



**HAL**  
open science

# QUELQUES ASPECTS DE LA FORMATION DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE CUBIQUE OBTENUS PAR DEPOT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR FAISCEAU D'IONS

Eric Guiot

► **To cite this version:**

Eric Guiot. QUELQUES ASPECTS DE LA FORMATION DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE CUBIQUE OBTENUS PAR DEPOT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR FAISCEAU D'IONS. Physique [physics]. ENSAM Cluny, 2000. Français. NNT: 2000-01. tel-01089261

**HAL Id: tel-01089261**

**<https://hal.science/tel-01089261>**

Submitted on 1 Dec 2014

**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.

Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers  
Centre de Cluny

# THESE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

DE

### L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'ARTS ET METIERS

Spécialité : Mécanique et Matériaux

PAR

**GUIOT Eric**

**QUELQUES ASPECTS DE LA FORMATION DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE  
CUBIQUE**

**OBTENUS PAR DEPOT PHYSIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR FAISCEAU D'IONS**

---

*Soutenue le 06 Avril 2000 devant le Jury d'examen :*

<b>MM.</b>	<b>J.J. HANTZPERGUE, Professeur, ENSAM Angers.....</b>	<b>Président</b>
<b>NN.</b>	<b>A. CATHERINOT, Professeur, Université de Limoges.....</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>G. NOUET, Directeur de Recherches CNRS, Université de Caen.....</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>M.A. DJOUADI, Maitre de Conférences, ENSAM Cluny.....</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>G. GAUTHERIN, Professeur, ENSAM Paris.....</b>	
<b>Mme</b>	<b>V. STAMBOULI, Chargé de Recherches CNRS, CNRS Grenoble.....</b>	

**RESUME :**

Ce travail est consacré à l'étude de la phase cubique du Nitrure de Bore, déposée en couches minces sur des substrats de Silicium par méthode PDD-IBAD à une température de dépôt faible (200-250°) et proche de la température limite de germination du cBN. Dans un premier temps nous avons pu déterminer les conditions de synthèse de la phase cubique du Nitrure de Bore et également effectuer la caractérisation des films obtenus. Par ce biais nous pouvons comparer la qualité des films synthétisés à basse et haute température. Cette étude est complétée par l'observation des facteurs responsables de la transition de phase hBN/cBN, à propos desquels des opinions divergentes ont été recueillies dans la littérature. Enfin, dans un dernier temps, nous avons tenté d'apporter des solutions à l'obstacle principal à l'industrialisation des films de cBN, qui est la mauvaise qualité de l'adhérence des couches sur le substrat. Pour ce faire, nous avons joué sur les paramètres de dépôt en différenciant les conditions de germination et de croissance du Nitrure de Bore cubique.

**ABSTRACT :**

This work concerns the study of the deposition of cubic Boron Nitride thin films on Silicon substrates by using the IBAD-PVD method. Interest of these experiments consists in the low deposition temperature (200-250°C), which is near of the limit temperature of cBN nucleation. In a first time, we have determined the cubic phase synthesis conditions and characterized the films. So, we could compare the properties of the films obtained with low and high deposition temperature. We observed the influence of different parameters on the hBN/cBN phase transition, about different opinions were found in literature. Finally we tried to improve the film/substrate adhesion by making a distinction between the cubic Boron Nitride nucleation and growth conditions. We could show that it was possible to distinguish two steps : the nucleation step and the growth step. By changing the conditions it was possible simultaneously to improve the film adherence and the cBN content.

**MOTS CLES :**

Adherence, Germination, Nitrure de Bore cubique, Physical Vapor Deposition



# **INTRODUCTION**

## **I : GENERALITES SUR LE NITRURE DE BORE**

### **1-1 Structures cristallographiques du Nitrure de Bore et diagrammes de phases**

#### **1-2 Propriétés et applications potentielles**

1-2-1 Propriétés du hBN

1-2-2 Propriétés du cBN

#### **1-3 méthodes de synthèse par couches minces**

1-3-1 dépôt chimique en phase vapeur CVD

1-3-2 Dépôt physique en phase vapeur PVD

1-3-2-1 Dépôt par ablation laser assistée

1-3-2-2 Dépôt Ionique (Ion Plating)

1-3-2-3 Pulvérisation

1-3-2-4 Autre méthode de dépôt

#### **1-4 Synthèse du Nitrure de Bore cubique par assistance de faisceau d'ions**

1-4-1 Introduction

1-4-2 Couplage Energie / flux ionique

1-4-2 Effet de la température

1-4-4 Condition de stoechiométrie

#### **1-5 Structure des films de cBN**

1-5-1 Géométrie

1-5-2 Etat de cristallinité

1-5-3 Orientation cristalline

#### **1-6 Les modèles physiques de la synthèse du cBN**

1-6-1 Modèle de pulvérisation sélective

1-6-2 Modèle des pointes thermiques

1-6-3 Modèle de transition induite par la contrainte

1-6-3-1 modèle statique de contrainte

1-6-3-2 Modèle dynamique de contrainte

1-6-4 Modèle de subplantation

1-6-5 Synthèse des résultats

## **II- PROCEDURE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

### **2-1 Mise en œuvre du dépôt par IBAD**

2-1-1 Principe général

2-1-2 Bâti expérimental

2-1-2-1 La chambre de dépôt

2-1-2-2 La source d'ions

2-1-2-3 L'évaporateur

2-1-3 Préparation des substrats

2-1-4 Contrôle des paramètres de dépôt.

2-1-4-1 Mélange des gaz

2-1-4-2 Détermination des flux ioniques

2-1-4-3 Détermination des flux de Bore

2-1-4-5 Répartition des rapports de flux

2-1-4-6 Mesure de la température

### **2-2 Techniques de caractérisation**

2-2-1 Mesure des épaisseurs / densimétrie/ facteur de gonflement

2-2-2 Détermination des contraintes

2-2-3 Détermination de l'adhérence

2-2-4 Spectrométrie d'absorption infrarouge

2-2-4-1 Identification des phases

2-2-4-2 Approche qualitative

2-2-4-3 Approche quantitative

2-2-5 Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM)

2-2-6 Spectroscopie d'électrons (XPS)

### III- SYNTHESE DU CBN PAR IBAD

#### **3-1 introduction**

#### **3-2 Résultats expérimentaux**

3-2-1 Gamme de travail en énergie

3-2-2 détermination de la gamme de travail en fonction des rapports de flux.

