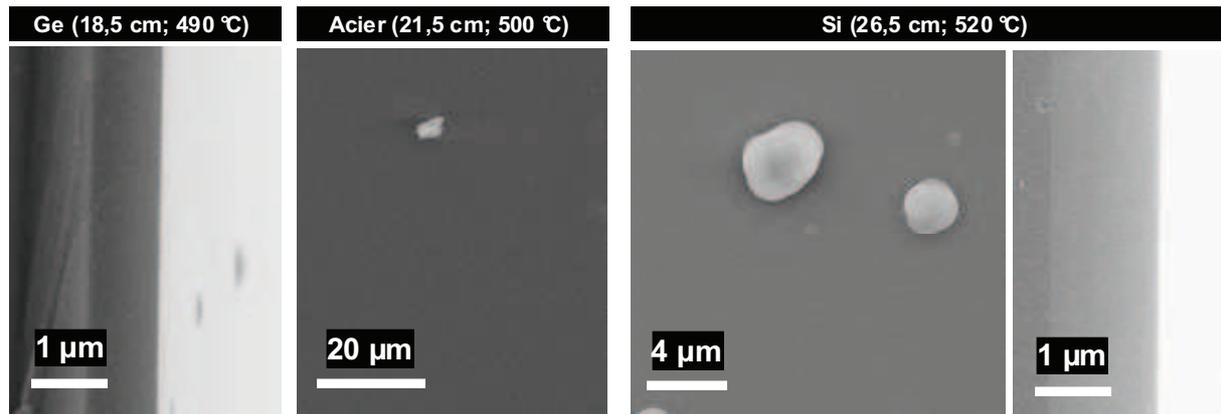


Figure II.16 : Clichés MEB des dépôts de CrSiC obtenus dans l'axe du réacteur par DLI-CVD à partir d'un mélange $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4/\text{Toluène}$. Conditions de dépôts : 520 °C, $Q_{\text{N}_2} = 500$ sccm, $P = 50$ Torr, 50 min. Les positions et les températures indiquées sont les valeurs locales de l'échantillon.

La poudre obtenue en sortie de réacteur a été analysée par EDS. La présence de Cr et de Si est confirmée. Par analyse EDS, le rapport d'intensité Si/Cr est de 1,4, ce qui révèle une proportion de Si inférieure à celle trouvée pour les films ($\text{Si/Cr} = 1,7 - 1,8$). Comme suggéré ci-dessus, ceci peut être expliqué par le fait que des organosilanes (R-SiH_x) provenant de la décomposition de la molécule de départ sont suffisamment stables thermiquement pour être éliminés par la pompe à vide. Une analyse par spectroscopie IR de cette poudre révèle la présence des liaisons O-H ($\sim 3400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$), C-H ($\sim 2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$) et C-OH ($1320 - 1450 \text{ cm}^{-1}$) provenant probablement de sa contamination lors de sa remise à l'air.

III.3. Conclusion sur les dépôts de carbures mixtes Cr-Si-C

Le tetrakis(triméthylsilylméthyl)chromium solubilisé dans du toluène a permis le dépôt d'un carbure mixte Cr-Si-C dans un réacteur CVD mur chaud alimenté par un système DLI.

La présence de toluène dans la phase gazeuse ne perturbe pas les échanges thermiques. En effet, nous avons vu que le précurseur commençait à se décomposer à 340 °C (température d'apparition du dépôt), que le dépôt était maximal à 480 °C. Au-delà de cette température, les gradients d'épaisseur chutent du fait de l'appauvrissement en précurseur dans la phase gazeuse.

Les films contiennent du Cr, Si et C. La contamination en O n'est pas négligeable.

Les films obtenus sont lisses, très compacts et adhérents. Des micrographies MEB sur substrats acier n'ont pas montré la présence de fissures ou d'écaillage des films. Ce type de dépôt pourrait convenir comme sous-couche d'accroche pour des dépôts de SiC sur substrats métallique.

IV. Conclusions générales sur l'élaboration de films à base de Cr par DLI-CVD mur chaud.

Nous avons étudié dans un premier temps la faisabilité de dépôts de Cr-C dans un réacteur DLI-CVD à mur chaud. Une source unique de précurseur a été utilisée : une solution de BBC/toluène. Nous avons mis en évidence que le procédé DLI permet d'alimenter un réacteur mur chaud avec un débit massique supérieur à celui obtenu avec un sublimateur (0,85 et 0,3 sccm, respectivement). Nous avons également montré que la présence d'un solvant en forte concentration tel que le toluène dans la phase gazeuse ($\sim 1/3$) n'influe pas sur la composition des films formés. De plus, le procédé DLI permet des vitesses de croissances plus importantes et des gradients d'épaisseurs moins abrupts qu'en MOCVD. Ces gradients résultent de l'appauvrissement en réactif de long de l'axe du réacteur et il est connu qu'ils pourront être atténués en baissant davantage la température de dépôt.

L'ajout d'un additif dans la solution de BBC/toluène permet le dépôt de Cr métallique polycristallin. Deux additifs ont été testés : C_6Cl_6 et C_6H_5SH . Nous avons vu que les morphologies des films diffèrent suivant l'additif utilisé. Avec du C_6Cl_6 , les dépôts ont une morphologie constante dans l'axe du réacteur. Le C_6H_5SH donne des morphologies changeantes en fonctions des conditions locales de dépôts (T et X_{BBC}), ce qui entraîne une texturation des films de Cr. Les réactivités de ces deux phases gazeuses sont également différentes. Les dépôts avec l'additif C_6Cl_6 commencent à une température supérieure à 270 °C, une très faible contamination en Cl est présente dans les films ($\sim 0,4$ % at.) et nous avons démontré qu'une concentration trop importante en C_6Cl_6 dans la phase gazeuse entraînait une inhibition complète de la croissance d'un dépôt ($\frac{C_6Cl_6}{BBC} > 27$ %). Par contre, le C_6H_5SH permet un début de dépôt à une température inférieure (225 °C) et nous n'avons pas mis en évidence d'effet néfaste de cet additif sur la croissance. Par contre, une contamination en S de l'ordre de 3% at. a été trouvée mais cela peut s'avérer moins réducteur qu'une quantité plus de faible en chlore.

Enfin, une étude préliminaire d'un dépôt de carbure mixte Cr-Si-C à partir d'une source unique de précurseur a été présentée. Les dépôts obtenus présentaient une surface lisse, une forte densité et une bonne adhérence sur différents substrats. Une composition assez homogène dans l'axe du réacteur a été mise en évidence. Un dosage précis des éléments Cr, Si et C n'a pas pu être effectué en raison de la faible épaisseur des films et de la présence d'oxygène. La formation de sous produits de décomposition contenant du Cr et du Si a été mise en évidence par un dépôt pulvérulent collé sur les parois froides en sortie du réacteur.

V. Références :

[Dou2006] A. Douard, *Dépôt de carbures, nitrures et multicouche nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-CVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques*, Thèse de l'INPT, (2006).

[Du2000] Y. Du, J.C. Schuster, and L. Perring, *Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Constitution of the Ternary System Cr-Si-C*, J. Am. Ceram. Soc., 83 (2000) 2067-2073.

[Gas1988] C. Gasque res, F. D. Duminica, F. Maury and F. Ossola, *MOCVD of Cr₃(C,N)₂ and CrSi_xC_y Films*, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) G651-G659.

[Lug1988] A. S. Lugin, V.B. Polikarpov, V.A. Dodonov and E.K. Klement'ev, *Chromium films produced by pyrolysis of its bis-arene complexes in the presence of sulfur-containing additives*, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 61 (1988) 1235-1239.

[Mau1996] F. Maury, L. Gueroudji and C. Vahlas, *Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings*, Surf. Coat. Techno., 86-87 (1996) 316-324.

[Mau2007] F. Maury, F.D. Duminica and F. Senocq, *Optimization of the Vaporization of Liquid and Solid CVD Precursors: Experimental and Modeling Approaches*, Chem. Vap. Deposition, 13 (2007) 638-643.

[Mow1972] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N.J. Hill, M. Yagupsky and G. Wilkinson, *Elimination stabilized alkyls. Part I. Chromium, molybdenum, tungsten, and vanadium*, J. Chem. Soc., Dalton Transactions, 4 (1972) 533-542.

[Pol1984] V. B. Polikarpov, A.S. Luzin, V.A. Dodonov and E.K. Klement'ev, *Chromium films prepared by the pyrolysis of bis-arene complexes of chromium in the presence of chlorine-containing hydrocarbons*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 20 (1984) 1839-1842.

[Vah1998] C. Vahlas, F. Maury and L. Gueroudji, *A thermodynamic approach to the CVD of chromium and of chromium carbides starting from $Cr(C_6H_6)_2$* , Chem. Vap. Deposition, 4 (1998) 69-76.

***Chapitre III : Elaboration de films SiC
par DLI-CVD mur chaud***

I. Détails expérimentaux

Notre choix s'est porté sur deux précurseurs de la famille des carbosilanes. Le 1,3-disilabutane (DSB), de formule $H_3Si-CH_2-SiH_2-CH_3$, et le polysilyléthylène (PSE), de formule $[-SiH_2-CH_2-]_n$ ($n = 3-8$). Ces deux précurseurs sont des liquides incolores dans les conditions standards de température et de pression (Tableau III.1). Ceci va nous permettre de tester le système DLI avec un précurseur pur (uniquement dilué dans le gaz vecteur N_2 après injection) et de fait obtenir une phase gazeuse hautement concentrée en réactif.

Précurseurs	p.f. (°C) ^a	p.e. (°C) ^a	Pression de vapeur (kPa)	f.p. (°C) ^a	Densité (g.cm ⁻³)	Viscosité dynamique (mPa.s)	Ref.
DSB	< 0	44	54,1	< 0	0.674	n.r. ^b	[Gel, Liu2004]
PSE	-40	70-150 ^c	0,67	9	0.885	1,52	[Sta]
Toluène	-93	110	29,1	4	0.87	0,58	[Sig, San2006]

Tableau III.1: Propriétés physiques des précurseurs moléculaires et du solvant utilisés pour le dépôt de films de SiC par DLI-CVD (données en conditions standards, *i.e.* 10^5 Pa ou 25 °C). a : p.f. point de fusion; p.e. point d'ébullition; f.p. point éclair. b : n.r. signifie non reporté. c : déterminé à 267 Pa.

Deux séries d'expériences seront présentées dans ce chapitre. Dans une première partie, les précurseurs seront injectés purs tandis que dans la seconde série ils seront dilués dans un solvant.

Lorsque les précurseurs seront utilisés purs, la pression du réacteur sera maintenue à 50 Torr, les températures étudiées seront 700 et 800 °C. Les paramètres des injecteurs seront modifiés en comparaison de ceux utilisés pour les dépôts à base de chrome (voir Chapitre II). Le temps d'ouverture restera de 0,5 ms alors que la fréquence d'injection sera de 2 Hz, afin d'éviter de consommer les charges de précurseurs trop rapidement et de créer une phase gazeuse surchargée en réactif. Des charges de quelques grammes seront utilisées, ce qui correspondra à des temps d'injection compris entre 10 et 20 min. De ces conditions expérimentales, nous avons pu déterminer la proportion du flux moléculaire de précurseur (F_i) à partir de l'équation (1):

$$F_i = \frac{d_i * V_i}{t * M_i} \quad (1)$$

où d_i est la densité du précurseur (Tableau III.1), V_i est le volume total de précurseur liquide injecté, M_i sa masse molaire (90 g.mol^{-1} pour DSB et la valeur arbitraire $M_n = 2000$ pour PSE qui est une mixture d'oligomères linéaires, ramifiés et cycliques [Che2005 ; Liu1999 et Sta] et t le temps de dépôt CVD. Un flux moléculaire de $1,98 \times 10^{-3}$ et $1,12 \times 10^{-3} \text{ mol.min}^{-1}$ ont été calculés respectivement pour DSB et PSE.

Dans une deuxième partie, nous utiliserons le précurseur PSE dilué dans du toluène. Nous avons exploré l'utilisation de ce précurseur dans un réacteur dont la pression était de 5 Torr avec des températures de dépôts comprises entre 650 et 700 °C. La concentration de la solution PSE/toluène étant dans ces cas de 15 g/dm^3 . Ces conditions opératoires étaient guidées par notre objectif de déposer des multicouche HfC/SiC, dans un procédé CVD pour lequel le précurseur de HfC est a priori moins stable thermiquement que le PSE. Nous avons ensuite étudié plus en profondeur la réactivité du PSE dans un réacteur à 50 Torr, avec des températures de consigne comprises entre 700 et 800 °C. La concentration de la solution de PSE dans le toluène est de 10 g/dm^3 . Les conditions d'injection utilisées sont basées sur celles du chapitre II : un temps d'ouverture de 0,5 ms et une fréquence d'injection de 10 Hz. Les dépôts sont effectués pendant 75 min. Le flux moléculaire de PSE dans ces conditions est de l'ordre de $6,3 \times 10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}$, ce qui est 18 fois inférieur au flux obtenu lors de l'injection de PSE pur.

Les substrats utilisés sont des plaquettes de Si ($10 \times 15 \times 0,4 \text{ mm}^3$) orientés (100) et des substrats graphitiques (noté G) d'épaisseur 2 à 3 mm ($10 \times 15 \text{ mm}^2$). Ils ont été immergés dans un bain à ultrason à l'éthanol afin de les dégraisser. Puis ils sont introduits dans le réacteur et mis sous vide primaire durant une nuit.

Les précurseurs sont introduits dans les réservoirs en boîte à gants, puis sont solubilisés dans du toluène sous atmosphère d'argon à l'aide d'une rampe à vide. Le réservoir est ensuite connecté au système d'injection, et est pressurisé sous N_2 (2,0 bars). Les solutions de précurseur sont renouvelées à chaque expérience pour prévenir d'un éventuel problème de vieillissement (pas constaté cependant).

II. Injections des précurseurs purs

II.1. Résultats

Le DSB a été injecté pur dans le réacteur CVD à deux températures : 700 et 800 °C, et à une pression totale de 50 Torr. A 700 °C, le tube réacteur est recouvert d'un dépôt gris de la côte 16 à 39 cm. Après 39 cm nous observons un dépôt jaune pulvérulent et non adhérent, correspondant à la condensation de sous-produits de décomposition. Comme le montre les micrographies de la Figure III.1a et b, la morphologie de surface des films est très hétérogène. Une croissance de type nodulaire est observée, ce qui entraîne une forte rugosité de surface et une faible compacité des films. Ce type de croissance est typique d'une croissance limitée par la diffusion de surface des espèces adsorbées, cette limitation peut-être due à la température trop basse mais aussi à une adsorption d'espèce en grande quantité dans un temps très court. La vue en coupe de la figure donne un aperçu de cet état de surface. Nous observons une forte rugosité, estimée à 2,9 μm (Ra, rugosité arithmétique) par interférométrie à la lumière blanche, et nous remarquons également la présence de porosité (sous forme de micros vides).

De plus, les films présentent un réseau de fissuration important. Ces réseaux de fissures sont dus aux contraintes résiduelles du film, et souvent aux contraintes thermiques induites par des différences de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le film, mais également à des contraintes intrinsèques liées au mécanisme de croissance. A 800 °C, les films sont denses, lisses et ont une morphologie de surface uniforme. De plus, le réseau de fissuration est nettement mis en évidence du fait de la meilleure homogénéité de la surface et de sa faible rugosité). Nous obtenons une rugosité de surface Ra de 77 nm pour des films d'épaisseur 1,55 μm (Figure III.1c et d).

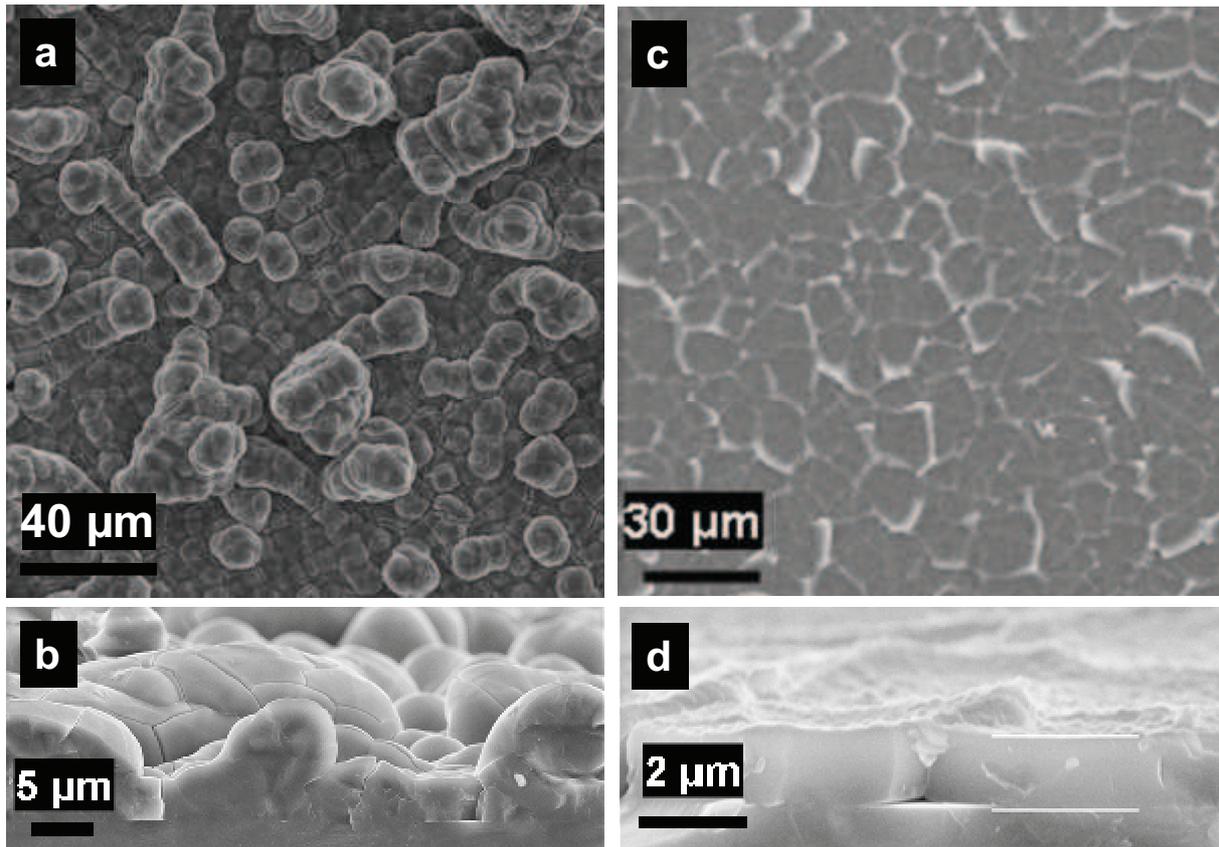


Figure III.1 : Micrographies MEB de surface et en coupe de dépôts de SiC obtenus par injection de DSB pur dans notre réacteur DLI-CVD à 700 °C (a et b) et 800 °C (c et d) (pression totale de 50 Torr).

L'injection du second précurseur (PSE) dans le réacteur, donne des films de SiC comparables à ceux élaborés avec du DSB. Nous observons des croissances similaires à 700 °C, à savoir des croissances 3D de grains plus ou moins perpendiculairement à la surface (Figure III.2a). La comparaison des Figure III.1 et Figure III.2 montre une rugosité plus importante avec l'utilisation du PSE. Cela s'explique par des épaisseurs de dépôts plus élevées (Figure III.2b). De même que pour le DSB, l'augmentation de la température de dépôt à 800 °C provoque une diminution très nette de la rugosité de surface et une augmentation la densité du film (Figure III.2c et d).

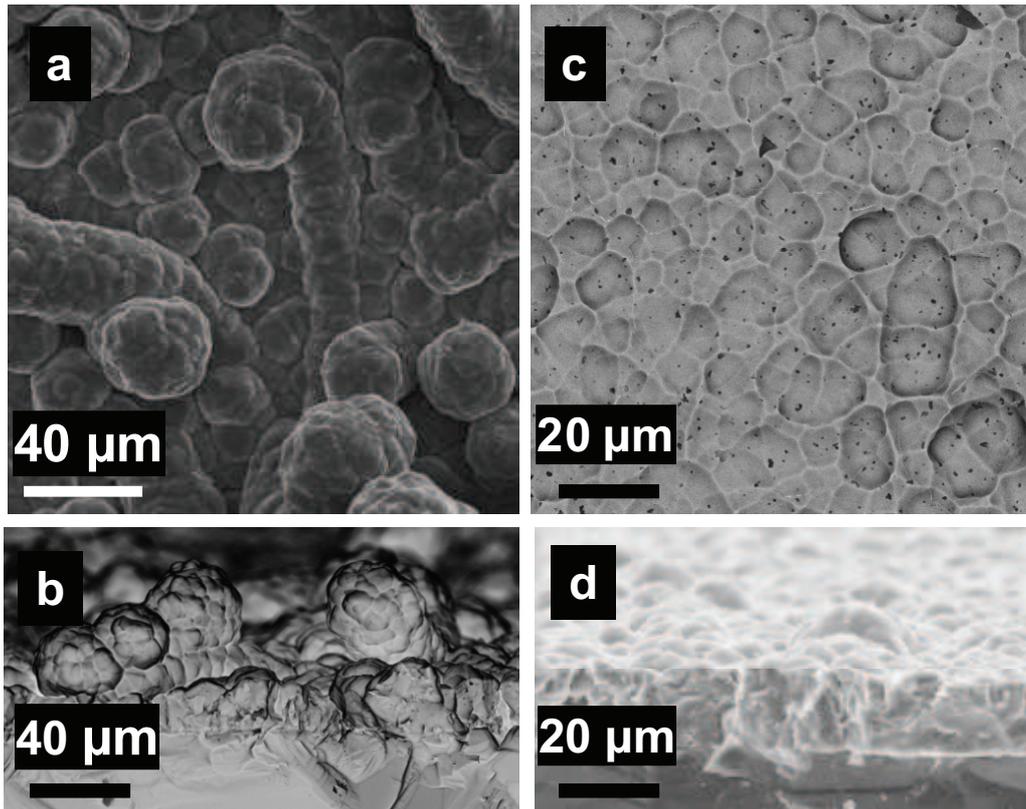


Figure III.2 : Micrographies MEB de surface et en coupe de dépôts de SiC obtenus par injection de PSE pur dans notre réacteur DLI-CVD à 700 °C (a et b) et 800 °C (c et d) (pression totale de 50 Torr).

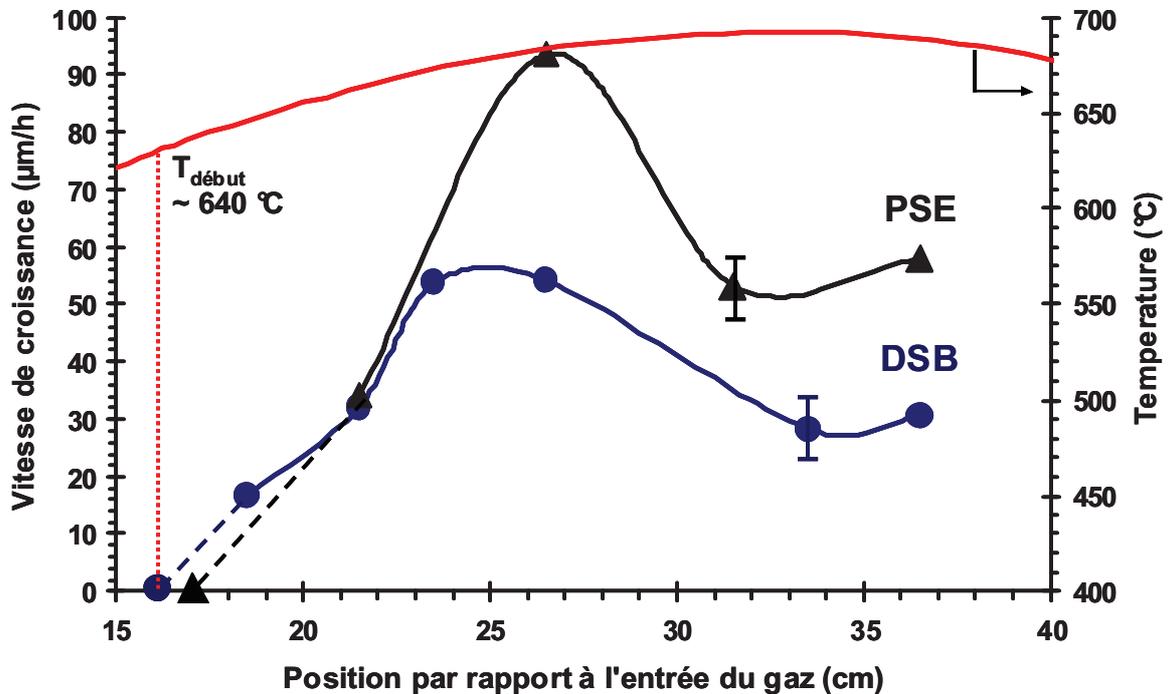


Figure III.3 : Variation des vitesses de croissance des films de SiC le long de l'axe du réacteur DLI-CVD en fonction du précurseur pur envoyé : DSB (●) et PSE (▲) purs pour la température de consigne 700 °C (pression totale de 50 Torr). Les vitesses de croissances ont été déterminées à partir du gain de masse des échantillons et en prenant pour densité du dépôt celle du SiC massif ($d = 3,21$).

La Figure III.3 représente les vitesses de croissances obtenues dans l'axe du réacteur pour les expériences effectuées à 700 °C avec injection de DSB et PSE pur. Les gradients de température du four pour la température de consigne 700 °C sont également représentés. L'observation du réacteur post-déposition a permis d'estimer une température de début de dépôt d'environ 640 °C pour le précurseur DSB. La vitesse de croissance augmente le long de l'axe du réacteur : elle est maximale (60 µm/h) à la côte 25 cm (soit une température locale de 680 °C). Puis elle diminue en direction de la sortie du fait de l'appauvrissement en DSB. Le profil des vitesses de croissances du précurseur PSE à 700 °C est comparable à celui de DSB. Un début de dépôt est observé à environ 645 °C, et une vitesse de croissance maximale de 90 µm/h est mesurée à la côte 26 cm.

Les films obtenus par l'injection de DSB et PSE sont amorphes aux rayons-X. La composition des films est stœchiométrique quelque soit leur position dans le réacteur (Tableau III.2).

Précurseurs	Température de consigne (°C)	Position selon l'axe du réacteur (cm)	Quantité de Si (% at.)	Quantité de C (% at.)	Quantité d'O (% at.)
DSB	700	19	53	47	n.d. ^a
		34	51	49	n.d. ^a
PSE	700	22	48	52	n.d. ^a
		32	50	50	n.d. ^a
PSE/Toluène	700	33	45	55	n.d. ^a
		38	47	52	1
	750	27	45	52	3
		38	46	53	1
	800	27	45	53	2
		38	35	64	1
43		35	64	1	

Tableau III.2 : Composition chimique des revêtements Si_xC_{1-x} élaborés par DLI-CVD à partir des précurseurs suivants : DSB pur, PSE pur et une solution de PSE dans du toluène (données EPMA). Les compositions sont données pour différents échantillons en fonction de la température de consigne du four et de leur position le long de l'axe du réacteur (pression totale 50 Torr). ^a : n.d. = non déterminé car la valeur est proche du seuil de détection, à savoir 1 % at. pour des revêtements de cette rugosité.

II.2. Discussion

Le DSB et le PSE avaient été utilisés antérieurement en MOCVD, et leurs propriétés physico-chimiques nous ont permis de les employer comme précurseur liquide en DLI-CVD pour élaborer des films de SiC. Nous avons observé des propriétés thermiques similaires des deux précurseurs. En effet lorsqu'ils sont utilisés purs dans les conditions hydrodynamiques similaires d'un réacteur CVD à mur chaud, les températures de début de dépôt sont équivalentes, 640 et 645 °C. Nous avons vu qu'à la température de 700 °C, les films élaborés avec les deux précurseurs ont des morphologies similaires, une structure amorphe et une composition stœchiométrique. L'augmentation de la température de dépôt (800 °C) améliore la microstructure des films qui deviennent à la fois plus denses et plus lisses. Ce phénomène est principalement dû à une meilleure diffusion de surface des espèces nutritives adsorbées, à savoir les espèces chimiques adsorbées provenant de la phase gazeuse et participant à la croissance de la couche.

Les profils de vitesse de croissance de la Figure III.3 montrent un comportement cinétique similaire pour les deux précurseurs. Nous observons une augmentation nette des vitesses de croissance le long des dix premiers centimètres jusqu'à une vitesse maximum proche du début de la zone isotherme. Nous en déduisons que le procédé est activé thermiquement car la température augmente dans cette partie du réacteur. Peu après ce maximum, la vitesse de croissance diminue légèrement et de façon continue à cause de l'appauvrissement en précurseur de la phase gazeuse.

De fortes vitesses de croissance ont été mesurées et un rapport 1:1 de Si:C a été analysé dans les films élaborés avec les deux précurseurs. Ces résultats nous permettent de dire que le mécanisme de pyrolyse du précurseur en réacteur CVD est le même pour les deux précurseurs et qu'il est vraisemblablement identique à celui décrit dans une étude de *Liu et al.* portant sur la conversion des polycarbosilanes en SiC par pyrolyse [Liu1999]. En effet, ils ont démontré que la décomposition est essentiellement due à une perte de H₂ par rupture des liaisons C-H et Si-H, entraînant un rendement céramique d'environ 85 %, plutôt qu'au clivage des liaisons Si-C qui aurait favorisé la présence de sous-produits organiques légers.

Les fortes vitesses de croissances obtenues pour les précurseurs DSB et PSE, 60 et 90 µm/h, respectivement, montrent que ces précurseurs ont effectivement un haut rendement de conversion dans le procédé CVD. Ceci est cohérent avec le haut rendement céramique apparent reporté par *Liu et al.* [Liu1999].

La vitesse de croissance maximale est environ 50 % plus importante pour le PSE, et légèrement plus basse en moyenne le long du réacteur. Cette différence entre les deux précurseurs semble importante, mais elle est principalement due à une différence de flux de matière apporté plutôt qu'à des cinétiques et des chemins réactionnels différents entre les deux précurseurs. En effet, reprenons les données de la Figure III.3, pour des conditions expérimentales équivalentes : 700 °C, 50 Torr, 500 sccm de N₂, conditions d'injection : 2 Hz, 0,5 ms, 10 min. de dépôt pour DSB et 20 pour PSE. Nous connaissons les propriétés physico-chimiques (densité et masse molaire) de ces précurseurs (Tableau III.1). Nous pouvons estimer le débit moléculaire d'entités de [Si-C] fournies par chaque précurseur à partir de leur masse molaire et en considérant qu'ils appartiennent à une famille de polycarbosilanes linéaires, de formules brutes (Si-C)_xH_{4x+2}. Ce qui ramène à dire qu'une mole de précurseur donne x moles d'entités [Si-C]. Nous déduisons donc $x = (M-2)/44$ avec M étant la masse molaire du précurseur. En accord avec la littérature, [Che2005, Liu1999, Sta], et considérant une distribution étroite de la masse molaire de PSE ($M_w/M_n = 1$; $M_n = 2000$), x prend pour valeur 45 dans le cas de PSE et 2 dans celui de DSB. Rappelons que le débit moléculaire de DSB est de $1,98 \times 10^{-3}$ mol/min et $1,12 \times 10^{-4}$ mol/min pour PSE. D'après ces données, nous trouvons que le DSB délivre $3,96 \times 10^{-3}$ mol/min d'entité molaire de [Si-C], alors que le PSE en délivre $5,04 \times 10^{-3}$ mol/min. Le précurseur PSE fournit donc 27 % d'entités molaire de [Si-C] de plus que DSB pour des conditions d'injection identiques, ce qui justifie des vitesses de croissance plus élevées avec ce précurseur.

Ce précurseur PSE ayant un rendement CVD supérieur à DSB pour des conditions d'injection identiques, il sera testé par la suite en solution dans le toluène.

III. Injections de la solution PSE/toluène

III.1. Résultats

Dans un premier temps, des films de SiC ont été déposés à partir du PSE en solution dans du toluène dans un réacteur dont la pression totale était de 5 Torr et pour des températures de 650 et 675 °C. La vitesse de croissance mesurée à 650 °C est très faible (0,12 µm/h). En effet, cette température de dépôt est très proche de la température de début de

décomposition reportée dans la bibliographie ([Liu 1999]) et estimée expérimentalement sur la Figure III.3 à 645 °C lors de l'injection du PSE pur dans un réacteur dont la zone isotherme est à 700 °C. Afin d'améliorer le taux de décomposition des précurseurs, nous avons décidé d'augmenter simultanément les températures de dépôt (de 700 à 800 °C) et le temps de séjour des espèces réactives dans le réacteur en augmentant la pression totale (50 Torr au lieu de 5 Torr).

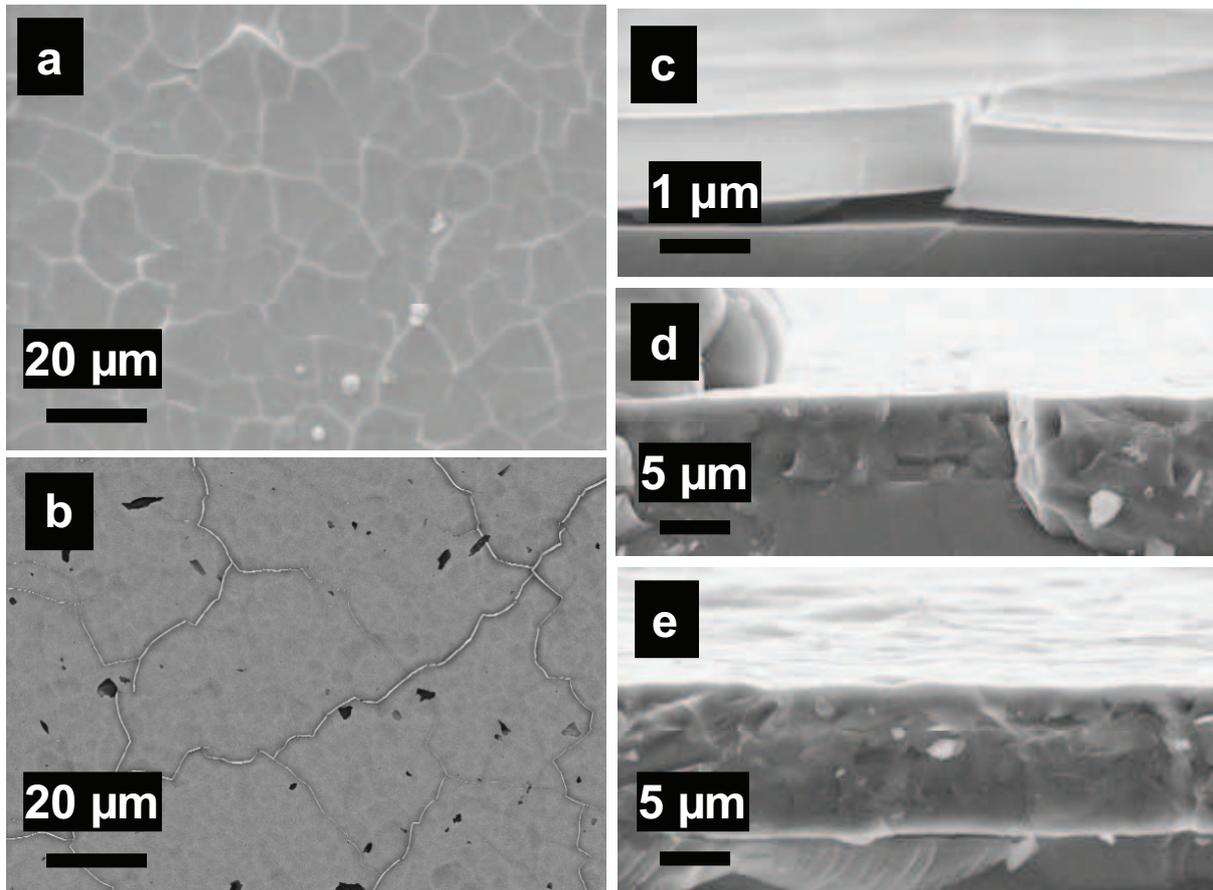


Figure III.4 : Micrographies MEB de dépôts de SiC par injection de la solution PSE/toluène dans le réacteur DLI-CVD à différentes températures (pression totale 50 Torr). (a) 700 °C, vue de surface ; (b) 800 °C, vue de surface ; (c) 700 °C, vue en coupe ; (d) 750 °C, vue en coupe et (e) 800 °C, vue en coupe.

Les films de la zone isotherme obtenus à 700 °C montrent des morphologies de surfaces lisses, une forte densité et également un important réseau de fissurations. Des défauts de surface provenant de croissances nodulaires sont quelques fois observables à la surface des films (Figure III.4a). Une augmentation de la température de dépôt à 800 °C tend à diminuer la densité de distribution de ces hétérogénéités mais elle dépend également de la position des échantillons dans l'axe du réacteur. De même, comme nous l'observons sur la Figure III.4b, les films sont toujours fissurés à cette température. La Figure III.4 (c, d et e) montre également des vues en coupe de dépôts de SiC élaborés à 700, 750 et 800 °C. Nous observons

des surfaces lisses et très denses, quelque soit la température. De façon générale, et malgré la présence de fissures traversant les films de SiC pouvant provoquer un écaillage prématuré (comme observé pour un dépôt à 700 °C sur la Figure III.4c), l'adhérence sur substrat Si reste bonne. La densité de surface de fissuration (ou taux de fissuration), définie comme l'aire relative des porosités ouvertes créées par les fissures débouchantes par unité de surface (en %), a été mesurée à partir d'images MEB de surface après un traitement d'image. Ce taux de fissuration est estimé à 5 ± 1 % et il ne change pas quelque soit la température de dépôt (entre 700 et 800 °C).

