



HAL
open science

Matériaux céramiques déposés en couches minces par plasma CVD

B. Cros, E. Gat, J. Durand, L. Cot

► **To cite this version:**

B. Cros, E. Gat, J. Durand, L. Cot. Matériaux céramiques déposés en couches minces par plasma CVD. Journal de Physique III, 1993, 3 (4), pp.729-744. 10.1051/jp3:1993159 . jpa-00248953

HAL Id: jpa-00248953

<https://hal.science/jpa-00248953>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification

Physics Abstracts

81.15H — 68.55 — 68.90

Matériaux céramiques déposés en couches minces par plasma CVD

B. Cros, E. Gat, J. Durand et L. Cot

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, U.R.A. 1312 CNRS, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier Cedex 1, France

(Reçu le 25 mai 1992, révisé le 22 septembre 1992, accepté le 16 octobre 1992)

Résumé. — La technique de dépôt par PECVD permet d'obtenir des revêtements céramiques dont les caractéristiques mécaniques, électriques, optiques, les propriétés d'adhérence avec le substrat et les propriétés de surface (mouillabilité) sont optimisées grâce à la réalisation de multicouches abruptes ou d'interphases à gradient de composition. Des exemples d'applications sont donnés dans des domaines très divers.

Abstract. — Ceramic coatings are deposited by the PECVD technique. The required mechanical, electrical, optical, adherence on the substrate, surface (wettability) features are achieved owing to the construction of multilayers with steep interfaces or interphases with gradients of composition. A wide variety of applications are given.

1. Introduction.

La méthode de dépôt chimique par phase vapeur (chemical vapor deposition ou CVD) est une technique souple, adaptable à la mise en forme de couches minces de nombreux matériaux. C'est une méthode de synthèse directe, contrairement aux techniques de dépôt physique (physical vapor deposition ou PVD) qui passent par la préparation préalable du matériau massif : pour fournir des revêtements homogènes, la pulvérisation cathodique, par exemple, nécessite la réalisation de cibles de dimensions supérieures à celles du substrat (chaque composition nouvelle fait appel à une cible différente), ce qui n'est pas toujours possible avec les matériaux céramiques ; la vitesse de dépôt n'est satisfaisante que par pulvérisation magnétron, technique lourde et onéreuse.

Les températures élevées (souvent nettement supérieures à 800 °C) requises par les réactions chimiques en phase vapeur constituent un inconvénient majeur : elles altèrent les couches déposées précédemment, notamment en provoquant la migration d'éléments d'une couche vers l'autre ou entre couche et substrat. Depuis une vingtaine d'années se sont développées des techniques visant à abaisser la température de dépôt CVD, par substitution partielle ou totale à l'énergie thermique d'un autre type d'énergie : ce sont les techniques CVD assistée par

rayonnement (UV ou laser) et activée par plasma. Cette dernière, répondant aux critères d'homogénéité sur de grandes surfaces et de rendement, connaît un essor considérable [1]. A l'origine, les besoins de la microélectronique d'un film étanche de passivation finale ont conduit au développement des revêtements par CVD assistée plasma (plasma enhanced CVD ou PECVD) de nitrure de silicium [2-6]. En l'absence d'activation plasma, la température de dépôt supérieure à 700 °C détruit la couche de métallisation d'aluminium. L'assistance du plasma permet de maintenir les substrats à des températures inférieures à 350 °C, pour des qualités comparables de revêtements.

2. Spécificités des couches minces obtenues par PECVD.

Les dépôts CVD assistés plasma sont caractérisés par :

- les conditions de réactions en phase gazeuse, de réactions de surface et de formation du matériau hors équilibre thermodynamique ;
- l'activation de la surface du substrat puis du matériau en cours de croissance par le bombardement ionique ;
- le grand nombre d'espèces en présence dans la phase gazeuse environnant le substrat [7-10].

Il en résulte des propriétés spécifiques des matériaux obtenus en couches minces dans ces conditions [11-13]. Les films sont souvent amorphes ou d'une grande finesse de grain et de structure dense. Le caractère désordonné est accru par la présence d'hydrogène (20 à 30 atomes % dans des dépôts réalisés à température ambiante) lorsque les précurseurs sont des hydrures, ce qui est généralement le cas. Il résulte également des conditions de dépôt une adhérence sur tout type de substrat supérieure à ce que l'on observe avec les autres méthodes de réalisation de films minces. Le nettoyage du substrat sous le bombardement du plasma favorise l'adhésion.

Une conséquence majeure de la structure désordonnée est l'existence de ces matériaux en compositions non stœchiométriques. Il en résulte pour avantages la possibilité de :

- choisir la composition la mieux adaptée à l'application ;
- réaliser des couches à gradient de composition.

3. Les céramiques en couches minces.

Appelées parfois céramiques haute technologie ou céramiques hautes performances, les céramiques en couches minces peuvent être définies comme des matériaux inorganiques, non métalliques. Comme les céramiques traditionnelles, elles présentent un caractère réfractaire, d'excellentes propriétés mécaniques (rigidité, solidité, résistance à l'usure) pour une faible densité et une grande inertie chimique (résistance aux attaques chimiques, par exemple aux atmosphères oxydantes, même à haute température). On peut les classer en trois familles, d'après le caractère dominant de la liaison chimique.

- Les céramiques métalliques sont des borures, carbures et nitrures d'éléments de transition.
- Les céramiques covalentes sont le bore, le carbone dur et des borures, carbures ou nitrures d'éléments p.
- Les céramiques ioniques sont des oxydes de métaux (Al, Zr, Ti, Be).

Au laboratoire, le carbone amorphe, le carbure, l'oxyde et le nitrure de silicium, l'oxyde et le nitrure d'aluminium, l'oxyde et le nitrure de titane, le siliciure de tungstène sont déposés en couches minces par PECVD. Les caractéristiques de la couche, de son interface avec le substrat et de sa surface sont étudiées par des techniques spécifiques [14-16].

4. Méthodes et résultats expérimentaux.

4.1 DÉPÔT DE CARBURE DE SILICIUM ET DE CARBONE DUR.

4.1.1 *Synthèse de la littérature.* — Les premiers dépôts PECVD de carbure de silicium ont été réalisés dès le début des années 60 [17]. Il faut cependant attendre la fin des années 70 avec les travaux de Anderson et Spear [18] et de Engemann *et al.* [19], basés sur les propriétés optiques et électroniques pour trouver un développement réel de ces matériaux. Ceux-ci ont dès lors suscité un vif intérêt en raison de leurs applications potentielles dans la réalisation de dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques performants [20, 21]. Un nombre si considérable d'études leur a été consacré depuis, qu'il n'est pas possible de les mentionner de manière exhaustive (jusqu'en 1983 cf. [22]). De plus, le nombre important de paramètres inhérents à la technique PECVD fait qu'il est difficile de comparer les divers travaux entre eux. Nous allons néanmoins tenter d'établir une description critique des principaux paramètres de dépôt.

4.1.1.1 Précurseurs et diluants. — Les couches de carbure de silicium élaborées par PECVD sont obtenues le plus souvent à partir d'un mélange de silane SiH_4 et d'hydrocarbure dilué dans un gaz tel que l'hélium, l'argon ou l'hydrogène. Le méthane CH_4 est souvent préféré à l'éthylène C_2H_4 ou l'acétylène C_2H_2 comme source de carbone, car il conduit à des films de nature moins organique [20] mieux adhérents sur des substrats tels que le silicium ou le quartz [23]. Parmi les hydrocarbures saturés, l'utilisation du méthane semble préférable. En effet, les travaux de Bayne *et al.* sur le butane C_4H_{10} [24] montrent que des chaînes d'hydrocarbures ramifiés se forment dans le plasma, s'adsorbent sur la surface du film en croissance et s'incorporent à lui en altérant ses qualités (dureté plus faible, inhomogénéités).