3-2-3 Evolution du facteur de gonflement

3-2-4 représentation de la gamme de travail

#### **3-3 caractérisation des films de cbn**

3-3-1 caractérisation en contrainte

3-3-2 caractérisation infrarouge des films de cbn

3-3-2-1 position du pic ir du cbn

3-3-2-2 largeur à mi-hauteur (lmh) des pics de cbn

3-3-3 Caractérisation en HRTEM

3-3-4 caractérisation de l'adhérence (scratch test)

3-3-4-1 point de vue qualitatif

3-3-4-2 point de vue quantitatif

3-3-4-2-1 choix du critère comparatif

3-3-4-2-2 résultats

3-3-4-3 Conclusions de l'étude de l'adhérence

#### **3-4 Conclusion et comparaison des résultats**

### IV-ETUDE DU CHANGEMENT DE PHASE

#### **4-1 introduction**

#### **4-2 démarche expérimentale**

#### **4-3 étude du comportement de la phase sp<sup>2</sup>**

4-3-1 evolution en contrainte

4-3-2 evolution de la densite

4-3-3 evolution du facteur de gonflement

4-3-4 evolution des pics infrarouges

4-3-4-1 relation position ir / contrainte

4-3-4-2 evolution de la lnh des pics

4-3-4-2 evolution du rapport  $i(800)/i(1400)$

## **4-4 Evolution des propriétés des films**

## **4-5 conclusion**

# **V- ETUDE DE L'ADHERENCE**

## **5-1 : Introduction**

## **5-2 : Causes de la faible adhérence**

## **5-3-Récapitulatif des tentatives d'amélioration de l'adhérence**

5-3-1 : Dépôts de sous couches et variation des substrats

5-3-2 : Augmentation de la température

5-3-3 : Différenciation Germination/Croissance

## **5-4 : Effet des variations de conditions de croissance**

5-4-1 : Gamme de travail

5-4-2 : Caractérisations

## **5-5 : Effet des variations de conditions de germination**

5-5-1 : introduction

5-5-2 : Démarche expérimentale

5-5-2-1 : Procédure de travail

5-5-2-2 : Paramètres

5-5-3 : Effet de la variation des conditions de germination

5-5-3-1 Résultats

5-5-3-2 Comparaison du niveau de contrainte

5-5-3-3 Comparaison des Positions Infrarouges  
5-5-3-4 Comparaison de la structure des films (analyses TEM)  
5-5-3-5 conclusions

5-5-4 : effet de la stoechiometrie de la sous couche  
5-5-4-1 résultats  
5-5-4-2 comparaison du niveau de contrainte  
5-5-4-3 comparaison des positions des pics infrarouge

## **5-6 Conclusions**

5-6-1 adherence du cbn

5-6-2 synthèse du cbn

## **CONCLUSIONS GENERALES**

# Introduction Générale

De nombreuses équipes de recherche ont travaillé, ces dernières années, sur le problème de la synthèse sous forme de couches minces du Nitrure de Bore cubique (cBN). En effet ce matériau nouveau (il a été synthétisé pour la première fois en 1957 (1), sous forme massive) présente des propriétés physiques exceptionnelles. Utilisé sous forme de couche mince, ses applications pourraient être très nombreuses, en particulier en tant que revêtement d'outils de coupe destinés à l'industrie. Il s'agit en effet d'un matériau ultra dur, comparable au diamant, et de très bonne conductivité thermique. Il se distingue également par de très bonnes propriétés optiques et électroniques.

La synthèse du Nitrure de Bore cubique en couches minces n'est cependant pas aisée. De nombreux travaux ont été menés pour d'une part définir les conditions de dépôt permettant la synthèse du cBN, et d'autre part déterminer la microstructure des films et leur mécanisme de croissance. Toutefois les couches obtenues présentent généralement l'inconvénient de générer des films de très mauvaise adhérence. Cette mauvaise adhérence est l'obstacle principal à leur mise en œuvre en vue d'applications industrielles.

Depuis la première synthèse de films contenant du Nitrure de Bore cubique, en 1987 par Inagawa et al. (2), beaucoup de chercheurs ont reproduit et complété ses résultats et permis de définir les conditions où sa synthèse peut s'effectuer. Cependant, compte tenu de la diversité des paramètres entrant en jeu dans celle-ci, ainsi que de la diversité des méthodes de dépôt qui sont utilisées et qui ne sont pas toujours comparables entre elles, la totalité de la gamme de travail, les influences des paramètres et leurs interactions restent parfois méconnues. On peut dénombrer ainsi plusieurs paramètres fondamentaux : la température de dépôt, les rapports de flux des espèces, l'énergie des espèces et les angles d'incidence des espèces. Ces paramètres apparaissent de plus couplés entre eux.

Malgré ce grand nombre de paramètres, des tendances générales se dégagent de toutes les études qui ont été réalisées : la synthèse du cBN nécessite la mise en œuvre d'espèces énergétiques, présente des fourchettes de travail étroites, comprises entre le dépôt de phase SP2 et la repulvérisation du film. De plus, les films sont très contraints et composés de nanocristallites. Une couche de BN d'hybridation SP2 est comprise entre le substrat et la couche de cBN. Sa présence systématique indique qu'il y a deux temps lors de la synthèse d'un film de cBN, la germination du cBN à partir de la couche SP2, puis la croissance du film. L'existence de ces deux temps, d'abord compris intuitivement, a été validée par des expériences récentes (36,55)

La synthèse du cBN reste cependant mal connue. De nombreux modèles ont été élaborés mais ils restent l'objet de critiques, aucun d'entre eux ne pouvant à lui seul rendre compte des résultats expérimentaux. La cause de la mauvaise adhérence des films reste elle-même sujette à hypothèses, et donc sans solution. Des auteurs ont récemment réussi à l'améliorer considérablement (33) mais au prix de l'utilisation de hautes températures (supérieures à 1000°C), qui excluent donc toute une série de substrats. Par conséquent le travail de recherche concernant le cBN reste d'actualité, d'un point de vue fondamental et pratique.

Notre étude se situe dans cette optique, notre objectif principal étant d'améliorer les propriétés des couches minces de cBN et de contribuer à la connaissance de ce matériau, par l'apport de résultats expérimentaux. Pour ce faire nous avons travaillé avec une méthode de dépôt nommée « IBAD » (évaporation assistée par faisceau d'ions), la particularité de nos expérimentations étant de travailler à basse température (200-250°C), c'est à dire à une température plus basse que la majorité des études déjà menées. Nous avons pu déterminer, dans cette gamme de températures, les conditions de travail optimales. Notre axe de recherche a alors été de chercher à améliorer l'adhérence des films, non pas en explorant la gamme des conditions de dépôts où en déposant des sous couches intermédiaires, mais en modifiant les conditions de dépôt au cours d'une même expérience, c'est à dire en jouant sur les différences que comportent la germination et la croissance des films.

Cette thèse se décompose ainsi en 6 chapitres. Dans le premier nous présenterons le matériau, les différentes techniques de dépôt ainsi qu'une synthèse des résultats connus à ce jour. Le deuxième chapitre sera consacré à la description de l'installation de dépôt ainsi qu'à celle des moyens de caractérisation que nous avons utilisés.

Dans le chapitre III les conditions de synthèse du cBN à basse température seront présentées, ainsi que les résultats des caractérisations des films et leur comparaison avec ceux qui ont été réalisés à des températures plus importantes.

Dans le chapitre IV nous aborderons les problèmes relatifs au changement de phase et à l'apparition du cBN, par le biais des observations que nous avons pu effectuer. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation de nos résultats concernant l'étude de la différenciation des temps de germination et de croissance des films. Nous terminerons (chapitre VI) par une discussion sur l'accord entre les modèles et nos observations, puis par une conclusion générale de nos travaux.

## I-Généralités sur le Nitrure de Bore

Ce chapitre a pour objectif de donner des informations sur le Nitrure de Bore en couche mince, sur ses domaines d'applications et les différentes techniques de son élaboration. Nous commencerons par récapituler les différentes phases du Nitrure de Bore, puis nous présenterons les propriétés et les applications possibles de ce matériau. Les mécanismes mis en jeu dans les méthodes PVD seront évoqués, ainsi que les différents modèles qui se proposent de rendre compte de la croissance de la phase qui nous intéresse au cours de ces travaux, c'est-à-dire la phase cubique du Nitrure de Bore.