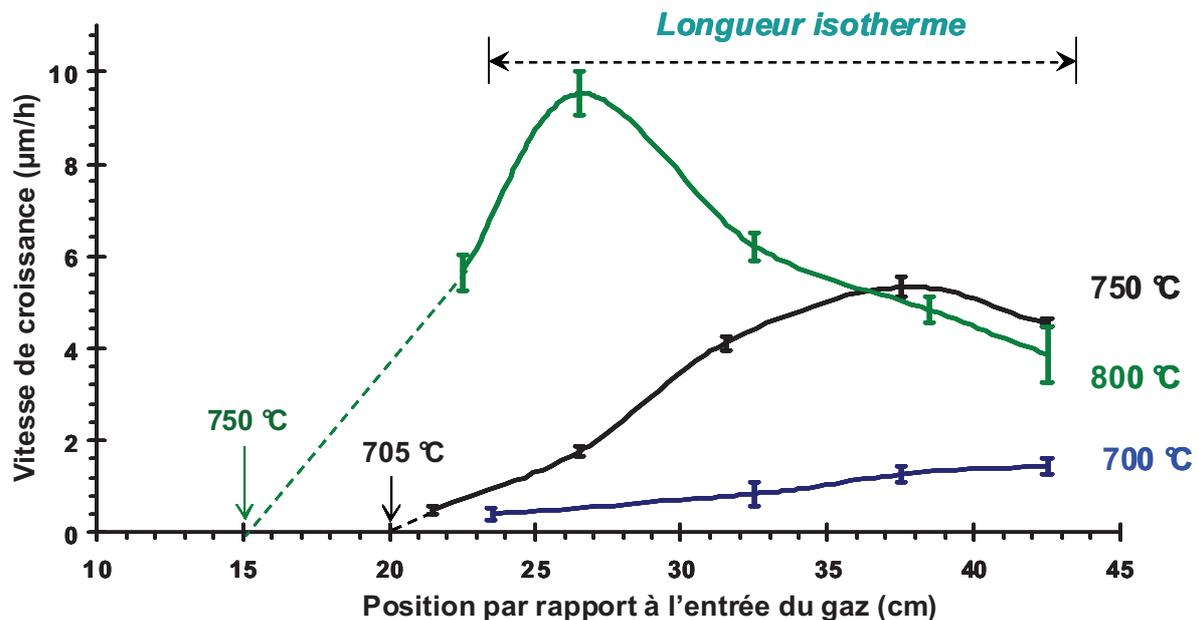


Figure III.5 : Variation des vitesses de croissance des films de SiC, à partir de PSE en solution dans du toluène, le long de l'axe du réacteur DLI-CVD en fonction des températures de consignes : 700 °C (bleu), 750 °C (noir) et 800 °C (vert) (pression totale 50 Torr). Les épaisseurs ont été mesurées par MEB.

La Figure III.5 montre la variation des vitesses de croissances dans l'axe du réacteur CVD pour différentes températures de consignes. Pour les températures de consignes de 750 et 800 °C, la température de début de dépôt est estimée à 705 et 750 °C, respectivement. Pour la température de consigne 700 °C, il est difficile de visualiser la position du début de dépôt étant donné qu'un film diffus et translucide est observé sur une distance non négligeable. Les profils de vitesse observés passent par un maximum qui se décale en amont du réacteur lorsque la température du four augmente (de 700 à 750 et 800 °C). La vitesse maximale de croissance augmente significativement avec la température de consigne : 1,4 ; 5,6 et 9,9 µm/h, respectivement. Ceci indique clairement que le procédé est thermiquement activé. La forte diminution des vitesses maximales de croissance comparée à celle obtenue par l'injection du

PSE pur dans le réacteur CVD est en bonne corrélation avec la réduction du flux moléculaire du précurseur dans la solution. Ainsi, la vitesse maximale de dépôt est de 90 $\mu\text{m/h}$ pour un débit molaire de PSE de $1,12 \times 10^{-4}$ mol/L et de 9,9 $\mu\text{m/h}$ pour un débit molaire de PSE de $6,3 \times 10^{-6}$ mol/L. On note donc qu'une réduction de 94 % du débit molaire de PSE dû à la dilution dans le toluène entraîne une diminution de la vitesse de croissance maximale du même ordre de grandeur (89 %). A 800 °C, la vitesse de croissance maximale est proche du centre du réacteur, et l'appauvrissement en précurseur de la phase gazeuse est clairement observable, ce qui n'est pas le cas aux températures inférieures.

Les films tels que déposés dans la gamme de température 700–800 °C à partir de la solution PSE/toluène ont une structure amorphe aux rayons-X quelque soit le substrat (Si et graphite). Les diagrammes de rayons-X montrent un faible et très large pic centré sur la raie principale de la forme cubique du SiC. Après un recuit à 1000 °C sous flux d'Ar dans une chambre DRX haute température, les plans (111), (220) et (311) de la forme cubique du SiC sont clairement observables, révélant ainsi la structure polycristalline du film recuit. La méthode de Scherrer nous a permis d'estimer à 4 nm la taille moyenne des cristallites pour le film après recuit à 1000 °C (Figure III.6).

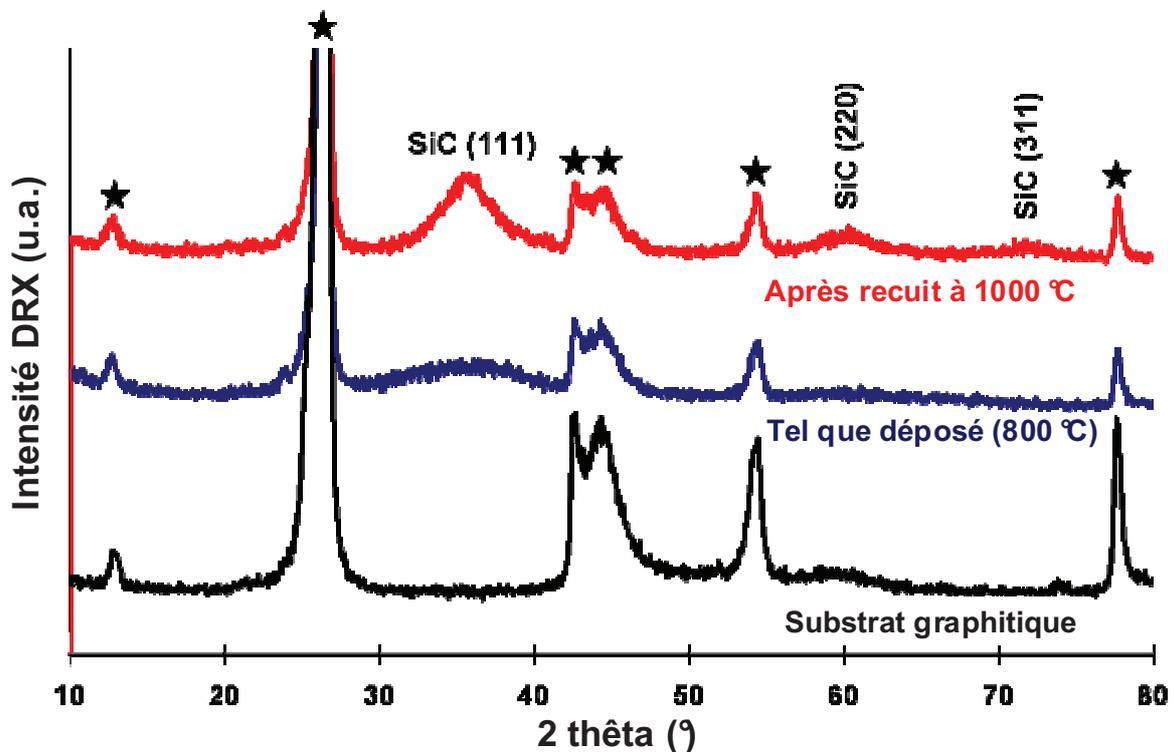


Figure III.6 : Diagramme de diffraction des rayons-X en configuration θ - θ d'un dépôt de SiC sur substrat graphite avant et après recuit à 1000 °C

Des analyses élémentaires par EPMA ont permis d'analyser la composition des films élaborés aux différentes températures de consignes, mais également en fonction de leur position dans le réacteur. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau III.2 : Composition chimique des revêtements $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ élaborés par DLI-CVD à partir des précurseurs suivants : DSB pur, PSE pur et une solution de PSE dans du toluène (données EPMA). Les compositions sont données pour différents échantillons en fonction de la température de consigne du four et de leur position le long de l'axe du réacteur (pression totale 50 Torr). ^a : n.d. = non déterminé car la valeur est proche du seuil de détection, à savoir 1 % at. pour des revêtements de cette rugosité.. La contamination en oxygène est proche de la limite de détection (≤ 1 % at.) pour tous les films. A 700 et 750 °C, les films de SiC sont légèrement riches en carbone (54 % at. de C) et leur composition est uniforme et indépendante de leurs positions dans l'axe du réacteur. Pour la température de 800 °C, nous observons un changement de composition le long du réacteur. Dans la première moitié, la composition en C est de l'ordre de 53 % at. ; cette composition augmente ensuite dans la seconde moitié du réacteur à 65 % at. (Tableau III.2). D'après le diagramme de phase de la Figure III.7, le système Si-C n'admet qu'un composé défini et stœchiométrique (SiC). Nous nous situons donc dans un système biphasé de type SiC + graphite.

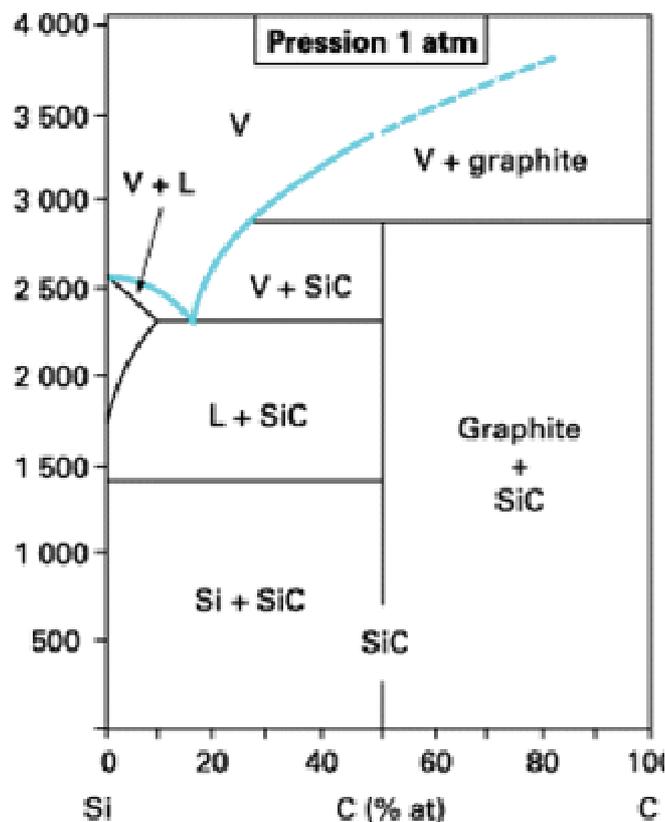


Figure III.7 : Diagramme de phase binaire du système Si-C (température en fonction de la concentration).

Les spectres hautes résolutions XPS du C 1s et Si 2p d'un revêtement de SiC élaboré à 800 °C sur un substrat Si à partir d'une solution PSE/toluène sont visibles sur la Figure III.8. L'analyse de la surface d'un film *a*-SiC:H tel que déposé montre la présence de liaisons C-C/C-H et Si-O principalement, mais également des signaux faibles représentant les liaisons C-O et Si-C. Une déconvolution des signaux permet de quantifier la part de chaque composante. La nature et les proportions des liaisons observées est caractéristique d'une contamination de surface provenant d'une mise à l'air des échantillons.

Après décapage *in situ* par pulvérisation d'ions Ar⁺, les spectres XPS de C 1s et Si 2p montrent des environnements atomiques plus représentatifs de la couche. L'analyse ne montre pas de phase de Si (pas de signal de la liaison Si-Si). L'observation du signal de la composante Si 2p montre que des traces d'oxygène sont liées au Si mais que la majorité du signal correspond à des liaisons Si-C avec pour énergie de liaison 100,6 eV (45 %). Le signal du C 1s est déconvolué en deux composantes principales : la liaison carbure du SiC à 283.4 eV (40 %) et du carbone libre ou organique à 284,5 eV (8 %). La présence d'une faible quantité de carbone libre est concordante avec les analyses EPMA qui montrait un léger excès de C dans les films élaborés en présence de toluène et dont la composition était Si_{0,45}C_{0,53}O_{0,02} (Tableau III.2).

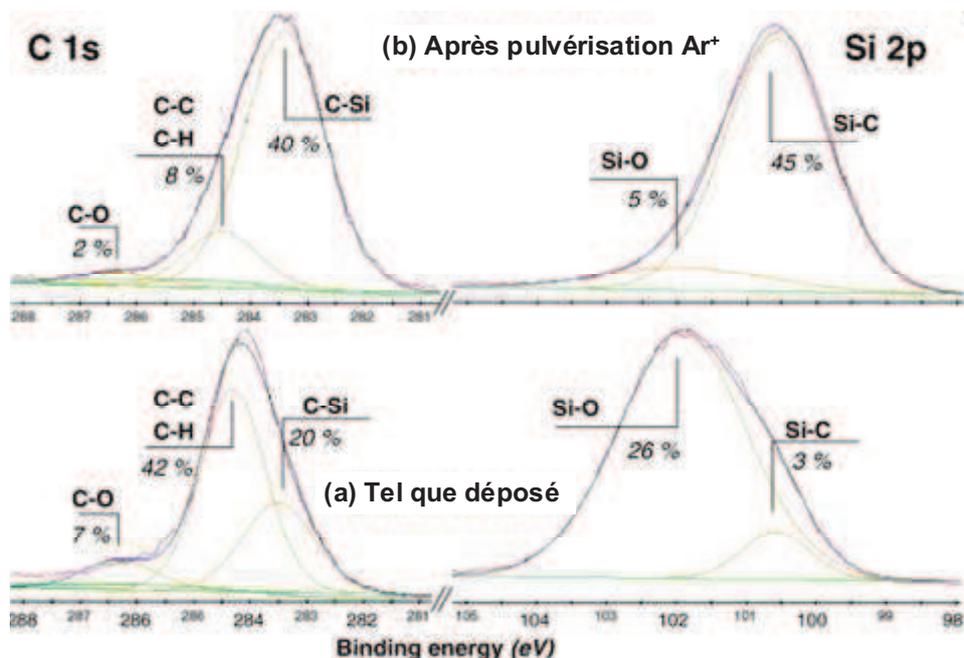


Figure III.8 : Spectres haute résolution XPS des éléments C 1s et Si 2p d'un film de SiC élaboré à 800 °C sur substrat Si à partir de PSE en solution dans du toluène : (a) échantillon tel que déposé, (b) après décapage de la surface par des ions Ar⁺. Les proportions de chaque composant sont également reportées.

Le profil SIMS de la Figure III.9 d'un film de SiC élaboré à 700 °C sur un substrat Si montre une répartition homogène des éléments Si, C et H dans l'épaisseur du film. Des traces d'oxygène sont observables à l'interface film/substrat : elles sont attribuées principalement à la couche native de SiO₂ présente sur le substrat Si. La composition de ce dépôt est Si_{0,47}C_{0,52}O_{0,01} (données EPMA).

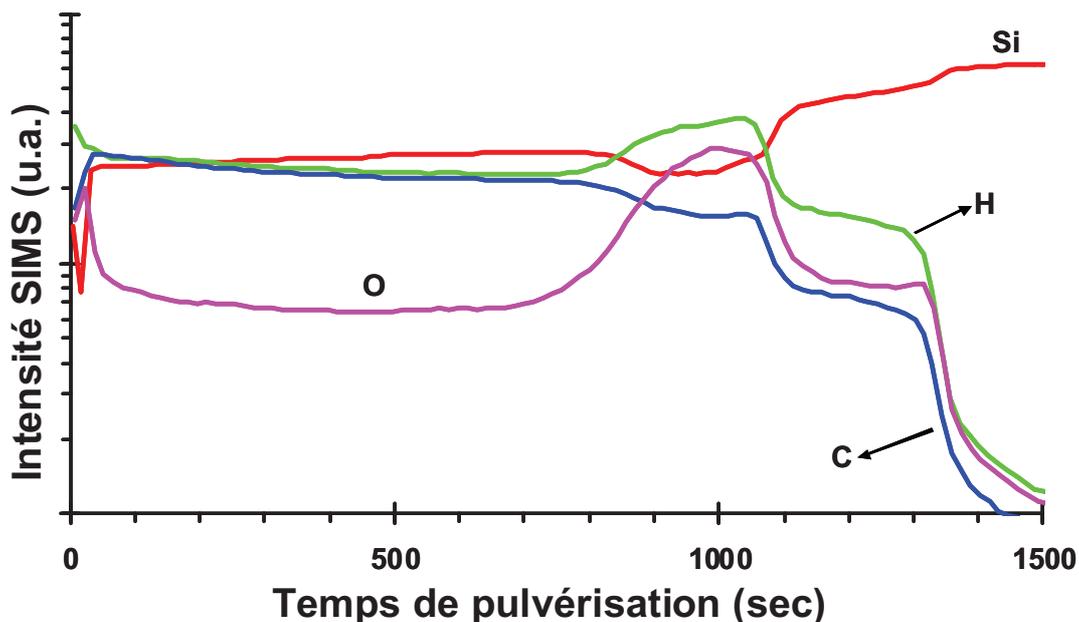


Figure III.9 : Profil SIMS d'une couche de SiC sur silicium élaboré par DLI-CVD à partir d'une solution de PSE dans du toluène. La température de consigne était de 700 °C, pression totale 50 Torr. La composition déterminée par EPMA de cet échantillon est Si_{0,47}C_{0,52}O_{0,01}.

L'hydrogène est un élément présent en quantité non négligeable dans des films de SiC amorphes. Des analyses ERDA ont permis de quantifier la proportion totale d'hydrogène dans nos films. Une quantité de 12 ± 1 % at. d'hydrogène a été mesurée dans un film élaboré à 700 °C. Après recuit sous vide à 1000 °C pendant une heure, cette quantité diminue à 5 ± 1 % at. Un recuit permet donc de libérer de l'hydrogène, mais pas totalement ; suffisamment quand même pour provoquer la cristallisation du revêtement.

Cet hydrogène peut se trouver sous différentes formes dans le film. Il peut notamment être lié à des atomes de Si, soit [Si-H]. Sa présence sous cette forme est facilement identifiable par spectroscopie IR en transmission. Une méthode développée par Lanford *et al.* permet d'évaluer la concentration de cette forme d'hydrogène [Lan1978, Gui1979]. D'après cette méthode, l'absorbance A d'une bande d'un spectre IR en transmission est

proportionnelle aux nombres N de liaisons vues par le rayonnement IR par centimètre carré. Pour une bande donnée, l'absorbance est déterminée par l'équation (1) :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma N \quad (1)$$

où σ est apparenté à un coefficient d'absorption IR de la bande observée. Une valeur de $\sigma = 13,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ est donnée à la fois par Lanford *et al.* et Guivarch *et al.* pour la bande Si-H. Puisqu'il n'y a pas d'hydrogène dans le substrat Si monocristallin, nous pouvons déterminer une distribution volumique des liaisons Si-H en intégrant sur toute l'épaisseur (e) de notre film suivant l'équation (2) :

$$N_{at} = \frac{N}{e} \quad (2)$$

Les spectres IR des films de SiC élaborés sur Si (100) montrent des bandes d'absorption dans la gamme $2090 - 2110 \text{ cm}^{-1}$, bandes attribuées au mode d'élongation de la liaison Si-H. En appliquant la méthode citée ci-dessus, les proportions de [Si-H] mesurées dans les films déposés à 700; 750 et 800 °C sont de 0,9; 0,6 et 0,4 at. %, respectivement. Nous constatons que cela est nettement plus faible que la quantité totale d'hydrogène analysée par ERDA, en restant prudent sur la comparaison de données issues de techniques différentes où chacune est entachée d'une erreur plus ou moins grande en fonction des hypothèses faites. La position de la bande d'élongation Si-H fournit également des informations qui seront discutée plus loin.

Les spectres IR présentent aussi les modes de vibration d'élongation des liaisons C-H_n dans la gamme $2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Il serait possible ici aussi de quantifier le nombre de liaison C-H mais le coefficient de réponse (σ) n'est pas aussi bien admis que pour les Si-H. La littérature signale que pour des films amorphes α -SiC :H préparés par « reactive sputtering » le taux de C-H est environ 3 fois supérieur à celui de Si-H [Guil980]. Ainsi donc en supposant un rapport de C-H/Si-H = 3, pour le revêtement déposé à 700 °C, la teneur totale en hydrogène serait d'environ 12 at. %, dont ~1 at. % de Si-H et ~3 at % de C-H, ce qui laisserait une quantité assez grande de molécules de dihydrogène (~ 4 %) piégées dans le revêtement. Ceci sera commenté plus loin.

La spectroscopie Raman est un outil complémentaire de la spectroscopie IR. La liaison Si-C est assez peu sensible à l'excitation par spectroscopie IR, par contre le signal émis par les liaisons Si-C dans un cristal de bonne qualité cristallographique est aisément identifiable

par spectroscopie Raman. Deux pics peuvent être attendus pour le cristal cubique de SiC (3C-SiC) : le premier à 796 cm^{-1} correspondant au pic du phonon dans le plan optique transverse (TO), le second à 972 cm^{-1} identifié comme le pic du phonon dans le plan optique longitudinal (LO) [Oku1986]. L'observation de la plage $1100 - 1700\text{ cm}^{-1}$ nous renseignera sur la nature des liaisons C-C présentes dans notre matériau ([Fer2000], [Ino1983], [Li2010] et [Sas1987]).

La Figure III.10 montre les spectres Raman d'un film de SiC élaboré à 700, 750, 800 °C tel que déposé et après un recuit d'une heure sous vide à 1000 °C de l'échantillon élaboré à 750 °C. L'intensité importante du fond continu des spectres des échantillons tels que déposés à 700 et 750 °C révèle un phénomène de luminescence (représenté par les zones hachurées). Son amplitude est à pondérer avec l'épaisseur des films et en conséquence diminue en augmentant la température. Nous savons que l'augmentation de la quantité d'hydrogène dans des films de α -C:H augmente le fond continu lié à la photoluminescence [Fer2000], il est donc probable que c'est la présence d'hydrogène qui induit aussi la photoluminescence que nous observons. La diminution de la photoluminescence avec celle de la teneur en hydrogène est une bonne corrélation. De plus, ce phénomène est lié aux propriétés semi-conductrices du matériau : plus le gap est grand, plus ce phénomène de luminescence est important. Dans des films α -SiC:H, le gap augmente lorsque la quantité de C augmente jusqu'à la stœchiométrie 1:1 et que la quantité d'hydrogène est suffisante pour favoriser la formation de carbone de type sp^3 par rapport au type sp^2 [Che2002, Kum2001]. A partir de 800 °C et de manière encore plus nette après recuit de nos films à 1000 °C, le fond continu s'aplanit révélant la disparition de la photoluminescence. Cela peut s'expliquer par le dégagement d'hydrogène, principalement des C-H, ce qui va limiter les recombinaisons radiatives et donc le phénomène de luminescence qui disparaît lorsque les films deviennent polycristallins.

Pour les revêtements α -SiC:H tels que déposés sur silicium, l'observation du domaine $400-1000\text{ cm}^{-1}$ des spectres Raman montre une bande étroite à 520 cm^{-1} correspondant au substrat Si. Nous observons aussi de faibles signaux dans la zone des bandes attendues pour SiC ($750-1000\text{ cm}^{-1}$) qui structurent le bruit de fond mais leur allure quasi périodique laisse penser que cela provient du détecteur et non de notre échantillon. L'observation de la plage $1100-1700\text{ cm}^{-1}$ est plus enrichissante. Pour l'échantillon tel que déposé à 750 °C, une déconvolution du signal centré vers 1400 cm^{-1} nous permet d'affiner la structure du C présent dans le film (Figure III.11). Une bande à $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la forme tétraédrique du

carbone amorphe et donc aux liaisons C-C de type sp^3 [Che2002], notée a-C sp^3 , et une bande à $1300-1320\text{ cm}^{-1}$ est également attribuée à la bande D (pour désordre) du carbone amorphe sp^3 (notée a-C sp^3 (D)). A $\sim 1405\text{ cm}^{-1}$, nous observons une bande d'absorption que nous attribuons en accord avec la littérature à du carbone graphitique lié à des atomes de silicium (que nous noterons (Si)-C sp^2) [Li2010 ; Swa2006]. A $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$, la bande d'absorption est associée à la bande G (a-C sp^2 (G)) du carbone amorphe et traduit la présence d'un désordre important dans le carbone [Fer2000]. Enfin, à $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$, se trouve la bande G de la forme graphite du carbone (notée C sp^2 (G)) [Fer2000].

Ce même échantillon après recuit nous donne des bandes d'absorptions aux mêmes nombres d'ondes ($\sim 1200, 1308, 1408, 1520$ et 1598 cm^{-1}), mais avec des intensités relatives différentes. Ces bandes Raman entre $1100-1700\text{ cm}^{-1}$ se retrouvent dans tous les échantillons avec une évolution de leur intensité relative lorsque la température augmente de 700 à 1000 °C . Cette variation sera discutée plus loin.

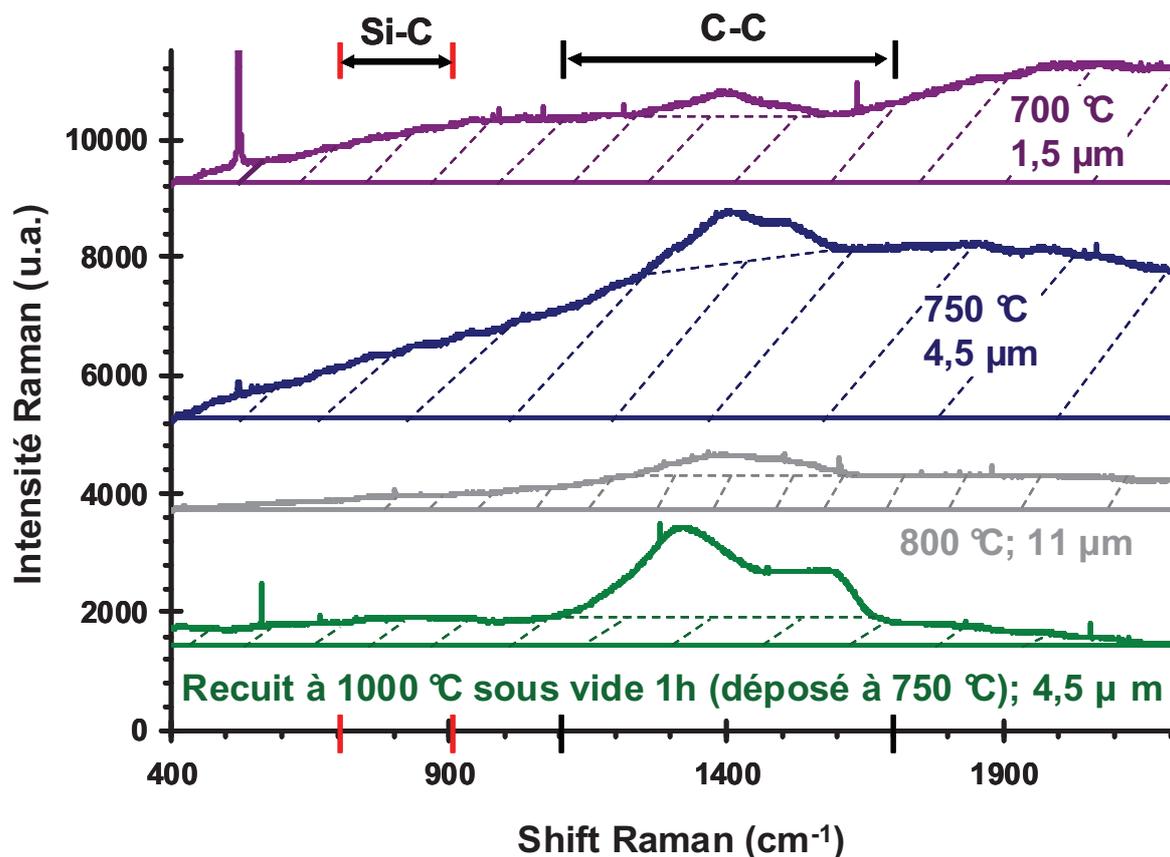


Figure III.10 : Spectres Raman de films de SiC élaborés par DLI-CVD avec la solution PSE/toluène à 700, 750 et 800 °C, 50 Torr et d'un film recuit 1 h à 1000 °C sous vide (échantillon de départ élaboré à 750 °C). Les zones hachurées représentent l'augmentation du fond continu, associé à la luminescence. A titre comparatif, les épaisseurs des films, et par extrapolation les volumes, analysés sont données.

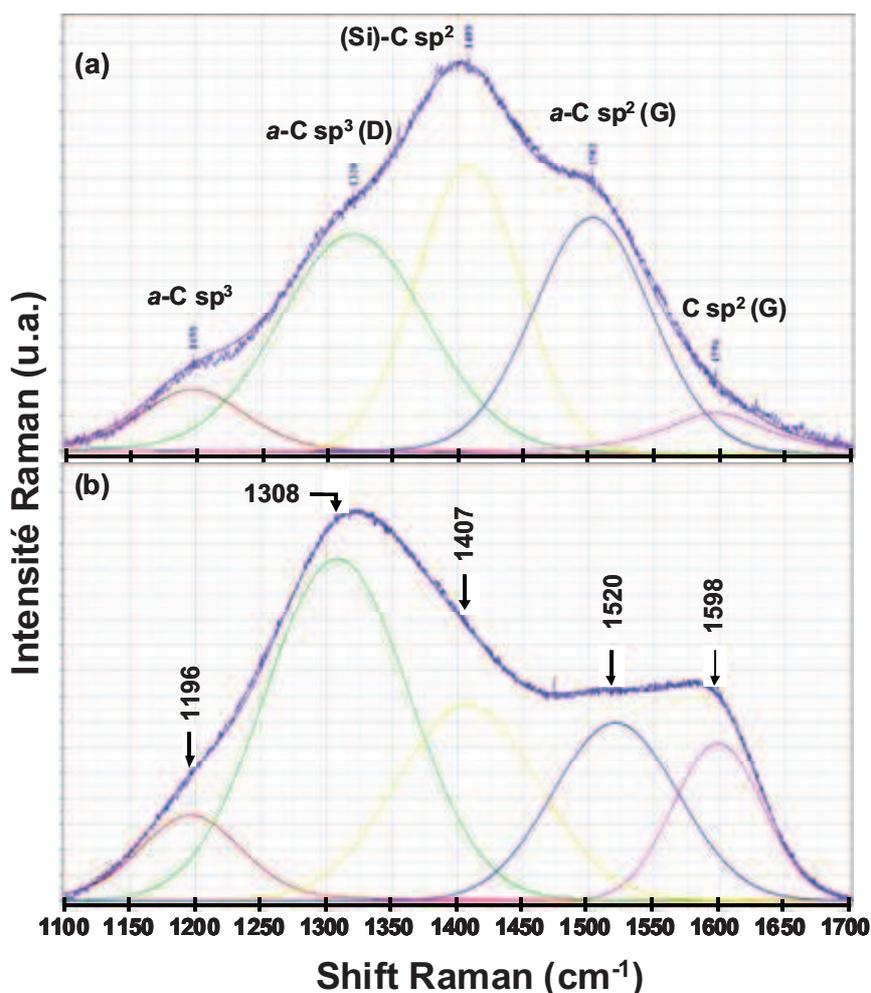


Figure III.11 : Déconvolution des spectres Raman de films de SiC élaborés par DLI-CVD à partir de PSE/Toluène à 750 °C (a) et du même échantillon après recuit de 1h à 1000 °C sous vide (b).

III.2. Discussion

Les micrographies MEB de films SiC élaborés à 700 °C à partir d'une solution de PSE dans du toluène ont des surfaces lisses, contrairement aux films élaborés par l'injection de PSE pur dans un réacteur à la même température. La présence de toluène apporte un effet surfactant lors de la croissance du film, entraînant une morphologie de surface équivalente à celle obtenue à une température supérieure (800 °C) avec du précurseur pur. Des procédés CVD utilisent ce phénomène surfactant pour améliorer le remplissage de tranchées étroites lors de la métallisation de matériaux destinés à la microélectronique. Il est également possible de basculer d'une croissance par îlots vers une croissance couche par couche en utilisant des espèces chimiques, qui lors de leur adsorption vont améliorer la densité de nucléation et la mobilité de surface des atomes déposés en abaissant l'énergie de surface libre du substrat.

Dans notre cas, le toluène permet une croissance latérale qui réduit significativement la rugosité de surface, c'est dans ce sens qu'il agit comme un surfactant volatil.

Le toluène agit également d'une autre manière dans le mécanisme de croissance. Le rapport Si:C des films déposés avec le précurseur pur est de 1:1, ce rapport augmente très légèrement lorsque nous utilisons la solution de PSE dans du toluène (1:1,2) dans la même gamme de température (700 – 800 °C). Les épaisseurs changent le long de l'axe du réacteur, mais la composition des films restent constante et indépendante de la position des échantillons pour une température inférieure à 800 °C. Bien que le toluène soit stable pour des températures inférieures à 800 °C [Boul998], il contribue à une augmentation sensible de la concentration en carbone dans les films, mais il n'y a pas de preuves irréfutables que cet excès de carbone est imputable à la décomposition du toluène pour des températures de dépôts inférieures à 800 °C.

En effet, la stabilité du toluène a été confirmée par des expériences dans notre réacteur DLI-CVD. Lorsque du toluène pur a été injecté dans le réacteur à 800 °C, un film très fin grisâtre et transparent de pyrocarbone s'est formé sur la surface du réacteur révélant un début de pyrolyse. A des températures plus faibles, nous n'avons pas observé la décomposition flagrante du toluène puisque la paroi du réacteur de quartz reste propre.

L'analyse élémentaire (par EPMA) de films de SiC fait à 800 °C avec la solution de PSE/toluène, montre que la concentration de C augmente le long de l'axe du réacteur, et peut atteindre la valeur de 65 % at. dans la seconde moitié alors que cette concentration est constante à des températures inférieures (55 % at.) (Figure III.12). Les données de composition obtenues par XPS des films élaborés à 700, 750 et 800 °C sont reportées dans le Tableau III.3. Ces compositions ont été mesurées dans les films après décapage de la surface par des ions Ar⁺. Nous observons que les couches ont des compositions proches de la stœchiométrie 1:1. Le léger excès de carbone observé en analyse EPMA n'est pas clairement observé sur les données XPS probablement en raison d'effets secondaires du décapage ionique et de la perturbation due aux traces d'oxygène. Par contre sur un échantillon pour lequel une composition de 65 % at. de carbone était mesurée par EPMA, nous obtenons 75 % at. de carbone par mesure XPS. Ce résultat montre une bonne cohérence entre les deux techniques (EPMA et XPS) pour des analyses de composition chimique de nos films.

Cet excès de carbone est également mis en évidence par les spectres haute résolution XPS de la Figure III.13 (mesures effectuées après décapage de la surface par bombardement d'ions Ar⁺). En effet, pour les échantillons élaborés à 700, 750 et 800 °C (échantillons dans la

première moitié du réacteur) ayant un rapport Si:C proche de 1:1, le spectre XPS de la composante C 1s ne met en évidence que la présence de liaisons C-Si (carbure) à des énergies proche de 283,5 eV. Par contre, le spectre XPS d'un échantillon élaboré à 800 °C et dont la teneur en C est de 65 % at. (échantillon situé dans la seconde moitié du réacteur), nous observons une composante nettement majoritaire à 285 eV correspondant à des liaisons de type C-C induite par un excès de C. La décomposition du toluène a lieu à des températures ≥ 800 °C, et elle contribue alors à l'incorporation de C dans nos films.

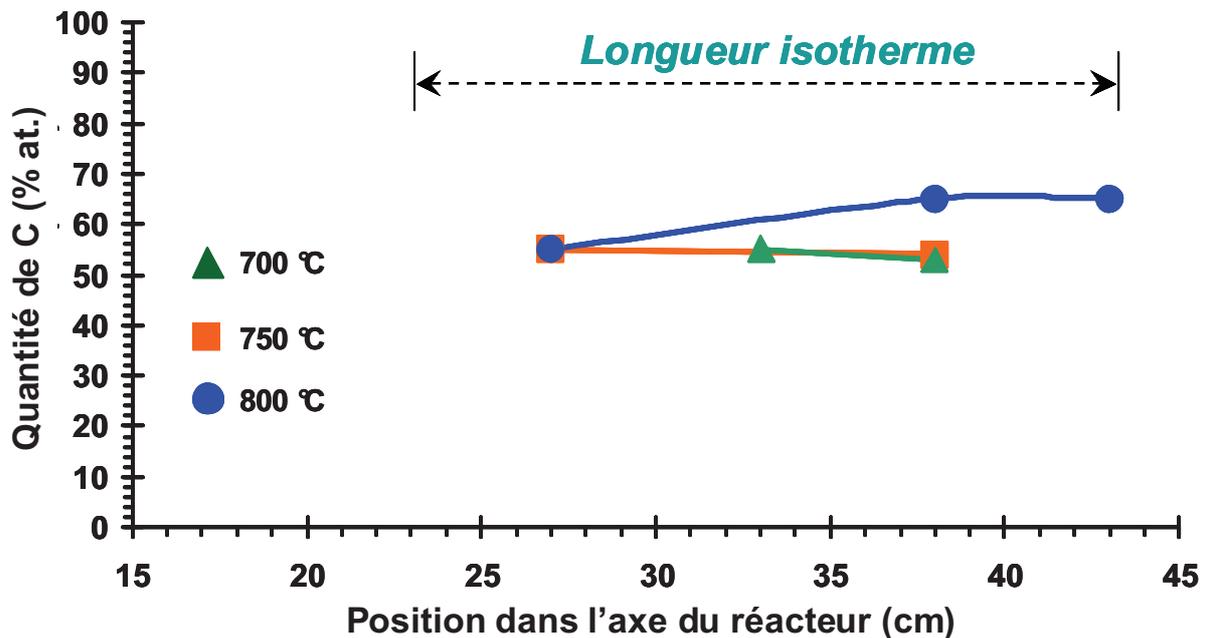


Figure III.12 : Variation de la composition des revêtements de Si_xC_{1-x} élaborés à 700, 750 et 800 °C par DLI-CVD à partir d'une solution de PSE/toluène (pression totale 50 Torr). Les compositions sont données en fonction de la position des échantillons dans le réacteur (longueur totale 60 cm, centre à 30 cm).