L'utilisation du seul mélange silane-méthane n'est pas une solution idéale compte tenu de la probabilité non négligeable de nucléation en phase gazeuse. On a recours à la dilution des gaz réactifs dans des gaz comme l'hélium [25], l'argon [26] ou l'hydrogène [26-29].

Le choix de l'hélium peut être motivé par le fait qu'il montre de très bonnes capacités de dilution : d'une part il est moins réactif que l'argon ou l'hydrogène dans le plasma et en surface du dépôt [30], d'autre part le très bon transfert d'énergie des espèces excitées He^* et He^+ améliore l'efficacité de la décharge et contribue très certainement à son homogénéisation [31].

La dilution dans de l'hydrogène permet de modifier sensiblement le processus de croissance de films obtenus à partir d'un mélange silane-méthane. Ce dernier ne conduit généralement pas à des films de structure bien définie [27] : les radicaux CH_3 formés dans le plasma vont extraire des atomes d'hydrogène de la surface du film en croissance et réduire la diffusion de surface des radicaux adsorbés. Le carbone peut alors s'incorporer dans le film sous forme de groupements CH_2 ou CH_3 [20, 25, 32, 33]. Cette incorporation interrompant la croissance des films dans deux ou trois des directions tétraédriques va gêner la formation d'un réseau amorphe tétra-coordonné et créer des micropores [34-36]. Une dilution importante des gaz réactifs dans l'hydrogène peut réduire nettement la probabilité d'apparition d'un tel phénomène [27, 28]. En effet, les atomes d'hydrogène atteignant la surface du film vont activer la désorption des radicaux faiblement liés, réduire la réactivité des radicaux CH_x et SiH_x adsorbés et augmenter la mobilité de surface des diverses espèces adsorbées [27-29]. Les films obtenus, contenant moins de groupements CH_2 ou CH_3 , ont une structure mieux définie, soit un réseau tétra-coordonné plus dense et plus homogène. La dilution par l'hydrogène peut ainsi conduire à des films de très bonne qualité ; elle présente cependant l'inconvénient technologique d'une très faible vitesse de croissance des films ($< 10 \text{ \AA}/\text{min}$).

On peut citer pour finir les travaux récents de Beyer *et al.* [37] et de Lelogeais *et al.* [38]. Ces auteurs ont obtenu des films présentant de bonnes propriétés optoélectroniques et mécaniques,

les premiers à partir d'un mélange de gaz réactifs silane et disilylméthane (DSM), les seconds avec un précurseur unique, le tétraméthylsilane (TMS) dilué dans l'argon.

4.1.1.2 Type de décharge et couplage. — La grande majorité des études ont été réalisées pour une haute fréquence d'excitation, de 13,56 MHz pour les systèmes de type diode [32, 39, 40] et de 2 MHz [38], 5 MHz [18, 25, 41] ou encore 13,56 MHz [42] pour les systèmes à induction.

Rares sont les auteurs qui se sont aventurés dans des études comparatives sérieuses et très peu de travaux ont été consacrés, jusqu'à présent, à l'étude de l'effet de la fréquence d'excitation sur la nature des films déposés. Partlow *et al.* [43] ont certes réalisé des films à basse (12 kHz) et haute (13,56 MHz) fréquence d'excitation et les ont comparés entre eux. Leur étude se limite cependant à une configuration bien trop particulière pour en tirer des conclusions sérieuses. Catherine *et al.* [44] ont comparé les divers systèmes de dépôt : dc, dc triode à grille, induction RF ; ils ont souligné la plus grande souplesse des deux derniers. Ces comparaisons entre les divers types de décharges, réacteurs et couplages sont assez difficiles à réaliser si l'on considère le nombre important de paramètres intervenant dans le processus de dépôt PECVD. Signalons tout de même deux systèmes très prometteurs :

— le système photo CVD [45] qui utilise les rayonnements UV pour créer le plasma. Les effets négatifs du bombardement ionique et des impuretés résiduelles sont considérablement réduits ;

— le système triode à grille RF [29] qui permet de filtrer les radicaux neutres.

4.1.1.3 Puissance et pression. — Les difficultés rencontrées dans les comparaisons entre les divers travaux apparaissent ici clairement. En effet, les données de pression et de puissance sont trop souvent imprécises (pression totale ou pression des gaz réactifs, puissance effective ou densité de puissance). On peut citer tout de même pour référence les travaux de Mahan *et al.* [40] qui montrent l'effet du rapport de la densité de puissance à la pression (W/P) sur la nature des films déposés ainsi que les travaux de Solomon *et al.* [33] sur les conséquences d'un régime de décharge basse puissance.

4.1.1.4 Température. — La température de dépôt usuelle se situe entre 200 et 350 °C. Une telle température permet, par une diffusion accrue des espèces adsorbées, d'obtenir des films contenant moins de défauts métastables [46] et de groupements hydrogénés [42, 47].

Les travaux rapportant des dépôts réalisés à des températures plus élevées sont peu nombreux (la spécificité de la PECVD est alors perdue).

Yoshihara *et al.* [48] obtiennent des couches amorphes jusqu'à 600 °C. Fuji *et al.* [49] signalent l'apparition de phases microcristallines pour des films réalisés à 350 °C tandis que Takeshita *et al.* [50] obtiennent des films polycristallins à 700 °C ; dans les deux cas les dépôts sont réalisés dans des conditions de forte dilution des gaz réactifs (silane et méthane) dans de l'hydrogène. Lelogeais et Ducarroir [38] obtiennent des couches polycristallines à des températures comprises entre 400 et 800 °C ; il faut noter qu'ils utilisent le tétraméthylsilane comme précurseur.

4.1.1.5 Conclusion. — Les nombreux travaux réalisés sur les films minces de carbure de silicium obtenus par PECVD révèlent une grande diversité de conditions de dépôt. Les nombreuses incertitudes liées à la connaissance imparfaite des divers phénomènes physicochimiques complexes menant à la formation des films rendent difficile la définition exacte de l'influence de chacun des nombreux paramètres de dépôt. Ainsi toute hypothèse émise sur l'effet de tel ou tel paramètre doit-elle être considérée avec beaucoup de prudence. La pression des gaz, la puissance de décharge, la fréquence d'excitation et la configuration du réacteur déterminent tout autant que la nature des gaz utilisés ou la température de dépôt les caractéristiques finales du matériau obtenu. La maîtrise totale de tous les paramètres liés à la

technique PECVD apparaît difficilement réalisable. Pour réaliser une étude fiable, l'expérimentateur doit ainsi tenter de maintenir constants un maximum de paramètres tout en ne faisant varier qu'un nombre limité d'entre eux. Ceci n'altère en rien la souplesse technologique très attrayante d'une telle technique, souplesse liée à la grande diversité des conditions de dépôt réalisables.

4.1.2 Travaux réalisés au Laboratoire.

4.1.2.1 Préparation des dépôts. — Les films amorphes hydrogénés $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\cdot\text{H}$ sont obtenus à partir des précurseurs silane et méthane dilués dans l'hélium, à basse fréquence d'excitation du plasma (110 kHz) [51]. En l'absence d'activation thermique, la température de dépôt dépend du bombardement ionique de la surface des films en croissance. Elle est toujours inférieure à 150 °C, quelle que soit la position du substrat dans le réacteur (sur l'électrode reliée à la rf ou sur l'électrode reliée à la masse). L'adhérence est excellente sur de nombreux types de substrats.