### 1-1 Structures cristallographiques du Nitrure de Bore et diagrammes de phases

Les éléments Bore et Azote forment un composé, le Nitrure de Bore, qui présente au moins quatre formes cristallines : deux phases d'hybridation SP<sup>2</sup> (hexagonale et rhomboédrique) et deux phases d'hybridation SP<sup>3</sup> (wurtzite et cubique) (Figure 1-1).

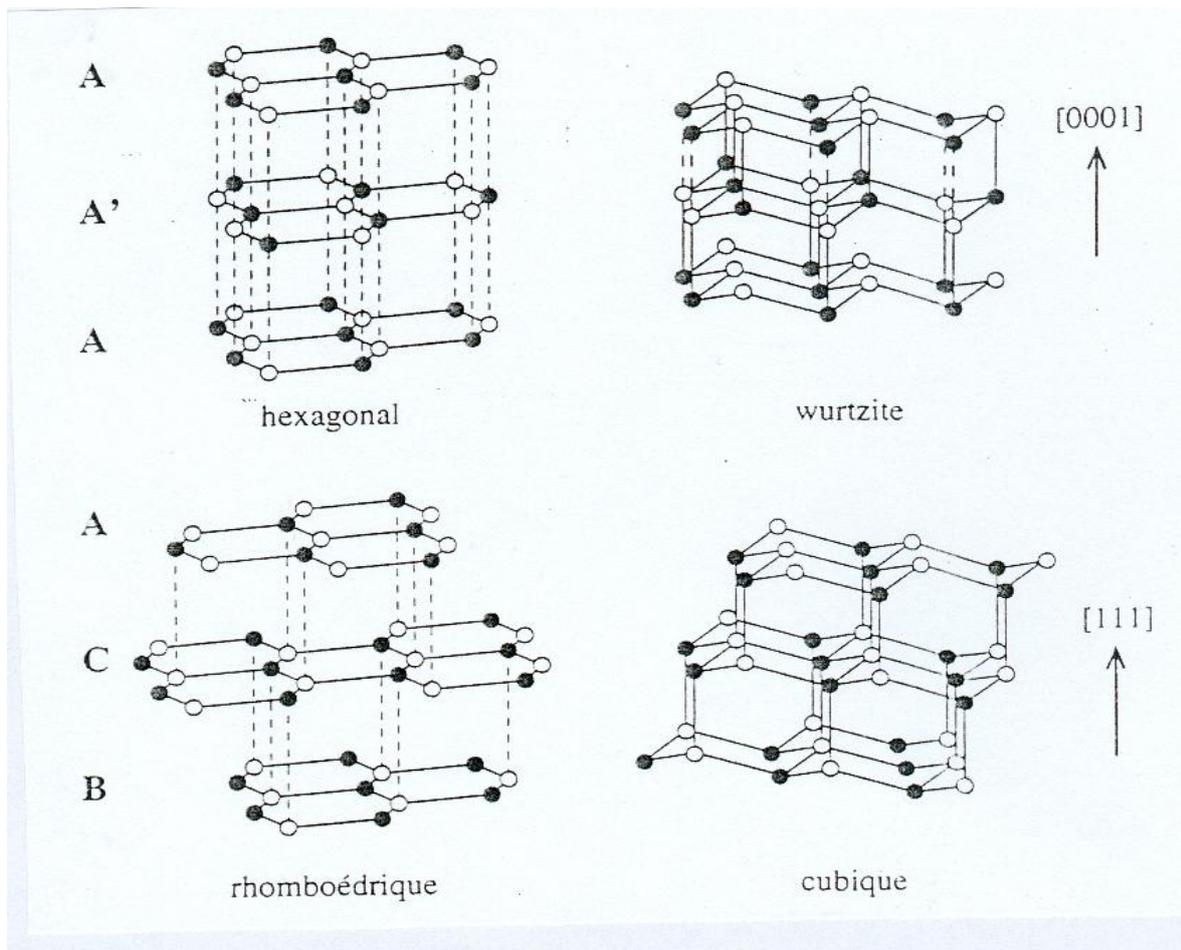


Figure 1-1 : Représentation des structures cristallines du Nitrure de Bore

Le Nitrure de Bore hexagonal : la maille hexagonale du Nitrure de Bore (hBN) est constituée d'un empilement de plans d'hexagone  $B_3N_3$  suivant l'axe c [0001] où chaque atome de Bore est lié, dans le même plan, à trois atomes d'Azote et où inversement chaque

atome d'Azote est lié à trois atomes de Bore. La séquence de ces plans est de type AA'AA', le plan A' étant déduit du plan A par une rotation de 60° et une translation (0,0,1/2).

Le Nitrure de Bore rhomboédrique (rBN), moins connu, est constitué également de plans B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> identiques à ceux du hBN mais avec un autre empilement le long de l'axe c. La séquence des plans est ici de type ABCABC où les passages A→B et B→C sont obtenus par translation de vecteur (1,1,0,1/3). Cette structure a été obtenue par voie de synthèse sous des conditions de haute pression et haute température, sous forme de petits cristaux (3) ou en couche mince par voie CVD (4).

Le Nitrure de Bore de type würtzite provient d'une déformation de la maille hexagonale. En effet l'espace entre les plans dans le hBN peut être réduit par une compression à haute pression avec une déformation des hexagones qui conduit à un changement d'hybridation SP<sup>2</sup>→SP<sup>3</sup>. Comme dans le Nitrure de Bore cubique, les atomes de Bore et d'Azote présentent une coordinence tétraédrique. Lorsque du hBN est soumis à des séries de chocs compressifs la phase würtzitique est observée avant l'apparition du cBN (5).

Le Nitrure de Bore cubique est organisé selon une structure de type blende. Les atomes d'Azote constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de Bore se logent dans les sites tétraédriques. Chaque atome de Bore est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'Azote, et inversement.

Il existe également la structure amorphe (aBN) ainsi que la structure turbostratique (tBN). La structure turbostratique est une forme particulière de hBN car l'empilement des feuillettes et leur orientation les uns par rapport aux autres sont aléatoires.

Le diagramme de phase reste aujourd'hui sujet à controverse. Les premiers diagrammes (6) indiquaient que le hBN est thermodynamiquement stable à pression et température ambiante, tandis que le cBN était stable uniquement dans la zone de haute pression. Dans cette zone la nucléation du cBN serait spontanée (Figure 1-2). Cette représentation est remise en cause car des expérimentations et des calculs récents suggèrent que la courbe d'équilibre soit décalée vers les basses pressions (7,8). La phase cubique pourrait ainsi être la phase stable à température et pression ambiante. Dans tous les cas la transition de la phase SP<sup>2</sup> vers SP<sup>3</sup> nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie non négligeable.

De plus la phase qui se forme lors de l'application d'une pression à basse température dépend beaucoup du matériau précurseur. Par exemple, à cause de la similitude d'ordonnement des feuillettes, du hBN bien ordonné se transforme sous l'action d'une forte pression en wBN tandis que le rBN se transforme en cBN. Dans ces deux cas les transitions de phase s'opèrent à température ambiante par simple application de pression situées bien au-dessus de la courbe d'équilibre de Bundy-Wentorf (supérieures à 11 et 8 GPa respectivement, (9,10,6)).