Température de consigne (°C)	Quantité de Si (% at.)	Quantité de C (% at.)	Quantité d'O (% at.)
700	51	43	6
750	45	46	9
800	45	45	10
	24 ^a	75 ^a	1 ^a

Tableau III.3 : Composition chimique des revêtements Si_xC_{1-x} élaborés par DLI-CVD à partir d'une solution de PSE dans du toluène (données XPS). Les compositions sont données pour différents échantillons dans la première moitié du réacteur en fonction de la température de consigne du four (pression totale 50 Torr). ^a : échantillon dans la deuxième moitié du réacteur.

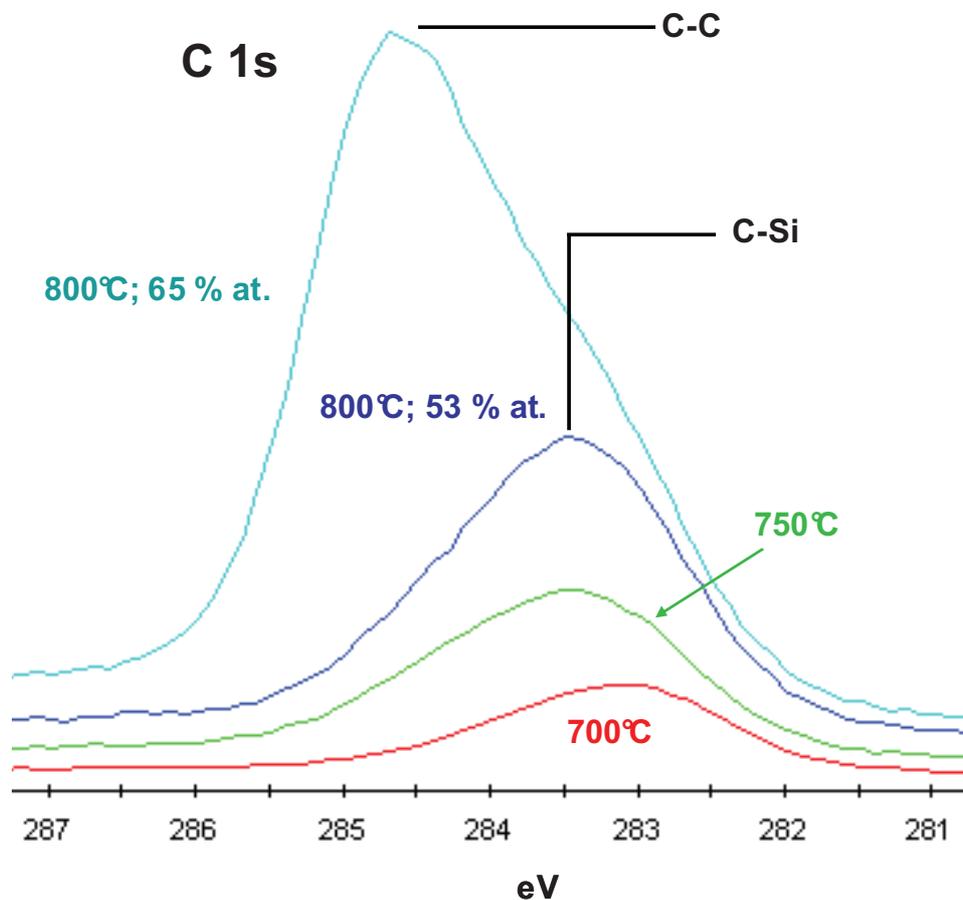


Figure III.13 : XPS haute résolution de la composante C 1s (après décapage Ar⁺) de films de SiC élaborés à partir de PSE/Toluène à 700 °C (rouge), 750 °C (vert), 800 °C (bleu clair et bleu foncé). La teneur en C mesurée par EPMA est de ~ 55 % at. à 700 et 750 °C, celles à 800 °C sont données sur la figure.

Le rôle du toluène pour des températures inférieures à 800 °C est moins clair. Nous savons qu'il agit comme surfactant lorsqu'il s'adsorbe à la surface des films en cours de croissance. Nous savons également que sa concentration dans la phase gazeuse est nettement supérieure à celle du précurseur PSE, et de fait nous supposons qu'il peut être impliqué dans

des réactions en phase homogène. Le toluène est connu pour être un piège à radicaux libres, cette propriété a été utilisée en MOCVD pour mettre en évidence des mécanismes de décomposition radicalaire en changeant la cinétique de réaction [Bou1998, Lar1990]. La réaction du toluène en phase vapeur avec les radicaux provenant du précurseur augmente la température de décomposition par retardement de la pyrolyse. Une étude a montré que la décomposition thermique du PSE se faisait selon un mécanisme radicalaire pour des températures supérieures à 475 °C [Liu1999]. Par conséquent, un mécanisme de décomposition radicalaire devrait aussi avoir lieu dans le réacteur DLI-CVD dans la gamme de températures 700 – 800 °C.

L'étude de la pyrolyse du PSE montre qu'il se décompose totalement aux environs de 650 °C pour former un réseau 3D [Liu1999]. Ceci est en accord avec la valeur de la température de début de dépôt mesurée à environ 640 °C au cours de l'injection de PSE pur. Il nous est difficile de déterminer précisément la température de début de dépôt lors de l'utilisation du PSE dilué dans le toluène, et de fait nous ne pouvons pas établir avec certitude une augmentation de cette température qui traduirait un possible effet du solvant sur la décomposition thermique du précurseur. Cependant, si nous comparons les gradients d'épaisseurs obtenus à 700 °C avec du PSE pur et la solution de PSE dans du toluène, nous observons un déplacement de la vitesse de croissance maximale de la position 25 cm à 45 cm. Ce décalage traduit un taux de décomposition moindre du PSE en présence du toluène. Pour partie cela est probablement dû à l'hydrodynamique sensiblement différente (vitesse du front gazeux plus grande en présence de toluène), mais nous supposons également que la capacité du solvant à piéger les radicaux peut jouer un rôle non négligeable. Pour tenter de s'affranchir de la variation de l'hydrodynamique, nous avons déterminé le temps nécessaire pour obtenir la vitesse de croissance maximum à partir du temps de résidences des espèces dans le réacteur. Nous obtenons 1,1 et 1,3 secondes pour les dépôts à partir de PSE pur et de la solution PSE/toluène, respectivement. La présence de toluène augmente cette durée, ce qui nous laisse penser que l'effet de piège à radicaux libres est bien présent.

Nous avons vu qu'une faible quantité d'hydrogène était incorporé dans nos différents films. Quelque soit la température de dépôt entre 700 et 800 °C, la bande d'élongation de la liaison Si-H est trouvée à 2103 cm^{-1} par spectroscopie IR. C'est une valeur supérieure au mode monohydrure ($\text{Si}_{3-x}\text{C}_x$)Si-H, attendu à 2000 cm^{-1} pour $x = 0$ ou 1 et à environ 2060 cm^{-1} pour $x = 2$ ou 3 [Hua2002]. Cette bande d'absorption à 2103 cm^{-1} peut être attribuée à un dihydrure SiH_2 avec ou sans carbone comme plus proche voisin ou à des clusters de

monohydrures [Hua2002, Kat1995, Lan1978] (Figure III.14). Dans les deux cas, ces modes sont caractéristiques d'une hydrogénation de surface (saturation des liaisons pendantes) et notamment de la surface interne de microcavités comme on peut en trouver dans des films de *a*-Si:H [Lan1978] et *a*-SiC:H [Kat1995]. Ceci est une preuve de la présence de microcavités dans nos revêtements élaborés par DLI-CVD. Ces microcavités peuvent piéger du dihydrogène (H₂) issu du dégagement d'hydrogène lors du procédé de formation du réseau 3D de SiC et de sa densification.

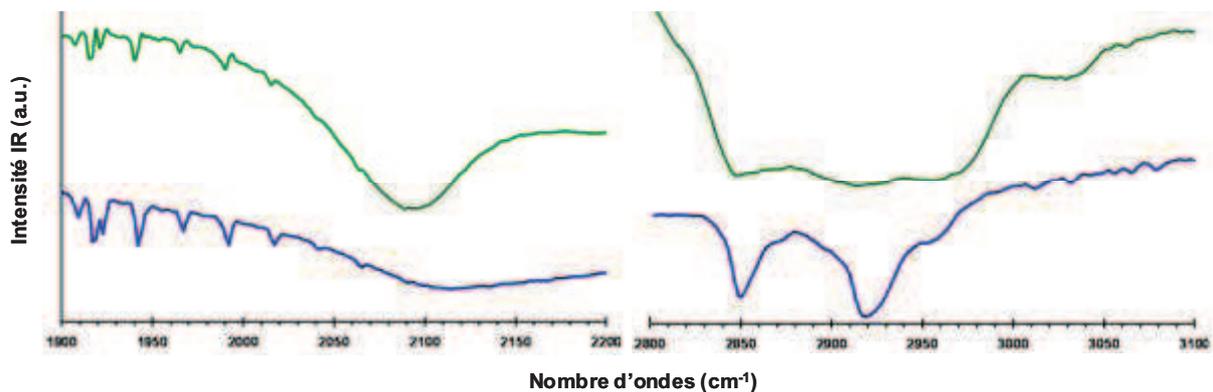


Figure III.14 : En vert : spectres IR d'un film de SiC élaboré à 750 °C par DLI-CVD à partir de la solution PSE/Toluène. En bleu : spectre IR de ce même dépôt après recuit de 1h sous vide à 1000 °C. Seules les plages correspondantes aux liaisons Si-H (à gauche) et C-H (à droite) sont représentées.

De l'hydrogène se trouve également lié au carbone. Les deux bandes de forte intensité à 2850 et 2916 cm⁻¹ d'un échantillon de SiC élaboré à 700 °C correspondent aux modes d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H de groupements méthylènes (CH₂). Une bande d'absorption de faible intensité est observable à 2955 cm⁻¹ ; nous l'attribuons au mode d'élongation asymétrique de la liaison C-H de groupements méthyles (CH₃). Le spectre IR d'un film de SiC fait à 750 °C donne une bande d'absorption assez large et d'intensité relativement forte dans la gamme 2800 – 3050 cm⁻¹ (Figure III.14). De même que précédemment, nous observons le couple de bandes à 2850 et 2920 cm⁻¹ et celle à 2970 cm⁻¹ d'intensité égale mais aussi la bande d'élongation symétrique du groupement CH₃ à ~ 2870 cm⁻¹. Une bande de moyenne intensité est présente à 3030 cm⁻¹ ; elle est attribuée à la bande d'élongation d'un hydrogène lié à un carbone sp² (=C-H).

Après recuit sous vide à 1000 °C pendant une heure de ce même échantillon, nous observons sans ambiguïté les bandes à 2850 et 2920 cm⁻¹ et des épaulements de plus faible intensité à 2875 et 2960 cm⁻¹ attribuées aux groupes CH₃. La bande à 3030 cm⁻¹ n'apparaît plus. Le recuit a donc permis d'éliminer préférentiellement les hydrogènes des groupements

terminaux CH₃ qu'on ne peut trouver qu'en bouts de chaînes d'oligomères ou en surface, par exemple de microcavités. Le départ de ce type d'hydrogène génère des carbones sp² hydrogénés (=C-H) qui à leur tour sont éliminés pour conduire à une graphitisation ou au réseau 3D SiC.

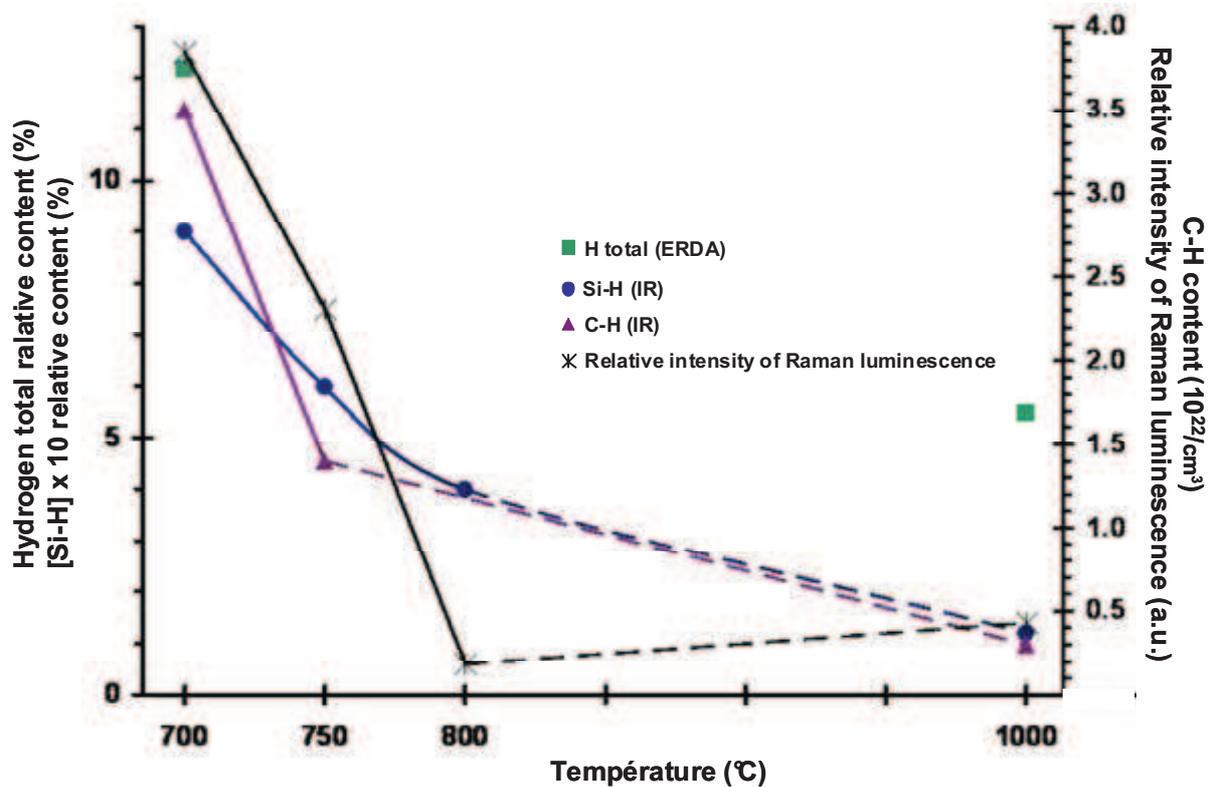


Figure III.15 : Représentation schématique des compositions en Si-H (%) et C-H (en nombre de liaisons par cm³) déterminées par IR ; de la composition totale en H des films (%) (mesurée par ERDA) ; et de l'aire du fond continu (associé au phénomène de photoluminescence) des spectres Raman de la Figure III.10. Les températures correspondent aux températures de consigne du four, excepté celle à 1000 °C qui correspond à un recuit de 1h sous vide d'un échantillon élaboré à 750 °C.

La Figure III.15 résume les données quantitatives relatives à la teneur en hydrogène dans nos films. Il se trouve à la fois lié à du Si et du C. Entre les dépôts à 700 et 750 °C, nous observons une diminution plus importante de l'hydrogène lié au carbone que celui lié au silicium en accord avec [Gui1980]. En effet, les liaisons C-H_n semblent plus facilement sécables que les liaisons Si-H_n dans cette gamme de température [Gui1980]. Au delà de 800 °C, la diminution du nombre de liaisons C-H_n suit celle de Si-H_n ; la pente de cette diminution des Si-H et C-H est quasiment la même que celle de l'hydrogène total. L'analyse ERDA nous montre que malgré un recuit à 1000 °C sous vide pendant 1 h, une quantité non négligeable d'hydrogène est encore présente dans le film (5 % at.). Cela correspond approximativement à une baisse d'un facteur 2 entre 700 et 1000 °C et que les C-H sont plus

labiles que les Si-H. Comparativement, la quantité de Si-H et C-H a également baissée dans le même intervalle de température (respectivement d'un facteur 6 et 12). Cette différence significative entre le taux de perte d'hydrogène total (facteur 2) et de l'hydrogène lié (facteur 6 et 12 pour Si-H et C-H) laisse penser que des molécules de H₂ sont toujours piégées après recuit à 1000 °C. Ce raisonnement conforte donc la présence d'hydrogène moléculaire dans des microcavités comme déjà signalé dans la bibliographie [Kat1995].

L'étude du fond continu de nos spectres Raman, que nous associons au phénomène de photoluminescence (Figure III.10), semble diminuer de façon similaire à la diminution des liaisons de type C-H_n (Figure III.15). Nous serions en accord avec Ferrari *et al.* qui soulignent que la présence d'hydrogène dans du carbone amorphe se traduit par l'augmentation du fond continu lié à la photoluminescence lorsque la quantité d'hydrogène augmente dans l'échantillon [Fer2000]. Or, les énergies de dissociations de la liaison C-H dans la molécule (CH₃)₃C-H et Si-H dans la molécule (CH₃)₃Si-H sont respectivement 403 et 336 kJ.mol⁻¹ [Bla2003 ; Dav1971]. D'un point de vue thermodynamique, la liaison Si-H se dissocie plus facilement que la liaison C-H, et nous devrions donc observer une élimination plus faciles des Si-H par rapport aux C-H. Or nous avons souligné dans un premier point que nous observions une baisse plus importante de l'hydrogène lié au carbone que celui lié au silicium entre 700 et 750 °C. Guivarch *et al.* nous donnent raison lorsqu'ils observent que les liaisons C-H_n semblent plus facilement sécables que les liaisons Si-H_n dans la gamme de température 500-700 °C. Ces faits expérimentaux indiquent probablement que le processus de décomposition est plus gouverné par la cinétique que par l'équilibre thermodynamique.

Si nous observons à présent le comportement des liaisons hydrogènes entre 700 et 1000 °C, nous constatons que la quantité relative des liaisons Si-H_n par rapport aux liaisons C-H_n diminue moins rapidement. En effet, le rapport [Si-H]/[H_{tot}] entre 700 et 1000 °C donne une diminution des liaisons Si-H_n d'un facteur 3 par rapport à l'hydrogène total (mesuré par ERDA) alors que le rapport [C-H]/[H_{tot}] dans cette même gamme de température donne une diminution d'un facteur 6 des liaisons C-H_n. Nous en concluons que la baisse de l'hydrogène total en fonction de la température est préférentiellement due à la dissociation des liaisons C-H_n. Mais aussi que le phénomène de photoluminescence est bien associé à la quantité des liaisons C-H_n présentes dans notre matériau comme observé entre 700 et 800 °C sur la Figure III.15

L'histogramme de la Figure III.16 donne les contributions relatives des signaux Raman analysées dans la zone du carbone (1100 – 1300 cm⁻¹). Si l'on regarde les échantillons

dont la teneur en C est de l'ordre de 54 ± 1 % at. (à 700, 750, 800 et 1000 °C), le phénomène majeur observé est la diminution relative de la contribution de la raie Raman à 1400 cm^{-1} lorsque la température augmente : pour rappel, cette raie correspond à du C lié à du Si notée (Si)-C sp^2 . Cette diminution relative s'accompagne d'une augmentation relative du C sp^3 amorphe (bande a-C sp^3 à 1200 et surtout la bande a-C sp^3 (D) à $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$). L'intensité de la raie Raman correspondant à du a-C ($\sim 1520\text{ cm}^{-1}$) augmente entre 700 et 750 °C puis rediminue après 750 °C.

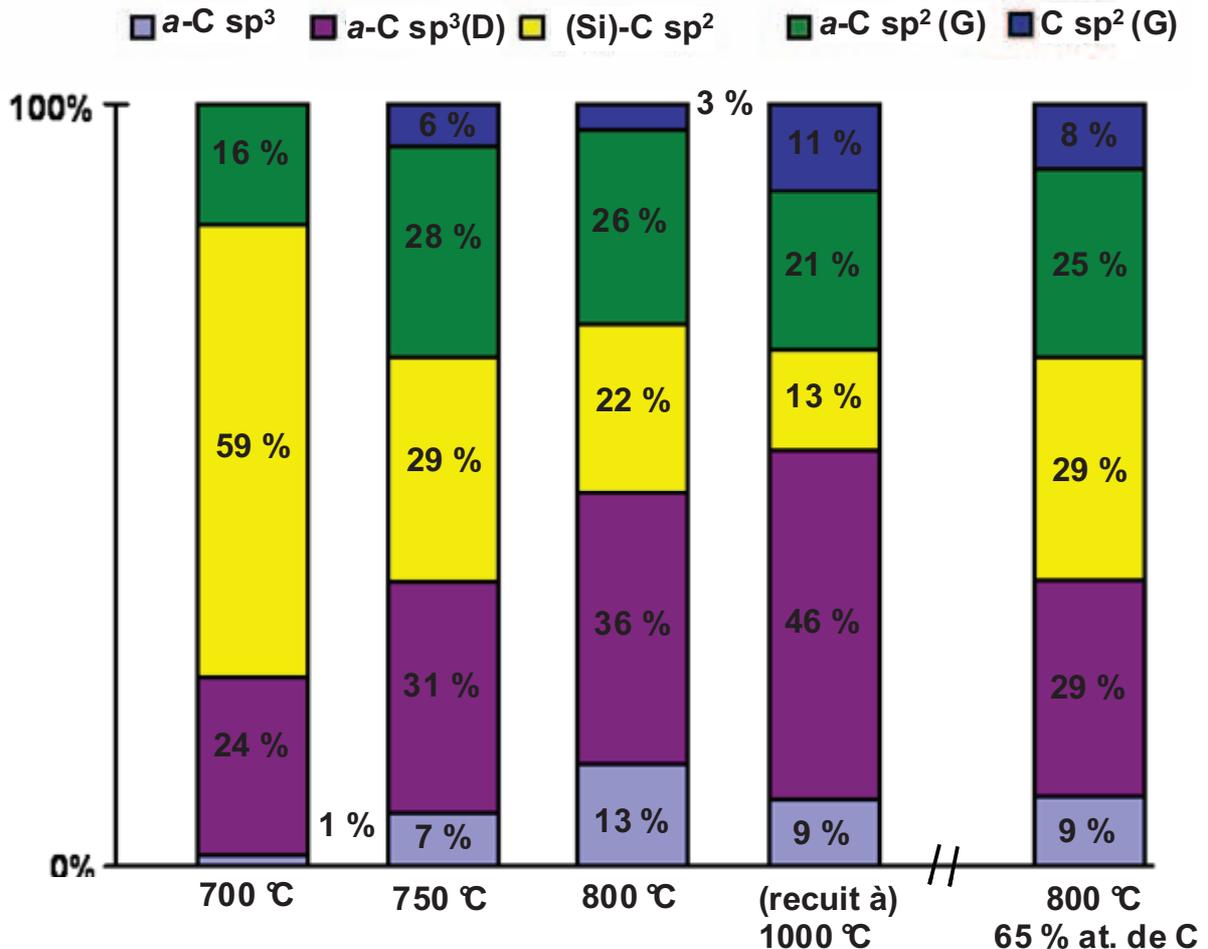


Figure III.16 : Intensités relatives des signaux Raman obtenus sur des films de SiC élaborés par DLI-CVD d'une solution PSE/toluène à différentes températures : 700, 750 et 800 °C. Les teneurs en C des différents dépôts sont de l'ordre de 54 ± 1 % at. (sauf un échantillon à 800 °C : 65 % at. de C). Le film de SiC fait à 750 °C et recuit 1h sous vide à 1000 °C est également analysé.

De ces données Raman, nous pouvons émettre une hypothèse quant à la nature des phases en présence dans notre matériau et sa microstructure. La Figure III.17 schématise l'évolution avec la température de la microstructure.

A 700 °C, nous considérons que notre échantillon est un système biphasé constitué d'une matrice amorphe hydrogénée $a\text{-SiC:H}$ dans laquelle sont présents des clusters amorphes de carbone hydrogéné ($a\text{-C:H}$) constitué de C sp^2 et sp^3 :

- la forte intensité relative de la bande à 1400 cm^{-1} s'explique alors par la petite taille des agrégats de C, ce qui accroît d'autant les nombreuses interfaces entre ces deux phases $a\text{-SiC:H}/a\text{-C:H}$ où du C amorphe sp^2 a du Si dans son environnement immédiat, d'où sa notation (Si)-C sp^2 .

- les bandes à 1200, 1320 et 1520 cm^{-1} correspondent à la composante de carbone amorphe $a\text{-C:H}$ avec un désordre induit sur du C sp^3 (1320 cm^{-1}) et du C sp^2 où l'hydrogène dans ce dernier cas pourrait contribuer au désordre.

A des températures de dépôts plus élevées (750 et 800 °C) la formation du réseau 3D $a\text{-SiC:H}$ progresserait au détriment des zones $a\text{-C:H}$ les plus petites entraînant une diminution des interfaces $a\text{-SiC:H}/a\text{-C:H}$ représenté par le signal Raman à 1400 cm^{-1} et l'apparition d'un carbone graphitique : bandes D (1320 cm^{-1}) et G (1590 cm^{-1}). Ceci peut s'expliquer par un début d'organisation dans les clusters $a\text{-C:H}$. Après recuit à 1000 °C, une augmentation de la taille de ces agrégats de graphite a lieu et les signaux du $a\text{-C:H}$ à 1520 et 1200 cm^{-1} sont relativement plus faible. La disparition de certains clusters de $a\text{-C:H}$ (donnant du graphite) et le début de cristallisation de la matrice SiC entraîne également une baisse relative du signal correspondant aux interfaces $a\text{-SiC:H}/a\text{-C:H}$.

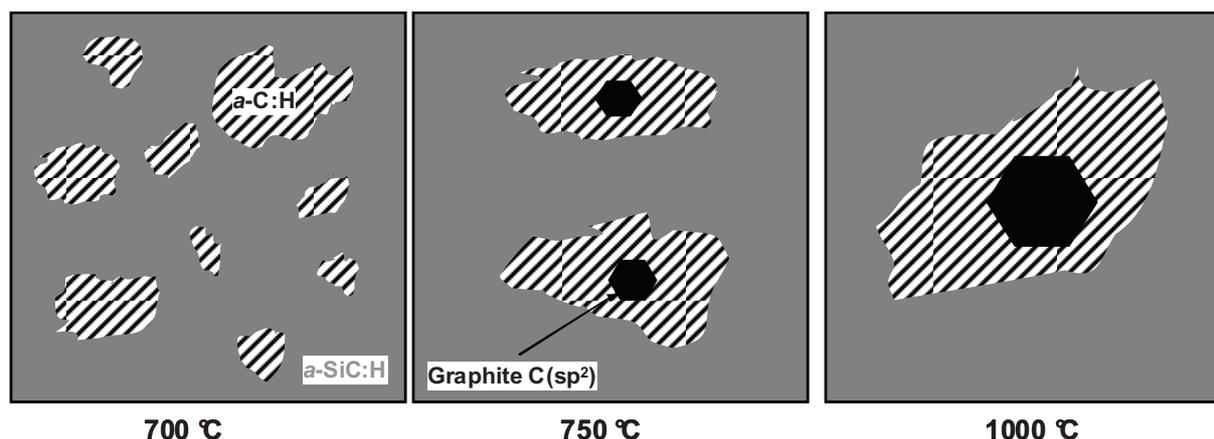


Figure III.17 : Schématisation de la microstructure des dépôts de SiC en fonction de la température. La matrice de $a\text{-SiC:H}$ est représentée en gris, les agrégats de $a\text{-C:H}$ en hachuré et le C graphitique en noir.

Cette hypothèse est appuyée par l'analyse Raman du film de SiC élaboré à 800 °C et contenant 65 % at. de C. En effet, l'augmentation de la concentration de C peut se traduire par une augmentation du nombre de clusters de $a\text{-C:H}$. Nous observons effectivement que pour

deux échantillons déposés à 800 °C, l'intensité relative du signal (Si)-C sp² à 1400 cm⁻¹ croît de 22 à 29 % lorsque la teneur globale en C croît de 54 à 65 % at. Ceci s'explique par une augmentation des zone d'interfaces *a*-SiC:H/*a*-C:H, et est cohérent avec l'accroissement du nombre de clusters *a*-C:H. L'accroissement de la bande C sp² (G) à 1590 cm⁻¹ de 3 à 8 % est également cohérent avec une augmentation de la graphitisation dans les zones riches en carbone.

IV. Propriétés mécaniques préliminaires

Un test de microdureté Vickers sur un film de *a*-SiC:H élaboré sur substrat Si(100) par DLI-CVD à 800 °C donne une valeur de 2300 ± 50 HV_{0,1}. Cette valeur est légèrement plus faible que celle d'un film de SiC, également riche en C (C:Si = 1,17 à comparer avec nos 1,22) élaboré par évaporation réactive à 700 °C, sur le même type de substrat, mais nous devons rappeler que ces films étaient polycristallins alors que ceux que nous élaborons par DLI-CVD sont amorphes [Cha1994].

Rappelons que les épaisseurs des films de *a*-SiC:H déposés par DLI-CVD à 750 et 800 °C sont de l'ordre de 4 à 12 µm. La nanoindentation se trouve être une technique plus adaptée pour mesurer des propriétés physiques de couches minces. Des tests de nanodureté Berkovich ont été réalisés sur des films d'épaisseurs 5 µm (dépôt à 750 °C) et 11 µm (dépôt à 800 °C). Des duretés de 22 et 23 GPa, ainsi que des modules de Young de 180 et 190 GPa ont été mesurés, respectivement. Ces valeurs élevées de nanodureté confirment que les films sont des films céramiques durs, et non des polymères inorganiques.

Les contraintes résiduelles (σ_r) ne sont pas négligeables dans les revêtements élaborés par des procédés CVD. Elles sont issues des contraintes thermiques (σ_{th}) et aussi des contraintes intrinsèques (σ_i) résultant du mécanisme de croissance. La présence des nombreuses fissures dans nos revêtements traduit un fort taux de contraintes résiduelles en tension entraînant l'ouverture et la propagation des fissures. Les contraintes thermiques peuvent être calculées à partir de l'équation (3) :

$$\sigma_{th} = \frac{(\alpha_{SiC} - \alpha_s) \times \Delta T \times E_{SiC}}{1 - \nu_{SiC}} \quad (3)$$

Pour laquelle E_{SiC} , ν_{SiC} et α_{SiC} sont le module d'Young (240 GPa), le coefficient de Poisson (0,2) et le coefficient d'expansion thermique ($\alpha_{SiC} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) des films de SiC

[Kha1994], ΔT la différence de température et α_S le coefficient d'expansion thermique du substrat ($\alpha_{Si} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Ber1997]; $\alpha_C = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Nous obtenons, pour 800 °C, des contraintes thermiques de tension (+465 MPa) pour un film de SiC sur Si et de compression pour un film de SiC sur graphite (-349 MPa). Comme nous l'observons sur la Figure III.18, la présence de fissures dans les dépôts sur les deux substrats, amène à penser que les films de α -SiC:H sont en tension, *i.e.* $\sigma_r = \sigma_{th} + \sigma_i < 0$. En posant l'hypothèse que les contraintes intrinsèques sont les mêmes quelque soit le substrat, de fortes tensions intrinsèques sont nécessaires pour compenser les contraintes thermiques de compression du film sur le substrat de graphite. Les contraintes intrinsèques sont donc dominantes. Elles sont directement induites par le mécanisme de croissance et, plus précisément, par la densification du film résultant du relargage de l'hydrogène résiduel provenant de la croissance du film de SiC.

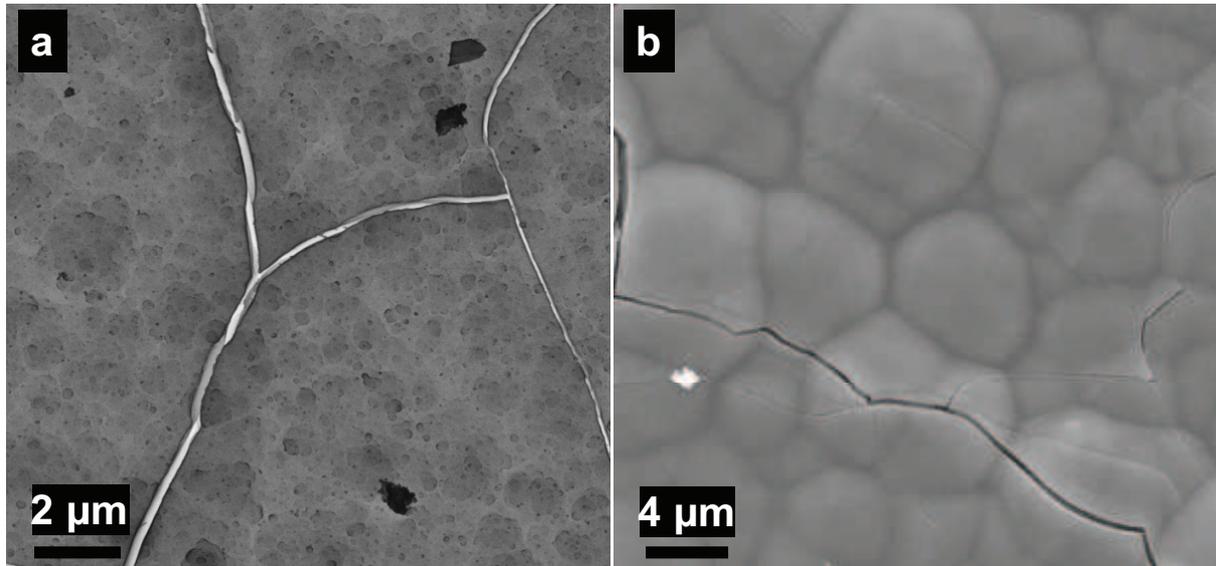


Figure III.18 : Micrographies MEB de films de SiC élaborés par DLI-CVD à 800 °C à partir de PSE dilué dans du toluène mettant en évidence un réseau de fissuration sur : (a) substrat Si, (b) substrat graphite.

V. Conclusion

Des films de SiC amorphes ont été déposés par DLI-CVD à 700 et 800 °C à partir des précurseur PSE et DSB purs. Les revêtements obtenus ont gardé le même rapport atomique que la molécule de départ, *i.e.* Si:C 1:1. Les fortes vitesses de croissances du procédé DLI-CVD sont en bon accord avec le haut rendement céramique que ces précurseurs donnent lors de leur conversion pyrolytique en SiC [Liu1999]. En effet, le mécanisme de décomposition se fait par relargage de H₂ via un mécanisme de radicalaire impliquant essentiellement la rupture

homolytiques des liaisons C-H et Si-H. Ce mécanisme semble avoir lieu également dans le réacteur CVD. Les deux précurseurs ont le même comportement cinétique qui se traduit par une variation des vitesses de croissance semblable le long de l'axe horizontal du réacteur CVD mur chaud. A 700 °C, nous avons vu que les films ont une morphologie de surface nodulaire, caractérisée par une importante rugosité de surface et une faible densité. A 800 °C, la surface tend à se lisser, la structure se densifie et les microfissures sont plus visibles.

L'utilisation d'une solution de PSE dans du toluène a permis le dépôt de films amorphes de SiC légèrement non stœchiométriques (enrichis en C, 54 % at.) dans la gamme de température 700 – 800 °C. Les surfaces lisses observées à basse température (700 °C) sont liées à un effet surfactant du toluène. Bien que le toluène soit connu pour être stable à température inférieure à 800 °C, il est impliqué en dessous de cette température dans le mécanisme de décomposition de PSE, probablement en tant que piège à radicaux libres. Le piégeage sélectif de certains radicaux libres peut expliquer l'incorporation d'une faible quantité excédentaire de C par rapport à la stœchiométrie. A partir de 800 °C, la pyrolyse du toluène commence et induit une contamination directe des films dont la teneur en C peut atteindre 65 % at. Ces revêtements durs (23 GPa) sont caractérisés par un réseau de fissuration important, et nous avons vu qu'elles provenaient de contraintes intrinsèques en tension importantes liées au mécanisme de croissance. Ce dernier consiste effectivement en une densification du réseau [-Si-C-] avec dégagement d'hydrogène. Une faible quantité de dihydrogène reste d'ailleurs piégé dans des microcavités. Nous avons également vu que ces contraintes internes de tension étaient prédominantes par rapport aux contraintes thermiques.

VI. Références

[Ber1997] A. Bergamin, G. Cavagnero, G. Mana, G. Zosi, *Lattice parameter and thermal expansion of monocrystalline silicon*, J. Appl. Phys., 82 (1997) 5396

[Bla2003] S.J. Blanksby, G. B. Ellison, *Bond Dissociation Energies of Organic Molecules*, Accounts Chem. Res., 36 (2003) 255.

[Bou1998] J. El Boucham, M. Amjoud, R. Morancho, F. Maury, A. Yacoubi, *Ann., Chem. Vapor Depos. of ge thin films using geet₄: study of the reaction mechanisms*, Chimie Sci. Mater., 23 (1998) 381

[Cha1994] Y.H.C. Cha, G. Kim, H.J. Doerr, R.F. Bunshah, *Effects of activated reactive evaporation process parameters on the microhardness of polycrystalline silicon carbide thin films*, Thin Solid Films, 253 (1994) 213

[Che2002] K. Chew, S. F. Yoon, J. Ahn, V. Ligatchev, E. J. Teo, T. Osipowicz and F. Watt, *hydrogenated amorphous silicon carbide deposition using electron cyclotron resonance Chem. Vapor Depos. under high microwave power and strong hydrogen dilution*, J. App. Phys., 92 (2002) 2937.

[Che2005] Q.-M. Cheng, L. V. Interrante, M. Lienhard, Q. Shen, Z. Wu, *Méthylène-bridged carbosilanes and polycarbosilanes precursors to silicon carbide from ceramic composites to SiC nanomaterials*, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005) 233.