4.1.2.2 Caractérisation des dépôts. — L'analyse de la composition par spectroscopie d'électrons Auger montre que les films sont obtenus pour toutes les valeurs de x , depuis le carbone amorphe jusqu'au silicium amorphe, selon la valeur du rapport des débits des gaz réactifs. Les analyses par réaction nucléaire, spectroscopie d'absorption IR et les mesures de densité révèlent des teneurs en hydrogène importantes (32 % en atomes pour $x \approx 0,5$). L'hydrogène s'incorpore soit de manière compacte, sous la forme de groupements CH_n et SiH_n , soit, en très faible proportion, sous la forme non liée (labile). L'estimation du nombre de liaisons Si-H et C-H à partir des analyses IR montre qu'il est majoritairement lié au carbone (63 %). La densité de 2,2 du même film de composition $x = 0,5$, élevée compte tenu de la teneur en hydrogène de 32 atomes %, témoigne d'une nature inorganique et compacte. Elle résulte d'un bombardement ionique intense de la surface des films en cours de croissance. A la basse fréquence d'excitation utilisée, ce bombardement est indépendant de la position des substrats dans le réacteur. La microstructure des films $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\cdot\text{H}$ a été étudiée par recoupement des résultats des analyses par spectroscopie d'absorption IR, spectroscopie d'électrons Auger et absorption X (EXAFS). Ces résultats sont cohérents et montrent que la structure évolue avec la composition x [52].

Pour les films riches en carbone, l'environnement du silicium est localement ordonné ; il se rapproche de celui qui existe dans SiC cristallin. Chaque atome de silicium est lié à 3 ou 4 atomes de carbone situés à une distance de 0,19 nm (tétraèdres $\text{Si}[\text{HC}_3]$ ou $\text{Si}[\text{C}_4]$). Des atomes de silicium apparaissent en seconds voisins à 0,31 nm, leur nombre restant cependant très limité. L'environnement local du carbone, élément majoritaire dans ces films, est de type mixte alcane/diamant/graphite. Les groupements alkyles, incorporés en nombre plus important en présence d'une phase gazeuse riche en méthane, forment dans les films des fragments polymériques $(\text{CH}_2)_n$. La coexistence d'environnements locaux de type polymérique, diamant et graphitiques pour le carbone et de type $a\text{-SiC}$ localement ordonné pour le silicium, donne à ces films une structure que l'on peut difficilement définir dans sa globalité. Pour des films très riches en carbone, celle-ci peut s'apparenter à une structure de type polymérique (polycarbonate hydrogéné), fortement réticulée et comportant des atomes de silicium dans des sites substitués.

Pour les films de composition $x = 0,5$, l'environnement local du silicium comporte des premiers voisins carbone, silicium et hydrogène dans un rapport 2,7 : 0,83 : 0,47 (tétraèdres $\text{Si}[\text{SiC}_3]$, $\text{Si}[\text{HC}_3]$ et $\text{Si}[\text{HSiC}_2]$). Des atomes de silicium, seconds voisins d'une structure SiC_β , apparaissant en nombre réduit à 0,308 nm, indiquent la persistance d'un ordre local de type SiC_β . L'environnement local des atomes de carbone prend un caractère carbure SiC. Un taux maximum de liaisons Si-C est atteint pour ce film. Sa structure se rapproche de celle d'un réseau amorphe de type $a\text{-SiC}$ comportant un nombre limité de groupements alkyles liés au

silicium sous la forme d'entités $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$ (n limité à 1 ou 2). L'hétérogénéité microstructurale des films $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\cdot\text{H}$ est minimale pour cette composition.

Les films riches en silicium présentent une microstructure qui se distingue des deux précédentes par son hétérogénéité. Les environnements locaux du silicium deviennent multiples ; ils sont formés de tétraèdres très variés : $\text{Si}[\text{Si}_4]$, $\text{Si}[\text{Si}_3\text{C}]$, $\text{Si}[\text{HSi}_3]$, $\text{Si}[\text{HSi}_2\text{C}]$, $\text{Si}[\text{HSiC}_2]$, $\text{Si}[\text{H}_2\text{Si}_2]$, $\text{Si}[\text{H}_2\text{SiC}]$. Cette diversification d'environnements se traduit par une absence d'ordre local. L'environnement du carbone est de type carbure (liaisons SiC), le carbone pouvant être lié à deux ou trois atomes d'hydrogène. Sous sa forme carbure (liaisons SiC), le carbone peut être lié à deux ou trois atomes d'hydrogène. La structure de ces films se rapproche de celle d'un réseau tétraédrique désordonné a-Si incorporant des atomes d'hydrogène sous la forme de liaisons SiH et SiH_2 et des atomes de carbone dans une configuration sp^3 de type carbure (hydrogénée ou non).

Les propriétés des films $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\cdot\text{H}$ ont été étudiées en relation avec leur microstructure et leurs conditions de dépôt [52]. Elles ont révélé une nature originale leur permettant d'allier un caractère intrinsèque de céramique (nature inorganique compacte, dureté, stabilité thermique jusqu'à 600 °C contrôlée aussi bien à l'air que sous le vide secondaire d'un microscope électronique en transmission), à un caractère typiquement polymère de leur surface de faible mouillabilité. Les films de composition $x = 0,5$ ont une microstructure relativement homogène qui se rapproche de celle d'un réseau amorphe a-SiC et comportent un nombre de liaisons Si-C maximal. Cette microstructure particulière leur confère des propriétés thermomécaniques optimales. Leur dureté (1 600 kg/mm^2) est plus faible que celle du carbure de silicium cristallin mais reste caractéristique d'un matériau céramique dur. Elle évolue peu pour des recuits à des températures inférieures à 600 °C. Au-delà de cette température, les films perdent leur stabilité thermomécanique. Ils se fissurent et même se délaminent partiellement en raison d'une forte augmentation des contraintes en tension due à leur densification par perte d'hydrogène et compaction.

L'incorporation de groupements alkyles dans les films, phénomène lié aux conditions de dépôt utilisées (décomposition plasma d'un mélange de gaz précurseurs silane/méthane, basse température du substrat), est à l'origine de la formation, après exposition à l'air ambiant, d'une couche de contamination de nature originale, soit un composé complexe $\text{Si}_x(\text{O}_y\text{C}_z : \text{H})$ de faible mouillabilité. Présents en plus grand nombre pour des teneurs en carbone plus élevées, ces groupements alkyles ont pour effet de réduire la réactivité des films. L'établissement d'un plasma de méthane en fin de dépôt a pour effet de saturer la surface de groupements CH_n terminaux. Ce traitement d'extrême surface permet de diminuer la réactivité des films exposés à l'atmosphère et d'en réduire la mouillabilité. On peut envisager de réduire encore cette dernière par greffage de groupements fluorés (par des plasmas $\text{CF}_4\text{-He}$ ou $\text{CF}_4\text{-CH}_4\text{-He}$). L'énergie d'une surface comportant de tels groupements terminaux est en effet très faible.

Les revêtements de carbone amorphe ($x = 0$) sont obtenus dans les mêmes conditions que le carbure de silicium, avec le seul précurseur méthane dilué dans l'hélium.