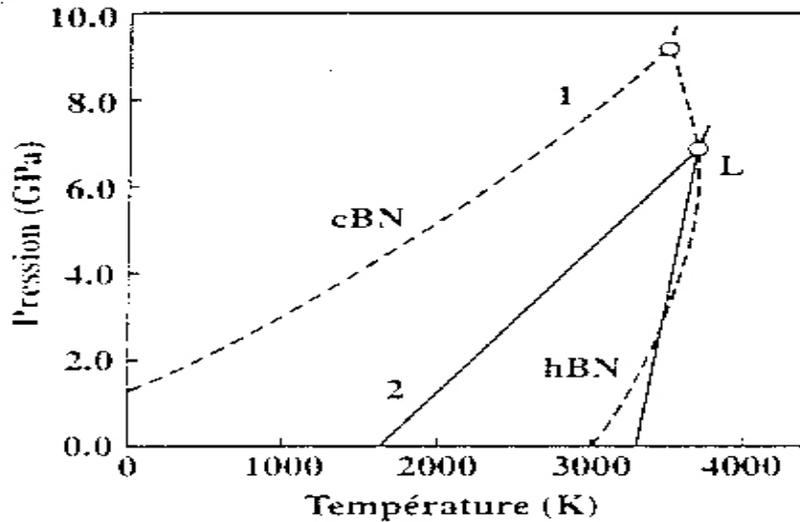


Figure 1-2 : Diagramme des phases du BN selon V. Solozhenko (7) : - - - - : courbe d'équilibre de Bundy-Wentorf (6). - . - . - : courbe d'équilibre de V. Solozhenko

## 1-2 Propriétés et applications potentielles

### 1-2-1 Propriétés du hBN

Le Nitrure de Bore hexagonal est un bon diélectrique et n'absorbe pas la lumière visible. En outre, contrairement au carbone graphite, l'oxydation de la surface ne s'accompagne pas d'une consommation du matériau. Des revêtements d'éléments chauffant en Nitrure de Bore hexagonal peuvent ainsi résister à l'oxygène jusqu'à des températures élevées dépassant 1000°C, ses propriétés lubrifiantes concurrençant alors le graphite pour certaines utilisations à hautes températures. C'est également une céramique facilement usinable.

### 1-2-2 Propriétés du cBN

Le Nitrure de Bore cubique présente quant à lui des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau de grand intérêt technologique, ceci dans les domaines de la mécanique, de l'optique et de la micro-électronique. Ses applications potentielles sont donc nombreuses et variées. Le tableau 1-1 permet de comparer ses principales propriétés à celles du diamant, ainsi qu'à celles du hBN.

Tout d'abord, il s'agit d'un matériau possédant une très grande dureté (ses performances le placent juste en dessous du diamant) et une très bonne conductivité thermique. Ces deux propriétés montrent qu'il est appelé à servir, de même que le diamant, de revêtement mécanique comme couche antiusure, procurant aux outils ainsi revêtus une durée de vie supérieure et des résultats nettement améliorés. L'obstacle à une telle utilisation reste à ce jour la mauvaise adhérence du matériau. Des outils de cBN massif existent cependant et sont couramment utilisés, leurs inconvénients étant leur fragilité et leur coût. Le revêtement

d'outils par des couches mince de cBN apporterait donc de grands avantages industriels. De plus, du fait de sa grande stabilité thermique (il résiste jusqu'à 1400°C dans l'air sans oxydation ni transformation en Nitrure de Bore hexagonal) le Nitrure de Bore cubique est préféré au diamant pour l'usinage des alliages hautes températures et des alliages ferreux. En effet, il est stable en présence de fer jusqu'à 1500-1600K, contrairement au diamant.

Propriétés	HBN	cBN	Diamant
<b>Structurales</b>			
Structure	P63/mmc	Cubique F43m	Cubique Fd3m
Paramètre de maille (A)	a 2,504 b 6,661	3,615	3,567
Distance interatomique (A)	a 1,446 b 3,33	1,57	1,54
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,28	3,48	3,52
<b>Mécaniques</b>			
Dureté (Gpa)	10	45	90
Module d'Young (Gpa)	200	758	1050
<b>Thermiques</b>			
Conductivité à 300K (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	a > 2,25 c 0,03	13	20
Expansion à 400°C (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	a -2,9 c 40,5	4,8	3,5
Stabilité à l'oxydation (°C)	> 1000	1200	600
Graphitisation		>1550	1400
<b>Optiques</b>			
Indice de réfraction à 589,3 nm	a 1,65 c 2,13	2,097 – 2,117	2,417
Energie de bande interdite (eV)	3,2 – 5,8 direct	6 – 6,4 indirect	5,47 indirect
<b>Electriques</b>			
Resistivité (Ω cm)	a 10 <sup>10</sup> c 10 <sup>12</sup>	10 <sup>16</sup>	10 <sup>13</sup>

Tableau 1-1 : Principales propriétés du BN et du diamant

De plus, ce matériau est le premier et le plus léger des semi-conducteurs de type III-V, sa valeur d'énergie de bande interdite, de type indirecte, étant la plus importante de ces semi-

conducteurs. Il peut en outre être dopé n ou p beaucoup plus facilement que le diamant. De ce fait, il a des applications potentielles en tant que semi-conducteur pour l'électronique de puissance ou de haute tension. Sa valeur de bande interdite en fait également un émetteur et vraisemblablement un récepteur dans l'ultraviolet (11).

Par ailleurs, il s'agit d'un très bon isolant électrique. Cette propriété alliée à sa bonne conduction de la chaleur lui permet de former, avec le diamant, un bon candidat pour la réalisation de céramiques destinées à l'encapsulation de circuits intégrés, ou de substrats destinés à la micro-électronique haute fréquence ou de puissance. Il pourrait aussi servir de diélectrique pour les diodes MIS ou pour les capacitances. Comme ce matériau possède également une remarquable résistance à l'irradiation, on peut espérer en faire des détecteurs pour faisceau de particules.

D'un point de vue optique il apparaît comme un matériau de choix pour la réalisation d'éléments optiques de puissance, de membranes de lithographies. En effet, en raison des faibles numéros atomiques de ses composants, il présente une faible absorption aux rayons X et est transparent dans l'ultraviolet, le visible et une bonne part de l'infrarouge.

### **1-3 Méthodes de synthèse par couches minces**

Les couches minces de Nitrure de Bore peuvent être élaborées par de nombreuses méthodes. Celles-ci se divisent en deux grandes catégories, les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) et les méthodes PVD (Physical Vapor deposition). Nous allons maintenant passer en revue les principes de ces méthodes.

#### **1-3-1 Dépôt chimique en phase vapeur CVD**

Il s'agit dans ce type de méthode de mettre en contact des composés gazeux avec le substrat à recouvrir. Il y a alors réaction chimique avec formation du composé solide, et désorption des espèces volatiles formées lors de la réaction. L'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction peut être thermique, on parle alors de CVD thermique. Si la réaction est déclenchée par une décharge électrique (continue DC, radiofréquence RF) il s'agit d'une méthode CVD assistée par plasma (PACVD).

Les tentatives de dépôt de cBN par CVD thermique n'ont pas abouti. Les films ne contenaient que des sites SP<sup>2</sup>. (12) Par conséquent ces techniques sont désormais abandonnées.

Les méthodes PACVD ont été par contre parmi les premières techniques utilisées qui ont permis de synthétiser de grandes fractions de cBN, le gaz le plus communément utilisé étant B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dans N<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub>. D'une manière générale la synthèse du cBN nécessite un bombardement de particules énergétiques durant la croissance.