[Dav1971] I. M. T. Davidson, C. A. Lambert, *Mechanisms of Pyrolysis and Bond Dissociation Energies in Trimethylsilane*, J. Chem. Soc. (A), (1971) 882.

[Fer2000] A.C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095.

[Gui1980] A. Guivarc'h, J. Richard, M. LeContellec, E. Ligeon and J. Fontenille, *Hydrogen content of amorphous silicon carbide prepared by reactive sputtering: effects on films properties*, J. Appl. Phys., 51 (1980)2167-2174.

[Gel] www.gelest.com

[Hua2002] N.K. Huang, B. Yang, Q. Xiong, Y.G. Liu, D.Z. Wang and J.R. Lei, *Behaviors of hydrogen in C-SiC films with IR and SIMS analyses*, Nuclear Inst. Methods Phys. Research B, 195 (2002) 344.

[Ino1983] Y. Inoue, S. Nakashima, A. Mitsuishi S. Tabata and S. Tsuboi, *Raman spectra of amorphous SiC*, Solide State Communications, 48 (1983) 1071.

[Kat1995] M. Katiyar, Y.H. Yang and J.R. Abelson, *Si–C–H bonding in amorphous Si_{1-x}C_x:H film/substrate interfaces determined by real time infrared absorption during reactive magnetron sputter deposition*, J. Appl. Phys., 78 (1995) 1659.

[Kha1994] M.A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, J.C. Kieffer, M.E. O'Hern, M.F. Ravet, F. Rousseaux, *Hardness and Young's modulus of amorphous a-SiC thin films determined by nanoindentation and bulge tests*, J. Mater. Res., 9 (1994) 96.

[Kum2001] Alka Kumbhar, Samadhan B. Patil, Sanjay Kumar, R. Lal, R.O. Dusanea, *Photoluminescent, wide-bandgap a-SiC:H alloy films deposited by Cat-CVD using acetylene*, Thin Solid Films, 395 (2001) 244

[Lan1978] W.A. Lanford and M.J. Rand, *The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*, J. Appl. Phys., 49 (1978) 2473.

[Lar1990] C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li, G.B. Stringfellow, *Decomposition mechanisms of trimethylgallium*, J. Crystak Growth, 102 (1990) 103.

[Li2010] Zhe Li, Jun Zhang, Haiyan He, Juncao Bian, Xiwen Zhang, and Gaorong Han, *Blue–green luminescence and SERS study of carbon-rich hydrogenated amorphous silicon carbide films with multiphase structure*, Phys. Status Solidi A, 207 (2010) 2543.

[Liu1999] Q. Liu, H.J. Wu, R. Lewis, G.E. Maciel, L.V. Interrante, *Investigation of the Pyrolytic Conversion of Poly(silylenemethylene) to Silicon Carbide*, Chem. Mater., 11 (1999) 2038.

[Liu2004] W.L. Liu, H. R. Xia, X. Q. Wang, H. Han, P. Zhao, Y. B. Lü, S. Q. Sun, Y. M. Wang, H. G. Yoon, J. H. Boo, S. B. Lee, S. C. Park, H. Kang, *Adsorption and decomposition of 1,3-disilabutane on Si (111)-7×7*, Thin Solid Films, 461 (2004) 266.

[San2006] F. J. V. Santos, C. A. N. de Castro, J. H. Dymond, N. K. Dalouti, M. J. Assael, A. Nagashima, *Standard Reference Data for the Viscosity of Toluene*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 35 (2006) 1.

[Sig] www.sigmaldrich.com

[Sta] www.starfiresystems.com

[Swa2006] B. P. Swain, *The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy*, Surf. Coat. Tech., 201 (2006) 1589.

***Chapitre IV : Elaboration de films
HfC par DLI-CVD mur chaud***

I. Détails expérimentaux

Deux précurseurs ont été testés pour élaborer des couches de carbure de hafnium HfC : le bis(cyclopentadienyl)hafnium de formule brute Cp_2HfCl_2 et le diméthylbis(cyclopentadienyl)hafnium de formule brute Cp_2HfMe_2 . Ces deux précurseurs sont des poudres blanches, sensibles à l'air et à l'humidité. Ces précurseurs ont été choisis pour leur capacité à se dissoudre dans des solvants organiques, et pour leur température de décomposition proche de celle du précurseur de SiC. Le but à terme est rappelés le de réaliser des empilements HfC/SiC.

Les substrats utilisés sont des plaquettes de Si (10x15x0,4 mm) orientés (100) et de graphite (noté G) d'épaisseur 2 à 3 mm (10x15mm). Ils ont été dégraissés par immersion dans un bain à ultrason rempli d'éthanol. Puis ils sont introduits dans le réacteur (tube de quartz) et mis sous vide primaire durant une nuit.

Les précurseurs sont introduits dans les réservoirs en boîte à gants, puis sont solubilisés dans du toluène à l'aide d'une rampe de Schlenck à vide/Ar. Les réservoirs sont connectés au système d'injection, et sont pressurisés sous N_2 (2 bars).

II. Résultats

II.1. Bis(cyclopentadienyl)hafnium dichloride (Cp_2HfCl_2)

Une série de quatre expériences a été réalisée avec ce précurseur organométallique halogéné. Les conditions sont données dans le Tableau IV.1.

Cp_2HfCl_2	# 1	# 2	# 3	# 4
T (°C)	675	700	750	750
P (Torr)	5	50	50	50
Concentration de la solution (mol/L)	0,016	0,016	0,016	0,016
Débit massique de solution de précurseur (sccm)	0,45	0,45	0,45	0,45
Débit de N_2 (sccm)	500	500	500	473
Débit de H_2 (sccm)	0	0	0	77
Fréquence d'injection (Hz)	10	10	10	10
Temps d'ouverture des injecteurs (ms)	0,5	0,5	0,5	0,5
Durée (min)	60	75	120	120

Tableau IV.1 : Conditions d'injection pour les dépôts de HfC avec le précurseur Cp_2HfCl_2 .

II.1.a. Expérience # 1 et # 2

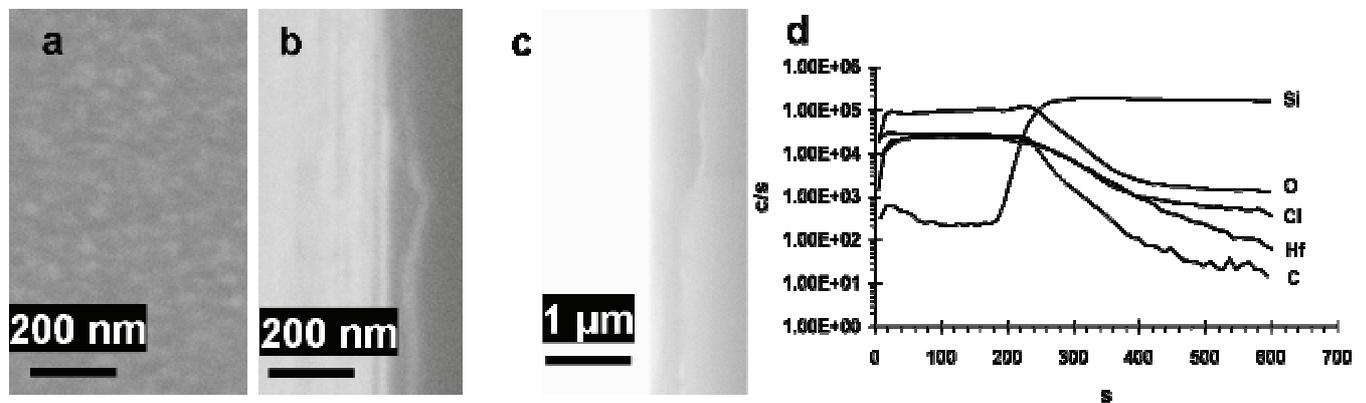


Figure IV.1 : a et b : micrographies électroniques de surface et en coupe d'un dépôt de HfC sur Si à 655 °C (# 1 : 675 °C, 5 Torr, 500 sccm N₂) ; c et d : micrographie électronique en coupe et profil SIMS d'un dépôt de HfC sur Si à 690 °C (# 2 : 700 °C, 50 Torr, 500 sccm N₂).

L'observation du réacteur de **l'expérience # 1** à 675 °C (Tableau IV.1) révèle un dépôt très mince et clairsemé qui ne recouvre pas de manière opaque le réacteur en quartz. Ceci peut s'interpréter par un temps de séjour trop court du précurseur dû à une pression totale peu élevée. De plus, la température n'est peut-être pas suffisante pour permettre la rupture des liaisons Hf-Cl dont on sait qu'elles sont difficiles à rompre. Les prises de masse mesurées des échantillons sont négligeables (de l'ordre de 0,01 mg) et les échantillons ont gardé l'aspect poli ainsi que la couleur du substrat d'origine (Si monocristallin). Les images de microscopie électronique à balayage de la Figure IV.1a et b montrent une croissance granulaire équiaxe, et confirment la très faible épaisseur de la couche (<100 nm) après une heure de dépôt.

L'expérience # 2 à 700 °C (Tableau IV.1) a pour but d'améliorer le taux de décomposition du précurseur par (i) l'augmentation de la température de consigne et (ii) l'augmentation de la pression, qui permet ainsi un temps de séjour plus important des espèces dans le réacteur. De même que pour l'expérience # 1, un faible dépôt a été obtenu. En effet, le tube réacteur est recouvert par un dépôt gris translucide et la micrographie de la Figure IV.1c confirme une faible épaisseur de dépôt. Néanmoins de l'hafnium est présent dans la couche. Un profil SIMS montre que la couche formée est homogène en composition dans l'épaisseur (Figure IV.1d). L'interprétation du diagramme RX de cette expérience (Figure IV.2) montre la présence d'une phase quasi-amorphe. De faibles et larges pics centrés vers $2\theta = 28^\circ$, 35° et

49° correspondent à la structure monoclinique du HfO₂. La présence d'une phase cristallisée tel que HfC n'est pas mise en évidence par ce diagramme.

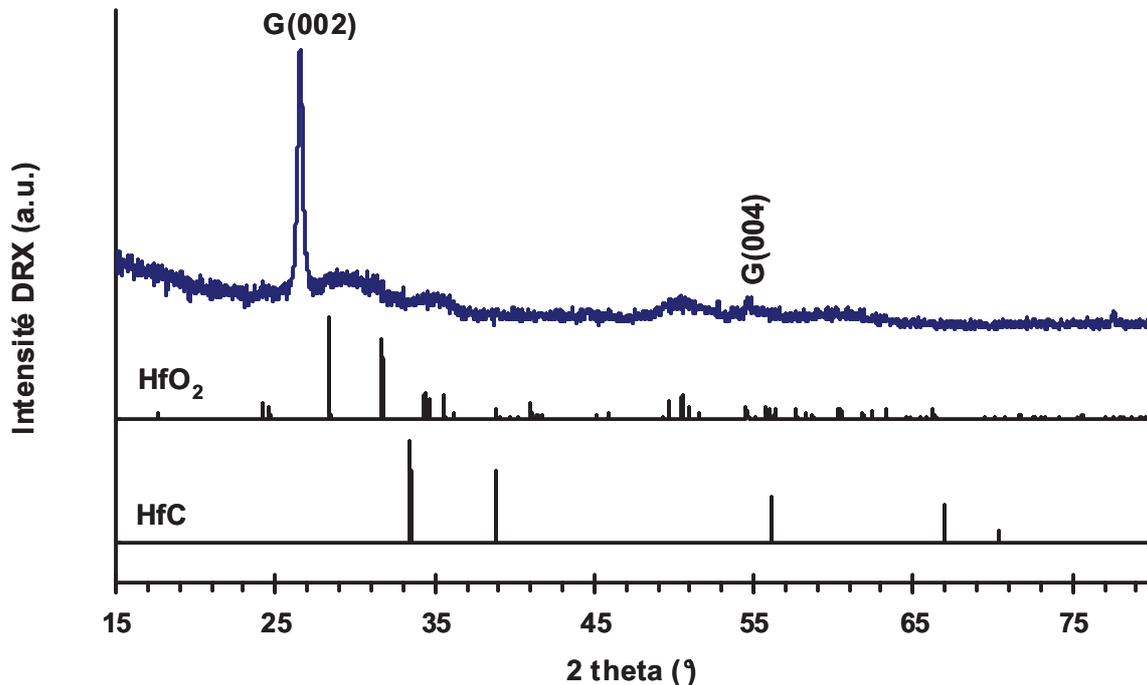


Figure IV.2 : DRX en configuration rasante (4°) d'un échantillon de l'expérience # 2 déposé sur Si (700 °C, 50 Torr, 500 sccm N₂, 75 min). Les pics du graphite proviennent de résidus de colle carbone.

II.2. Expériences # 3 et # 4

Dans la même logique que précédemment, nous espérons que l'augmentation de température à 750 °C permettra une meilleure pyrolyse du précurseur (**expérience # 3**, Tableau IV.1). Nous verrons aussi si l'ajout d'H₂ dans le gaz de dilution contribuera à améliorer de la décomposition du précurseur (**expérience # 4**, Tableau IV.1).

Le réacteur en quartz de **l'expérience # 3** (Tableau IV.1) présente un dépôt sur une plage de 30 cm (début de dépôt à environ 670 °C), ce dépôt est sombre mais ne recouvre pas le tube de manière opaque, ce qui laisse présager de faibles épaisseurs de dépôt. Ceci est confirmé par les prises de masse des échantillons qui sont très faibles, ce qui se traduit par des épaisseurs maximales inférieures à 200 nm après deux heures de dépôt.

L'utilisation de H₂ semble prometteuse. En effet, l'observation du réacteur de **l'expérience # 4** permet de valider l'effet de l'H₂ sur la réaction de décomposition du précurseur : un dépôt opaque est observé sur 40 cm le long de l'axe du réacteur. Etant donné

le profil de température du four, nous considérons que le dépôt commence à une température voisine de 550 °C ce qui est significativement plus bas que sans hydrogène. Les épaisseurs mesurées par MEB restent relativement faibles pour un dépôt de deux heures ; la vitesse maximale de croissance mesurée est de 0,4 µm/h. Nous observons un gradient d'épaisseur très abrupt dans l'axe, qui correspond à une forte diminution de l'épaisseur entre 16 et 28 cm puis une diminution plus lente jusqu'à la fin du dépôt observée à la côte 50 cm (670 °C) (Figure IV.3). En supposant qu'il s'agit de HfC et en prenant la densité de ce carbure ($d = 12,7$) on peut estimer la masse déposée. Un bilan de masse peut ensuite être fait par comparaison avec la quantité injectée. On peut alors déduire un rendement comme le rapport entre la masse expérimentale et théorique.

Deux hypothèses pourraient expliquer ce phénomène de gradient d'épaisseur :

(i) Le précurseur est-il totalement décomposé à la côte 50 cm ? Le volume déposé sur les parois du réacteur a été estimé à partir du gradient d'épaisseur sur une longueur de 45 cm (début du dépôt à 5 cm, fin à 50 cm). Un rendement de l'ordre de 58 % a été trouvé. Le précurseur n'aurait donc pas été totalement décomposé à l'issue de l'expérience. Ceci laisse donc supposer qu'il y avait encore du précurseur dans la phase vapeur à la côte 50 cm. L'absence de dépôt au-delà de cette position s'explique alors par une température trop faible (< 670 °C).

(ii) Existe-t-il un changement de mécanisme dans l'axe du réacteur ? Nous avons émis l'hypothèse que le dépôt était piloté par deux mécanismes distincts. Ces deux mécanismes sont associés aux deux parties du réacteur représentées sur la Figure IV.3. Dans la première moitié, nous considérons que la décomposition de notre précurseur produit le dépôt Hf-C-(O) et des sous produits chlorés (RCI). Puis dans la seconde partie du réacteur, nous imaginons un phénomène de réaction de ses sous produits chlorés à la surface des échantillons résultant de l'enrichissement de la phase gazeuse. Ce qui entraînerait l'inhibition du dépôt (voir Chapitre II).

Des analyses chimiques (EPMA et XPS) ont confirmées que les films ne contenaient pas de Cl et ont révélé une augmentation régulière de la quantité de C dans l'axe du réacteur, provenant vraisemblablement d'une contamination par les sous-produits de décomposition.

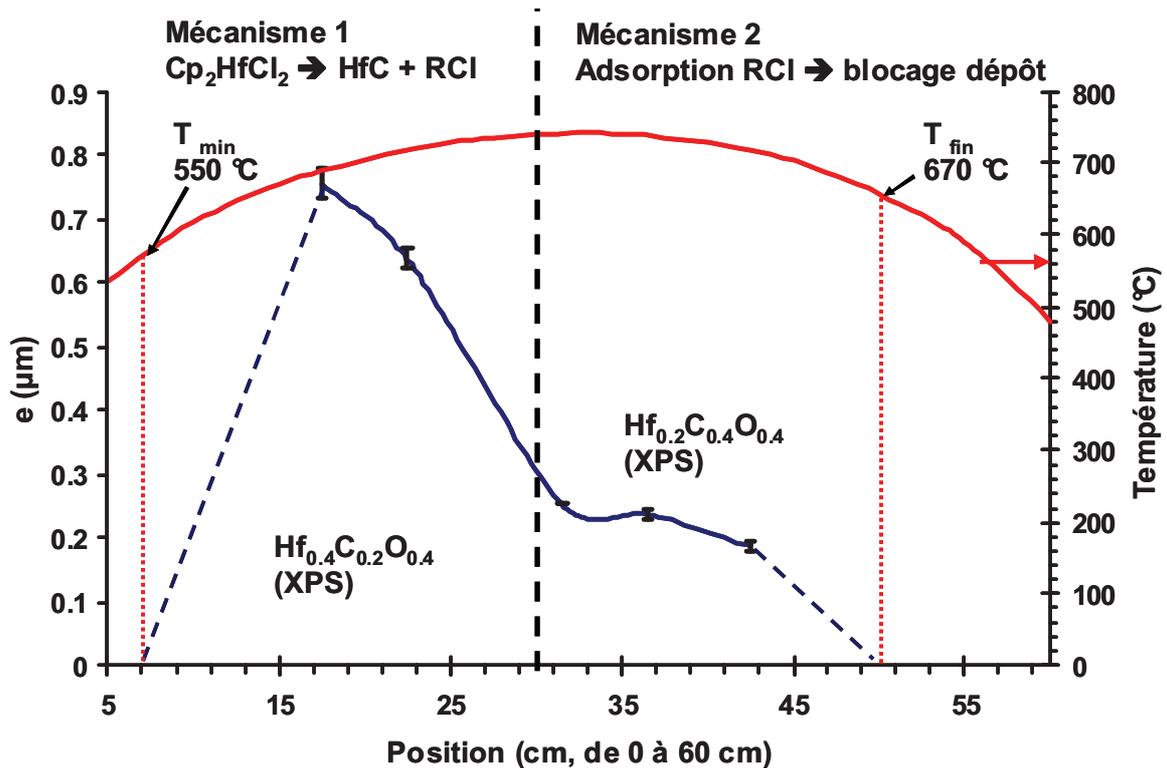


Figure IV.3 : Profil des épaisseurs obtenues lors d'un dépôt de HfC à partir de la solution Cp_2HfCl_2 /toluène. Expérience # 4 (750 °C/50 Torr/ H_2).

En effet, les analyses par EPMA (Tableau IV.2) et par XPS (reportées sur la Figure IV.3) montrent une forte contamination en O (40 % at.) quelque soit la position des échantillons dans le réacteur. Une augmentation du taux de C et une diminution relative du taux de Hf dans l'axe du réacteur laisse penser que le C analysé dans la seconde partie du réacteur provient de sous-produits de décomposition. En l'absence d'une étude plus poussée (ce qui ne s'avérerait pas nécessaire) nous ne pouvons pas trancher définitivement entre les deux hypothèses ci-dessus. Cependant il semble que le précurseur n'est pas décomposé en dessous de 670 °C et donc au-delà de la côte 50 cm.

Position de l'échantillon (cm)	Température (°C)	Hf (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
22,5	700	21,5	30,8	47,7
31,5	740	19,6	36,4	44,0
42,5	715	17,5	40,5	42,0

Tableau IV.2 : Composition EPMA de 3 dépôts sur substrat Si de l'expérience # 4 (750 °C/50 Torr/ H_2).

La Figure IV.4 montre des micrographies des films obtenus dans l'axe du réacteur. Les surfaces sont lisses et métalliques, et on peut observer une croissance granulaire avec différentes tailles de grains. Les couches sont compactes et adhérentes sur substrat Si et G.

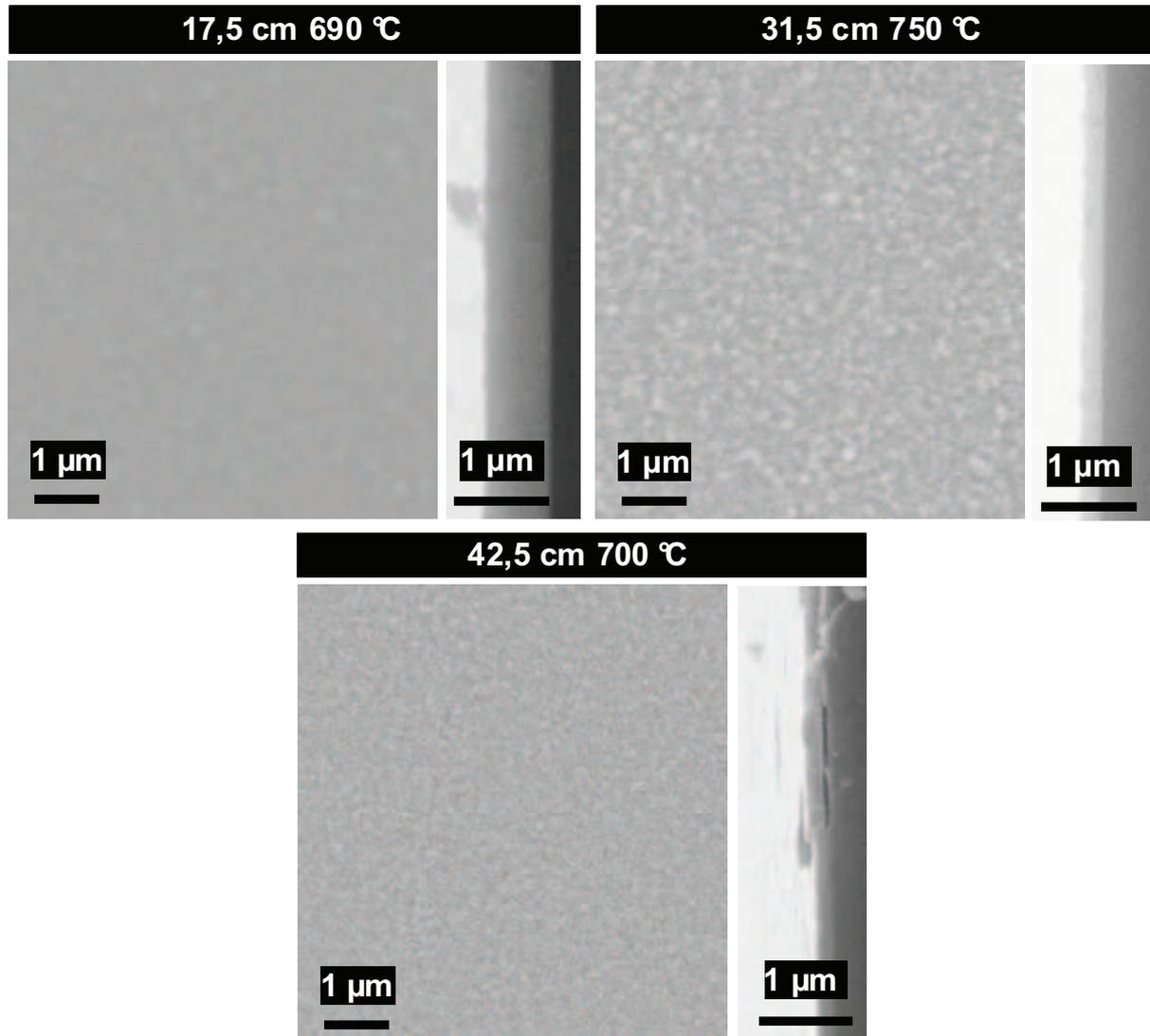


Figure IV.4 : Micrographies MEB des dépôts de HfC obtenus dans l'axe du réacteur, par DLI-CVD à partir d'une solution de précurseur Cp_2HfCl_2 /toluène. Expérience # 4, conditions de dépôts : 750 °C, P = 50 Torr, $Q_{N_2} = 423$ sccm, $Q_{H_2} = 77$ sccm, 2 h.

Le diagramme RX de la Figure IV.6 nous permet de déterminer les phases déposées. Nous voyons clairement la structure monoclinique de la phase d'oxyde d'hafnium, la présence d'une phase de carbure d'hafnium (structure cubique face centrée) n'est pas évidente, cette dernière pouvant être mal cristallisée. L'aspect visuel des dépôts (noir) étant beaucoup plus proche de celui de HfC (gris sombre) que de HfO_2 (blanc), nous pourrions penser que l'oxyde se trouve en surface, or les analyses en compositions par XPS montrent un taux élevé d'O dans le film. De plus le profil SIMS révèle une répartition homogène des différents éléments (Hf, C et O) dans l'épaisseur de la couche (Figure IV.5)

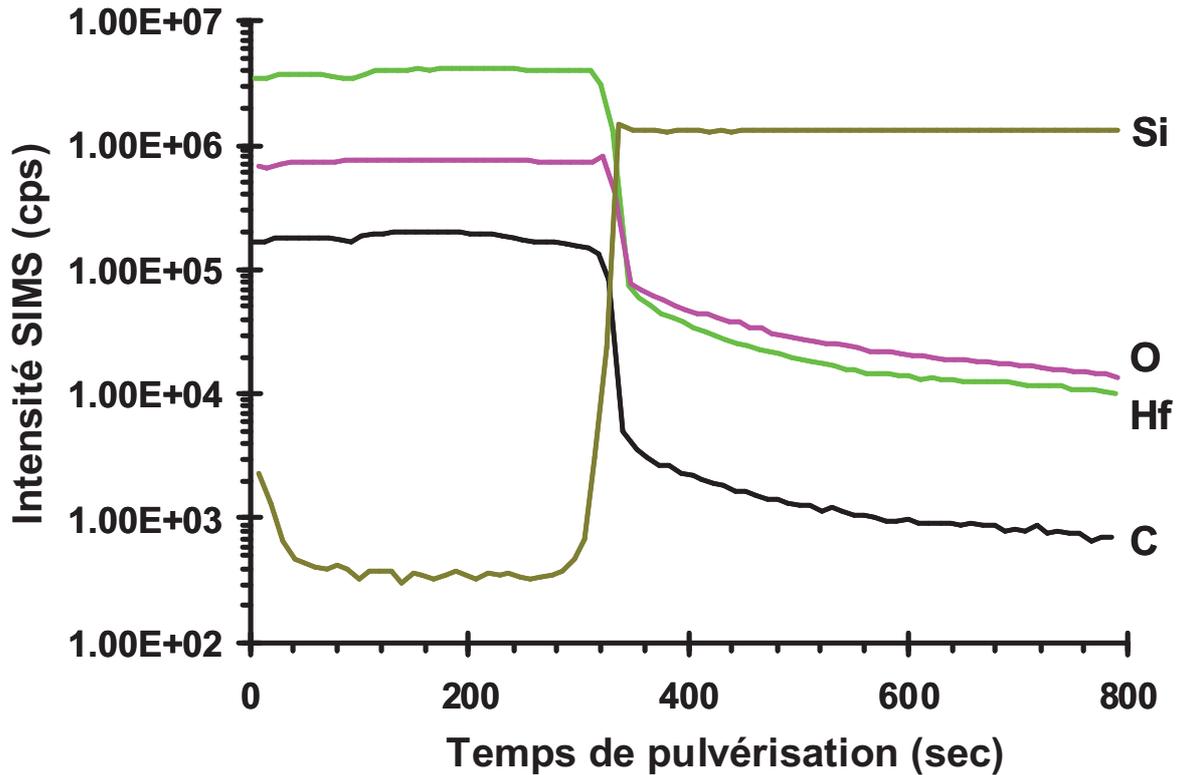


Figure IV.5 : Profil SIMS d'un dépôt HfC fait par DLI-CVD à partir d'une solution de précurseur Cp_2HfCl_2 /toluène. Expérience # 4, conditions de dépôts : 750 °C, P = 50 Torr, $Q_{N_2} = 423$ sccm, $Q_{H_2} = 77$ sccm, 2 h.

L'existence d'oxycarbures d'hafnium est décrite par Bargeron *et al.*[Bar1993]. L'oxycarbure d'hafnium HfC_xO_y était référencé pour avoir la structure cubique à faces centrées du HfC et pouvant solubiliser jusqu'à $y = 0,3$ à 2000 °C dans sa maille sans changement de structure [Aly1971, Bar1993]. Cependant, après oxydation d'un film de HfC à 2060 °C sous Ar/O_2 , Bargeron *et al.* ont observé une couche de surface poreuse blanche de structure monoclinique (HfO_2) et une inter couche sombre, dense et adhérente entre le HfC et l'oxyde de surface de formule $HfO_{2-x}C_y$, dont x est petit devant 2 et y plus proche de 0 que 1. Cette inter couche a la structure monoclinique de HfO_2 et contient du carbone résiduel dans sa maille. Ils associent ce changement structural entre le cubique à faces centrées et le monoclinique par la dissolution d'une quantité suffisante d'O dans la maille HfC favorisant une transition de phase, mais la quantité d'oxygène reste insuffisante pour former HfO_2 [Bar1993].

L'aspect sombre de nos dépôts, leur composition riche et homogène en C et en O dans l'épaisseur ainsi que la structure monoclinique laissent penser que nous avons déposé

l'oxycarbure $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_y$ avec un excès de carbone libre, excès qui d'ailleurs augmente dans l'axe du réacteur.

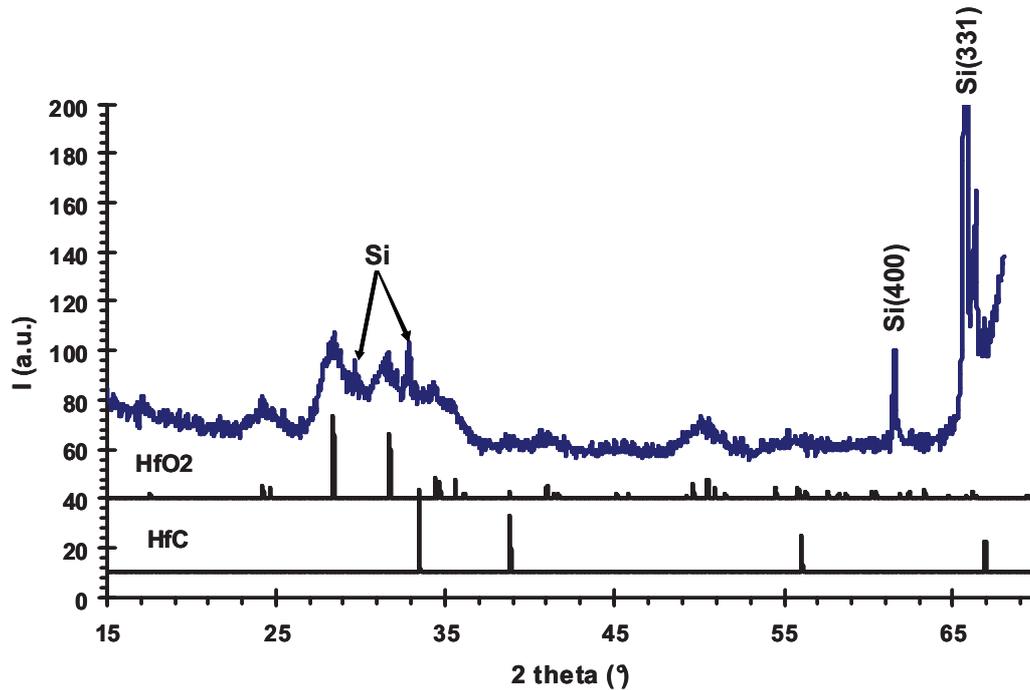


Figure IV.6 : DRX (configuration Bragg-Brentano) d'un dépôt de HfC sur Si obtenu par DLI-CVD à partir d'une solution de précurseur Cp_2HfCl_2 /toluène. Expérience # 4, conditions de dépôts : 750 °C, P = 50 Torr, Q_{N_2} = 423 sccm, Q_{H_2} = 77 sccm, 2 h.

II.3. Conclusion sur l'utilisation de Cp_2HfCl_2

Cp_2HfCl_2 est un précurseur stable d'un point de vue thermique dans les conditions que nous avons explorées. Une température supérieure à 750 °C est nécessaire pour obtenir un rendement CVD éventuellement exploitable et il n'est presque pas décomposé en dessous de 670 °C.

L'ajout d'une pression partielle de H_2 dans le gaz de dilution améliore le rendement de la réaction ce qui se traduit par des vitesses de dépôt plus grandes. Cependant, la contamination en O reste très élevée (sans que nous ayons pu en trouver l'origine), et il se forme un système probablement multi phases : $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_y + \text{C}$. L'hydrogène a également un effet sur la nature du film formé. L'analyse XPS du C_{1s} sur des films élaborés à 750 °C, 50 Torr, avec et sans H_2 , montre des liaisons de type carbures à 282,5 eV en quantité plus importante par rapport au carbone libre à 284,5 eV dans le cas de l'utilisation de H_2 (Figure IV.7).

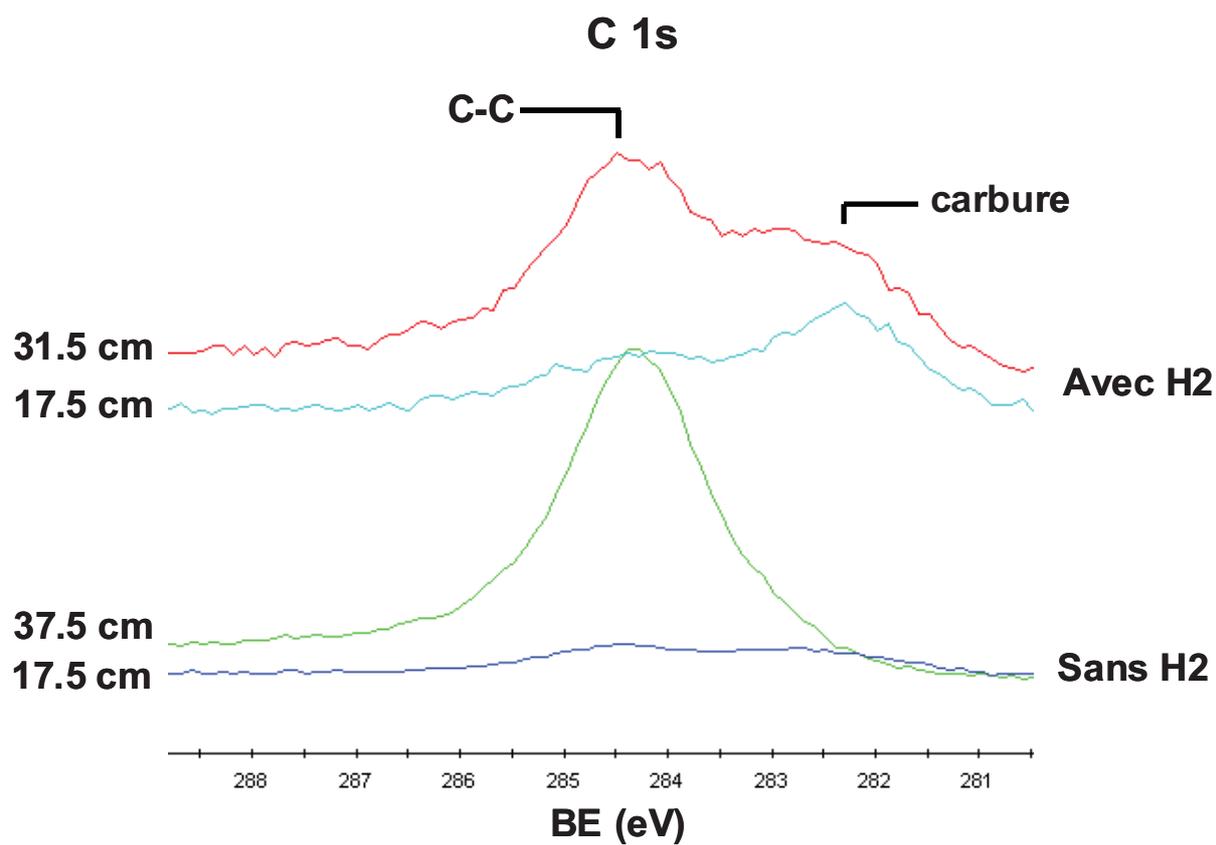


Figure IV.7 : Spectres XPS après décapage ionique de quatre échantillons élaborés sans H₂ (expérience # 3) et avec H₂ (expérience # 4). La position des échantillons dans l'axe du réacteur est indiquée sur les spectres.

II.4. Diméthylbis(cyclopentadienyl)hafnium (Cp_2HfMe_2)

Une série de trois expériences a été réalisée avec ce précurseur organométallique. Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau IV.3.

Cp_2HfMe_2	# 1	# 2	# 3
T (°C)	675	700	750
P (Torr)	5	50	50
Concentration de la solution (mol/L)	0,029	0,018	0,018
Débit massique de solution de précurseur (sccm)	0,82	0,51	0,51
Débit de N_2 (sccm)	500	500	423
Débit de H_2 (sccm)	0	0	77
Fréquence d'injection (Hz)	10	10	10
Temps d'ouverture des injecteurs (ms)	0,5	0,5	0,5
Durée (min)	68	130	100

Tableau IV.3: Conditions expérimentales de dépôts de HfC avec le précurseur Cp_2HfMe_2 .