4.2 DÉPÔT DE NITRURE ET D'OXYDE DE SILICIUM.

4.2.1 Travaux antérieurs. — Au cours des dernières années, le nitrure de silicium a donné lieu à de nombreux travaux en relation avec des problèmes technologiques [53-57]. Ce matériau obtenu en couches minces trouve des applications pour l'isolation de niveaux métalliques, le confinement de charges électriques par revêtement de passivation dans des circuits VLSI ou encore comme barrière de diffusion et d'oxydation. La structure désordonnée du nitrure de silicium déposé par PECVD, $\text{SiN}_x\cdot\text{H}$, de même que celle d'autres composés amorphes du silicium a été étudiée par EXAFS et spectroscopie infrarouge [58-61]. Ces études montrent que la présence d'hydrogène doit être prise en compte pour expliquer la modification de

l'environnement tétraédrique du silicium. Les modèles statistiques basés sur la spectroscopie infrarouge [53, 62] montrent une évolution de la substitution d'hydrogène dans l'environnement du silicium lorsque la composition x du nitrure de silicium amorphe $\text{SiN}_x \cdot \text{H}$ varie. L'originalité des travaux menés au laboratoire est l'utilisation de la spectroscopie d'électrons Auger pour montrer la modification du voisinage du silicium.

4.2.2 Préparation des films. — Les films $a\text{-Si}_x\text{N}_y \cdot \text{H}$ sont obtenus à basse fréquence d'excitation (35 kHz), dans un réacteur à couplage capacitif, à partir des précurseurs silane et ammoniac et de l'azote comme gaz vecteur. En absence de chauffage, les échantillons sont à la température de 80 °C sous l'effet du bombardement ionique. La pression est réglée à 30 Pa pour un débit total en gaz réactifs de 40 cm³/min. Les échantillons sont placés au potentiel flottant, entre l'électrode reliée à la rf et l'électrode reliée à la masse. La densité de puissance est fixée à 0,21 W/cm². L'oxyde et les oxynitrides de silicium sont réalisés à température ambiante en utilisant N₂O comme précurseur d'oxygène.

4.2.3 Description de la structure. — La phase cristallisée Si₃N₄ est formée de tétraèdres Si[N₄] partageant les sommets. Les films de composition riche en azote (x voisin de 1,33) ont une structure peu désordonnée, qui dérive de celle de Si₃N₄ par rupture des liaisons Si-N et formation de liaisons Si-H (formation de tétraèdres Si[N₃H] et Si[N₂H₂]). Leurs propriétés mécaniques et diélectriques sont optimales. Les films plus riches en silicium possèdent une structure très désordonnée ; de nombreux types d'environnement du silicium (Si[N₃H], Si[SiN₂H], Si[Si₂NH], etc.) sont mis en évidence par AES [63].

L'indice de réfraction des films SiO_x · H varie de 1,44 à 1,52 lorsque le rapport des débits N₂O/SiH₄ passe de 9 à 3, l'indice des films Si_xN_y · H évoluant de 1,73 à 2,20 lorsque le rapport des débits NH₃/SiH₄ passe de 3 à 0,5. La préparation de films mixtes oxynitrides Si_xO_yN_z · H permet d'obtenir des indices de 1,55 à 1,88 en faisant varier le rapport des débits NH₃/N₂O.

4.3 DÉPÔT DE SILICIURE DE TUNGSTÈNE. — Le dépôt d'une couche de siliciure de tungstène est une solution à l'un des problèmes posés par la réalisation de multicouches pour la microélectronique, l'adhésion des couches de tungstène sur SiO₂ ou sur silicium recouvert de la couche d'oxyde natif [64]. Plus généralement, les siliciures de métaux de transition sont des conducteurs réfractaires utilisés dans les technologies de métallisation en structures multicouches. Le précurseur du tungstène est en général l'hexafluorure WF₆ [65-67], plus rarement l'hexacarbonyle W(CO)₆ [68]. Au laboratoire, le siliciure de tungstène est déposé à partir des précurseurs silane SiH₄ et hexafluorure de tungstène WF₆ en présence d'hydrogène à la température de 500 °C et la fréquence d'excitation de 35 kHz. Les différents éléments du réacteur à mur chaud sont en acier inoxydable, à l'exclusion de toute partie de quartz dont la gravure par le fluorure aurait pour conséquence la présence d'oxygène dans la phase gazeuse et la formation d'un film d'oxyde de tungstène. La couche obtenue est polyphasée et contient les siliciures W₅Si₃ et WSi₂.

4.4 DÉPÔT DE NITRURE ET D'OXYDE DE TITANE. — Le dépôt de nitrures et d'oxynitrides de métaux est également une application importante de la CVD assistée plasma pour le traitement de substrats métalliques et la préparation de multicouches en microélectronique [69]. Le nitrure de titane a pour caractéristiques légèreté, dureté, résistance à la corrosion, une bonne conductivité électrique, un coefficient de friction faible, une bonne efficacité comme barrière de migration [70] et enfin un aspect doré. Au laboratoire, les précurseurs utilisés sont le tétrachlorure de titane TiCl₄ et l'ammoniac. TiCl₄ étant liquide, sa vapeur est entraînée par l'hydrogène. Le réacteur est de type mur chaud. La température de dépôt est de 500 °C.

4.5 DÉPÔT DE NITRURE ET D'OXYDE D'ALUMINIUM.

4.5.1 Préparation des films. — Les films de nitrure d'aluminium sont obtenus à partir des précurseurs triméthylealuminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMAI) et ammoniac, le gaz vecteur étant l'hydrogène ou l'azote. Le réacteur est à mur chaud, à couplage capacitif. Les fréquences d'excitation de 35, 110, 440 kHz et 13,56 MHz sont utilisées, la température restant fixée à 300 °C. L'oxyde et l'oxynitrure d'aluminium s'obtiennent en utilisant N_2O comme précurseur d'oxygène.

4.5.2 Caractérisation des films. — Les études de la vitesse de dépôt, des phases en présence, de la morphologie, de la croissance et de l'indice de réfraction sont menées par diffraction X, microscopie électronique à balayage et en transmission, spectroscopie d'électrons Auger, FTIR et ellipsométrie. Les résultats détaillés sont donnés par ailleurs [71].

La composition des films correspond à la stœchiométrie, quelle que soit la fréquence d'excitation utilisée. La vitesse de dépôt est liée aux paramètres pression totale, pression partielle de TMAI et NH_3 , température du substrat, fréquence rf et densité de puissance. Elle augmente avec la pression partielle de TMAI et reste peu influencée par la variation de la pression partielle de NH_3 . L'épaisseur du film augmente rapidement et linéairement avec le temps lors d'un plasma basse fréquence, tandis qu'elle croît lentement à fréquence élevée [72].

L'étude par diffraction X montre que les films obtenus par plasma basse fréquence sont orientés (1010), tandis que les films préparés par plasma haute fréquence (13,56 MHz) sont amorphes, le substrat ne jouant aucun rôle dans la morphologie de la couche d'AlN. La taille des cristallites, déterminée grâce à la formule de Scherrer à partir de l'élargissement de la raie de diffraction X, passe de 50 à 60 nm pour 35 et 110 kHz à 26 nm pour 440 kHz. Pour une fréquence donnée, ces dimensions sont indépendantes du substrat.

Les mesures d'absorption infrarouge confirment la présence de liaisons Al-H et N-H, dont le nombre est lié à la fréquence d'excitation du plasma. La quantité d'hydrogène lié à l'aluminium est maximum dans les films amorphes. L'étude et les applications de ce matériau sont reportés en détail par ailleurs [71].