Les méthodes CVD sont, comme pour la PVD, des méthodes applicables simplement par l'industrie. Elles sont généralement peu coûteuses et peuvent recouvrir des substrats irréguliers d'une façon plus homogène que les méthodes PVD. Elles présentent toutefois les inconvénients de favoriser une plus grande contamination des films et de ne pas permettre d'obtenir autant de phase cubique que les méthodes PVD, les pourcentages maximaux étant aux alentours de 75%. Ainsi, cette limitation a été attribuée au taux d'incorporation dans le film de l'Hydrogène (145,146). De plus, la température de dépôt étant généralement élevée, elle exclut l'utilisation de certains substrats.

### **1-3-2 Dépôt physique en phase vapeur PVD**

Les méthodes PVD peuvent être schématiquement décomposées en trois étapes :

- mise en phase vapeur des espèces à déposer, cette phase pouvant être créée soit par pulvérisation soit par évaporation.
- transport des espèces, sous une forme neutre ou ionisée, jusqu'au substrat
- interaction et thermalisation des espèces sur le substrat

Il existe de nombreux types de techniques PVD dont nous allons présenter un aperçu :Elles diffèrent principalement par les types de source des éléments B et N et sur la façon dont ces éléments sont transportés jusqu'au substrat.

#### **1-3-2-1 Dépôt par ablation laser assistée**

L'ablation laser consiste à irradier une cible avec un rayonnement laser. La matière éjectée est ensuite collectée sur le substrat. La couche en croissance peut également être bombardée par des ions, créés soit dans un canon à ion soit dans une décharge électrique (continue ou radiofréquence) amorcée entre la cible et le substrat. On parle alors d'ablation laser assistée.

L'ablation laser assistée a permis d'obtenir de hauts pourcentages de cBN (jusqu'à 85%) en utilisant des cibles de hBN (13-17). Les inconvénients de cette méthode proviennent de son faible potentiel industriel et de l'incorporation dans la couche de particules provenant de la cible.

#### **1-3-2-2 Dépôt Ionique (Ion Plating)**

Cette technique fut la première par laquelle le cBN fut synthétisé (Inagawa, 1987 (2)). Son principe est d'évaporer le Bore grâce à un canon à électrons en présence d'une décharge amorcée en polarisant le substrat en RF.

Inagawa et al. ont obtenu des fractions optimales de cBN de 70% en utilisant de l'Azote pur, cette fraction ne pouvant être augmentée par un mélange Azote/Argon. De nombreux auteurs ont depuis synthétisé du cBN par cette méthode (18-26), obtenant des fractions de cBN allant jusqu'à 90%.

Une variante de cette technique est le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) où le faisceau ionique est issu d'une source, souvent de type Kauffmann. Ce faisceau bombarde la couche en croissance avec ou sans polarisation du substrat. Son intérêt est de permettre une bonne mesure des flux d'ions et d'atomes ainsi que le contrôle de l'angle d'incidence des ions sur le substrat. Par cette méthode de nombreux auteurs ont obtenu des films de cBN et déterminé des gammes de travail en faisant varier différents paramètres. Kester et al. (27,28,29) ont montré qu'il existe un rapport de quantité de mouvement des ions par atome optimal pour synthétiser le maximum de cBN, quel que soit le gaz d'appoint à l'Azote (Argon, Xenon ou Krypton). Ils ont de plus introduit la notion de température optimale de dépôt (située entre 200 et 500°C, pour une énergie des ions de 500V). Sueda et al.(30) ont montré que l'incidence des ions sur le substrat la plus favorable à la synthèse du cBN est normale, du fait de l'augmentation de la repulvérisation de la couche en incidence rasante.

Cette technique est un bon outil pour mener des travaux de recherche car elle permet de découpler des paramètres qui restent dépendant dans d'autres méthodes, comme les méthodes de pulvérisation. Elle a pour inconvénient de ne pas être facilement industrialisable.

### **1-3-2-3 Pulvérisation**

Le principe de cette méthode consiste à créer un plasma entre une cible du matériau à déposer qui est polarisée négativement (cathode) et un porte substrat qui est polarisé positivement (anode). Les ions présents dans le plasma sont accélérés vers la cathode et vont entraîner la pulvérisation de la cible, une partie des atomes pulvérisés vont alors se condenser sur le substrat situé en face de la cible. Ce substrat peut être polarisé en radiofréquence ou en continu (DC) ce qui permet un bombardement ionique pendant la croissance de la couche. La pulvérisation magnétron, qui est une variante de cette méthode, consiste à augmenter la densité du plasma, donc la vitesse de dépôt, par confinement électromagnétique.

De nombreuses études ont montré que de hautes proportions de cBN pouvaient être synthétisées par cette méthode (31-42).

Cette méthode présente l'intérêt d'être facilement industrialisable, car elle est simple de mise en œuvre, bien reproductible et contrôlable; Cependant son inconvénient majeur, dans le cadre d'une application de recherche, est de ne pas permettre le découplage de paramètres de dépôts tels le flux ionique (J) et le flux atomique (a).

### **1-3-2-4 Autre technique de dépôt**

Très récemment Hofsäss et al. (55,60,68,69) ont utilisé une nouvelle technique de dépôt, nommée MSIBD (mass selected ion beam deposition) qui leur permet de contrôler leurs flux indépendamment et de s'affranchir de la contrainte d'introduire un gaz noble dans le mélange gazeux. En effet le faisceau ionique est composé alternativement d'ions  $^{11}\text{B}^+$  et  $^{14}\text{N}^+$ , par une sélection en masse des espèces. Il y a un apport de l'énergie transmise à la couche de par l'ionisation des atomes de Bore. Cette technique a permis de synthétiser du cBN à des taux comparables à ceux des autres méthodes PVD.

## **1-4 Synthèse du Nitrure de Bore cubique par assistance de faisceau d'ions**

L'objet de ce paragraphe est de présenter succinctement les phénomènes mis en jeu par les méthodes PVD ainsi que les conditions requises pour synthétiser du cBN.

### **1-4-1 Introduction**

La synthèse du Nitrure de Bore par assistance ionique résulte d'un phénomène complexe : des atomes de Bore mis en phase gazeuse se condensent sur un substrat qui est soumis simultanément au bombardement d'un faisceau d'ions contenant des ions Azote. Les ions perdent leur énergie cinétique, soit en la transférant aux atomes de Bore qui sont ainsi projetés dans le volume de la couche, soit en s'implantant directement dans la couche. Des cascades de collisions se produisent, qui créent des lacunes dans le matériau, lesquelles sont à leur tour comblées par des atomes déplacés. Si leur nombre excède celui des lacunes des atomes interstitiels sont incorporés, phénomène causant une déformation du matériau et une densification de celui-ci. Par ailleurs des atomes peuvent être pulvérisés, c'est-à-dire éjectés du film. Il s'agit donc d'un ensemble de phénomènes qui ne peuvent être modélisés que de manière statistique.

La phase hexagonale ou turbostratique du Nitrure de Bore est synthétisée simplement par ce type de méthode. Cependant la synthèse de la phase cubique s'est avérée plus difficile, du fait

d'un ensemble de conditions précises qui doivent être respectées. Elle a été réalisée pour la première fois par Inagawa et al (2) en 1987, par ajout d'Argon dans le flux ionique, lequel a pour effet d'augmenter l'énergie cédée au film tout en n'en modifiant que faiblement la composition, du fait de la non-réactivité de l'Argon. D'une manière générale la synthèse du cBN nécessite un apport d'énergie supérieur à celui de la synthèse des phases SP2. La condition d'un apport d'ions Argon n'est cependant pas impératif puisqu'un certain nombre d'auteurs ont réussi à obtenir du cBN uniquement avec de l'Azote par méthode de pulvérisation RF (139) ou MSIBD (55,68,69). Cependant, par méthode IBAD et ion plating l'apport d'Argon semble indispensable à la formation du cBN (18,44,151) ou du moins à l'optimisation de son taux (27,48). Les différences constatées à ce propos pourraient être liées aux variations de l'angle d'incidence des ions sur le substrat utilisés par les auteurs (151).