II.4.a. Expérience # 1 (675 °C/5 Torr)

L'observation du tube réacteur montre un dépôt commençant à la côte 8 cm (510 °C) et finissant à la côte 55 cm (515 °C). Nous observons également une zone d'écaillage du dépôt entre les côtes 11 et 18,5 cm. Après 18,5 cm le dépôt est recouvrant et homogène, il a une teinte noire à travers le tube réacteur en quartz. Le profil d'épaisseur tracé sur la Figure IV.8 montre une chute brutale des épaisseurs déposées après le maximum à la côte 25 cm. Or, comme nous l'observons, cette chute intervient dans la zone (isotherme) des plus hautes températures. Un calcul approché du rendement CVD basé sur un bilan de matière suivant la méthode déjà exposée nous permet de dire que cette chute d'épaisseur entre le début (8 cm) et

la fin du dépôt (55 cm) est due à un appauvrissement de la phase gazeuse en espèce réactive puisque le rendement est proche de 100 %.

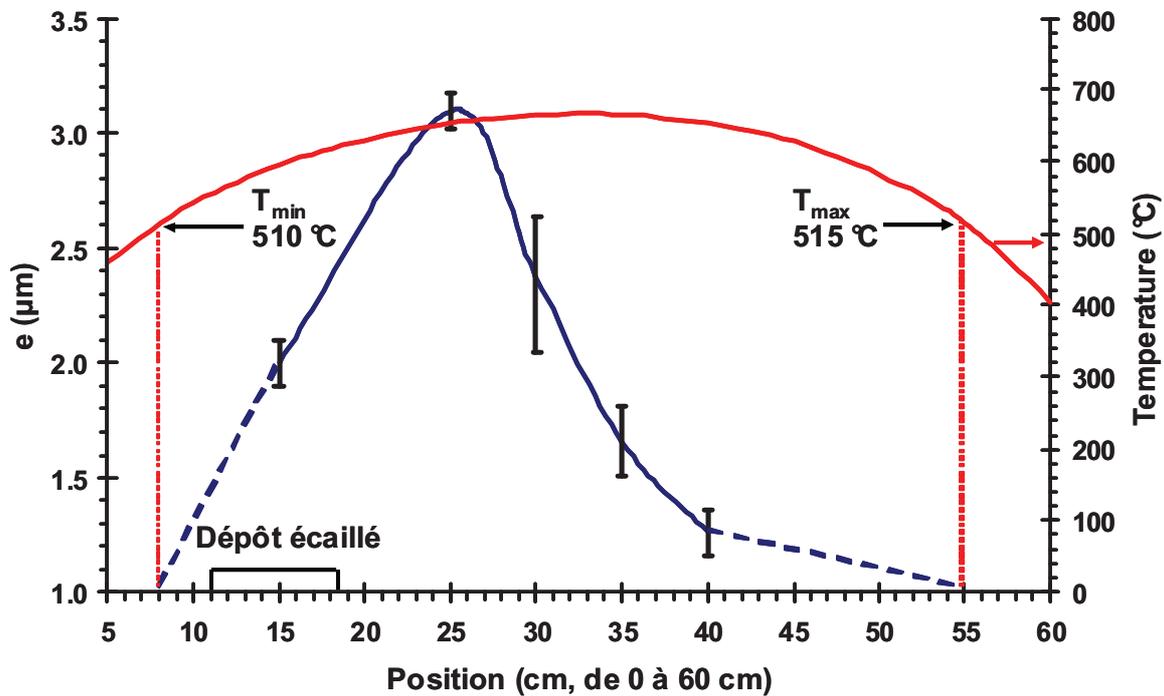


Figure IV.8 : Profil des épaisseurs obtenues lors d'un dépôt de HfC à partir de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène. Expérience # 1, conditions de dépôts : 675 °C, P = 5 Torr, $Q_{N_2} = 500$ sccm, 68 min.

Sur les substrats de Si, le dépôt prend des teintes irisées avant la zone d'écaillage, ce qui traduit des inhomogénéités d'épaisseurs et probablement de composition. Deux échantillons se trouvaient dans la zone d'écaillage. Les échantillons sont sombres et le film est également écaillé sur Si. Les micrographies MEB de la Figure IV.9 a et b donnent un aperçu de la surface de ces échantillons. L'épaisseur des écailles mesurées par MEB est de l'ordre de 2 µm. Enfin les échantillons situés au-delà de l'écaillage présentent des surfaces lisses et brillantes. Les couleurs observées sont jaunâtres. Des épaisseurs de l'ordre de quelques µm ont été mesurées par MEB, avec un maximum à la côte 25cm (660 °C) de 3 µm soit une vitesse de croissance maximale de 3 µm/h. L'observation au MEB montre des films denses dans l'axe du réacteur et une surface très lisse (Figure IV.9).

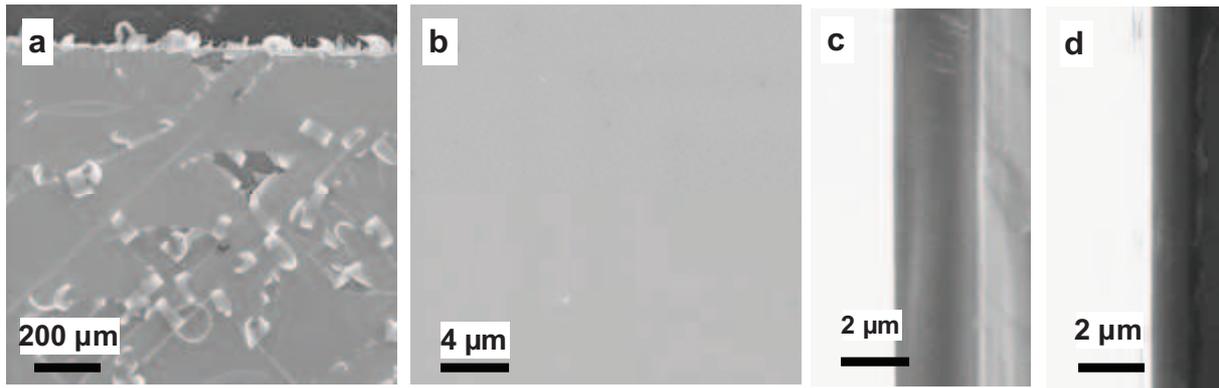


Figure IV.9 : Micrographies MEB de dépôts de HfC de l'expérience # 1 (675 °C/5 Torr). a : vue de surface d'un échantillon à 15 cm (590 °C), b et c : vu de surface et en coupe d'un échantillon à 25 cm (660 °C) et d : vue en coupe d'un échantillon à 40 cm (660 °C).

Une analyse structurale par diffraction des rayons-X (mode rasant et Bragg-Brentano) de films élaborés à 675 °C sur Si montre une structure amorphe. Cependant, une analyse par DRX à chaud en configuration Bragg-Brentano sous balayage d'Ar montre un début de cristallisation d'une phase de structure apparentée à HfO_2 à partir de 600 °C. L'analyse DRX de cet échantillon après recuit à 1000 °C confirme la cristallisation d'un oxycarbure cristallisant dans la structure monoclinique comme référencé dans [Bar1993]. La phase HfC n'est pas visible soit parce qu'elle n'existe pas (le plus probable), soit sa proportion est insuffisante pour compenser le recouvrement avec les pics de l'oxycarbure (Figure IV.10).

La présence d'oxygène dans les films est confirmée par des analyses EPMA. Sur le dépôt à 25 cm nous trouvons un taux d'oxygène élevé (16 % at.), 67 % at. de C et 17 % at. d'Hf. A la côte 40 cm, le taux d'O a diminué (5 % at.), celui de C a augmenté en contre partie (82 % at.) et 13 % at. de Hf ont été mesurés (Tableau IV.4). Le profil SIMS montre une répartition homogène de ces éléments dans l'épaisseur du film (Figure IV.11). Les taux de C élevés dans les films permettent de conclure que la décomposition du Cp_2HfMe_2 sous gaz inerte entraîne la croissance de films $\text{HfO}_{2-x}\text{C}_y$ avec un excès de C_{libre} sans que la présence de HfC amorphe puisse être définitivement exclue. On note un accroissement de la quantité de C dans l'axe du réacteur.

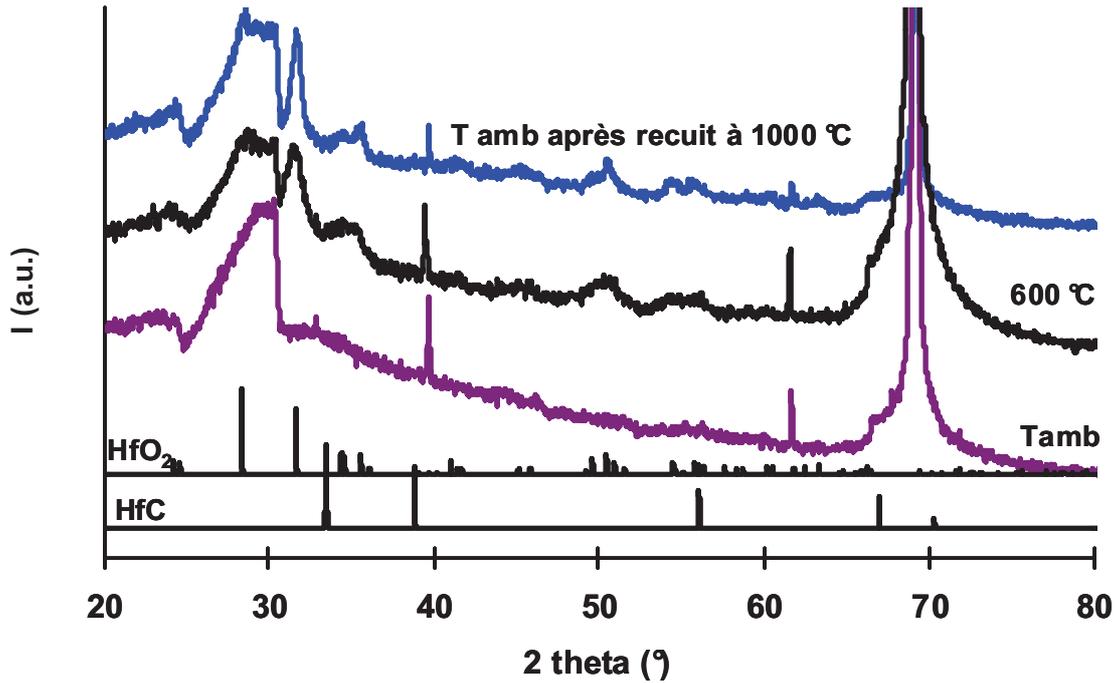


Figure IV.10 : DRX d'un dépôt de HfC sur Si de l'expérience # 1 (675° C/5 Torr). L'échantillon est placé dans une chambre sous balayage d'Ar qui monte en température.

Position de l'échantillon (cm)	Température (°C)	Hf (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
25	655	17,0	67,0	16,0
40	655	13,0	82,0	5,0

Tableau IV.4 : Compositions EPMA de deux dépôts de HfC sur Si de l'expérience # 1 (675 °C/5 Torr)

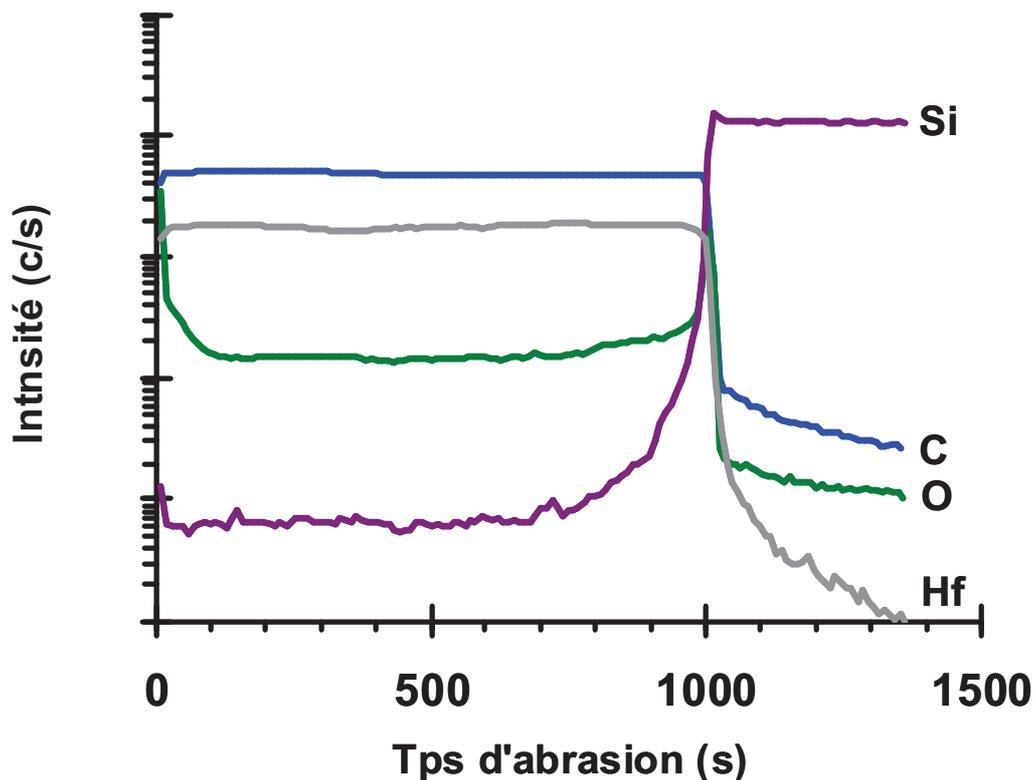


Figure IV.11 : Profil SIMS d'un dépôt de HfC sur Si à partir de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène. Expérience # 1 (675 °C/5 Torr).

II.4.b. Expérience # 2 (700 °C/50 Torr)

Nous observons un dépôt de la côte 5 cm, qui correspond à une température locale de 485 °C, à la côte 57 cm (495 °C). Le dépôt de la zone comprise entre 13 et 24 cm est non adhésif, sur la surface en quartz du réacteur et sur les échantillons Si. Une vitesse de croissance maximum de 1,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ est mesurée à la côte 37,5 cm (centre de la zone isotherme). Un bilan de matière a permis d'estimer un rendement de l'ordre de 100 %. En supposant que la fin du dépôt à la position 57 cm correspond à la consommation totale du précurseur et que le dépôt est du HfC pur (Figure IV.12). Dans cette estimation, le fait de trouver environ 100 % conforte l'hypothèse disant qu'il n'y a plus de dépôt au-delà de 57 cm car tout le précurseur a été consommé !

L'augmentation de la pression a eu pour effet d'augmenter le temps de séjour des espèces dans le réacteur. Ce qui a entraîné (i) une diminution de la température de début de dépôt et (ii) un décalage de l'épaisseur maximale vers le centre du réacteur (et donc dans la zone isotherme).

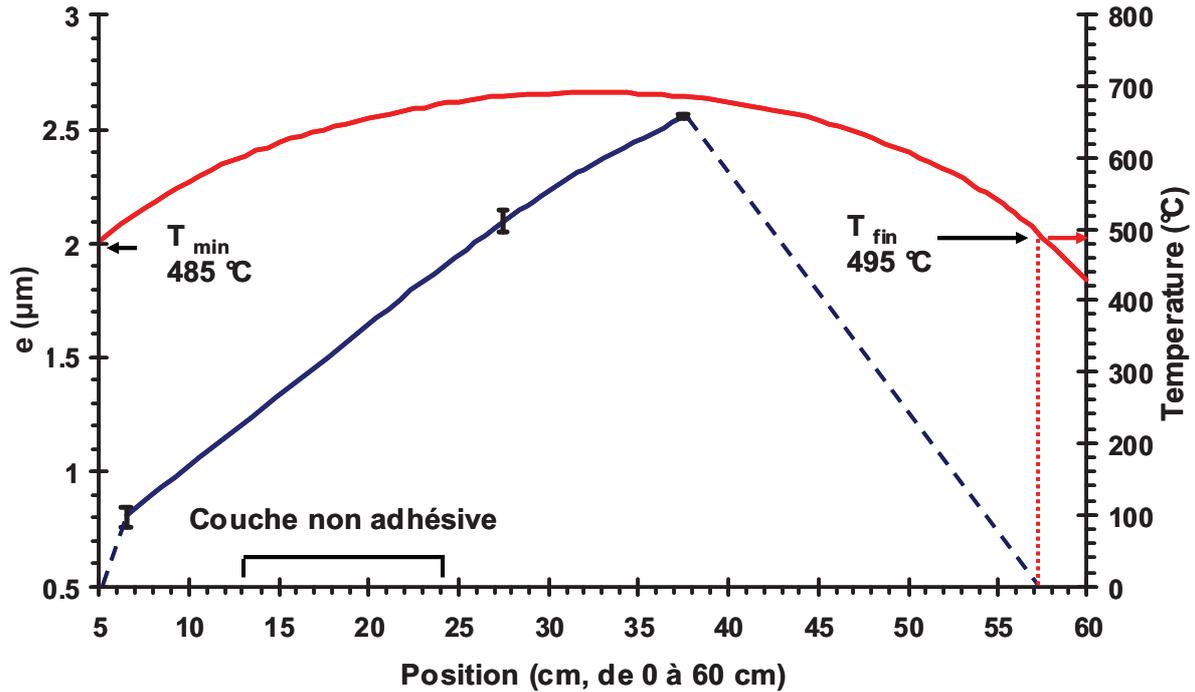


Figure IV.12 : Profil des épaisseurs obtenues dans l'axe du réacteur lors d'un dépôt de HfC à partir de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène. Expérience # 2, conditions de dépôts : 700 °C, P = 50 Torr, Q_{N_2} = 500 sccm, 130 min

La couleur des premiers échantillons est irisée, puis une couleur jaune est observable. Les micrographies MEB de la Figure IV.13 montre des vues en surface et en coupe de différents dépôts de HfC sur Si placés à différentes positions dans l'axe du réacteur. Nous voyons que les films sont lisses, avec peu de défaut de croissance. La croissance est colonnaire sur les premiers dépôts, puis elle serait plutôt équiaxe pour tous les autres échantillons, ce qui leur donne une densité élevée.

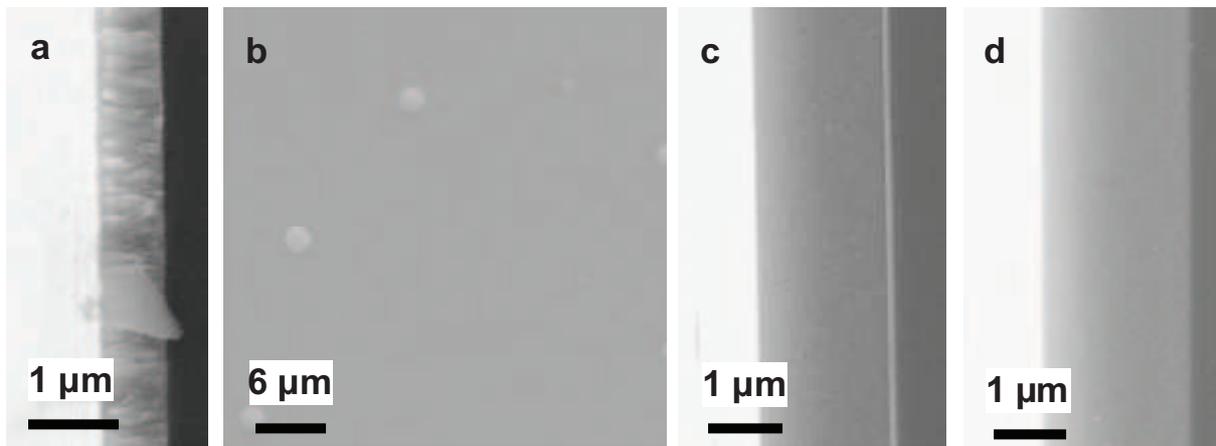


Figure IV.13 : Micrographies MEB de dépôts de HfC de l'expérience # 2 (700 °C/50 Torr). a : vue en coupe d'un échantillon à 7 cm (520 °C), b et c : vu de surface et en coupe d'un échantillon à 29 cm (690 °C) et d : vue en coupe d'un échantillon à 38 cm (680 °C).

Une analyse DRX en configuration rasante (2°) d'un film déposé sur du graphite nous permet d'observer une structure nanocristalline de nos films. Deux phases mal cristallisées semblent présentes : l'une de structure HfO_2 et peut-être HfC dont tous les pics seraient masqués par les larges pics de l'oxycarbure qui révèlent une structure nanocristalline (Figure IV.14).

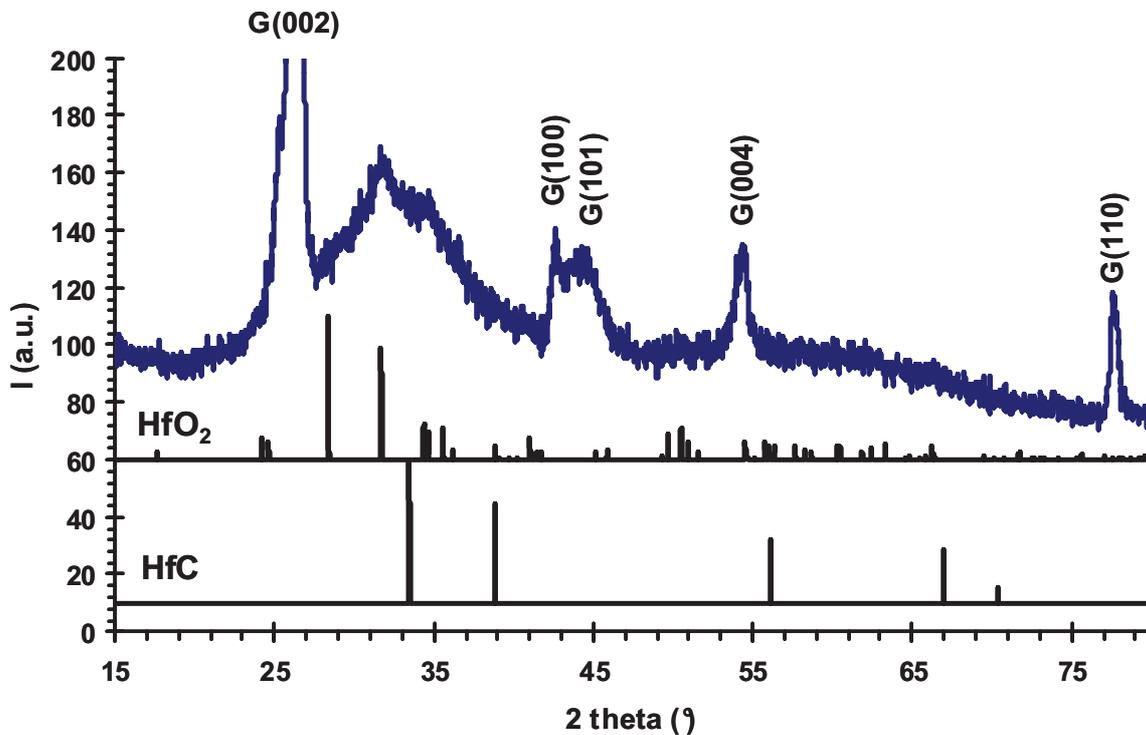


Figure IV.14 : DRX d'un dépôt de HfC de l'expérience # 2 (700 °C/50 Torr) en incidence rasante (2°) sur graphite.

Des analyses de compositions chimiques confirment la présence d'oxygène ($\sim 11\%$ at. par EPMA). Une forte concentration en C est également observée comme précédemment ($\sim 81\%$). Cette concentration élevée en C a été confirmée. Une analyse RBS sur deux échantillons donne un taux de C de l'ordre de 86% at., et un taux d'O d'environ 6% at (Tableau IV.5). De plus, le profil SIMS de la figure montre une répartition homogène des éléments C et Hf dans l'épaisseur de la couche. Alors que la concentration en oxygène est sensiblement plus importante en surface, ce qui traduit une oxydation superficielle du film (Figure IV.15).

	Substrats	Position de l'échantillon (cm)	Température (°C)	Hf (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
EPMA	Si(100)	37,5	685	8,2	80,5	11,3
RBS				7,5	86,5	6,0
	Graphite	31,5	690	7,5	86,5	6,0

Tableau IV.5 : Composition EPMA et RBS de films de HfC de l'expérience # 2 (700 °C/50 Torr).

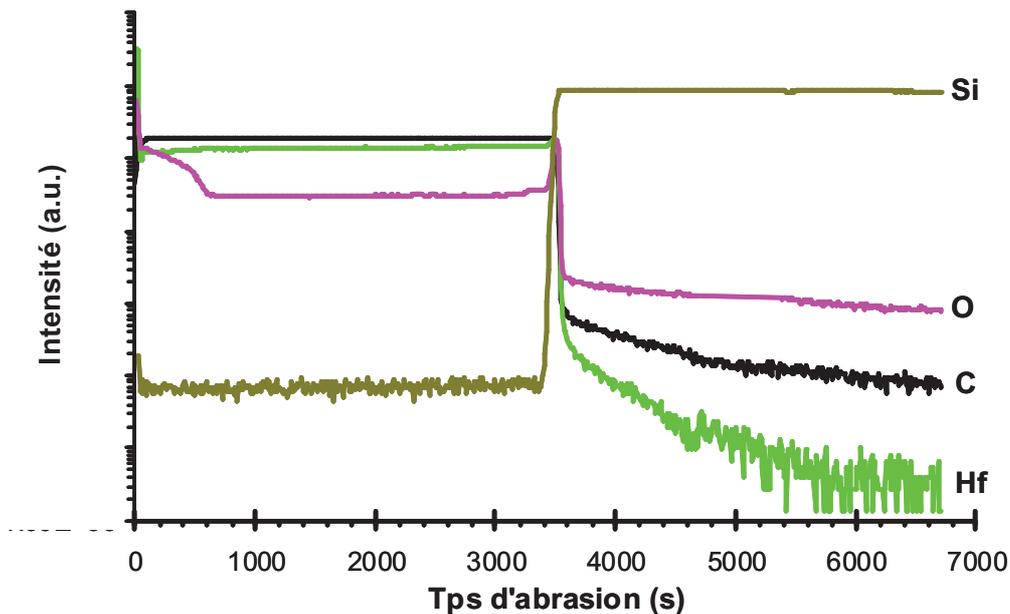


Figure IV.15 : Profil SIMS d'un dépôt de HfC sur Si à partir de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène. Expérience # 2 (700 °C/50 Torr).

L'augmentation de la température et de la pression n'a pas permis d'éliminer la présence d'oxygène. De plus, comme dans l'expérience précédente, nous obtenons des films avec un taux de C élevée ($C/Hf \approx 10$ alors que ce rapport est 1 dans HfC).

Aux vues des compositions et de la structure, et en nous reportant à [Bar1993, Aly783], il semblerait que nos films présentent la dissolution d'une faible quantité d'O dans la maille de HfC entraînant la formation d'un oxycarbure HfC_xO_y de même structure cristalline que HfC. Cependant la présence d'un fort taux de carbone révèle un matériau multiphasé $nc-HfC_xO_x + C$.

II.4.c. Expérience # 3 (750 °C/50 Torr/H₂)

Pour cette expérience, une température de 750 °C a été utilisée, et surtout un mélange N₂/H₂ (423 et 77 sccm, respectivement) a été utilisé comme gaz de dilution. L'utilisation de H₂ visait à diminuer le taux de C et celui de l'O. En effet, Spatenka *et al.* ont déposé des films de HfC à partir de la sublimation de Cp₂HfMe₂ dans un réacteur PE-CVD avec une température de dépôt de l'ordre de 400 °C. Ils ont obtenu des films riches en C mais ont montré que l'utilisation de H₂ en mélange dans le gaz vecteur d'Ar entraînait une diminution de la quantité de carbone dans les films en même temps que cela diminuait la vitesse de dépôt [Spa1995].

La Figure IV.16 montre le profil d'épaisseur obtenu dans l'axe du réacteur. La zone de dépôt s'étend de la côte 6 cm (540 °C) à la côte 59 cm (500 °C). La vitesse de croissance maximale a été mesurée à la côte 37,5 cm (soit dans la partie isotherme, T = 740 °C) ; sa valeur est de 3 µm/h. Deux zones de décohésion sont observées en début et en fin de réacteur.

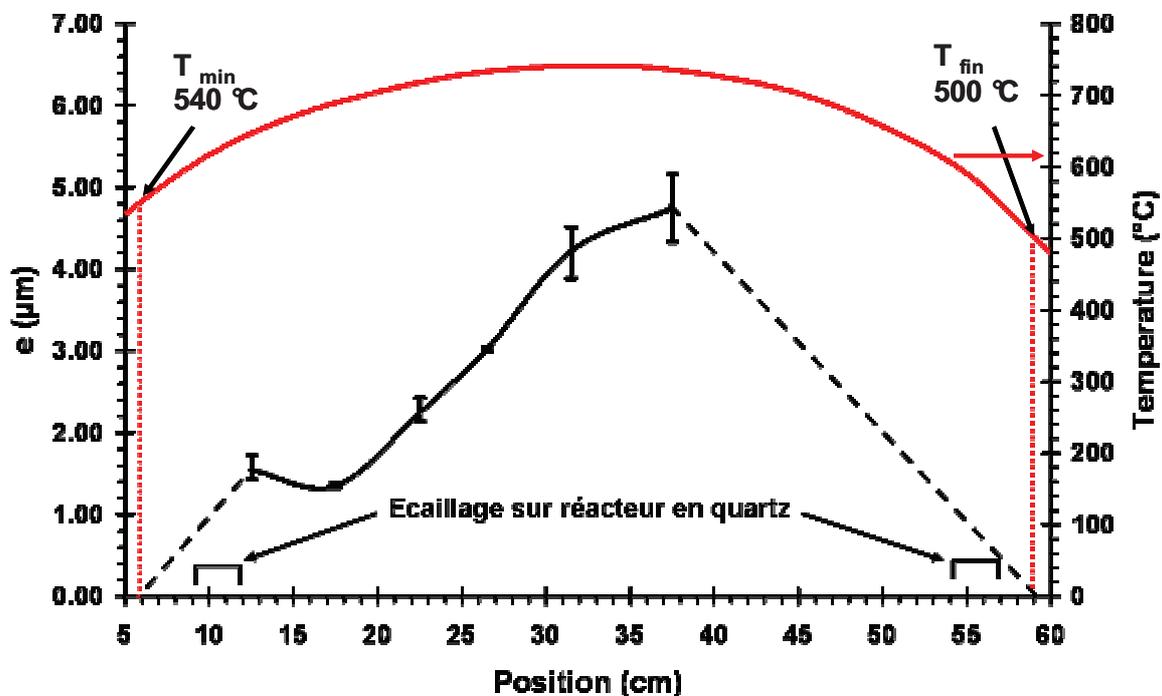


Figure IV.16 : : Profil des épaisseurs obtenues dans l'axe du réacteur lors d'un dépôt de HfC à partir de la solution Cp₂HfMe₂/toluène. Expérience # 3, conditions de dépôts : 750 °C, P = 50 Torr, Q_{N₂} = 423 sccm, Q_{H₂} = 77 sccm, 100 min.

D'un point de vue macroscopique, les échantillons ont une teinte grise, ils sont lisses, avec une rugosité arithmétique R_a de l'ordre de 2 à 6 nm, et ont gardé l'aspect miroir du substrat. L'aspect lisse des films est également observable sur les micrographies MEB de surface de la Figure IV.17. Très peu de défauts de surface sont observables. Les vues en coupe de différents échantillons montrent des couches adhérentes et très compactes.

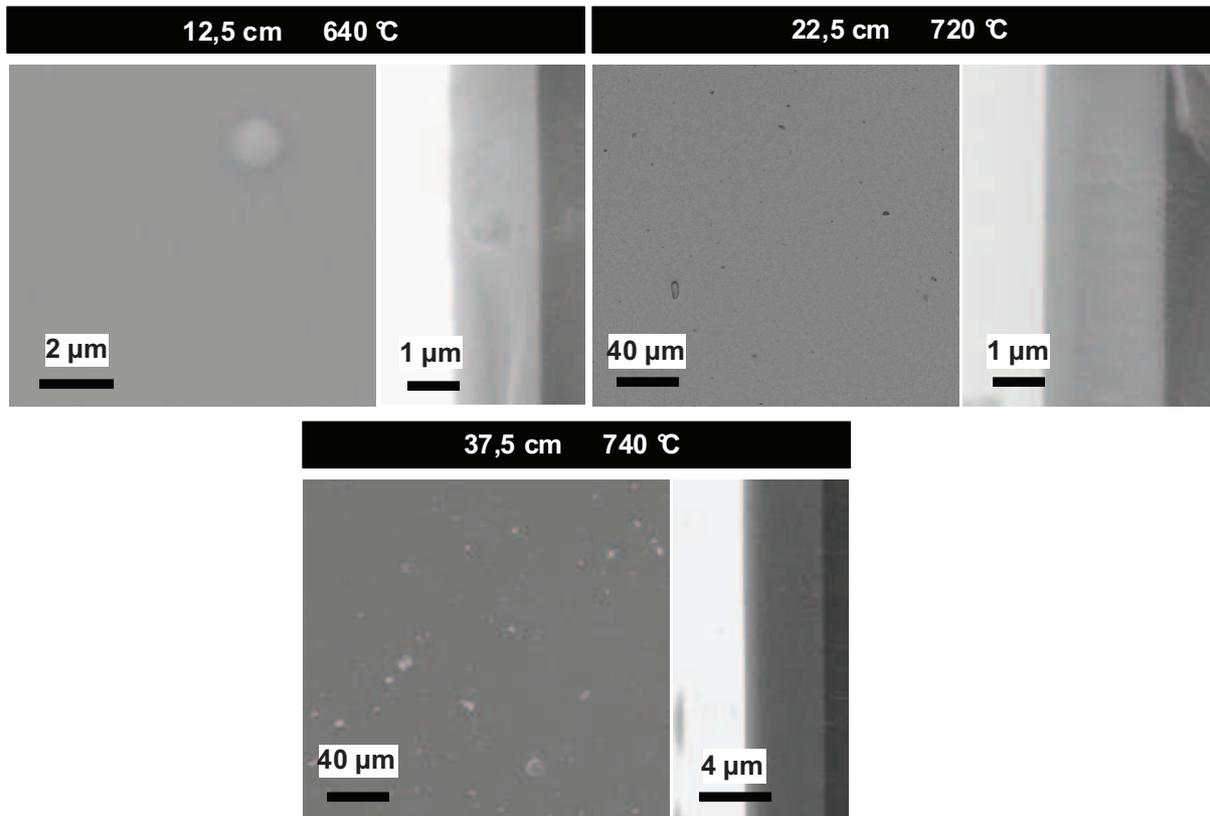


Figure IV.17 : Micrographies MEB des dépôts de HfC obtenus dans l'axe du réacteur, par DLI-CVD à partir d'une solution de précurseur Cp_2HfMe_2 /toluène (expérience # 3 ; 750 °/50 Torr/ H_2).

Une analyse par DRX en incidence rasante (4°) révèle une structure nanocristalline quasi amorphe avec une large bande centrée sur les deux pics principaux du HfC. Après recuit de 1h à 1000 °C sous vide (ampoule scellée), nous observons une cristallisation du film avec la formation de la phase cubique HfC qui dans ces conditions a une structure nanocristalline (Figure IV.18).

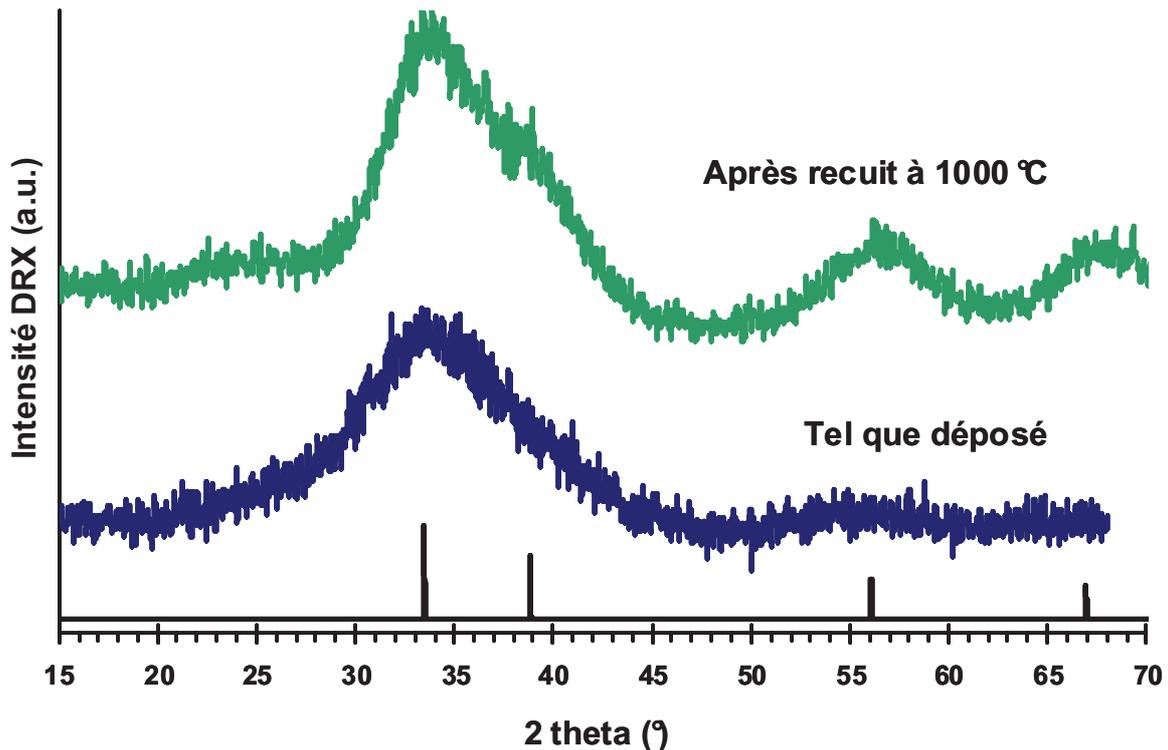


Figure IV.18 : DRX d'un dépôt de HfC de l'expérience # 3 (750 °/50 Torr/H₂) en incidence rasante (4°) sur Si, post-déposition et après recuit de 1h à 1000 °C sous vide.