5. Réalisation de dispositifs multicouches.

Pour déterminer les caractéristiques d'un revêtement à partir de la définition d'une application et de son cahier des charges, trois régions doivent être considérées, chacune apportant des propriétés spécifiques au revêtement céramique : la couche, son interface avec le substrat et sa surface. La nature de la couche, par la composition et la microstructure du matériau choisi, va déterminer les propriétés chimiques, thermiques, électriques et optiques du revêtement, et en premier lieu les caractéristiques mécaniques telles que les contraintes, la dureté, la tenue (solidité), la résistance à la rupture et à l'usure. L'interface entre la couche et le substrat (Fig. 1) [73] intervient par les caractéristiques d'adhérence, les interactions (migration d'éléments, formation d'une interphase) et les contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation des deux matériaux. La surface de la couche détermine la nature des interactions avec son environnement : frottements avec les solides, adhésion et mouillabilité avec les liquides, pollution par les gaz de l'atmosphère ambiante. Les caractéristiques requises par les propriétés de la couche, celles de l'interface et celles de la surface sont parfois incompatibles. La réalisation d'un revêtement multicouches, ou mieux à gradient de composition, permet de répondre à des exigences *a priori* contradictoires.

6. Applications.

6.1 PROTECTION CONTRE L'USURE. — Les revêtements céramiques, carbure de silicium ou nitrure de titane, améliorent les performances des outils d'usinage et des outils de coupe en

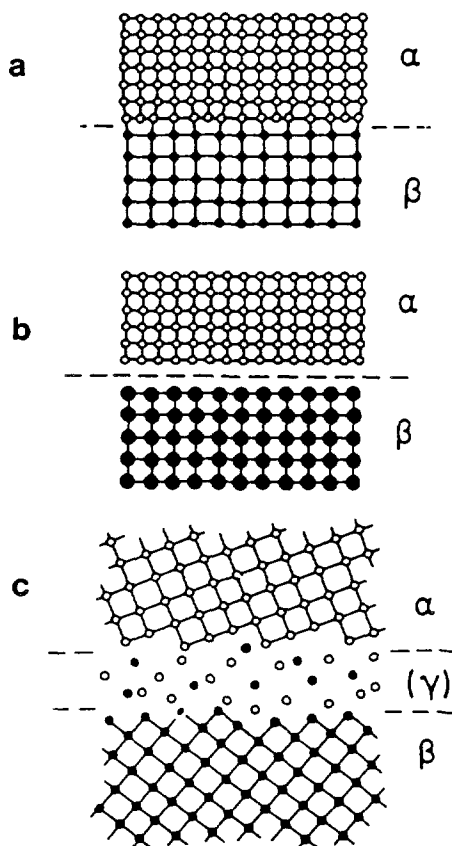


Fig. 1. — Nature de l'interface entre couches ou entre couche et substrat [73] : a) interface abrupte cohérente ; b) interface abrupte sans interaction ; c) interphase.

[Nature of the interface between layers or between layer and substrate : a) coherent boundaries ; b) interaction-free phase boundaries ; c) phase boundary.]

abaissant leur temps d'utilisation et en augmentant leur durée de vie [74, 75]. L'épaisseur de $1,6 \mu\text{m}$ est un bon compromis ; au-delà, l'augmentation de la tenue à l'usure est compensée par l'accroissement de contraintes fragilisant le matériau.

Le carbone amorphe est aussi utilisé comme revêtement dur. Son adhérence sur certains substrats, métalliques en particulier, est mauvaise. La réalisation d'une interphase de carbure de silicium riche en silicium au voisinage du substrat métallique, puis appauvrie jusqu'à l'obtention du dépôt de carbone amorphe conduit à une excellente adhérence. Le profil de l'interphase est déterminé par AES pour la composition et par HREM pour sa morphologie. Le dépôt sur titane constitue un cas particulier, compte tenu de la couche naturelle d'oxyde TiO_2 de très mauvaise tenue mécanique. Cet oxyde est réduit en carbure de titane sous plasma de méthane. L'interphase de carbure de titane permet de déposer une couche de carbure de silicium ou de carbone amorphe avec une excellente adhérence.

6.2 REVÊTEMENTS BIOCOMPATIBLES. — Les couches de carbure de silicium et de carbone amorphes, obtenues par PECVD, sont connues pour leur biocompatibilité [76]. L'hémocompatibilité nécessite de plus l'absence de toute rugosité qui favoriserait la coagulation. Si les dépôts PECVD de carbure de silicium et de carbone amorphes sont très fins (Fig. 2), ils ne planarisent

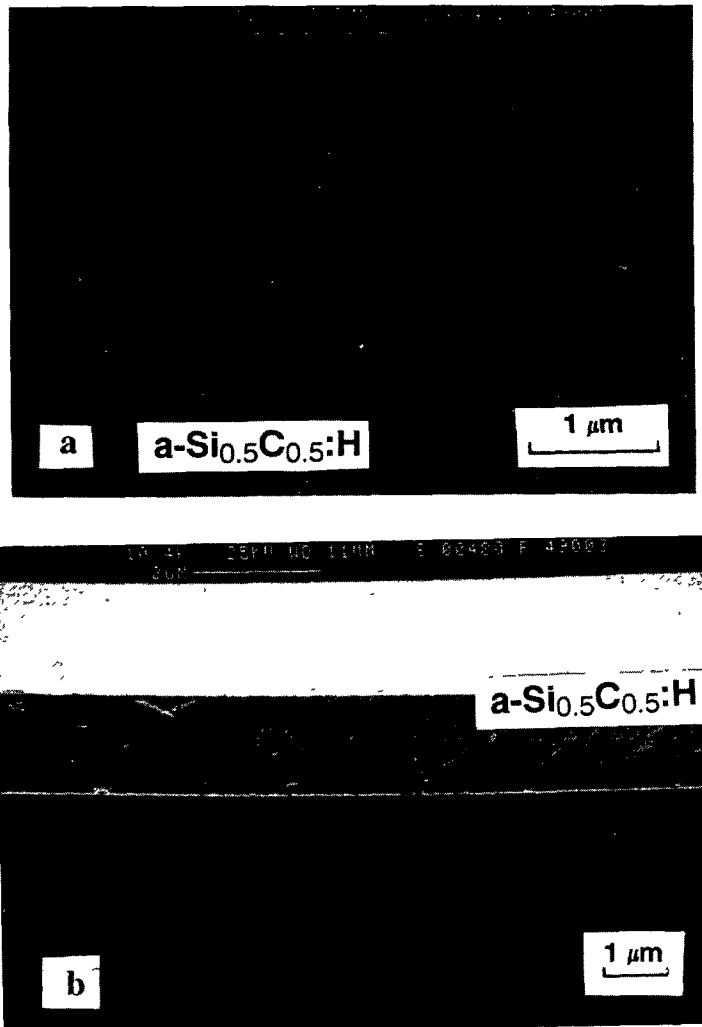


Fig. 2. — Micrographie d'une couche $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}\text{.H}$ déposée sur substrat de silicium : a) surface ; b) coupe.

[SEM micrographs of a $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}\text{.H}$ film deposited on silicon substrate : a) surface ; b) cross-section.]

cependant pas la surface recouverte, mais épousent plutôt les rugosités du substrat qui doit donc avoir un poli optique.

6.3 MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS DE SURFACE. — Les propriétés de surface d'un solide, telles que l'adhésion, le frottement, le mouillage, l'adsorption, peuvent être modifiées par un revêtement céramique en couche mince. L'étude de la mouillabilité d'une surface permet de préciser la nature des interactions avec des liquides et de déterminer sa tension superficielle. Grâce à la connaissance de l'énergie de surface, les caractéristiques d'un revêtement peuvent être prévues et choisies en fonction de l'application.