### 1-4-2 Couplage énergie / flux ionique

Différents auteurs ont observé en 1992 (Kester and Messier (27), Ikeda (43) et al., Tanabe et al.(44)) que le cBN se formait uniquement pour certaines valeurs d'énergie des ions et de rapports de flux d'ions / atomes arrivant sur le substrat (noté J/a). Le taux de cBN formé est très sensible aux variations de ce rapport de flux puisqu'une faible augmentation de ce dernier suffit à provoquer une augmentation très importante de la proportion de phase cubique dans la couche. Reinke et al. ont représenté les formations de phase du BN en fonction de l'énergie des ions, ce qui peut être schématisé sur le schéma X : On constate que la formation d'un taux élevé de cBN se produit à énergie faible si les rapports de flux sont élevés, et à énergie forte si les rapports de flux sont faibles. Par ailleurs, si l'on fixe l'un des deux paramètres en faisant varier le second et que l'on observe les phases de BN formées dans la couche on doit obtenir une série Phase SP2 (hBN) / Phase SP3 (cubique) / mélange SP2-SP3 /repulvérisation. Le taux de cBN formé décrit donc une courbe en cloche, forme générale qui a été relevée par de nombreux auteurs

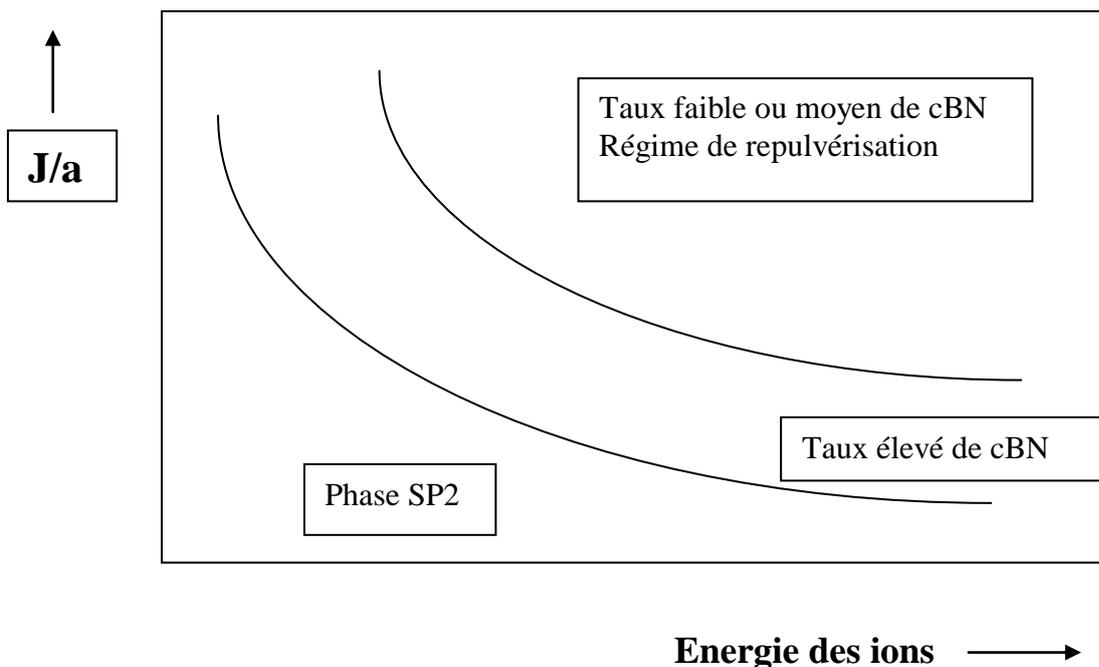


Schéma 1-1 : représentation des domaines de synthèse des phases du BN

Kester et Messier (27) ont proposé de lier l'apparition du % de cBN à la quantité de mouvement ( $P/a$ ) transmise des ions aux atomes, ce qui permet de définir un paramètre unique. Il est donné par

$$P/a = \sum_i (J_i/a) \cdot (2m_i E_i \gamma_i)^{1/2}$$

Où  $m_i$  est la masse des espèces ioniques  
 $E_i$  est l'énergie des espèces ioniques  
 $\gamma_i$  est un coefficient indiquant que l'on se situe dans le cadre d'une collision simple, de plein fouet et élastique. Ce coefficient est donné par

$$\gamma_i = \frac{4 \cdot m_i \cdot M_{\text{atome}}}{(m_i + M_{\text{atome}})^2}$$

Pour Kester et Messier la difficulté d'obtenir du cBN avec un bombardement ionique uniquement composé d'Azote s'explique par la différence de masse entre l'Azote et l'Argon. En effet l'obtention de la même valeur  $P/a$  avec de l'Azote nécessite un nombre plus important d'ions, donc une repulvérisation plus importante de la couche : la zone d'obtention du cBN serait alors, dans cette interprétation, plus étroite.

Plusieurs chercheurs ont trouvé que l'apparition du cBN avait lieu autour d'une valeur seuil de  $P/a$  de 200 (ev-amu)<sup>1/2</sup> (21,34,45,48) ou que la formation du cBN était bien liée à  $E^{1/2}$  (21,34). Cependant Mirkarimi et al. (15) proposèrent de considérer la quantité de mouvement totale par atome de Bore du fait que les interactions entre les ions et les atomes ne sont pas de simples collisions mais au contraire des cascades de collisions. Le coefficient  $P_{\text{Tot}}/a$  est donné alors par

$$P_{\text{Tot}}/a = \sum_i (J_i/a) \cdot (2m_i E_i)^{1/2}$$

La valeur seuil de ce coefficient pour l'apparition de la phase cubique est très proche de celle du coefficient  $P/a$  et les % maximaux de cBN sont attendus pour une valeur d'environ 250 (ev-amu)<sup>1/2</sup>.

Cependant il apparaît que ces deux coefficients, s'ils décrivent correctement, du moins dans certaines gammes de travail, l'apparition de la phase cubique, s'avèrent inadaptés pour les basses énergies ioniques. Ainsi pour des énergies inférieures à 500 eV Reinke (45-47) définit la formation du cBN comme ayant une dépendance à l'énergie en  $E^1$ . Séné et al (49) ont suggéré que cette dépendance est de la forme  $(E - E_0)^{1/2}$ , ou  $E_0$  est une constante comprise entre 100 et 200 eV. Cependant certains auteurs ont depuis obtenu du cBN (50,36) avec des énergies inférieures à 100 eV.

Enfin Séné (51), suite à des simulations effectuées sur code TRIDYN, souligna que ces coefficients représentent plutôt une bonne approximation de la variation du pouvoir d'arrêt nucléaire du Nitrure de Bore pour les ions Azote et Argon qu'une réelle quantité de mouvement communiquée au Bore.

### **1-4-3 Effet de la température**

La température est un paramètre très important concernant la synthèse du cBN. D'une manière générale on peut dire que son rôle est de favoriser la diffusion et désorption des espèces à l'intérieur de la couche, pouvant ainsi permettre de meilleurs réarrangements atomiques et donc, par exemple, de diminuer la contrainte ou d'améliorer l'ordre cristallin. Cependant dans la mesure où la transition de phase s'effectuerait grâce à cette contrainte (cf partie 1-6) on peut s'attendre à ce qu'elle joue un rôle important.