La composition chimique des dépôts a été analysée par EPMA et RBS. Les données sont regroupées dans le Tableau IV.6. Nous observons d'une part que les taux d'oxygène sont faibles : 6 % at. en entrée de réacteur mais diminue rapidement à 1 % at. le long de l'axe. Les taux de C sont élevés dans les films, de 78 à 89 % at. avec un accroissement dans l'axe du réacteur. Ces valeurs de C sont à corrélérer avec celles de l'O, une diminution d'O va avoir pour effet « d'augmenter » la quantité de C mesurée dans les films. L'accord avec une analyse RBS et XPS haute résolution est satisfaisant (Tableau IV.6).

Le spectre XPS haute résolution du C 1s après décapage par pulvérisation d'ion Ar⁺ montre 3 composantes : du carbone libre à 284,3 eV, une composante associée à la liaison carbure C-Hf à 282,8 eV et une composante associée à C-O à 286,1 eV. De même, le spectre XPS haute résolution de la composante Hf 4f révèle deux contributions (le rapport d'intensité de la bande 5/2 sur la bande 7/2 devrait être de 0,75 or dans notre cas il est proche de 1): une contribution de la liaison carbure Hf-C à 15,4 et 17,1 eV respectivement pour les composantes 7/2 et 5/2 et de la liaison Hf-O avec ses raies 7/2 et 3/2 à 16,9 et 18,6 eV.

	Position de l'échantillon (cm)	Température (°C)	Hf (% at.)	C (% at.)	O (% at.)
EPMA	12,5	650	14,9	78,8	6,2
	26,5	740	11,8	86,2	2,0
	37,5	740	10,1	88,8	1,1
RBS	12,5	650	11,5	82,5	~ 6,0
XPS	26,5	740	10,4	87,5	2,1

Tableau IV.6 : Composition de films de HfC sur Si (à différentes positions dans le réacteur) de l'expérience # 3 (750 °/50 Torr/H₂).

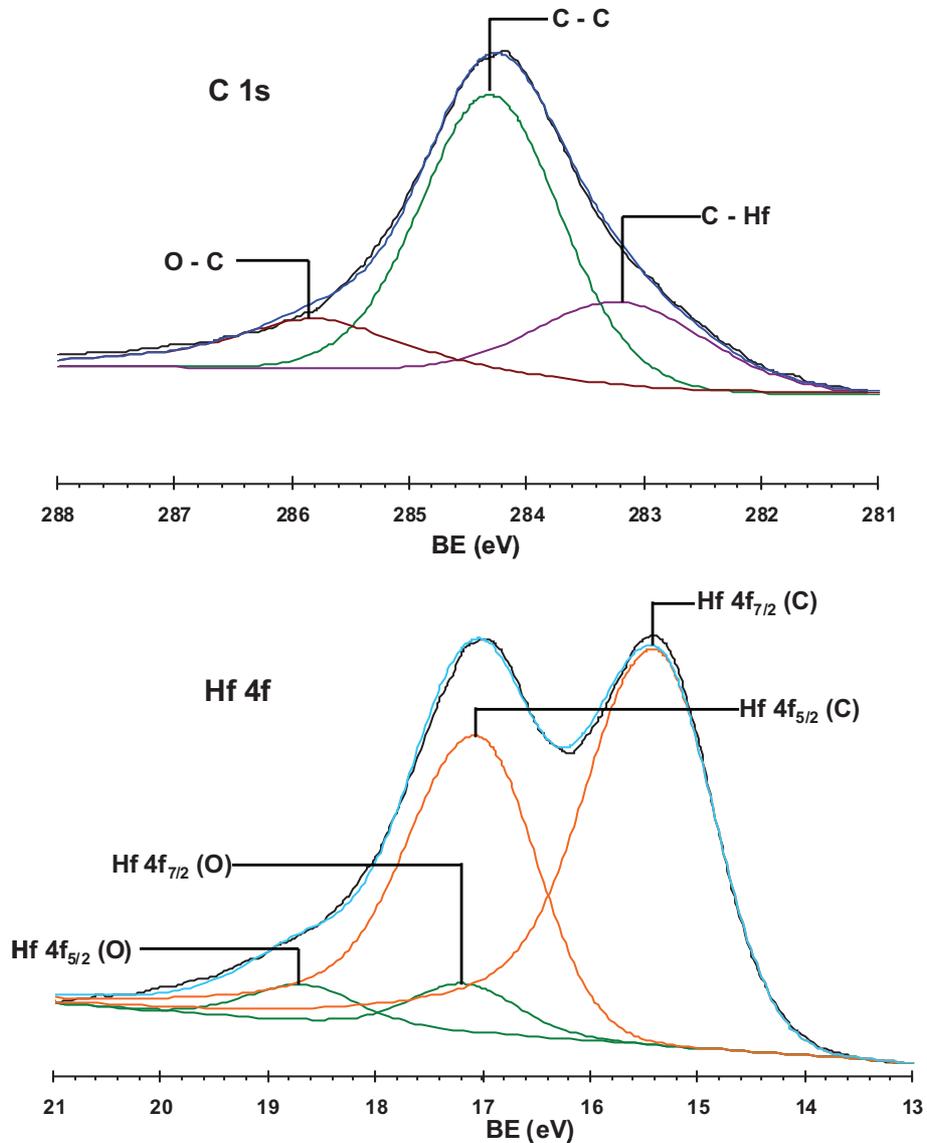


Figure IV.19 : Spectres XPS haute résolution des composantes C 1s et Hf 4f d'un dépôt de HfC après décapage par projection d'ions Ar⁺. Le dépôt provient de l'expérience #3 (750 °C/50 Torr/H₂).

La figure IV.20 représente le diagramme binaire du système Hf-C. Un seul carbure d'hafnium existe avec un domaine de sous-stœchiométrie en C. Au dessus de la stœchiométrie (*i.e.* [C] > 49,5 % at.), le composé est un mélange biphasé HfC_x + C_{libre}.

Les données de compositions obtenues sur nos films par les différentes techniques d'analyse sont concordantes entre elles et montrent un taux de C important. La diffraction de rayons X appuie la présence de la structure cubique à faces centrées HfC. Enfin, les données XPS sur la nature des liaisons chimiques indiquent que des liaisons C-C, Hf-C et Hf-O sont présentes. Nous pouvons conclure que nos films sont des biphasés nc-HfC_xO_y + C_{libre}.

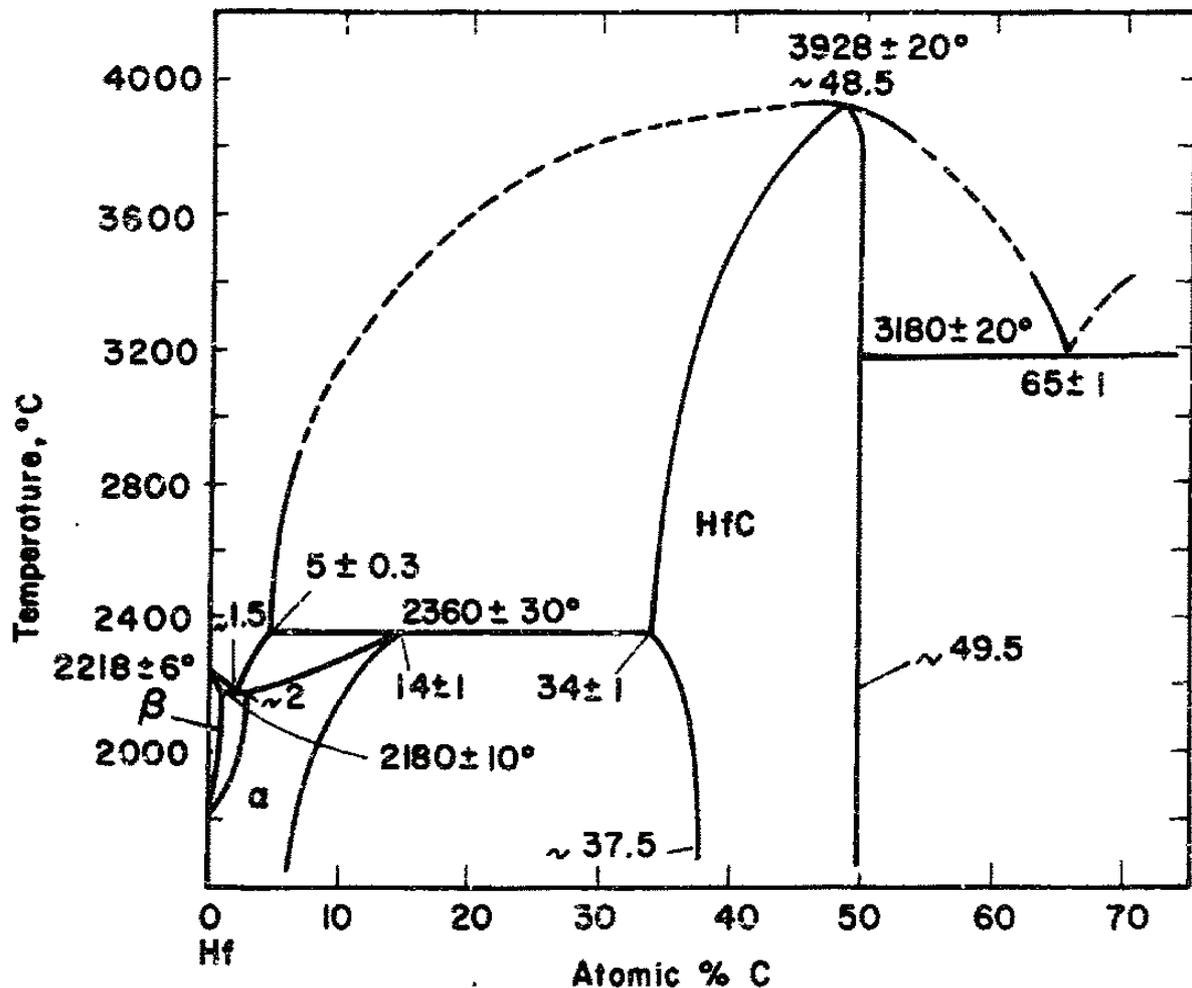


Figure IV.20 : Diagramme binaire du système Hf – C d'après [Bru1966].

L'utilisation de l'H₂ a permis de quasiment éliminer la contamination en O des films, et d'obtenir des dépôts nanocristallins de HfC_x. Contrairement aux travaux de Spatenka *et al.*, le taux de C n'a pas diminué malgré la présence d'H₂ et les vitesses de croissance sont sensiblement plus élevées mais cela peut aussi résulter d'une température plus élevée (750 °C) que dans l'expérience #2 (700 °C).

II.4.d. Conclusion sur l'utilisation du précurseur Cp_2HfMe_2

Nous avons pu déposer du HfC_x riche en carbone dans différentes conditions de températures et de pression : 675 °C (5 Torr), 700 °C (50 Torr), 750 °C (50 Torr). Les dépôts sont adhérents sur Si et graphite, denses et homogènes et présentent une morphologie de surface très lisse.

Les vitesses de croissance sont variables avec les conditions locales. Elles passent par un maximum dans ou proche de la zone isotherme. Cette vitesse maximale est comprise entre 3 $\mu\text{m/h}$ (675 °C) et 4,5 $\mu\text{m/h}$ (750 °C).

La composition des films formés évoluent dans l'axe du réacteur. En effet, nous avons observé une augmentation du taux de carbone, cet effet est favorisé par l'augmentation de la température.

L'utilisation d'un mélange N_2/H_2 comme gaz de dilution a permis d'éliminer la contamination en O des films. Nous passons de dépôts biphasés $\text{nc-HfC}_x\text{O}_x + \text{C}_{\text{libre}}$ sans utilisation de H_2 , à $\text{nc-HfC}_x + \text{C}_{\text{libre}}$ avec H_2 .

III. Conclusion générale sur les dépôts de HfC par DLI-CVD

Deux précurseurs d'une même famille ont été testés.

Cp_2HfCl_2 a montré un faible taux de décomposition dans les gammes de températures étudiées (675 à 750 °C). L'utilisation d'un mélange N_2/H_2 a amélioré la décomposition du précurseur. Des vitesses de croissances faibles (0,4 $\mu\text{m/h}$) ont été obtenues à 750 °C, 50 Torr et avec le mélange N_2/H_2 (423 et 77 sccm, respectivement) comme gaz de dilution. Quelque soit les conditions, les films ont montré de fortes contaminations en O (> 40 % at.) et un taux de C élevé.

Le second précurseur exempt de chlore, Cp_2HfMe_2 , a montré des taux de décomposition plus important dans la gamme de température 675-750 °C. L'absence de liaison forte entre le métal et un halogénure justifie cette meilleure réactivité. L'utilisation de l' H_2 dans le gaz de dilution a permis d'augmenter le taux de décomposition, et surtout d'éliminer la quasi-totalité de l'oxygène dans les films. Cependant le taux de C reste élevé quelles que soient les conditions de dépôt. A 750 °C, 50 Torr, 423 sccm de N_2 et 77 sccm de

H₂, nous avons obtenu des films lisses, adhérents, gardant un aspect métallique et biphasé nc-HfC_x + C_{libre}

Nous nous intéresserons dans le chapitre suivant aux dépôts multicouches HfC/SiC. Nous avons présélectionné un précurseur de SiC (PSE, voir chapitre SiC). Concernant le précurseur de HfC, nous retiendrons le Cp₂HfMe₂.

IV. Références :

[Aly1971] S. I. Alyamovskii, Y. G. Zainulin, G. P. Shveikin and P. V. Gel'd, *Cubic hafnium oxide carbide*, Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971) 783.

[Bar1993] C. B. Bargeron, R. C. Benson, A. N. Jette and T. E. Phillips, *Oxydation of hafnium carbide in the temperature range 1400° to 2060 °C*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1040.

[Spa1995] P. Spatenka, H. Suhr, G. Erker, M. Rump, *Formation of hafnium carbide by plasma enhanced chemical vapour deposition from bis(η-cyclopentadienyl)dimethylhafnium as precursor*, Appl. Phys. A, 60 (1995) 285-288.

*Chapitre V : Elaboration de films
multicouche HfC/SiC par DLI-CVD
mur chaud*

I. Introduction

Nous avons vu dans les chapitres précédents que le procédé DLI-CVD permettait de faire croître des couches de SiC et HfC dans différentes conditions, par injection liquide d'une source unique de précurseur dans chaque cas. Nous allons présenter dans ce chapitre l'élaboration de films multicouche HfC/SiC. Avec ce type de revêtement, nous cherchons à cumuler les propriétés protectrices du SiC et du HfC.

Le SiC est connu pour ses propriétés protectrices exceptionnelles à haute température (1000 - 1100 °C) en milieu oxydant. En effet, en présence d'oxygène, le SiC forme progressivement une couche d'oxyde SiO₂ compacte et adhérente. Cette couche est une excellente barrière de diffusion et est également réputée pour sa stabilité au cyclage thermique. Cependant, à des températures supérieures à 1400 °C le dioxyde forme un monoxyde de silicium (SiO) qui est volatil, de fait la protection du substrat n'est plus assurée suite à la sublimation du revêtement ([Bro1998 ; Gao2013]).

Le HfC est quant à lui apprécié pour ses propriétés thermiques exceptionnelles (point de fusion élevé ~ 3900 °C). La formation d'une couche HfO₂ (point de fusion 2760 °C) en conditions sévères et l'absence d'oxyde volatil laissent penser qu'il est meilleur candidat que le SiC. Cependant, HfO₂ est poreux et est sensible aux chocs thermiques et sujet à l'écaillage ([Broc1998 ; Emil1993]). Il existe également un oxycarbure de formule générale HfC_xO_y dont la structure cristalline est la même que celle du HfC (*i.e.* cubique à faces centrées) qui est capable de solubiliser beaucoup d'oxygène.. Cet oxycarbure admet une solubilité d'oxygène de $y = 0,25$ à 1600 °C jusqu'à $y = 0,30$ à 2000 °C [Aly1971]. Bargeron *et al.* ont également montré que la concentration d'oxygène dissoute dans la maille de carbure d'hafnium pouvait effectivement atteindre une concentration $y = 0,30$ à 2000 °C au-delà de laquelle un changement structural se produirait avec la formation d'un oxycarbure monoclinique de même structure que HfO₂ [Bar1993]. Ce dernier oxycarbure se forme entre le carbure et l'oxyde d'hafnium, sa densité et son adhérence aux interfaces laissent supposer qu'il a de bonnes propriétés de barrière de diffusion [Bar1993].

Les revêtements multicouche permettront d'ajouter les propriétés barrière et de résistance à la température du SiC et du HfC dans des milieux oxydants à haute température. En effet comme le montre le diagramme ternaire Hf-Si-C, les phases HfC et SiC sont stables

jusqu'à 1300 °C (Figure V.1). De plus, le contrôle de l'empilement de plusieurs dizaines (voire centaines) de couches devrait permettre de contrôler les contraintes résiduelles du revêtement multicouche et, par voie de conséquence, son adhérence sur divers substrats, et donc ses performances en service. Cette architecture est susceptible de jouer le rôle de « fusible mécanique » (*i.e.* le revêtement se détériore avant le substrat): le film cumulera les propriétés du SiC et du HfC avec les avantages qu'apportent une multitude d'interfaces ([Bak2006 ; Broc1998]).

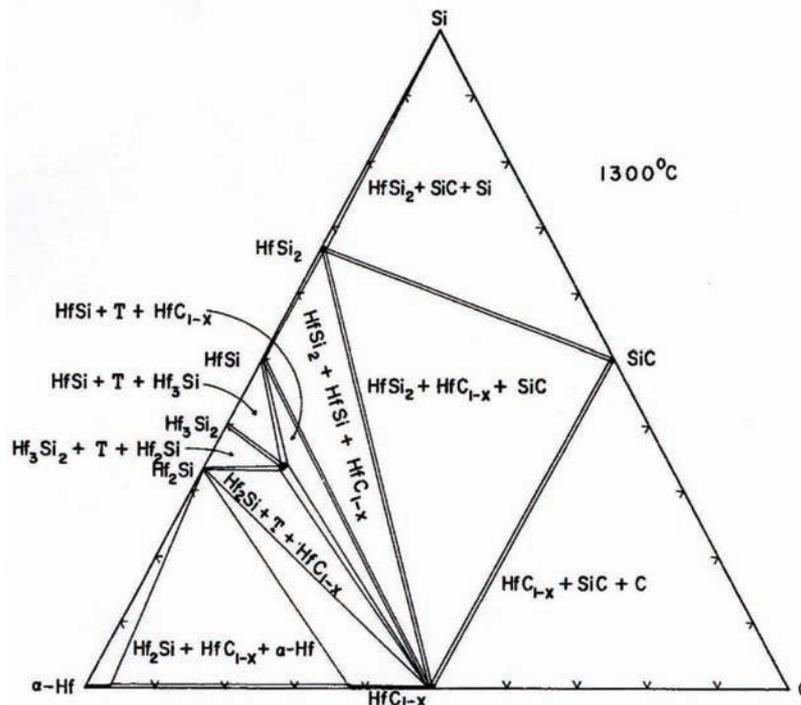


Figure V.1 : Diagramme ternaire du système Hf-Si-C à 1300 °C. D'après [Bru1966].

II. Détails expérimentaux

Deux injecteurs sont montés en parallèles. Chacun est relié à une source de précurseur : l'un à une solution PSE/toluène pour le dépôt de SiC, l'autre à une solution Cp_2HfMe_2 /toluène pour le dépôt de HfC. Une activation alternée des injecteurs sera mise en œuvre afin de créer une succession de couches.

Deux types de multicouche ont été réalisés avec deux valeurs de bi-périodes (λ) différentes : 400 et 100 nm. Une bi-période correspondant à l'épaisseur d'un empilement successif d'une couche de HfC et de SiC qui se répète périodiquement sur toute l'épaisseur du revêtement multicouche. Cette appellation bi-période sera préférée au terme période qui, lui,

pourra être consacrée à la période du réseau HfC et à celui de SiC, chacune pouvant éventuellement être d'épaisseur différente. L'épaisseur de chaque couche sera contrôlée par le temps de dépôt. Cette épaisseur est directement liée à la cinétique du dépôt, et donc aux conditions locales de température et de fraction molaire des réactifs. Pour une température de consigne fixée, c'est donc la concentration des solutions utilisées qui sera un paramètre dominant. Le schéma de principe de l'injection alternée de chaque précurseur est représenté sur la Figure V.2. La solution Cp_2HfMe_2 /toluène est injectée pour faire une couche de HfC, s'en suit une purge sous gaz vecteur (mélange H_2/N_2), puis la solution PSE/toluène est injectée pour faire croître une couche de SiC. Une nouvelle purge est effectuée et le cycle reprend. La phase dite de purge a pour but d'éviter des réactions parasites entre les deux précurseurs et les effets transitoires afin de contrôler des interfaces nettes entre chaque monocouche (des interfaces les plus abruptes possible sont visées).

La Figure V.3 superpose les profils de vitesse de croissance en fonction de la côte dans le réacteur des couches de HfC (injection d'une solution Cp_2HfMe_2 /toluène à $1,85 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et SiC (injection d'une solution PSE/toluène à $1,85 \cdot 10^{-1}$ mol/L) obtenus à 750 °C, 50 Torr (voir chapitres précédents). Notons que la solution PSE/toluène est 10 fois plus concentrée pour compenser la vitesse de dépôt plus lente de SiC à cette température de 750 °C. Nous observons qu'il est possible d'empiler des couches de HfC et de SiC entre les côtes 25 et 45 cm. De plus les vitesses de croissances sont maximales environ à la côte 37 cm dans les deux cas.

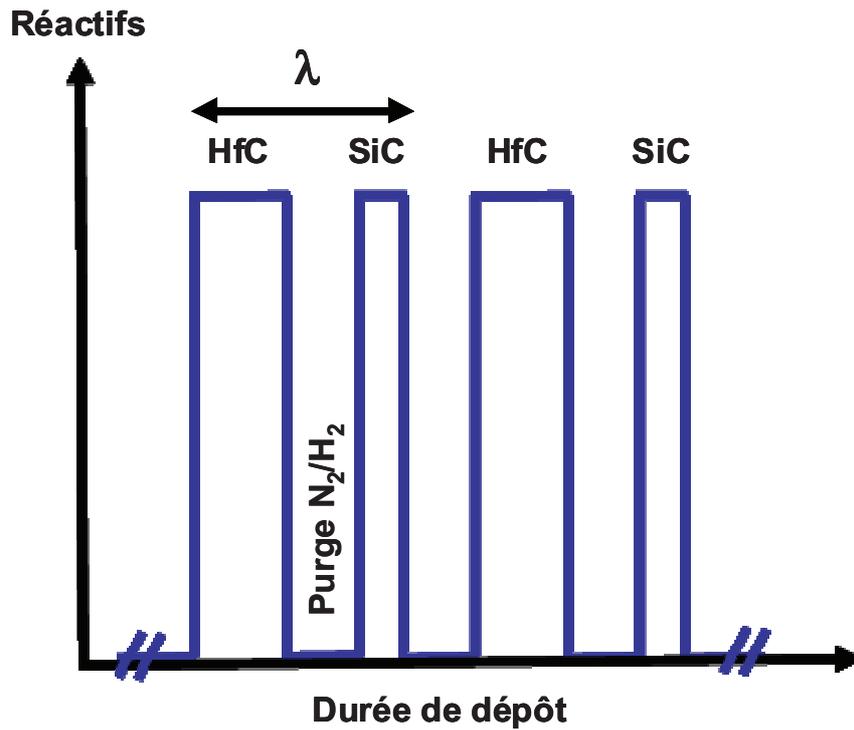


Figure V.2 : Schéma de principe de l'injection alternée pour élaborer un revêtement multicouche HfC/SiC.

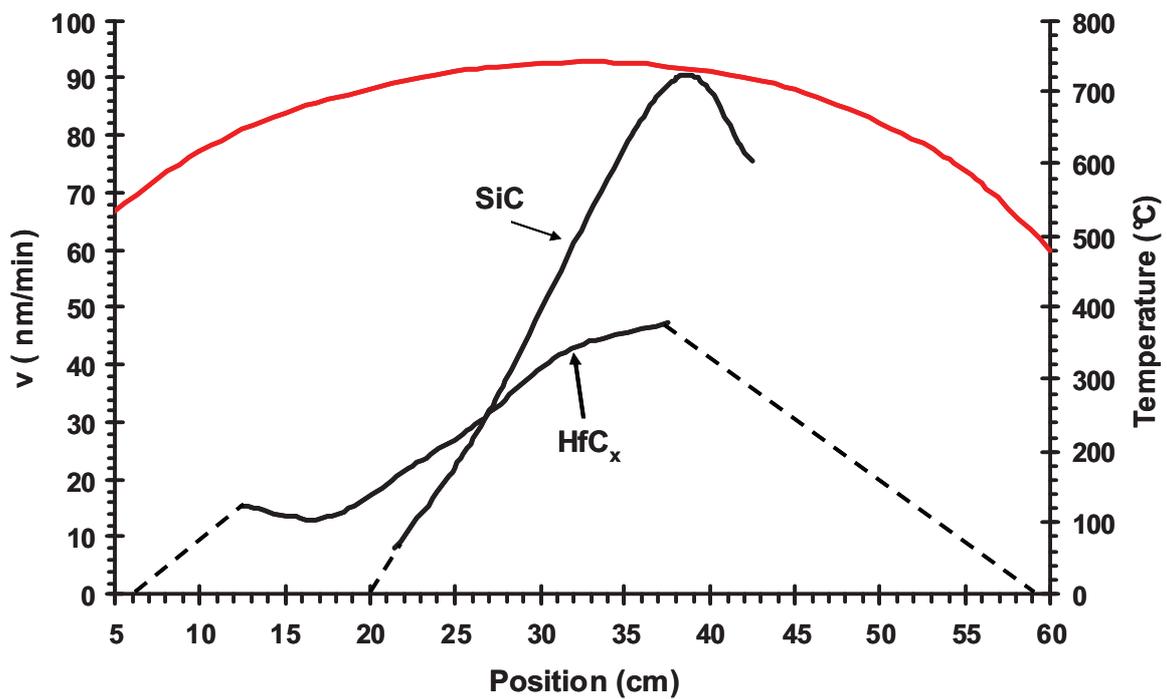


Figure V.3 : Profils de vitesses de croissances (en nm/min) de couches HfC et SiC à 750 °C, 50 Torr et sous un flux de 500 sccm de gaz vecteur (N_2 pour SiC et un mélange N_2/H_2 pour HfC) en fonction de la position dans le réacteur.

En appliquant de telles conditions de dépôt, les caractéristiques prévues pour les revêtements sont :

(i) Pour $\lambda = 400$ nm, 26 couches de 200 nm chacune seront déposées, soit une épaisseur totale du revêtement multicouche de 5,2 μm . Ce qui correspond à 4 minutes d'injection de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène pour la couche de HfC et à 2 minutes d'injection de la solution PSE/toluène pour la couche de SiC. Les phases de purge dureront 3 min chacune. La durée totale du dépôt est de 153 min (environ 2h30). La première couche est une couche de HfC, la dernière une couche de SiC. Le choix de démarrer par une couche de HfC est guidé par l'espoir d'une meilleure adhérence du revêtement sur le substrat.

(ii) Pour $\lambda = 100$ nm, 100 couches de 50 nm seront déposées, soit une épaisseur totale de 5 μm . Ce qui correspond à 1 minute d'injection de la solution Cp_2HfMe_2 /toluène pour la couche de HfC et à 1 minute d'injection de la solution PSE/toluène (de concentration 2 fois moindre, soit $9,3 \cdot 10^{-2}$ mol/L) pour la couche de SiC. Les phases de purge dureront 2 min. La durée totale de dépôt est de 300 min (soit 5h). La première couche sera une couche de HfC, la dernière une couche de SiC.

Les substrats utilisés sont du silicium monocristallin (100) et du graphite. Ils sont dégraissés avec de l'éthanol dans un bain à ultrason, puis placés dans le réacteur sous vide primaire durant une nuit.

III. Caractérisations des revêtements

III.1. $\lambda = 400$ nm

Les dépôts obtenus présentent des couleurs irisées quelque soit leur position dans le réacteur. Ces couleurs sont expliquées par les différents chemins de réflexion que suit la lumière blanche dans le film : la porosité, l'épaisseur et la périodicité des différentes couches et la nature électronique des matériaux (le SiC est un semi-conducteur à grand gap) conditionnent le trajet optique de la lumière. Les dépôts présentent également un écaillage important sur les substrats Si. Ces écaillages sont observés sur les micrographies **a** et **c** de la Figure V.4. Ces écaillages peuvent conduire à une décohésion totale du film avec arrachement du substrat (Figure V.4a). Une vue en coupe du film sur substrat Si (Figure V.4b) fait

apparaître les 13 bicouches attendues. On observe des interfaces franches entre chaque monocouche, une très bonne périodicité et une bonne adhérence entre elles.

L'écaillage observée sur le cliché **c** est revêtue uniformément sur la tranche. Nous en déduisons que l'écaillage a eu lieu durant la croissance du film. Cette hypothèse est confirmée par le cliché **d** qui est un zoom de la fissure observée sur le cliché précédent. En effet, nous observons des strates correspondant aux différentes couches perpendiculaires au plan de base du revêtement. Si l'écaillage ne s'était pas décollé et ne s'était pas orienté quasi perpendiculairement au substrat durant la croissance, les couches observées sur le cliché **d** ne se retrouveraient pas perpendiculaires au substrat.

Enfin les micrographies **e** et **f** de la Figure V.4 montre une vue de surface du dépôt sur substrat graphitique. Nous observons des hétérogénéités de croissance principalement dues à l'état de surface plus rugueux du substrat vierge et également un réseau de fissuration qui rappelle celui observé pour les dépôts de SiC. Pour rappel, la dernière couche constitutive de ce revêtement est du SiC, il n'est pas incohérent de retrouver un réseau de fissuration superficiel. **Aucun écaillage ou décohésion du film n'a été observé sur substrat graphitique.** Cependant, à plus fort grandissement, bon nombre de fissures semblent traversantes (Figure V.4f).

Un recuit sous vide à 1000 °C pendant deux heures d'un dépôt multicouche sur substrat graphitique a été réalisé. Tels que déposés, les revêtements sont quasi amorphes avec une très large bande centrée sur les principaux pics de diffraction de HfC et SiC. Les diagrammes de diffraction X avant et après recuit montrent que les couches de HfC cristallisent (Figure V. 5). La cristallisation du SiC n'est pas exclue mais elle reste masquée par celle de HfC.

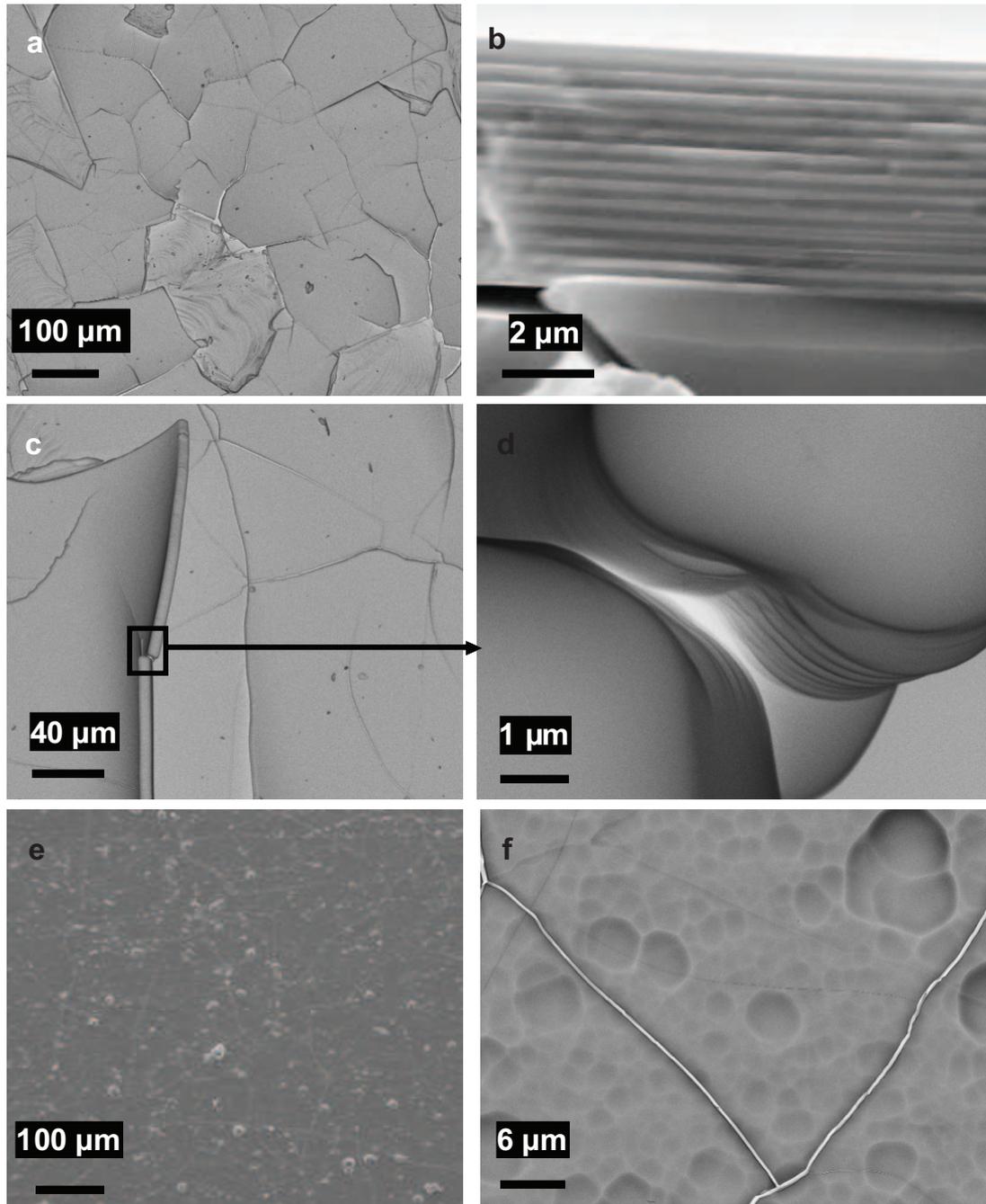


Figure V.4 : Clichés MEB d'un dépôt de 13 bicouche HfC/SiC ($\lambda = 400$ nm) sur Si (a, b, c, d) et graphite (e et f). Conditions de dépôt : 750 °C, 50 Torr, 423 sccm N₂, 77 sccm H₂.

Les micrographies de la Figure V.6 montrent la surface de l'échantillon avant et après recuit. Nous observons clairement un élargissement des fissures après recuit qui probablement deviennent encore plus traversantes vers le substrat de graphite. Ceci serait cohérent avec une densification accentuée du revêtement produisant une contraction. L'élimination d'hydrogène de SiC peut y contribuer. Les analyses SIMS de ces revêtements sont reportées sur les Figure V.6 c et d. Les 26 couches sont observables sur le film tel que déposé. Le suivi de l'hafnium et du silicium montre des interfaces nettes entre le SiC et le HfC. Nous observons une

augmentation de la concentration en C dans les couches HfC, ce qui est à corrélérer avec la concentration de C mesurée par EPMA lors des dépôts monolithiques de HfC qui est aux alentours de 86 % at. (Chapitre IV). Après recuit, le spectre SIMS ne présente pas de différences par rapport au précédent, *i.e.* les 26 couches sont observables et aucune interphase ne s'est créée entre les couches de SiC et HfC. Les conditions de recuit n'ont pas été extrêmes (250 °C au dessus de la température de dépôt) mais la stabilité thermodynamique des interfaces HfC/SiC dans ces conditions (1000 °C, sous vide statique) est confirmée. Si l'on se réfère à la littérature [Bru1966] ce résultat n'est pas surprenant, en effet, le diagramme ternaire Hf-Si-C montre que les phases SiC et HfC peuvent coexister sans diffusion d'espèces d'une phase à l'autre jusqu'à 1300 °C (Figure V.1).

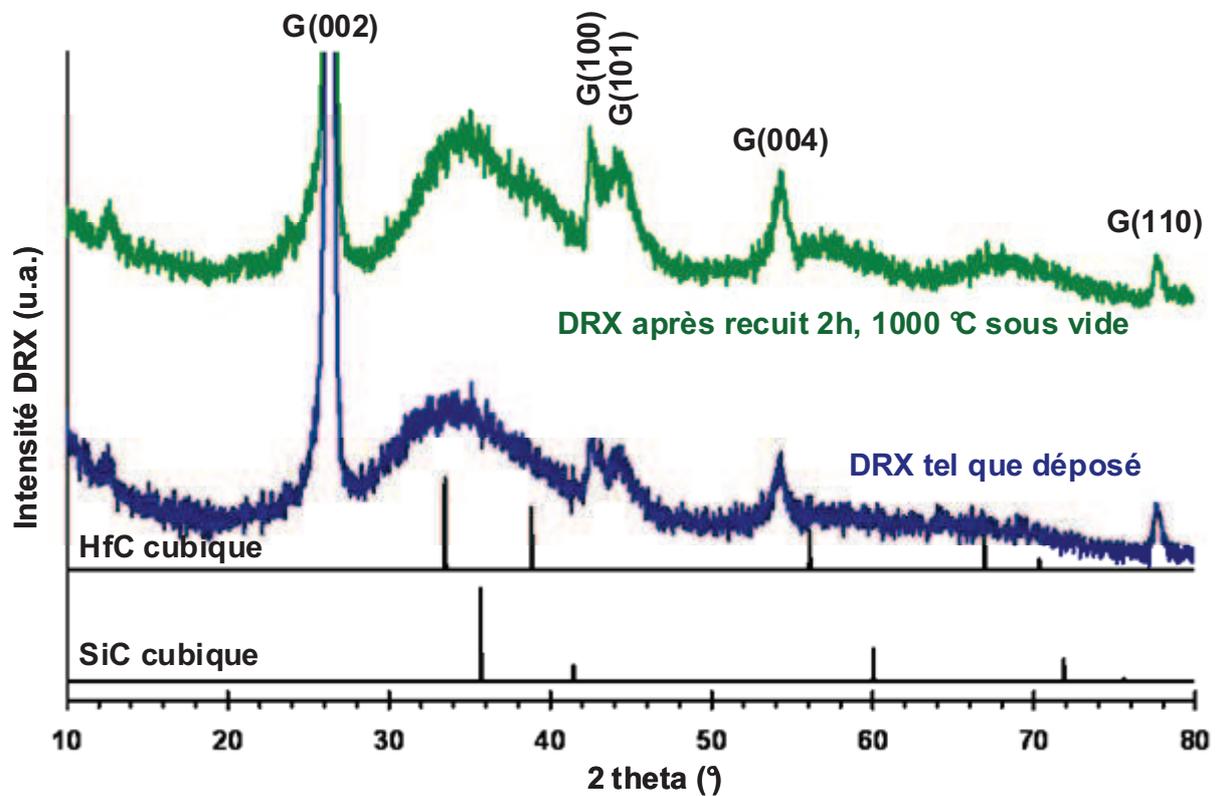


Figure V. 5 : Diagrammes de diffraction X en incidence rasante (4°) d'un dépôt multicouche HfC/SiC sur graphite élaboré par DLI-CVD à 750 °C, 50 Torr, $\lambda = 400$ nm. En bleu : DRX du film tel que déposé ; en vert : DRX du film après recuit à 1000 °C sous vide pendant 2 heures.