Les mesures effectuées sur les films $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{.H}$ montrent l'évolution de la tension superficielle avec la composition (Fig. 3) [77] : le mouillage des liquides utilisés, eau et

éthylène glycol est d'autant plus imparfait ($\theta < 90^\circ$) que la composition du film est plus riche en carbone. Cette évolution vers le caractère polymère s'explique par la présence de radicaux alkyles dans les matériaux riches en carbone. Pour $x = 0$, soit un film a-C:H, la valeur de la tension superficielle critique est proche de celle du polyéthylène (Tab. I).

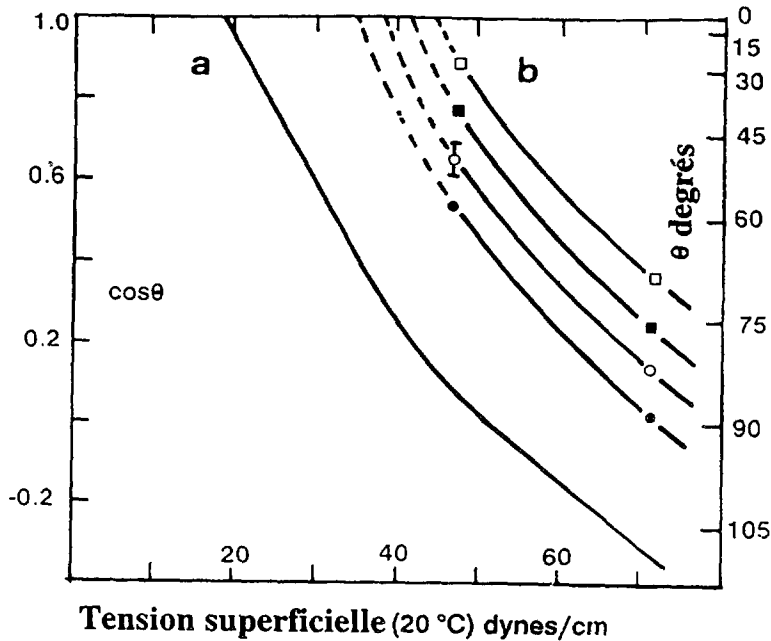


Fig. 3. — Mouillabilité dans l'eau et l'éthylène glycol de films a-Si_xC_{1-x}. H : a) comparée à celle du PTFE ; b) [77]. (□) $x = 1$, (■) $x = 0,7$, (○) $x = 0,5$, (●) $x = 0$.

[Wettability of a-Si_xC_{1-x}. H films in water and in ethylene glycol.]

Tableau I. — Tension superficielle critique γ_c en mN/m des films a-Si_xC_{1-x}. H comparée à celle des polymères [77].

[Critical surface tension of a-Si_xC_{1-x}. H films compared with the values of polymers.]

	Films a-Si _x C _{1-x} . H				Polychlorure de vinyle	Polyéthylène
x	1	0,7	0,5	0	39	31
γ_c	45	41,5	38,5	35		

6.4 PROTECTION DES POLYMÈRES. — La technique PECVD est compatible avec des substrats de faible tenue thermique comme les polymères. L'intérêt d'un revêtement céramique de ce type de matériau réside dans l'augmentation des qualités mécaniques, module d'Young, résistance à l'usure, et la protection contre les rayonnements UV.

6.5 PROTECTION DIÉLECTRIQUE. — Des microcapacités de bonnes performances sont réalisées sous forme de dispositifs multicouches par dépôt successif de couches isolantes et conductrices

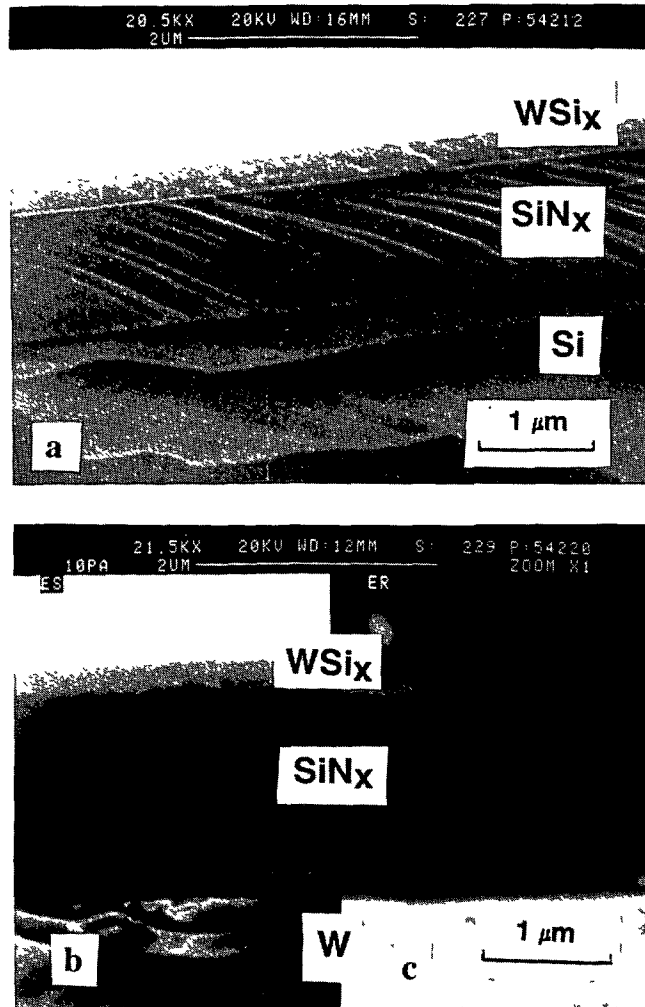


Fig. 4. — a) Dépôt bicouche siliciure de tungstène/nitride de silicium sur substrat de silicium. b) Dépôt bicouche siliciure de tungstène/nitride de silicium sur substrat de tungstène. c) Le gradient de composition de la couche de siliciure de tungstène est mis en évidence par les électrons rétrodiffusés.

[a) Tungsten silicide/silicon nitride bilayer coating on silicon substrate. b) Tungsten silicide/silicon nitride bilayer coating on tungsten substrate. c) The composition gradient is highlighted by the backscattered electrons.]

(Fig. 4). Les propriétés diélectriques optimales sont celles de films $a\text{-Si}_x\text{N}_y : \text{H}$ de composition riche en azote (y/x du même ordre que dans Si_3N_4 cristallisé). Les films conducteurs sont des dépôts de tungstène, choisi en raison de ses qualités comme barrière de migration. Une interphase de siliciure de tungstène favorise la tenue mécanique de l'ensemble. Elle est de faible épaisseur, de composition proche de la stœchiométrie au voisinage de la couche de nitride de silicium et enrichie en tungstène au voisinage de la couche conductrice.

6.6 PROTECTION THERMIQUE. — La conductivité thermique élevée du nitride d'aluminium en fait le matériau de protection thermique par excellence. Selon les applications recherchées, il peut être utilisé en multicouches avec l'alumine ou sous la forme du composé mixte AlON [71].

6.7 SUPPORTS DE MASQUES POUR LA LITHOGRAPHIE X. — Ils sont obtenus par dépôt d'un film de carbure de silicium sur une plaquette de silicium et ouverture d'une fenêtre en face arrière par attaque chimique du silicium [78]. Les caractéristiques requises par la tenue des membranes de surface $45 \times 45 \text{ mm}^2$ concernent les propriétés mécaniques. Les films de composition $x = 0,5$, préparés par PECVD selon les conditions décrites au paragraphe 4.1, présentent des contraintes en compression minimales (-220 MPA) et relaxées après recuit à $350\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$. Elles passent en tension pour des températures supérieures. Pour comparaison, les films de même composition déposés par pulvérisation cathodique ont des contraintes dix fois plus élevées et relaxées seulement à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [78] (Fig. 5). Pour l'application comme masques pour la lithographie X, les films $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5} \cdot \text{H}$, d'épaisseur $2 \text{ à } 3 \text{ }\mu\text{m}$ sont recuits à $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Ils présentent alors les propriétés recherchées, soit une bonne transparence optique et de faibles contraintes internes en tension ($+50 < \sigma < +100 \text{ MPA}$).