Une température seuil en dessous de laquelle le cBN ne peut être synthétisé a été rapporté par plusieurs auteurs mais elle reste sujette à discussion. Elle est considérée selon les auteurs proche de 100°C (13), 130°C (16), 150°C (52) ou encore comprise entre 200 et 300°C (53). Le taux de cBN contenu dans les films augmente généralement avec la température, en maintenant constants les autres paramètres, jusqu'à une température optimale (généralement 400-500°C). Séné (51) décrit ainsi une augmentation du taux de cBN de 50% à 80% lorsque la température passe de 200°C à 400°C, ainsi que Friedmann (13), pour lequel les proportions passent de 70% à 80%. La température optimale est de 460°C pour Park et al (54), de 550 °c pour Mikarimi (52). Ce taux a ensuite tendance à décroître ( pour Friedman il passe à 60% à 800°C). Pour lui la diminution de ce taux serait due à une trop grande mobilité atomique favorisant la relaxation des contraintes et limitant de ce fait la formation de cBN.

Cependant Kidner et al.(81) et Taylor et al.(126) ont réussi à synthétiser de fortes proportions de cBN à de très hautes températures (850-1200°C) en utilisant de faibles énergies ioniques et de faibles vitesses de dépôt, par des méthodes de pulvérisation RF. Cette voie de recherche a permis une réduction significative de la contrainte dans les films. J. Pascallon (56) a également réussi à synthétiser du cBN par IBAD à 1000°C, tout en observant une diminution du taux de cBN (qui passe d'environ 80% à 400°C à 62 %).

Enfin un résultat original a été obtenu récemment par Feldermann et al.(55): ils ont fait germer du cBN à des températures supérieures à 160°C puis ont poursuivi la croissance du film à température ambiante par refroidissement du substrat. Ils ont constaté que cette température permet une croissance du cBN sans modification de la contrainte et des pics IR. La notion de température seuil s'appliquerait donc uniquement comme condition limite pour la nucléation du cBN.(3).

L'augmentation de la température a pour effet également de modifier la structure des films (cf. paragraphe 1-5). Elle entraîne une augmentation de l'épaisseur de la sous couche de hBN (Kester et al. (53)) et de la taille des cristaux de cBN (Friedmann et al. (13)). De plus les plans de hBN sont mieux ordonnés (McCarty et al. (57)).

### **1-4-4 Condition de stœchiométrie**

Les différents travaux effectués sur le cBN, dans les cas où les rapports de flux peuvent être mesurés, ont posé comme condition limite pour l'obtention du cBN d'avoir un rapport de flux d'Azote sur le Bore au moins égal à 1. Par ailleurs Hackenberger et al. (19), suite à la compilation des résultats de plusieurs auteurs utilisant diverses méthodes de dépôt et à ses propres résultats conclut que la phase cubique possède une composition proche de la stœchiométrie, même lorsque les rapports de flux N/B utilisés sont supérieurs à 1. Lorsque la composition de la couche s'éloigne de la stœchiométrie la proportion de phase cubique diminue et l'on synthétise de la phase SP2. Il en conclut qu'une des conditions de synthèse du

cBN est d'imposer des conditions telles que l'Azote supplémentaire puisse diffuser ou être repulvérisé. Par ailleurs il prédit que l'augmentation de température, dans la mesure où elle accroît la diffusion des atomes, doit permettre d'augmenter la taille des cristaux de cBN ce qui est conforme aux résultats exposés dans le paragraphe 1-4-3.

Reinke et al. (58,59) proposent également que l'une des conditions de synthèse de grandes proportions de cBN soit que le rapport  $[N]/[B]$  soit compris entre 0,9 et 1,1. Pour eux, la réapparition de la phase SP2 (phase baptisée xBN pour la différencier de la phase hexagonale obtenue à faible énergie, avant l'apparition de la phase cubique) entre la zone correspondant à la phase cubique et la zone de repulvérisation, lorsque l'on augmente l'énergie de dépôt et que l'on garde les autres paramètres constants, est due à une diminution de ce rapport, du fait de phénomènes complexes de repulvérisation.

De même, pour des conditions d'énergie et de températures égales, mais en modifiant le rapport  $[N]/[B]$  contenu dans la couche Höfsass et al.(60) ont montré qu'il est nécessaire qu'il soit proche de 1.

### 1-5 Structure des films de cBN

De nombreuses études ont été réalisées concernant la structure des films de cBN, en particulier par TEM, qui ont permis de dégager des constantes, et cela pour les différents points suivants :

#### 1-5-1 Géométrie :

les films présentant de faibles taux de cBN, et qui présentent une épaisseur significative, sont constitués de mélanges de phases SP2 et SP3. Les films présentant des taux élevés de cBN se caractérisent par des empilements successifs des phases que l'on représente sur le schéma 1-2. La microstructure de ces films présente une couche de BN amorphe surmontée d'une couche de BN hexagonal, puis de la couche de cBN. Enfin à la surface du film on retrouve une couche de BN hybridée SP2. Ces observations ont été présentées par de très nombreux auteurs, utilisant des méthodes variées (13,29,56,61,62,63,64,65,95,138,147). Les épaisseurs respectives des différentes couches dépendent des auteurs et des conditions de dépôt.

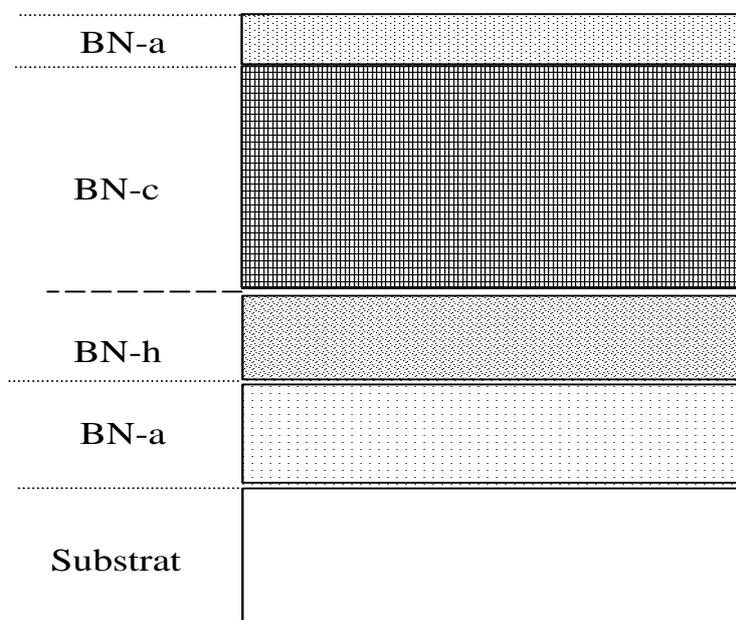


Schéma 1-2 : représentation en coupe d'un film de cBN

La couche surfacique de phase SP2 est ainsi estimée à 1,2 nm par Park et al. (66,67), à au moins deux monocouches par Séné et al (49), à 3-4 monocouches (environ 0,6 nm) par S. Ilias (48) ou encore entre 1 et 2 nm pour Höfäss (68,69). Par ailleurs l'existence de cette couche indique que le phénomène de croissance du cBN résulte d'interactions se situant dans le volume du film, du moins pour des énergies importantes. Ilias (48) a ainsi observé que son épaisseur avait tendance à augmenter avec l'augmentation de l'énergie.