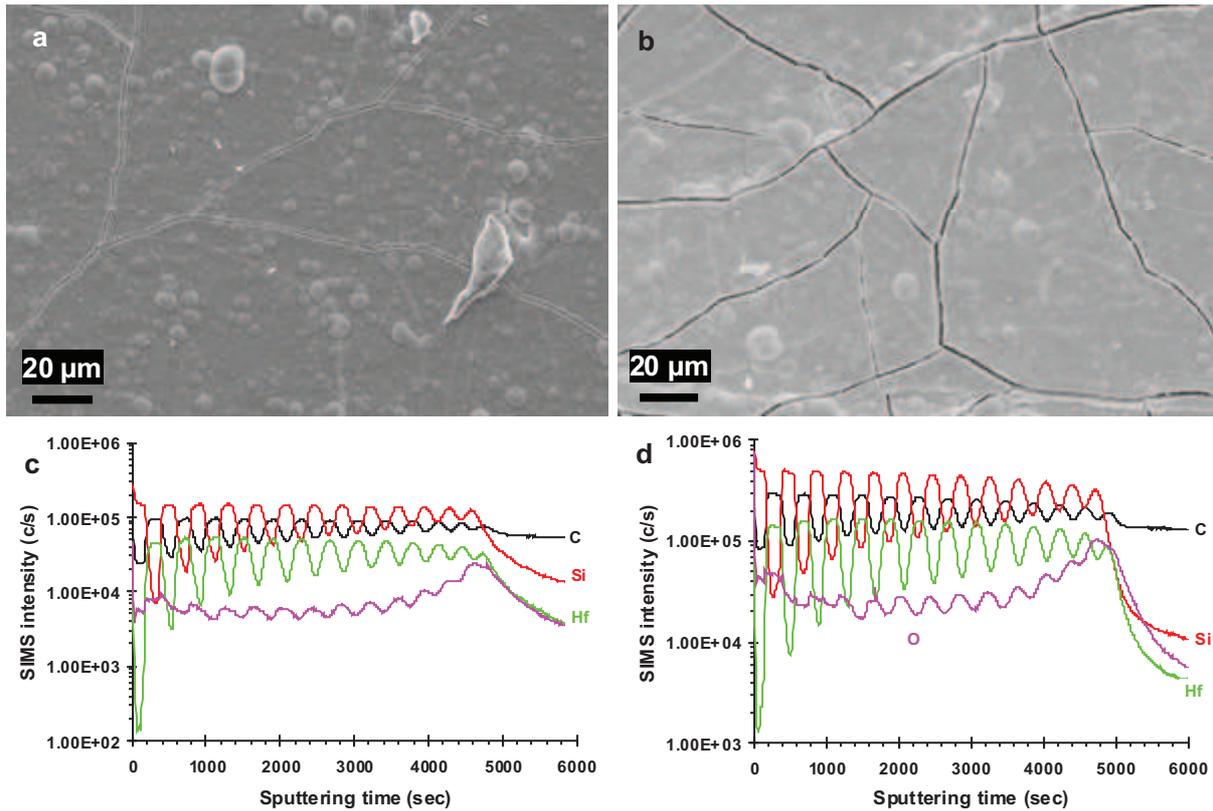


Figure V.6 : Dépôt multicouches HfC/SiC sur graphite élaboré à 750 °C, 50 Torr par DLI-CVD. (a) : micrographie de la surface tel que déposé ; (b) : micrographie de la surface après recuit de 2h à 1000 °C sous vide. (c) et (d) : profils SIMS des films tel que déposé et après recuit, respectivement

III.2. $\lambda = 100$ nm

De même que précédemment, les dépôts obtenus pour une bi-période de 100 nm présentent des couleurs irisées. Les revêtements sur Si présentent des écaillages, ceux sur graphites sont adhérents et fissurés. L'empilement d'une centaine de couche de 50 nm chacune semble maîtrisé par ce procédé DLI-CVD (Figure V.7a). Une observation transversale des couches en électrons rétrodiffusés montre un empilement régulier dont les interfaces inter-couches sont franches et nettes (Figure V.7b).

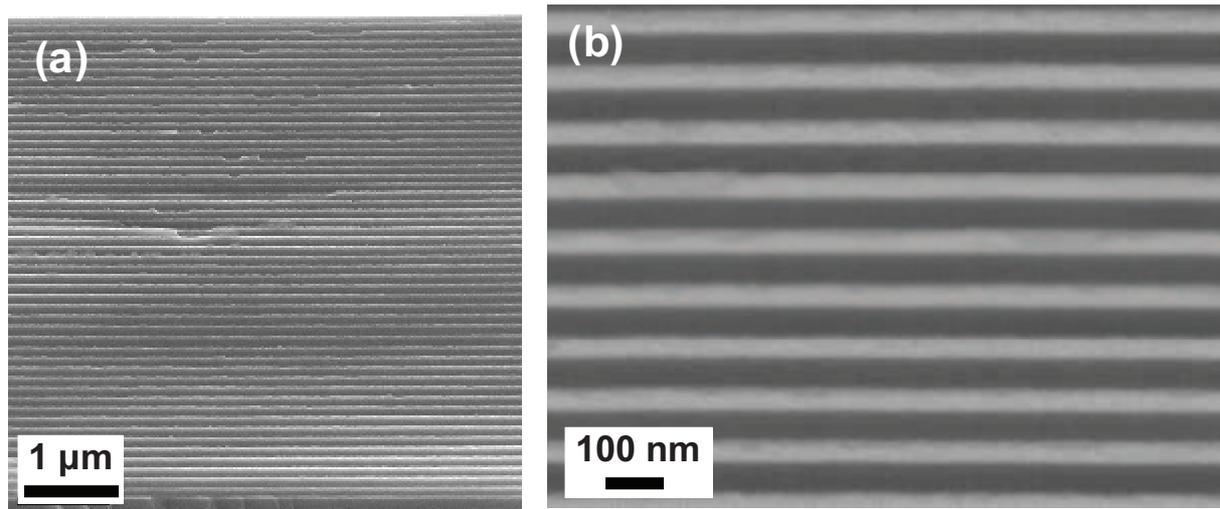


Figure V.7 : Dépôt multicouche HfC/SiC sur silicium élaboré à 750 °C, 50 Torr par DLI-CVD. (a) : micrographie MEB-FEG d'un empilement de 50 bicouche de 100 nm ; (b) : micrographie MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'une partie de cet empilement. Les couches claires correspondent à du HfC et les couchées à du SiC.

Les micrographies **a** et **b** de la Figure V.8 montrent des fissurations des films obtenues pendant l'étape de déposition (substrat Si). Nous observons que la phase gazeuse est capable de s'infiltrer dans les défauts créés pendant la croissance tels que l'ouverture de microfissures. De plus, les dépôts présentent une très bonne conformité sur des surfaces de géométries complexes que sont ces microfissures. Il est remarquable de constater que cette infiltration de la phase gazeuse réactive permet un colmatage des fissures en cours de croissance du revêtement. Ainsi, même s'il peut y avoir formation de porosité ouverte pour le cas où l'ouverture de la fissure est trop large et qu'elle devient donc traversante, lorsque l'ouverture de la fissure en cours de croissance est inférieure à l'épaisseur du revêtement restant à déposer on observe une « cicatrisation » du film. Le comblement de fissures de faible tortuosité est remarquable (Figure V.8**b**) alors que lorsque la tortuosité est plus grande, des porosités fermées peuvent subsister en fond de fissure (Figure V.8**a**).

Sur la Figure V.8**b** sont reportés à titre d'exemples :

- le facteur de forme F correspondant au rapport entre la hauteur de la fissure et la largeur de fond de fissure. Ce facteur traduit la complexité du défaut à remplir.
- le taux de conformité du dépôt qui est le rapport de l'épaisseur du dépôt en fond de fissure (ou en milieu de fissure) sur l'épaisseur du dépôt en haut de fissure. Ce taux traduit la capacité du dépôt à suivre la géométrie du défaut.

Un facteur de forme supérieur à 5 est considéré comme un défaut difficile à remplir.

La bonne infiltration de la phase gazeuse est également observable sur les clichés MEB de la Figure V.9. La Figure V.9a montre un faisceau de fibres de carbone non revêtu⁵. L'aspect de ces fibres change lorsqu'elles sont revêtues : nous observons que le dépôt recouvre uniformément toute la surface des fibres. Le film multicouches HfC/SiC a revêtu les fibres dans les 3 directions de l'espace et également dans le cœur du feutre de carbone utilisé. Quelques fissures sont observables sur les dépôts et la contraction due à la densification des ces derniers produit une mise à nu des fibres sans rupture de ces dernières (Figure V.9c). Une observation d'une de ces fissures permet de confirmer la bonne conformité du dépôt et le déchaussement local de la fibre (Figure V.9d).

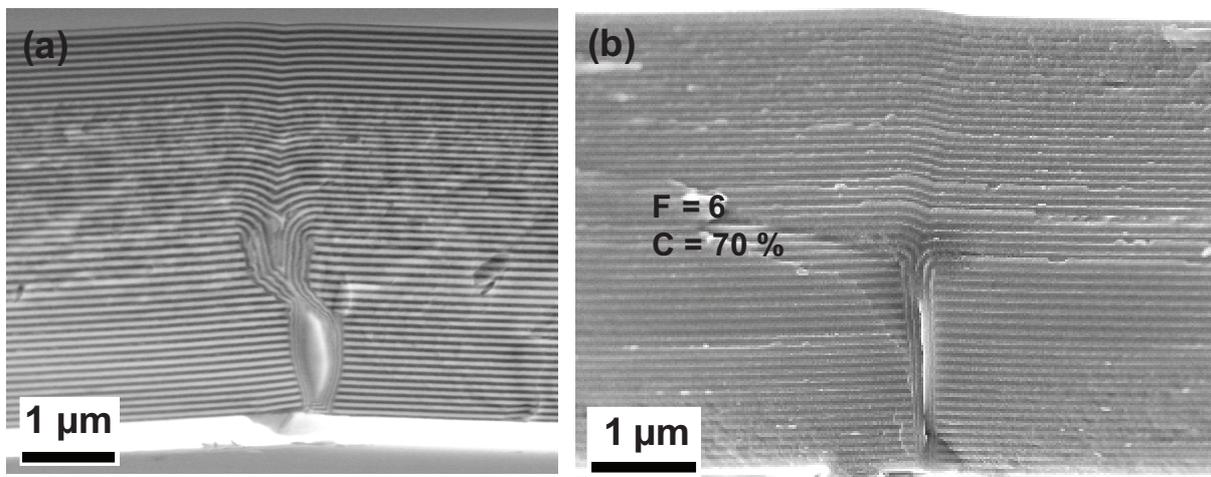


Figure V.8 : Exemples de fissures colmatées lors d'un dépôt multicouches HfC/SiC fait par DLI-CVD à 750 °C, 50 Torr et $\lambda = 100$ nm. (a) : fissure avec tortuosité ;(b) fissure sans tortuosité de facteur de forme 6.

La Figure V.10 est une micrographie MEB-FEG prise en électrons rétrodiffusés d'une écaille prélevée d'un revêtement HfC/SiC sur Si. Nous observons sur l'encart de droite que quelques rares excroissances peuvent se produire aléatoirement à certaines interfaces et celles-ci sont corrigées après empilement de quelques couches. L'origine de ces défauts de croissances est sujette à deux hypothèses : (i) un défaut croît lors du dépôt de SiC (comme observé dans le chapitre 4 sur les dépôts de SiC) puis est recouvert uniformément par du HfC, (ii) le dégagement gazeux de H₂ issu du dépôt de SiC entraîne un gonflement de la couche de HfC. Le cliché de la Figure V.10 montre peut de défaut de ce type, le contraste obtenu par les électrons rétrodiffusés ne montrent pas de défaut de croissance de la couche de SiC. La seconde hypothèse portant sur le dégagement gazeux de H₂ est la plus probable. L'encart de gauche nous montre que le film s'est fissuré par deux fois lors du dépôt. La première fissure

⁵ Fibres de carbone fournies par Mersen sous le nom commercial RVG2000.

semble s'être cicatrisée d'elle-même après empilement de 46 couches. La seconde fissure s'est produite dans les dernières couches, la cohésion des deux côtés de la fissure n'a pu avoir lieu : le dépôt suit la fissure en profondeur sur les dernières couches.

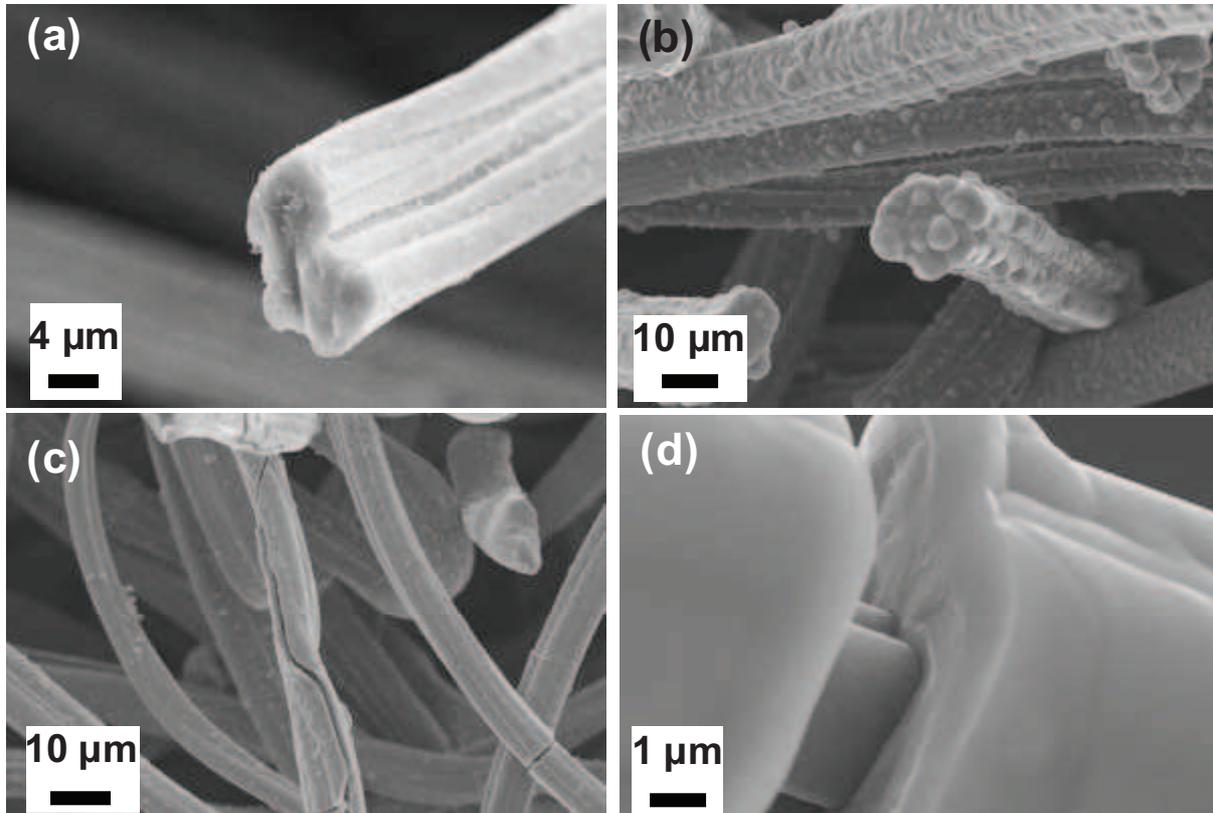


Figure V.9 : Micrographies MEB de fibres de carbone ; a : fibre non revêtue ; b, c et d revêtue par un film multicouche HfC/SiC fait par DLI-CVD à 750 °C, 50 Torr et $\lambda = 100$ nm.

Le contraste chimique obtenu par l'observation des électrons rétrodiffusés nous permet de différencier les couches de HfC (en clair en raison du numéro atomique plus grand de Hf), des couches de SiC (foncées). Nous remarquons que les fissures se produisent après une couche foncée (SiC) et que la première couche à revêtir la paroi interne de la fissure est une couche claire (HfC), les deux flèches de la micrographie MEB-FEG de la Figure V.10 pointent les couches de SiC. Nous en déduisons que les fissures s'amorcent dans la couche SiC, en bon accord avec les observations préalables faites lors de la croissance de chaque composante qui avait montré que les films SiC étaient fissurés tandis que ceux de HfC ne l'étaient pas. L'amorçage de ces fissures est donc vraisemblablement liées aux contraintes exercées par la croissance des films de SiC. L'empilement alterné de couches de HfC puis de SiC ne permet pas une relaxation suffisante des contraintes de croissance du SiC pour éviter la formation de fissures et un écaillage des dépôts sur silicium. Par contre, la cicatrisation des revêtements en cours de croissance est un fait remarquable qui, pour partie, compense la

fissuration du SiC. Notons que sur des substrats graphitiques, un écaillage n'est pas observé quand bien même des fissures sont observées depuis la surface.

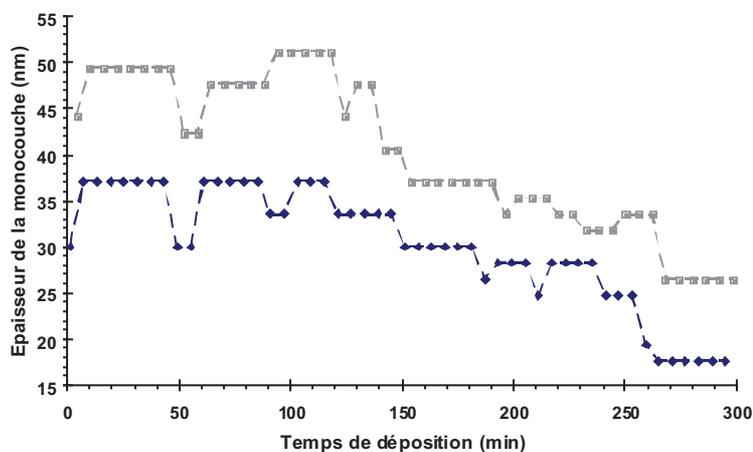
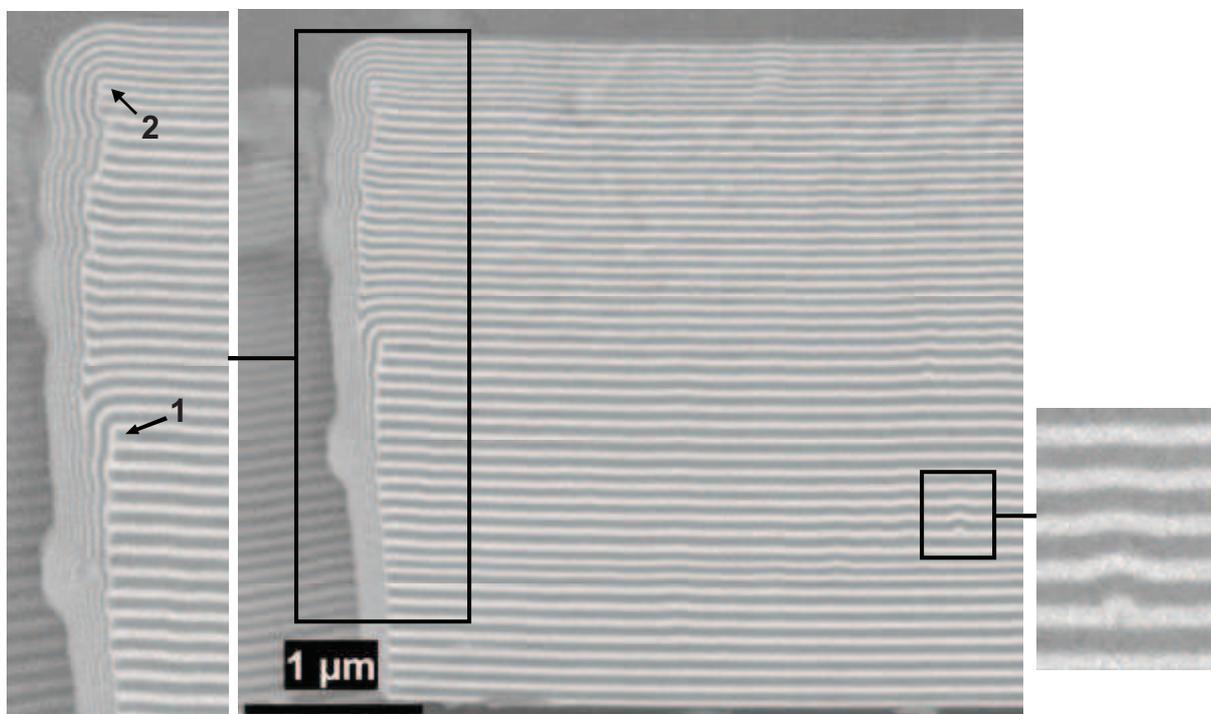


Figure V.10 : Micrographie MEB-FEG en coupe transverse du bord d'une écaille d'un film multicouche HfC/SiC fait par DLI-CVD sur Si (en haut). Conditions de dépôts : 750 °C, 50 Torr et $\lambda = 100$ nm. Les flèches (1) et (2) correspondent désigne la dernière couche déposée avant les fissurations. En bas : graphe représentant les épaisseurs des monocouches (du dépôt ci-dessus) en fonction du temps de déposition.

Limitation technique des injecteurs à lever.

Le graphe de la Figure V.10, montre les épaisseurs des monocouches en fonction du temps de dépôt lors de l'élaboration d'un multicouche HfC/SiC ($\lambda = 100$ nm) d'environ $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur pendant les 5h de dépôt. Nous observons une diminution régulière des épaisseurs des couches à la fois de SiC et de HfC entre le début du dépôt et la fin. Entre la première couche et la dernière couche, la baisse de l'épaisseur est d'environ 50 % (46 % pour SiC et 51 % pour HfC). Pourtant les conditions d'injection et donc à priori les conditions locales (température et pression) ne changent pas. Trois hypothèses se posent à nous :

(i) Un gradient de concentration des solutions injectées pourrait expliquer une différence de concentration en espèce réactive dans la phase gazeuse. Cette hypothèse reste peu probable. En effet, le phénomène de baisse de vitesse de croissance est observable sur les deux types de couche ; il faudrait donc que les deux solutions se comportent de la même façon.

(ii) Une fatigue mécanique liée au mouvement rapide de va et vient de l'aiguille de l'injecteur pourrait expliquer une baisse de régime de l'injecteur. Cette baisse de régime se traduirait par une baisse du débit d'injection de liquide, et donc par une diminution de la concentration des espèces réactives dans la phase gazeuse. Sans être improbable, cette hypothèse ne paraît pas prioritaire car la même dérive est observée pour les deux injecteurs utilisés séparément pour HfC et SiC. Une telle observation avait aussi été remarquée lors d'un dépôt Cr-C/Cr-N en injectant des précurseurs de chrome [Dou2009]. Il serait étonnant que ces trois types de solution produisent le même effet (bien que toute à base de toluène !).

(iii) La troisième hypothèse provient de l'observation de la tête d'injection après plusieurs expériences DLI-CVD. En effet, nous retrouvons à cet endroit des résidus solides après démontage des injecteurs. Les injecteurs sont connectés à la chambre de vaporisation par une pièce métallique. Cette pièce métallique fait également office de boîte de refroidissement. Un phénomène de recondensation du spray formé par les injecteurs a lieu du fait de la faible température de la tête d'injection. Une accumulation de liquide et de précurseur recondensé va entraîner un bouchage partiel de la tête d'injection et donc une diminution de liquide atomisé dans la chambre de vaporisation. Les résidus retrouvés sur les injecteurs pourraient être issus d'une recondensation/recristallisation des précurseurs après évaporation du solvant par pompage sous vide primaire, ou des sous produits de décomposition prématurée de ces derniers.

IV. Tests préliminaires de résistance à l'oxydation.

Il s'agit dans cette partie de comparer la résistance à l'oxydation haute température de revêtements monolithique de SiC et de multicouche HfC/SiC élaborés par DLI-CVD mur chaud. Les conditions d'élaborations sont les mêmes que celles utilisées pour les dépôts multicouche (voir Chapitre VI) à savoir une température de consigne de 750 °C, une pression totale de 50 Torr et un flux de gaz vecteur de 500 sccm de N₂ lors du dépôt de SiC et un mélange N₂/H₂ (423 et 77 sccm respectivement) pour le dépôt multicouche HfC/SiC. Les échantillons utilisés sont des substrats de graphite parallélépipédiques (12x10x2 mm³) revêtus sur leurs 4 faces par une couche d'environ 5 µm ainsi que des substrats graphitiques vierges servant de références. Le dépôt multicouche consiste en un empilement de 50 bicouche HfC/SiC de bi-période $\lambda = 100$ nm. Deux essais d'oxydations ont été utilisés

Le premier test est qualifié de « cyclage thermique ». Les échantillons ont été placés dans des creusets en alumine. Ils ont été placés au centre d'un four tubulaire ouvert à l'air préalablement chauffé à 1000 °C dans sa zone isotherme. Après différents temps de traitement thermique ils étaient sortis du four et pesés une fois refroidis puis remis rapidement au four. Des mesures de pertes de masses après immersions successives de plusieurs minutes dans le four ont permis de qualifier l'effet protecteur des couches. Les échantillons ont donc subi une sorte de cyclage entre la température ambiante et 1000 °C.

La deuxième méthode est qualifiée « d'essai *in situ* » au moyen d'une balance thermogravimétrique (ATG). Les échantillons étaient placés à température ambiante dans les fours, puis ont subi une rampe en température de 50 °C/min et un palier de 60 min à 1000 °C, le tout sous balayage d'air sec (10 sccm).

La Figure V.11 montre l'évolution ($\Delta m/m_i$) du comportement des échantillons lors du premier test en fonction du temps (cyclage thermique). Δm correspond à la différence entre la masse de l'échantillon pesée lorsqu'il est sorti du four et sa masse initiale au temps 0, m_i . Nous observons une baisse quasi-linéaire avec une pente négative correspondant à une perte de masse de nos échantillons. Cette perte de masse traduit essentiellement la consommation du substrat de graphite sous la forme $C + O_2 \rightarrow CO_2$. Nous observons sur la Figure V.11a que la référence de graphite a une perte de masse linéaire dans le temps jusqu'à sa consommation totale. Le revêtement multicouche a un effet protecteur peu marqué mais supérieur à celui du revêtement monolithique de SiC. La Figure V.11b est un agrandissement de la Figure V.11a qui nous permet d'observer le comportement des échantillons après les premiers cycles de

mise sous température. Le film de SiC semble plus protecteur sur les 10 premières minutes que le film multicouche puis le substrat semble être à nu et se consomme rapidement. Pendant plus d'une heure le revêtement HfC/SiC semble bien apporter une certaine protection au graphite sous-jacent puisque le substrat se consomme moins vite que lorsqu'il est recouvert de SiC.

Après consommation du graphite, les résidus solides des films ont été analysés par diffraction des rayons-X. Ils ont été placés sur une lame de verre puis aplani par une autre avant analyse. Les diagrammes obtenus sont visibles sur la Figure V.12. Les résidus du film de SiC sont nanocristallins après le traitement thermique subi (pour rappel les films tels que déposés sont amorphes, voir chapitre 4). Une raie faible et large centrée sur le pic principal de SiC apparaît vers $2\theta = 35^\circ$. Aucune structure d'oxyde de silicium n'est visible sur le diagramme. Concernant le film multicouche HfC/SiC, les résidus présentent clairement la structure cristalline du HfO₂, les structures de HfC et SiC si elles sont présentes sont masquées par cet oxyde (Figure V.12).

Cette première méthode bien qu'instructive reste assez basique pour déterminer la tenue à l'oxydation haute température de nos films et analyser plus finement les phénomènes. En effet, les nombreux chocs thermiques subis par les échantillons au cours des étapes de leur mise sous température et lors de leur extraction du four pour la pesée à la température ambiante ont très probablement affecté la qualité du revêtement. Dès les premières mesures, les films, aussi bien de SiC que de HfC/SiC ont montré des faiblesses quant à leur tenue mécanique sur le substrat de graphite. Ce qui se traduit assez rapidement par une décohésion du film et une mise à nue prématurée du substrat.

La seconde méthode utilisant des balances ATG permet des mesures de masse *in-situ*. Cela nous permettra de nous affranchir entre autres choses des chocs thermiques et d'avoir un meilleur contrôle de l'atmosphère oxydant ambiant. En effet, le contrôle de l'atmosphère dans les compartiments ATG reste un avantage non négligeable. Un arrêt accidentel de l'analyse du film multicouche ne permet pas de suivre son comportement durant la totalité du cycle (arrêt à ~ 50 min alors qu'un cycle complet est de ~ 90 min).

Les courbes obtenues sont visibles sur la Figure V.13. Elles représentent la perte de masse en fonction de la surface totale des échantillons ; le cycle de température est également représenté. La référence de graphite commence à s'oxyder à partir de 650 °C comme cela est attendu d'après la littérature. L'échantillon revêtu par du multicouche HfC/SiC commence également à perdre de sa masse à environ 650 °C. Au-delà de 650 °C pour le graphite et le

revêtement HfC/SiC, et de 720 °C pour celui de SiC, les trois échantillons subissent une perte de masse régulière, similaire et quasi-linéaire. Ceci traduit une absence de protection du graphite par les revêtements certainement lié à leur fissuration plus ou moins importante.

Le retard de la perte de masse observée sur la courbe de l'échantillon revêtu par SiC (720 °C) comparativement à HfC/SiC (650 °C) peut-être attribuée à un phénomène concurrentiel entre perte de masse du graphite et, par exemple, gain de masse du revêtement. L'oxydation de SiC en SiO₂ qui se traduit par un gain de masse et peu donc être un tel phénomène.

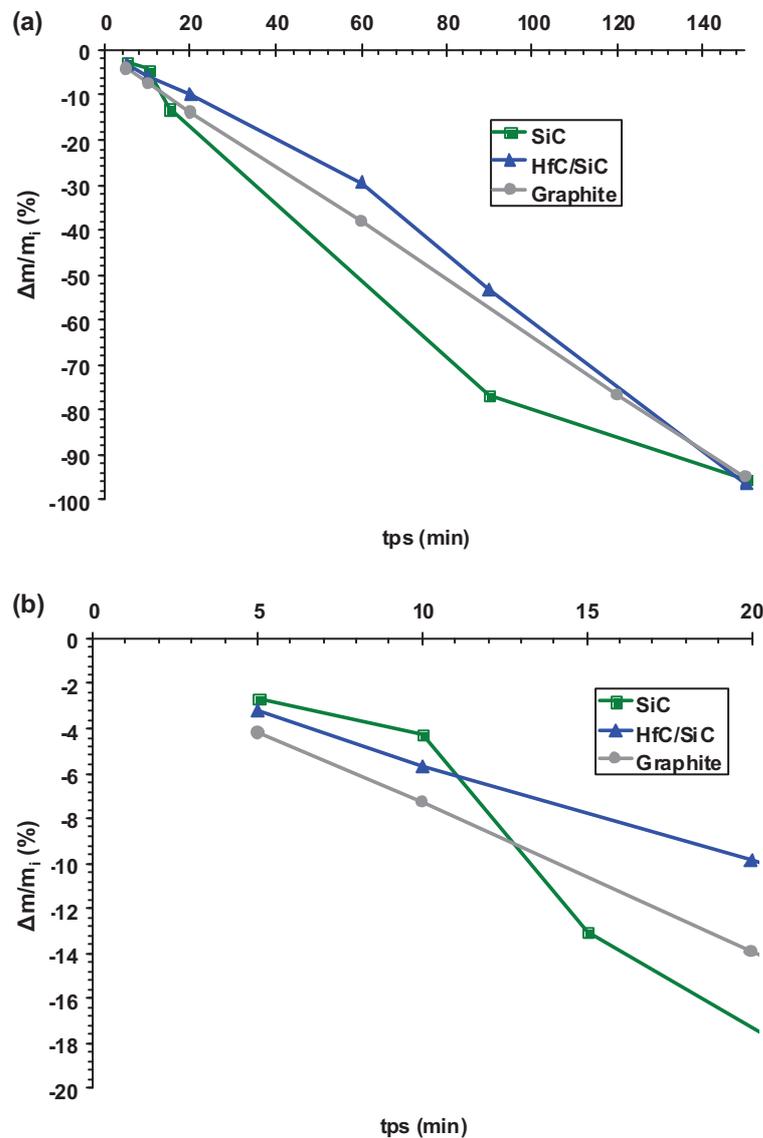


Figure V.11 : Représentation schématique de la perte de masse par oxydation des substrats de graphite revêtus par du SiC (courbe verte), du multicouche HfC/SiC (courbe bleu) et un substrat vierge (courbe grise). L'oxydation s'est effectué atmosphère d'air ambiant à pression atmosphérique et à une température de 1000 °C (test de cyclage thermique).

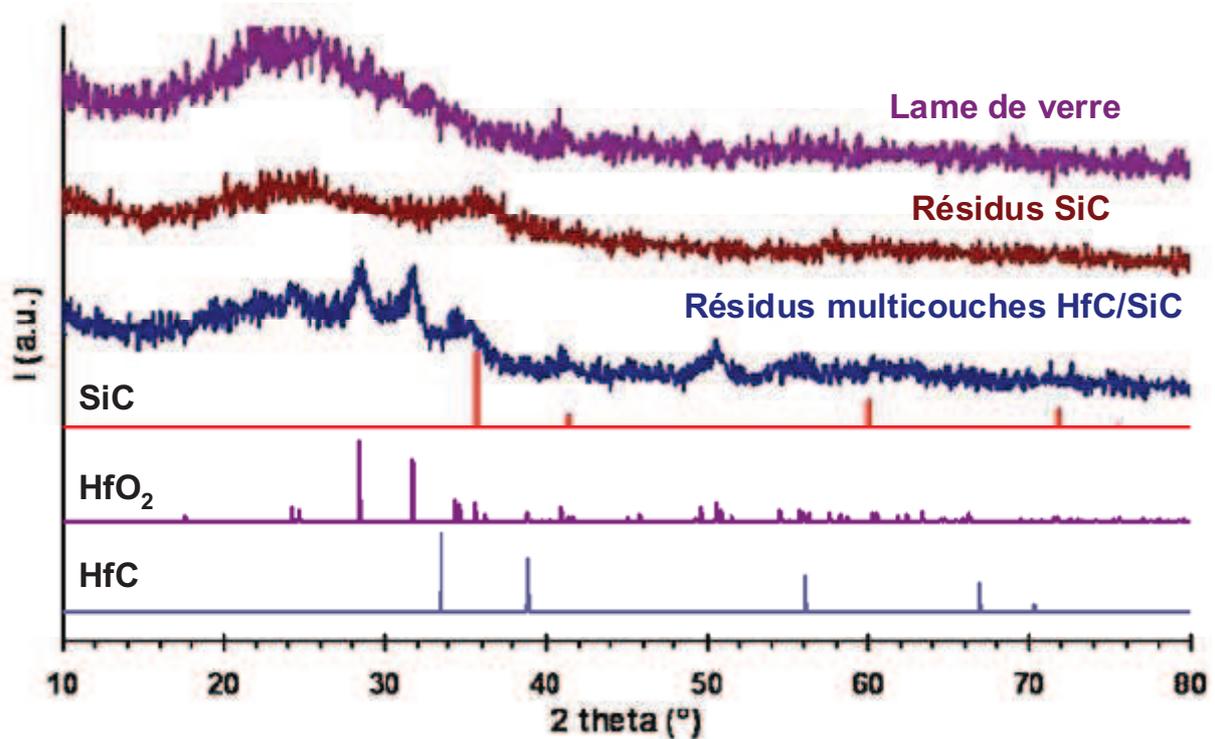


Figure V.12 : Diagrammes de diffractions des résidus des films de SiC et HfC/SiC récupérés après consommation du substrat graphite dans un four à 1000 °C sous air.

Pour conclure sur ces tests préliminaires, on retient que les conditions de cyclage semble montrer que le revêtement HfC/SiC apporte une meilleur protection que le revêtement de SiC (le substrat de graphite se consume moins vite avec HfC/SiC). Toutefois les essais d'oxydation *in situ* ne montrent pas d'effet protecteur évident ni du dépôt de SiC ni du multicouche HfC/SiC puisque nous avons observé que la perte e masse des échantillons était proche de celle de la référence de graphite. Cela voudrait dire que l'oxygène arrive plus ou moins à la même vitesse et en concentration assez importante sur le substrat dans le cas de la référence et des graphites revêtus. Ceci s'expliquerait par la présence de fissures débouchantes en proportion suffisante pour limiter l'effet protecteur des films étudiés. Ces essais d'oxydation trop préliminaires réalisés en fin de thèse sur des échantillons non optimisés ne permettent pas de conclure sur l'efficacité vis-à-vis de la protection contre l'oxydation haute température. On a notamment souligné le fait que le processus de perte de masse dû à l'oxydation du graphite est concurrencé par le gain dû à l'oxydation du revêtement, que nous avons montré par exemple dans le cas de HfC qui donne HfO₂.