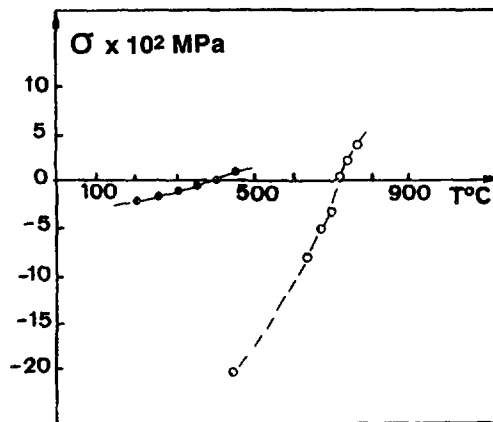


Fig. 5. — Evolution comparée des contraintes en fonction de la température de recuit [78] : (○) film $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ d'épaisseur $1 \text{ }\mu\text{m}$ obtenu par pulvérisation rf ; (●) film $a\text{-Si}_{0,5}\text{C}_{0,5} \cdot \text{H}$ d'épaisseur $2 \text{ }\mu\text{m}$ obtenu par PECVD.

[Variations of stress *versus* annealing temperature.]

6.8 MEMBRANES DE NANOFILTRATION. — La porosité des membranes inorganiques, préparées par des méthodes telles que les procédés sol-gel, est modifiée par un dépôt PECVD et adaptée aux dimensions du domaine de la nanofiltration. Le carbure ou l'oxyde de silicium sont utilisés selon la porosité recherchée.

6.9 REVÊTEMENTS ESTHÉTIQUES. — La technique économique de réalisation d'objets esthétiques consiste à les fabriquer dans des matériaux de faible coût faciles à mettre en forme, en général des matériaux plastiques, puis les revêtir d'une couche mince. Les nitrures, carbures et carbonitrures de métaux réfractaires (Ti, Zr, Hf) offrent une large variété de couleurs associées à une excellente résistance à l'usure [79] : le carbonitrure de titane, par exemple, a une couleur dorée et une dureté de l'ordre de $2\,500 \text{ à } 3\,000 \text{ kg/mm}^2$.

Les domaines concernés par les applications vont de la bijouterie à l'industrie automobile.

7. Conclusion.

La technique PECVD de mise en forme des matériaux céramiques en couches minces allie les avantages des méthodes PVD — basse température du substrat — et des méthodes CVD —

souplesse, adaptation à de nombreux composés. Elle présente l'originalité de conduire à une grande variété de matériaux en fonction des paramètres de dépôt. Leur choix permet de faire varier la composition, les caractéristiques intrinsèques et donc les propriétés mécaniques, les propriétés d'interface (adhérence, adaptation du coefficient de dilatation thermique) et les propriétés de surface (mouillabilité).

La technique PECVD permet une bonne adaptation du matériau aux caractéristiques requises.

- La composition des films amorphes peut être choisie de façon à optimiser les propriétés et les performances.
- Les propriétés peuvent être affinées par la réalisation de matériaux mixtes, ternaires (oxynitrides de silicium) ou même quaternaires (oxynitrides de silicium et d'aluminium).
- Des propriétés *a priori* contradictoires, par exemple une bonne adhérence avec le substrat et une faible énergie de surface peuvent être satisfaites par la réalisation de couches à gradient de composition.

L'absence de directivité du dépôt plasma permet d'obtenir des revêtements homogènes sur des surfaces non planes et de protéger par des films céramiques des objets de formes géométriques diverses. L'homogénéité du dépôt est optimisée par l'adaptation de la forme du réacteur, des électrodes et du dispositif d'injection. La géométrie des installations PECVD est également adaptable à des pièces de dimensions importantes.

Bibliographie

- [1] *Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications*, Herman V. Boenig Ed., *Technomic, Lancaster* 1 (1984), 2 (1988), 3 (1991).
- [2] BARTLE D. C., ANDREWS D. C., GRANGE J. D., HARRIS P. G., TRIGG A. D. et WICKENDEN D. K., *Vacuum* 34 (1984) 315.
- [3] YSHI Y., AOKI T. et MIYASAWA S., *J. Vacuum Sci. Technol.* B 2 (1984) 49.
- [4] HELIX M. J., VAIDYANATHAN K. V., STREETMAN B. G., DIETRICH H. B. et CHATTERJEE P. K., *Thin Solid Films* 55 (1978) 143.
- [5] CAMPBELL P. M. et BALIGA B. J., *Silicon Nitride Insulating Films*, V. J. Kapoor et H. J. Stein Eds., Electrochemical Society, Pennington, N. J., (1983) p. 150.
- [6] VALCO G. J. et KAPOOR V. J., *Silicon Nitride Insulating Films*, V. J. Kapoor et H. J. Stein Eds., Electrochemical Society, Pennington, N. J. (1983) p. 128.
- [7] TURBAN G., CATHERINE Y. et GROLLEAU B., *Thin Solid Films* 77 (1981) 287.
- [8] KAMPAS F. J., Chemical reactions in plasma deposition, in « *Semiconductors and Semimetals* », Vol. 21A J. I. Pankove Ed., (Academic Press, New York, 1984) chap. 8.
- [9] JANSEN F., MORT J. et MORGAN M., *Can. J. Chem.* 63 (1985) 217.
- [10] DREVILLON B., HUC J. et BOUSSARSSAR N., *J. Non-Cryst Solids* 59 (1983) 735.
- [11] J. R. HOLLAHAN et A. T. BELL Eds., *Techniques and Applications of Plasma Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- [12] HOLLAHAN J. R. et ROSLER R. S., Plasma deposition in inorganic films, in « *Thin Films Processes* », J. L. Vossen et W. Kern Eds., (Academic Press, New York, 1978) chap. 4.
- [13] REINBERG A. R., *Ann. Rev. Mater. Sci.* 9 (1979) 420.
- [14] CROS B., BERJOAN R., MONTEIL C., GAT E., AZEMA N., PERARNEAU D. et DURAND J., *J. Phys. III France* 2 (1992) 1373.
- [15] HAGHIRI-GOSNET A. M., ROUSSEAU F., GAT E., DURAND J. et FLANK A. M., *Microelec. Engineering* 17 (1992) 215.
- [16] GAT E., EL KHAKANI M. A., CHAKER M., JEAN A., BOILY S., PEPIN H., KIEFFER J. C., DURAND J., CROS B., ROUSSEAU F. et GUJRATHI S., *J. Mater. Research* 7 (1992) 2478.
- [17] STERLING H. F. et SWANN R. C. G., *Solid State Electron.* 8 (1965) 653.