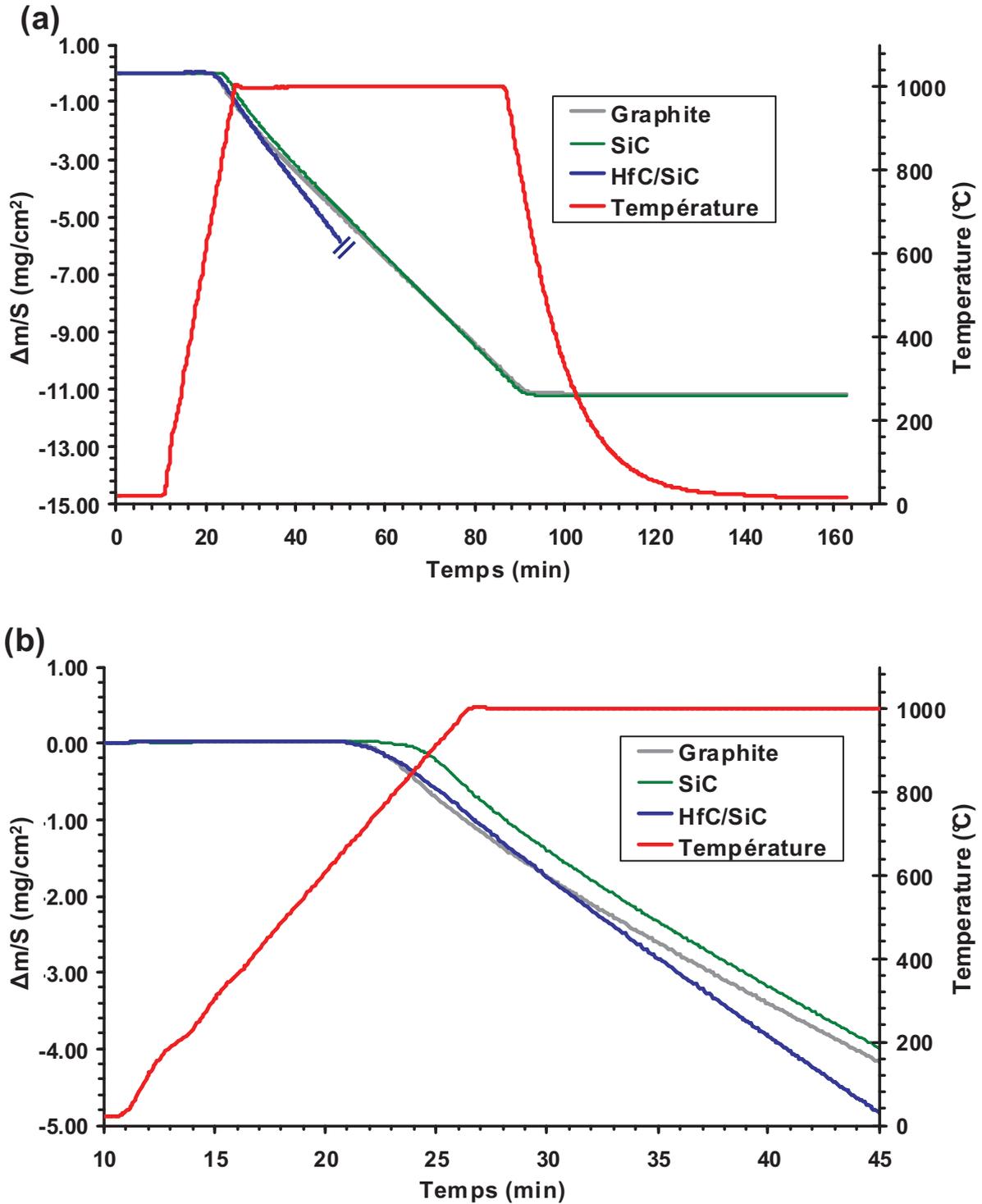


Figure V.13 : Analyse thermogravimétrique d'échantillons de graphite non revêtu (courbe grise) ; revêtu par du SiC (courbe verte) et par du multicouche HfC/SiC de bipériode $\lambda = 100$ nm (courbe bleu). Les revêtements ont été élaborés par DLI-CVD à 750 $^{\circ}\text{C}$, 50 Torr. Les conditions de l'ATG sont une rampe de montée en température de l'ambiante à 1000 $^{\circ}\text{C}$ à 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, suivie d'un palier de 60 min à 1000 $^{\circ}\text{C}$ avant un retour rapide à l'ambiante (courbe rouge). L'essai avec HfC/SiC a accidentellement été interrompu à ~ 50 min alors que les autres ont duré ~ 90 min.

V. Conclusions sur les dépôts multicouche

Nous avons trouvé des conditions expérimentales permettant un dépôt aisé de films multicouche HfC/SiC : 750 °C, 50 Torr, 423 sccm N₂, 77 sccm H₂. De plus, il nous a été possible de contrôler l'épaisseur de chaque monocouche par la maîtrise des paramètres d'injection (temps d'injection des précurseurs) d'une part, et des concentrations des solutions.

Nous avons effectué deux expériences de démonstration avec des bi-périodes différentes (400 et 100 nm). Les observations en coupe par MEB ont permis de mettre en évidence des dépôts réguliers et adhérents entre eux dans les deux cas.

L'adhérence des films n'a pas été étudiée dans ce travail. Néanmoins nous avons observé que les films présentaient des écaillages et une décohésion partielle sur substrat Si. Ces phénomènes n'ont pas été observés sur graphite, malgré la présence de fissures.

Ces écaillages sur substrats Si proviennent de la relaxation des contraintes liées à la croissance des couches de SiC. Nous avons observé que ces contraintes provoquent des fissures dans les films. Ces fissures sont aisément bouchées par infiltration de la phase gazeuse. La conformité des dépôts dans ces fissures étant également très bonne, une auto-cicatrisation a été mise en évidence.

L'élaboration de films multicouche relativement épais ($e \geq 5 \mu\text{m}$) a permis de mettre en évidence une limitation des injecteurs lorsqu'ils sont utilisés sur une longue durée (plusieurs heures d'affilées), qui se traduit par une diminution sensible de l'épaisseur des couches déposées (variation de la période). Ceci résulte vraisemblablement d'une réduction de la fraction molaire de précurseur vaporisé dans le réacteur CVD. L'origine la plus probable est une condensation du précurseur sous forme de poudre à la sortie des injecteurs ou de sous produits issus d'une décomposition prématurée. Des solutions techniques existent pour y remédier mais elles n'ont pas pu être explorées dans le cadre de cette thèse (agir sur la régulation de température des injecteurs, sur la géométrie des têtes d'injection, sur la thermique de la chambre d'évaporation flash, etc.).

Pour conclure, le procédé DLI-CVD est adapté à des dépôts multicouche pouvant aller du revêtement microstructuré (bi-période élevée) qui confère des propriétés composites jusqu'à des films nanostructurés (bi-période $< 50 \text{ nm}$) qui peuvent conduire avec certains systèmes chimiques à des propriétés exacerbées par rapport à celle des composants de base. Il permet également la création d'une phase gazeuse stable à fort pouvoir d'infiltration, capable

de colmater des fissures résultant de contraintes intrinsèques se produisant lors de la croissance se traduisant par une auto-cicatrisation.

VI. Références

- [Aly1971] S. I. Alyamovskii, Y. G. Zainulin, G. P. Shveikin and P. V. Gel'd, *Cubic hafnium oxide carbide*, Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971) 783.
- [Bak2006] N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, A. T. Titov, N. V. Isaeva, D. V. Grashenkov and S. S. Solntsev, *Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers*, Surf. Coat. Tech., 201 (2006) 2313.
- [Bar1993] C. B. Barger, R. C. Benson, A. N. Jette and T. E. Phillips, *Oxydation of hafnium carbide in the temperature range 1400° to 2060 °C*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1040.
- [Bro1998] J.W. Brockmeyer and B.E. Williams; *Characterization and testing of layered HfC/SiC protective coatings*, in : hard coatings based on borides, carbides and nitrides, A. Kumar, Y.-W. Chung and R.W.J. Chia (Eds), The Minerals, Metals & Materials Society; 259-268 (1998).
- [Bru1966] C. E. Brukl, *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems Part. II. Ternary systems Volume X. The Zr-Si-C, Hf-Si-C, Zr-Si-B and Hf-Si-B systems*, in Air Force Material Laboratory Technical Report 65-2.
- [Emi1993] G. Emig, G. Schoch and O. Wormer, *Chem. Vapor Depos. of hafnium carbide and hafnium nitride*, J. Physique IV., 3 (1993) 535.
- [Gao2013] L. Gao, X. Zhang, S. Dong, Y. Ding, P. He and Z. Wang, *Effect of high temperature oxidation on mechanical properties of Cf/SiC composites protected by (SiC/HfC)_n multilayer coatings*, J. Aust. Ceram. Soc., 40 (2013) 30.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

A l'issue de ce travail nous avons démontré que le procédé DLI-CVD est approprié pour des dépôts céramiques de type carbures.

Des dépôts quasi-amorphes de Cr-C sont élaborés à partir de la solution BBC/toluène à 475 °C sous pression partielle d'azote (pression totale 50 Torr). Le procédé DLI-CVD a montré qu'il était possible, dans des conditions de dépôts similaires, d'obtenir une vitesse de croissance trois fois supérieures à celle du dépôt par MOCVD classique. La morphologie des films est également bien meilleure en DLI-CVD (densité élevée et faible rugosité). La présence d'une forte quantité de solvant dans la phase gazeuse (~ 35 %) n'affecte pas la composition des films obtenus.

La flexibilité de ce procédé a été démontrée en étudiant l'effet d'un additif à la solution BBC/toluène pour obtenir des films de chrome métallique susceptibles, par exemple, de servir de couche d'accrochage. Deux additifs ont été utilisés : C_6Cl_6 et C_6H_5SH . Il a été démontré qu'il existait un rapport critique C_6Cl_6 /BBC en dessous lequel le Cr métallique se déposait et au dessus duquel la croissance de tous dépôts était inhibée. Ceci n'a pas été observé avec C_6H_5SH puisque du Cr texturé a été obtenu pour de grande variation de ce rapport C_6H_5SH /BBC. Ceci est un avantage si on souhaite déposer du Cr métallique dans un réacteur de grande taille car on sera indépendant des conditions locales, plus précisément du rapport C_6H_5SH /BBC dont on sait qu'il varie en tous points du réacteur.

L'injection de précurseurs liquides purs a été étudiée pour le dépôt de SiC avec de fortes vitesses de croissance. Deux précurseurs (DSB et PSE) ont permis le dépôt de films amorphes de SiC stœchiométrique (à 700 et 800 °C sous pression partielle de N_2). Des vitesses de croissance aussi élevées que 90 $\mu m/h$ ont été obtenues mais en entraînant des structures de revêtements indésirables pour la protection: forte rugosité et porosité.

L'injection d'une solution PSE/toluène s'est montrée bénéfique pour l'obtention de films lisses de SiC entre 700 et 800 °C. Ces films sont fissurés, et il a été démontré que ces fissures provenaient de contraintes intrinsèques liées à la croissance de SiC. Un léger excès de C (~ 53-54 % at.) a été analysé dans les films élaborés à 700 et 750 °C. Une contamination en C pouvant aller jusqu'à 65 % at. a été mesurée dans des films élaborés à plus haute température (800 °C). L'origine du C en excès observé à haute température est attribuée au solvant toluène dont la décomposition devient flagrante pour des températures supérieures à 750 °C. Quelle que soit la température de dépôt, les films obtenus sont amorphes et cristallisent dans le système cubique du SiC après recuit à 1000 °C sous vide en ampoule scellée. De l'hydrogène

Conclusions générales et perspectives

est également présent dans les films en faible quantité sur les liaisons pendantes de Si, de C ou bien encore sous forme moléculaire H₂ dans des microcavités. Des analyses par XPS et de microscopie Raman ont montré que la microstructure des films de SiC variait en fonction de la température de dépôt : un système biphasé α -SiC:H + α -C:H a été mis en évidence à 700 °C tandis qu'il serait triphasé α -SiC:H + α -C:H + graphite à 800 °C.

Dans l'objectif de synthétiser des revêtements multicouche HfC/SiC nous nous sommes ensuite intéressé au dépôt de HfC par DLI-CVD. Le premier précurseur d'hafnium utilisé (Cp₂HfCl₂) s'est montré peu performant. Des taux de décompositions très faibles sont obtenus à 750 °C. Une forte contamination en O, d'origine inconnue mais cohérente avec la grande affinité du système Hf-C pour l'oxygène, a également été mise en évidence (malgré la présence d'une pression partielle de H₂ durant le dépôt). Les taux d'oxygène élevés (42 - 48 % at.) d'une part et le fait que les films cristallisent dans la structure monoclinique d'autre part, montre que la solution solide HfO_{2-x}C_y a été déposée [Bar1993]. Le rapport C/Hf entre 1,4 et 2,3 est trop élevé pour la faible solubilité de C dans HfO₂. Il s'en suit que la présence de C libre est très probable comme suggéré par les analyses XPS. Ces dépôts seraient donc au moins biphasés : HfO_{2-x}C_y + C.

Le second précurseur est plus réactif. En effet, à 750 °C et sous pression partielle d'un mélange gazeux N₂/H₂ (pression totale 50 Torr), des films denses et lisses ont été déposés. Une structure quasi-amorphe de HfC est observée par DRX sur les films tels que déposés. Après recuit à 1000 °C sous vide en ampoule scellée le film devient nanocristallin en cristallisant dans la structure cubique faces centrées du HfC. Les films sont riches en C (~ 80 % at.) et une faible contamination en O (< 6 % at.) suggère la présence d'un oxycarbure cristallisant dans la structure cubique faces centrées du HfC et de formule HfC_xO_y. Nous pensons que ces couches sont également un mélange biphasé où le ternaire n'est pas le même que précédemment : HfC_xO_y + C.

Enfin, des films multicouche ont été obtenus par DLI-CVD grâce à l'injection alternée de deux précurseurs. Des films multicouche HfC/SiC de bi-période élevée (400 nm) et pouvant aller jusqu'à des bi-périodes proches de la nanostructuration (100 nm) ont été élaborés à 750 °C sous pression partielle d'un mélange gazeux N₂/H₂ (pression totale 50 Torr). La stabilité thermique des interfaces HfC/SiC est démontrée par des analyses SIMS avant et après recuit (à 1000 °C en ampoule scellée sous vide) d'un dépôt de bi-période $\lambda = 400$ nm. De plus, la bonne infiltration des phases gazeuses permet de revêtir des feutres de

Conclusions générales et perspectives

carbone ou même de corriger des défauts de croissances tels que des fissures qui se forment durant le dépôt (auto-cicatrisation).

Les tests préliminaires de protection à l'oxydation haute température n'ont pas été concluants, ni pour les films de SiC, ni pour les multicouches HfC/SiC. La raison principale des mauvaises propriétés protectrices est très probablement liée aux fissures débouchantes présentes dans les films qui permettent à l'oxygène de se frayer un chemin jusqu'au substrat.

Pour la première fois, le dépôt de plusieurs carbures (CrC_x , SiC, HfC, HfC/SiC) a été étudié dans un réacteur DLI-CVD mur chaud. Différents concepts originaux couplés à ces procédés ont également été démontrés parmi lesquels : (i) le rôle d'additifs sur la transformation de phases et la vitesse de croissance, (ii) le rôle du solvant qui peut avoir un effet surfactant, (iii) l'auto-cicatrisation, (iv) la nanostructuration par des multicouches. Les précurseurs organométalliques choisis ont demandé des manipulations en atmosphère inerte qui restent faciles. Ils ont permis des dépôts à des températures bien inférieures à celles demandées par l'utilisation de précurseurs inorganiques mais également à celles utilisées par des précurseurs halogénés classiques : par exemple les dépôts de SiC à partir de MTS se font à ~ 1000 °C. De plus, l'utilisation des molécules non halogénées de ce travail évite les sous produits de décompositions corrosifs.

Nous avons atteint l'objectif principal de ce projet qui était la mise en œuvre de procédés originaux d'introduction du précurseur (DLI) dans un réacteur CVD mur chaud pour l'élaboration de revêtements à base de SiC. Ces revêtements ont pour but la protection de pièces de structures dans des conditions environnementales sévères. Les films élaborés n'ont pas montré de bonnes propriétés protectrices lors des tests très préliminaires de tenue à l'oxydation haute température. Ces mauvaises propriétés ont été attribuées à la fissuration des films de SiC qui n'a pas pu être évitée dans le cadre de cette thèse.

La perspective principale qu'ouvre ce travail est donc l'amélioration des propriétés des revêtements SiC. Plusieurs axes peuvent être envisagés :

- (i) Remédier à la fissuration des films lors de leur croissance en exploitant le phénomène d'auto-cicatrisation mis en évidence ici. Des phases d'injections couplées à des purges permettraient une croissance « multicouches » de films SiC avec pour but l'infiltration des fissures au fur et à mesure qu'elles se forment.

Conclusions générales et perspectives

(ii) Nous avons montré que les fissures provenaient de contraintes intrinsèques liées au mécanisme de croissance des films. Il serait possible de tirer profit de la bonne infiltration de la phase gazeuse pour élaborer des films multicouche HfC/SiC de très faible bi-période (nanostructuration) permettant ainsi une relaxation plus aisée des contraintes de SiC ce qui est susceptible de réduire la fissuration.

(iii) Il serait également envisageable d'intervenir sur le mécanisme de croissance par le choix d'un solvant approprié. Cette voie devrait alors avoir également pour objectif de ne retenir que des solvants dits « verts ».

(iv) Enfin, un additif chimique permettant un contrôle de la chimie de surface en s'inspirant de la chimie moléculaire organométallique pourrait être utilisé. Le but serait de favoriser le départ de l'hydrogène à partir des liaisons Si-H et C-H en évitant de piéger H₂ dans des microcavités. On peut en effet penser que cet hydrogène résiduel agit défavorablement sur les contraintes intrinsèques des films SiC.

Sur le moyen terme, l'optimisation de l'uniformité d'épaisseur dans l'axe du réacteur couplée à des simulations devrait permettre un changement d'échelle du procédé vers un réacteur tel que celui évoqué en introduction.

Enfin, un transfert en milieu industriel nécessiterait un travail de fond sur le choix d'un solvant « vert ». Cette perspective pourrait être avantageusement corrélée avec le point (iii).

Annexes

Annexe 1 : Description de la DLI-CVD

Les films élaborés durant ce travail de thèse l'ont été grâce au procédé DLI-CVD. Dans ce procédé, une solution de précurseur est introduite dans une chambre de vaporisation flash à l'aide d'un injecteur d'automobile diesel modifié. Le gaz réactif ainsi créé est ensuite acheminé jusqu'à dans le réacteur par un gaz vecteur.

1 Description technique

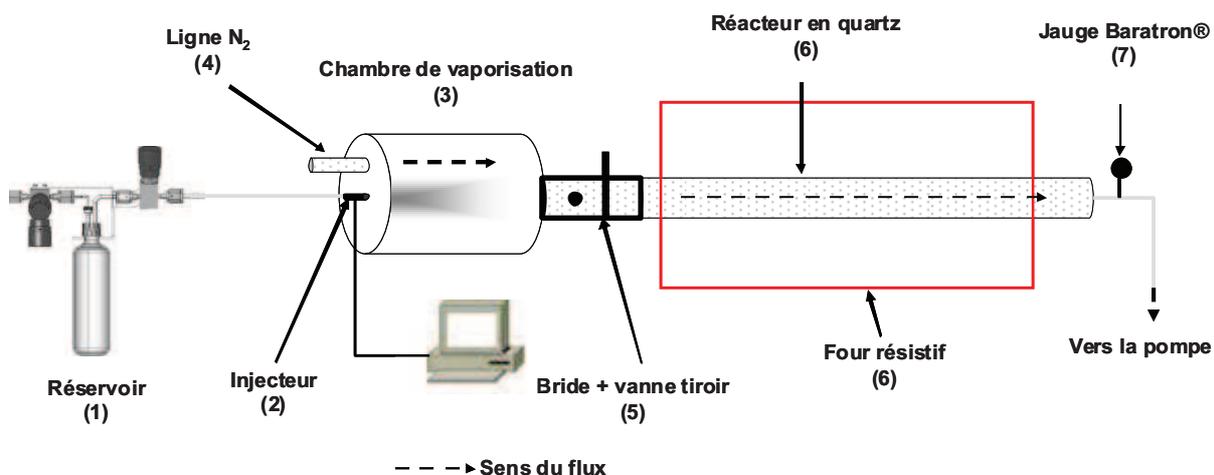


Figure A.1 : Schéma du montage DLI-CVD utilisé

Le schéma du procédé DLI-CVD employé est visible sur la Figure A.1, une vue générale de l'installation est montrée sur la Figure A.2. Il comprend :

1 Un réservoir contenant la solution de précurseur. Ce réservoir est connecté par une vanne trois points à une arrivée de gaz, et le système à vide. Ceci permet de mettre le buller sous pression (2 bars) de gaz inerte N_2 . Un tube plongeur en acier permet d'acheminer le liquide jusqu'à l'injecteur.

2 L'injecteur qui va introduire la solution de précurseur sous forme de micro gouttelettes. Cet injecteur est piloté informatiquement par le logiciel « Inject ». Le temps d'ouverture et la fréquence d'injection sont les paramètres à modifier pour contrôler la quantité de liquide injectée.

3 Une chambre de vaporisation flash, qui a pour but de vaporiser le spray créé par l'injecteur. La température de cette chambre au dessus de la température d'ébullition

Annexes

du solvant mais en dessous des températures de décomposition du précurseur et du solvant. Nous avons utilisé une température de 200 °C.

4 Une ligne de gaz neutre (N₂) est connectée à la chambre de vaporisation. Ce gaz joue le rôle de gaz vecteur, il va entraîner la phase gazeuse créée dans la chambre de vaporisation jusqu'au réacteur. Cette ligne est préchauffée à 180 °C pour aider à la vaporisation du spray.

5 Une bride permettant une connexion entre la chambre de vaporisation et le réacteur en quartz. Cette bride est thermostatée à 150 °C afin de garder les réactifs sous forme gazeuse. Une vanne tiroir permet d'isoler le réacteur de la chambre de vaporisation. En amont de la vanne, la bride comprend un piquage relié au système de pompage. Ce piquage sert lors du nettoyage de l'injecteur et de la chambre de vaporisation par injection du solvant pur, bien sur la vanne tiroir est en position fermée lors de cette étape.

6 Le réacteur tubulaire en quartz de diamètre 28 mm, de longueur 1000 mm. Le réacteur est chauffé sur 60 cm par un four résistif tubulaire (Heraeus série RO). La zone isotherme est d'environ 20 cm dans la zone centrale du four.

7 Une jauge de contrôle de la pression (MKS Baratron ®, gamme 100 Torr), permettant de contrôler la pression de travail (50 Torr).

8 Enfin le tout est relié à un filtre à particules et à une pompe sèche. Une électrovanne sur l'entrée de la pompe permet une régulation de la pression dans l'ensemble du procédé. Les vapeurs de solvant sont recondensées après la sortie de la pompe.

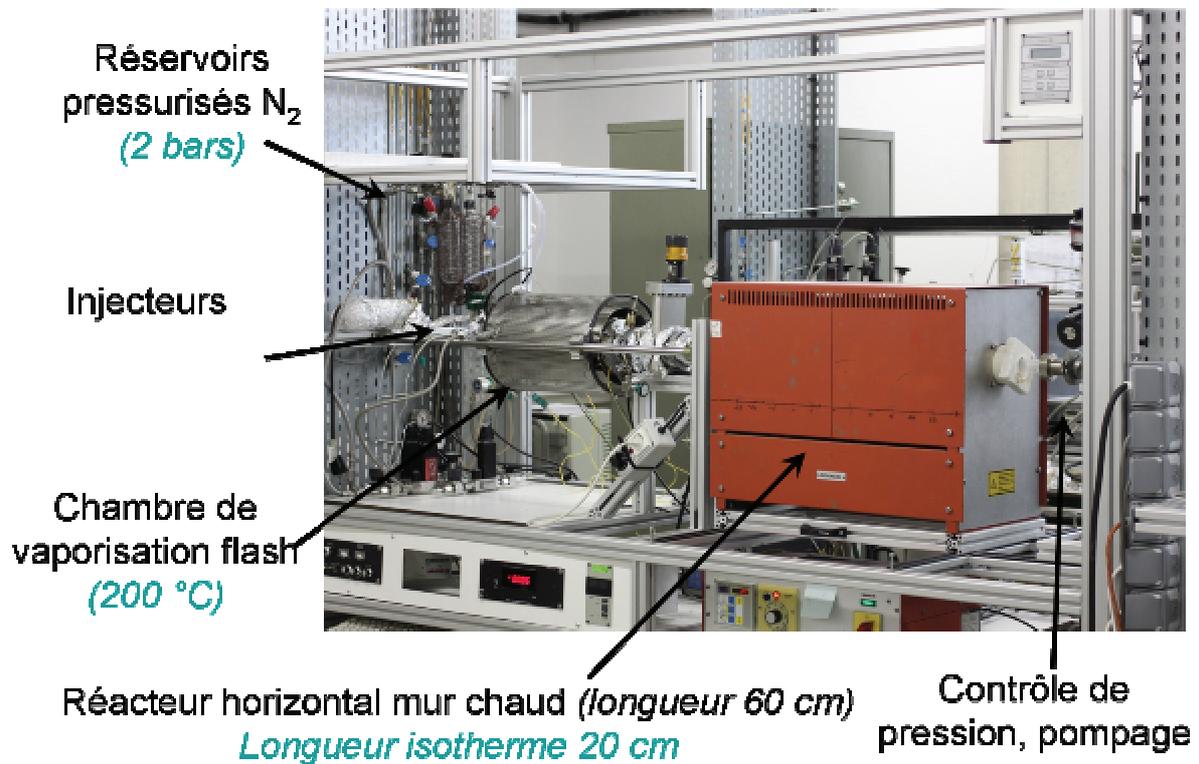


Figure A.2 : Vue générale de l'installation DLI-CVD.

2 Les solutions injectables

La sélection d'une solution se fait selon deux critères : le choix du précurseur moléculaire organométallique et le choix d'un solvant approprié. Différents critères rentrent en compte.

2.1 Généralités sur la sélection des précurseurs organométalliques

Les principaux critères de sélection d'un précurseur moléculaire organométalliques sont les suivants :

- Tension de vapeur suffisante à basse température (< 200 °C)
- Bonne stabilité thermique dans le temps (surtout pour l'utilisation en bulleux)
- Décomposition thermique à basse température (température de dépôt)
- Température de vaporisation inférieure à la température de dépôt
- Bonne pureté

Annexes

- Disponibilité commerciale
- Manipulation aisée
- Facilité de stockage
- Peu coûteux, non toxique, respect de l'environnement

L'utilisation de molécules organométalliques en DLI-CVD demande des critères supplémentaires vis-à-vis de leur sélection :

- Si le précurseur est solide, il doit être soluble dans le solvant d'injection
- Concentration non négligeable du précurseur dans le solvant d'injection
- Précurseurs non chlorés de préférences (incompatibilité avec certains matériaux constituant les injecteurs)
- Stabilité des solutions injectables dans le temps
- Viscosité faible pour faciliter le transport par voie liquide vers les injecteurs

2.2 Généralités sur la sélection du solvant

Les critères généraux de la sélection d'un solvant pour la DLI-CVD sont les suivants :

- Tension de vapeur élevée pour une évaporation complète dans l'évaporateur
- Solubilité du précurseur MOCVD convenable (concentrations les plus rencontrées de l'ordre de 0,01 M/L)
- Inerte chimiquement vis-à-vis du précurseur jusqu'à la zone de dépôt
- Sans oxygène pour les systèmes chimiques qui ont une forte affinité pour l'oxygène (Cr-C, Hf-C)
- Possibilité qu'il serve de source d'appoint en hétéroatomes comme l'azote
- Viscosité faible pour former un aérosol à fines gouttelettes

Des critères socio-économiques rentrent également en compte lors de la sélection du solvant :

- La disponibilité commerciale en grande quantité
- Le coût

Annexes

- Le respect de l'environnement
- La toxicité
- Les contraintes liées à la manipulation de ces solvants (stockage, ventilation...)
- La stabilité thermique comme l'inflammabilité et l'explosivité (point éclair)

Le solvant utilisé lors de cette étude est le **toluène**. Il fait parti des hydrocarbures aromatiques qui sont compatibles avec le système d'injection. Pour des raisons de compatibilité avec les vapeurs de solvant également, des joints en fluorocarbone sont utilisés.

3 Estimation des débits en DLI-CVD

3.1 Bilan des débits gazeux

Le débit total Q_T est calculé avec la formule suivante :

$$Q_T = Q_p + Q_{\text{solvant}}^{\text{vap}} + Q_{\text{gv}}$$

Avec Q_p est le débit de précurseur (en sccm), $Q_{\text{solvant}}^{\text{vap}}$ le débit de solvant en phase gazeuse (en sccm) et Q_{gv} le débit de gaz vecteur (N_2 , 500 sccm)

$Q_{\text{solvant}}^{\text{vap}}$ est calculé en fonction du débit du solvant à l'état liquide ($Q_{\text{solvant}}^{\text{liq}}$) :

$$Q_{\text{solvant}}^{\text{vap}} = Q_{\text{solvant}}^{\text{liq}} \times \rho_{\text{solvant}} \times \frac{22400}{M_{\text{solvant}}}$$

Où ρ_{solvant} est la masse volumique du solvant à 25 °C (0,867 g/cm³ pour le toluène), M_{solvant} la masse molaire du solvant (92,14 g/mol pour le toluène) , 22400 est le volume occupé par une mole de gaz dans l'hypothèse des gaz parfaits (en mL) et $Q_{\text{solvant}}^{\text{liq}}$ le débit de la solution injectée à l'état liquide, d'après :

$Q_{\text{solvant}}^{\text{liq}} = Q_{\text{solution}} = 1,27 \text{ ml} / \text{min}$ à l'état liquide (mesuré pour une différence de pression de 3 bars et 10Hz/0.5 ms pour l'injecteur).

3.2 Débit de précurseur

Le débit de précurseur Q_p est donné par la formule :

$$Q_p = Q_{solution} \times [\text{précurseur}] \times \frac{22400}{1000}$$

Où [précurseur] est la concentration du précurseur dans la solution.

La fraction molaire de précurseur χ_p se calcule d'après :

$$\chi_p = \frac{Q_p}{Q_p + Q_{gv} + Q_{solution} \times \frac{\rho_{solvant} \times 22400}{M_{solvant}}}$$

Annexe 2 : Techniques expérimentales

4 Caractérisation par imagerie

4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par microscopie électronique à balayage ont été réalisées au CIRIMAT sur un LEO-435. Les morphologies de surface et en coupe des films ont été observées par analyse des électrons secondaires. Les conditions opératoires utilisées ont permis des observations en haute résolution : une tension de travail de 15 kV, un courant de sonde de 65 pA et une distance de travail comprise en 12 et 15 mm. L'imagerie par électrons rétrodiffusés a également été utilisée, principalement pour obtenir un bon contraste entre les fissures et les dépôts. Les conditions d'observation par électrons rétrodiffusés sont une tension de 15 kV, un courant de sonde de l'ordre de 2500 pA et une distance de travail comprise entre 12 et 15 mm.

Un MEB équipé d'un canon à émission de champ a été utilisé pour les observations des coupes transverses les revêtements multicouches de bi-période 100 nm. Des images ont également été obtenues par analyse d'électrons rétrodiffusés, ce qui a permis d'obtenir un contraste en fonction de la composition des couches. L'appareil utilisé est un JEOL JSM6700F, situé au Service commun de Microscopie Electronique de l'université Paul Sabatier.

4.2 Profilométrie optique

Les mesures de rugosité des films ont été faites par interférométrie optique à l'aide d'un Zygo MetroPro (New View 100) possédé par le CIRIMAT.

5 Caractérisation par analyse chimique

5.1 Microsonde de Castaing (EPMA)

La composition chimique des films a été déterminée au Service d'Analyse par Microscopie Electronique de l'Observatoire Midi-Pyrénées. Une microsonde SX50 de marque CAMECA équipé de trois spectromètres en longueur d'onde a été utilisée. Les résultats

obtenus ont été traités par le logiciel Stratagem, mis au point par l'ONERA, ce qui a permis l'estimation de l'épaisseur et de la composition des films.

5.2 Analyse chimique par spectroscopie électronique (ESCA)

Les spectres XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha possédé par le CIRIMAT. La source de rayonnement est une anticathode Al K α à 1486,6 eV. Les spectres sont recalés par rapport au carbone libre servant de référence. Cette technique permet de déterminer l'environnement chimique des éléments, et aussi d'effectuer des analyses de compositions. La spectroscopie XPS étant une analyse de surface, des décapages par projection d'ions Ar $^+$ ont permis des analyses dans le volume des films.

5.3 Spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS)

Ces analyses ont été faites au Service d'Analyse Ionique de l'INSA Toulouse sur un spectromètre CAMECA IMS 4F6. Cette technique permet le suivi des éléments chimiques dans l'épaisseur du film. Les ions secondaires analysés sont émis par le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions lourds (Cs $^+$).

5.4 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Ces analyses ont été faites au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan. Cette technique consiste à étudier la diffusion élastique entre les noyaux d'un flux d'ions incidents de haute énergie ($^4\text{He}^+$) et les atomes de la cible au repos. Les particules incidentes rétrodiffusées sont détectées à 160° de la direction initiale. Cette technique a principalement été utilisée pour confirmer les compositions EPMA sur des couches de HfC.

5.5 Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)

Cette technique est basée sur le même principe que la RBS, mais l'analyse se porte sur la diffusion de l'atome cible qui est diffusé vers l'avant. Cette analyse est dédiée à la détection d'atomes d'hydrogène (qui sont de masse plus faible que les ions incidents).

6 Caractérisations structurales

6.1 Diffraction des rayons-X (DRX)

Un diffractomètre Seifert 3000tt à monochromateur graphite arrière a été utilisé. Le rayonnement incident est donné par la raie K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,540598 \text{ \AA}$). Le rayonnement incident n'étant pas parfaitement monochromatique, des pics satellites provenant de la diffraction de la raie K_{β} (contribution 0,3 %, $\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$).

La configuration Bragg-Brentano a été utilisée lorsque les dépôts étaient assez épais et pour des mesures de texturation des films. Des analyses en incidence rasante ont été majoritairement préférées. Deux angles d'incidences ont été utilisées ($\omega = 2$ et 4°) pour discerner les pics du Si(100) monocristallin. Les analyses de diffractions ont été menées principalement sur des substrats de silicium monocristallin et des substrats graphitiques.

La formule de Scherrer a permis de calculer la taille des cristallites des dépôts de chrome métallique. La taille des cristallites (D) à l'aide de l'équation suivante :

$$D = \frac{K \times \lambda}{\sqrt{(FWHM_{(200)}^2 - FWHM_{Si}^2)} \times \cos\theta}$$

Où K est le facteur de forme (0,9), λ est la longueur d'onde du rayonnement incident (λ_{Cu}), $FWHM_{Si}$ est la largeur expérimentale du pic du plan monocristallin de Si et θ la position du pic de diffraction considéré.

6.2 Spectroscopie infrarouge

Des analyses par spectrométrie IR ont été faites au CIRIMAT sur un spectromètre Nicolet 5700 à séparatrice KBr de Thermo electron corporation. Cette technique a principalement été utilisée sur les films de SiC afin de quantifier le nombre de liaisons Si-H (bandes à $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) et C-H (bandes à $2700\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$). La méthodologie utilisée pour la

Annexes

quantification est basée sur les travaux de Lanford *et al*^a. Elle consiste à calculer un nombre de liaisons par unité de surface en fonction de l'absorbance obtenue en transmission.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sigma N$$

$$N_{at} = \frac{N}{e}$$

Où A est l'absorbance de la bande analysée par spectrométrie IR en transmission, I_0 et I sont respectivement l'intensité mesurée à la base et au sommet du pic considéré, σ est apparentée à un coefficient d'absorption IR de la bande observée, N est la valeur recherchée et correspond aux nombres de liaisons par cm^2 , e est l'épaisseur du film.

$$\sigma_{Si} = 13,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$$

6.3 Microscopie confocale Raman

Les analyses de microscopie confocale Raman ont été faites au CIRIMAT sur un Labraham HR 800 de marque Horiba Jobin Yvon. Le laser utilisé est un laser à gaz He-Ne de longueur d'onde 633 nm et de puissance nominale 25 mW (8,5 mW sur l'échantillon).

7 Indentation

7.1 Micro-indentation

Quelques mesures de micro-dureté ont été effectuées sur des films de SiC au CIRIMAT sur un microduromètre de marque Buehler. L'indenteur employé est une pyramide à base carrée d'angle 68 ° (dureté Vickers). Malgré des épaisseurs comprises entre 5 et 10 μm , les tests n'ont pas été concluants. En effet, cette méthode est plus adaptée pour des massifs ou des revêtements de plusieurs dizaines de microns.

7.2 Nanoindentation

^a W.A. Lanford and M.J. Rand, *The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride*, J. Appl. Phys., 49 (1978) 2473.

Annexes

Les tests de nanodureté ont été effectués au CIRIMAT sur un nanoindenteur. Le modèle utilisé pour déterminer la dureté et le module d'Young est basé sur la méthode d'Olver & Pharr. L'indenteur utilisé est un indenteur Berkovich modifié. Une charge maximale de 20000 μN a été appliquée.

8 Tests d'oxydation

8.1 « Cyclage thermique »

Les essais de « cyclage thermique » ont été réalisés au CIRIMAT sur un four Heraeus tubulaire Heraeus de la série RO. Les échantillons étaient placés dans un creuset en alumine puis insérés dans la zone isotherme du four à 1000 °C. L'atmosphère utilisée était l'air ambiant.

8.2 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les ATG ont été réalisées au CIRIMAT à l'aide de thermobalances TAG24s de marque Setaram. La montée en température était de 50 °C/min de l'ambiante à 1000 °C, les échantillons sont restés 1h à 1000 °C. L'atmosphère utilisée était un flux d'air synthétique (10 sccm).