- [18] ANDERSON D. A., SPEAR W. E., *Philos. Mag.* **35** (1977) 1.
- [19] ENGEMAN D., FISCHER R., KNECHT J., *Appl. Phys. Lett.* **32** (1978) 567.
- [20] TAWADA Y., TSUGE K., KONDO M., OKAMOTO H. et HAMAKAWA Y., *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5273.
- [21] MCKENZIE D. R., SAWIDES N., MILLS D. R., MCPHEDRAN R. G., BOTTEN L. C., *Sol. Energy Mater.* **9** (1983) 113.
- [22] Gmenlin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Silicon, Suppl. vol. B2, G. Kirschstein Ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1984) pp. 283-310.
- [23] YOSHIHARA H., MORI H., KIKUCHI M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **16** (1977) 2047.
- [24] BAYNE M. A., KUROKAWA Z., OKORIE N. U., ROE B. D., JOHNSON L. et MOSS R. W., *Thin Solid Films* **107** (1983) 201.
- [25] CATHERINE Y., Thèse d'Etat, Nantes (1981).
- [26] TABATA A., FUJII S., SUZUOKI Y., MIZUTANI T. et LEDA M., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **23** (1990) 316.
- [27] MATSUDA A. et TANAKA K., *J. Non-Cryst. Solids* **97/98** (1987) 1367.
- [28] CAMARGO S. S. et BEYER W., *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 807.
- [29] MATSUDA A., YAMAOKA T., WOLFF S., KOYAMA M., IMANISHI Y., KATAOKA H., MATSUURA H. et TANAKA K., *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 4025.
- [30] TURBAN G., Thèse d'Etat, Nantes (1981).
- [31] MATRAS D., CAVADIAS S., RAPAKOULIAS D. E., 9th International Symposium on Plasma Chemistry, Punchiuso, Italie, R. d'Agostino Ed. (1989) p. 1365.
- [32] SOTIROPOULOS J. et WEISER G., *J. Non-Cryst. Solids* **92** (1987) 95.
- [33] SOLOMON I., SCHMIDT M. P. et TRANC-QUOC H., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9895.
- [34] TAWADA Y., TSUGE K., NISHIMURA K., KONDO M., OKAMOTO H. et HAMAKAWA H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **21** (suppl. 21-2) (1982) 291.
- [35] WEI-LIANG LIN, HSIUNG-KUANG TSAI, SI-CHEN LEE, WEN-JUH SAH et WEN-JAR TZENG, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 2112.
- [36] WILLIAMSON D. L., MAHAN A. H., NELSON B. P. et CRANDALL R. S., *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 783.
- [37] BEYER W., HAGER R., SCMDBAUR H. et WINTERLING G., *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1666.
- [38] LELOGEAS M. et DUCARROIR M., *Thin Solid Films* **197** (1991) 257.
- [39] SARAI J., FUJII Y., YOSHIMOTO M., YAMAZOE K. et MATSUNAMI H., *Thin Solid Films* **117** (1984) 59.
- [40] MAHAN A. H., VON ROEDERN B., WILLIAMSON D. L., MADAN A., *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 2717.
- [41] CATHERINE Y. et TURBAN G., *Thin Solid Films* **60** (1979) 193.
- [42] SUSSMAN R. S., ODGEN R., *Philos. Mag. B* **44** (1981) 137.
- [43] PARTLOW W. D., HERZIG H., *Mat. Res. Symp. Proc.* **49** (1985) 181.
- [44] CATHERINE Y., ZAMOUCHE A., BULLOT J., GAUTHIER M., *Thin Solid Films* **109** (1983) 145.
- [45] KENNE J., YAMADA A., KOMAGAI M. et TAKAHASHI K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 997.
- [46] WINNER K., *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 1759.
- [47] MCKENZIE D. R., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **18** (1985) 1935.
- [48] YOSHIHARA H., MORI H. et KIUCHI M., *Thin Solid Films* **76** (1981) 1.
- [49] FUJII Y., HATANO A., SUZUKI A., YOSHIDA M. et NAKAJIMA S., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 1657.
- [50] TAKESHITA T., ICHIGE K., KURATA Y. et HASEGAWA S., *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 7945.
- [51] GAT E., CROS B., BERJOAN R. and DURAND J., *Mat. Manufacturing Processes* **7-3** (1992) 345.
- [52] GAT E., Thèse, Montpellier, 1992.
- [53] KNOLLE W. R. and OSENBACH J. W., *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 1248.
- [54] HASEGAWA S., ANBUTU H. and KURATA Y., *J. Non-Cryst. Solids* **97-98** (1987) 1043.
- [55] JAUBERTEAU J. L., CONTE D., BARATON M. I., QUINTARD P., AUBRETON J. et CATHERINOT A., *Thin Solid Films* **189** (1990) 111.
- [56] DELLA SALA D., COLUZZA C., FORTUNATO G. and EVANGELISTI F., *J. Non-Cryst. Solids* **77-78** (1985) 933.
- [57] YIN Z. and SMITH W., *J. Non-Cryst. Solids* **114** (1989) 489.

- [58] MOBILIO S., FILIPPONI A., *J. Non-Cryst. Solids* **97-98** (1987) 365.
- [59] FILIPPONI A., DELLA SALA D., EVANGELISTI F., BALERNA A. and MOBILIO S., *J. Phys. France* **47** (1986) C8-375.
- [60] FILIPPONI A., FIORINI P., EVANGELISTI F., BALERNA A. and MOBILIO S., *J. Phys. France* **47** (1986) C8-357.
- [61] MORGADO E., *J. Non-Cryst. Solids* **139** (1992) 248.
- [62] BUDHANI R. C., PRAKASH S., DOERR H. J. and BUNSHAH R. F., *J. Vac. Sci. Technol. A* **5-4** (1987) 1644.
- [63] MONTEIL C., CROS B., BERJOAN R. et DURAND J., *J. Non-Cryst. Solids* (1992) sous presse.
- [64] PAULEAU Y., *Mat. Tech.* **9-10** (1989) 31.
- [65] CHU J. K., TANG C. C. et HESS D. W., *Appl. Phys. Lett.* **41** (1982) 75.
- [66] WOOD J., *Appl. Surf. Sci.* **38** (1989) 397.
- [67] YONG TAE KIM, JONG SUNG HONG et SUK-KI MIN, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 3136.
- [68] MAHOWALD M. A. et IANNO N. J., *Thin Solid Films* **170** (1989) 91.
- [69] BRADU P., DEGOUT D., GICQUEL A. et RICARD A., *Rev. Sci. Techn. Défense* (1990) 71.
- [70] GICQUEL A., LAIDANI N., SAILLARD P., AMOUROUX J., *Pure Appl. Chem.* **62** (1989) 1743.
- [71] DURAND J., CROS B. et COT L., *J. Phys. III France*, Proc. Forum de la Miniaturisation Microélectronique **2** (1992) 40.
- [72] AZEMA N., DURAND J., BERJOAN R., BALLADORE J. L. et COT L., *J. Phys. IV France* **1** (1991) C2-405.
- [73] HOLLECK H., *J. Vac. Sci. Technol. A* **4-6** (1986) 2661.
- [74] RANDHAWA H., *J. Vac. Sci. Technol.* **6** (1986) 2755.
- [75] RANDHAWA H., *Thin Solid Films* **153** (1987) 209.
- [76] BOLTZ et SCHALDACH, *Artificial Organs* **14-4** (1990) 260.
- [77] CROS B., GAT E., BERJOAN R., VIGUIER M. et DURAND J., *Thin Solid Films* **216** (1992) 244.
- [78] HAGHIRI-GOSNET A. M., ROUSSEAU F., KEBABI B., LADAN F. R., MAYEUX C., MADOURI A., DECANINI D., BOURNEIX J., CARCENAC F., LAUNOIS H., WISNIEWSKI B., GAT E. et DURAND J., *J. Vac. Sci. Technol. B* **8-6** (1990) 1565.
- [79] RANDHAWA H., *Thin Solid Films* **196** (1991) 329.