L'épaisseur de la sous couche de phase SP2 varie également selon les auteurs mais reste dans la même gamme. Ainsi Kester et al. (28) ont rapporté une épaisseur de couche amorphe de 4 nm suivi de 5 nm de hBN par IBAD (T=400°C, U=500 V), J.Pascallon de 15 nm par IBAD (56). Medlin et al. (64) ont obtenus de épaisseurs approximative de 3 nm de BN-a et de 30 nm de BN-h sur des films déposés par IAPLD. Par la même méthode Ballal et al. (70) ont observé une épaisseur de 20 nm de BN-h. Sa présence indique que l'apparition du cBN ne se produit qu'à partir de la phase SP2 et que celle-ci est donc une étape nécessaire dans la synthèse, indépendamment de la méthode de dépôt utilisée.

Seules quelques exceptions ont été observées . Ainsi Mirkarimi (52) signale avoir observé la présence d'une couche amorphe directement à l'interface cBN-substrat, ceci par méthode IAPLD et sur un substrat  $\beta$ -SiC. Il est possible que ce substrat joue un rôle dans ce résultat. De plus, Yamashita et al. (142) n'ont pas observé de sous couche texturée de hBN précédant la couche de cBN mais une sous couche de BN amorphe. L'utilisation de la méthode de dépôt MSIBD, qui dans ce cas a entraîné un début de dépôt très riche en Bore, en est probablement la cause.

Le tableau 1-2 récapitule un certain nombre de ces données :

Méthodes De dépôt	substrat	Energie	Temp. °C	e BN-a nm	eBN h nm	hBN surface	Taille Grains nm	ref
<b>IBAD</b>	Si	500	400 200	4 7	5			29 92
IBAD	Si	500	700	5	15			29
IAPLD	Si	1000	400	3	30		30-40 nm	64
IAPLD	Si	1000	400		20			70
MSIBD	Si	500	350	4	5-9	1-2 nm	10 nm	68 69
Pulv. RF	<b>Si</b>	100	1100	5	30			93
IAPLD	Diamant	200 / 800	500	1	0-17			52
IBAD	B/Si	300	400		13 (a+h)	0,6 nm	20 nm	48 95
IBAD	B/ Si	600	400	3	19		20 nm	48
IABSD	Si	350	460	4	5	1,2 nm		67
Ion Plating	Si/Ti		400		50		5-20	94

Ion plating	Si		400				10-20	94
Pulv RF	Si	96	1000		Inf 50		100 nm 88 cm-1	96

Tableau 1-2 : récapitulatif de données structurales de films de cBN

### 1-5-2 Etat de cristallinité

Les films de cBN sont nanocristallins, la taille des cristaux de cBN étant comprise entre 5 et 100 nm au maximum et variant selon les auteurs et les conditions de dépôt. (14, 24, 48, 56, 62, 64, 71, 72, 73).

Les grains croissent comme des colonnes prenant naissance au point de nucléation et s'étirant en direction de la surface du film, jusqu'à l'apparition de la sur-couche SP2. Par ailleurs il est suggéré par Zhou et al. (74) que du hBN peut se trouver aux joints de grains. La faible taille de ces grains est généralement attribuée aux dommages causés dans la couche par l'important bombardement ionique nécessaire à la synthèse du cBN. Une autre hypothèse l'attribue à la nécessité d'avoir une stœchiométrie N/B égale à 1 dans les grains de cBN, la diffusion des atomes Azote interstitiels, liée à la température et (ou) au gradient de contrainte ainsi que leur repulvérisation limitant cette taille. (Hackenberger et al (19)). Enfin, il semblerait que la vitesse de dépôt influencerait également leur taille (151).

### 1-5-3 Orientation cristalline

Des orientations cristallines préférentielles ont été observées par de nombreux auteurs. Concernant la sous-couche de h-BN il apparaît que l'axe c de la maille hexagonale est orienté préférentiellement parallèlement à la surface du substrat. Les plans denses (00.2) sont donc perpendiculaires à cette surface. Cette configuration n'entraîne pas automatiquement la formation du cBN car elle se retrouve également dans des films entièrement constitués de hBN. Elle serait la conséquence de la contrainte biaxiale générée par le bombardement ionique (18,75,127,130,155), en représentant l'arrangement thermodynamiquement le plus stable. Les grains de cBN ont également une orientation préférentielle telle que les plans (111) du cBN sont perpendiculaires à la surface du substrat. Les plans denses du cBN (111) et du hBN (00.2) sont donc parallèles, fait observés par de nombreux auteurs ( 65, 76, 77).

## 1-6 Les modèles physiques de la synthèse du cBN

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte de la formation du cBN. Ces modèles doivent prendre en compte les caractéristiques et les conditions seuils nécessaires à l'élaboration du cBN. Ils résultent de discussions importantes au sein de la communauté scientifique et à ce jour aucun d'entre eux ne semble avoir définitivement emporté son adhésion. Nous allons présenter succinctement les quatre grands types de modèles proposés. Nous y reviendrons ultérieurement (chapitre IV), comme indiqué dans l'introduction.

### 1-6-1 Modèle de pulvérisation sélective

Reinke et al. ont proposé ce modèle en se basant sur l'idée que le hBN est pulvérisé préférentiellement au cBN. Leur modèle prétend fournir une explication à la croissance du cBN mais non à son apparition (germination). Leur démarche s'inspire du fait que les conditions de dépôt du cBN sont proches du régime de repulvérisation totale. Ils ont ainsi montré que pour des conditions typiques de dépôt de cBN plus de 60% des atomes de Bore incident sont repulvérisés (47). Ils supposent que la croissance du cBN a lieu lorsque le flux ionique est suffisamment important pour repulvériser tout le tBN qui est déposé, en se basant sur l'idée que le taux de pulvérisation du cBN est plus faible que celui du tBN. Cet argument se base sur des mesures de ces taux de repulvérisation (78,79,46) selon lesquels le rapport de ces taux tBN/cBN est de l'ordre de 1,5 lorsque l'énergie de dépôt est supérieure à 200V. Pour Reinke et al. La repulvérisation sélective aurait donc pour fonction de « purifier » la croissance du film des liaisons SP2, les atomes de Bore s'hybridant préférentiellement SP3 si du cBN s'est préalablement formé.

Ce modèle semble cependant en porte à faux avec de nombreuses observations expérimentales. Tout d'abord il existe de grandes incertitudes dans la détermination des taux de repulvérisation de ces deux phases du BN. De plus des travaux récents ont montré que la croissance du cBN pouvait s'effectuer, une fois qu'il a germé, à des énergies plus faibles que celles nécessaires à son apparition (80) et que l'on peut obtenir du cBN sous de très faibles énergies en ionisant les atomes de Bore (81). On ne se retrouve donc pas nécessairement, dans ces deux cas, dans la zone de repulvérisation du hBN. Une autre contradiction est que la surface du film présente quelques monocouches de phase SP2, et non pas directement de phase SP3, contradiction que les défenseurs de ce modèle expliquent par une reconstruction de la surface du film. Enfin il s'avère dans de nombreux cas que lorsque l'on augmente le rapport de flux J/a on synthétise à nouveau, après le point maximal d'obtention du cBN et avant la repulvérisation totale du film, la phase SP2. D'après les défenseurs de ce modèle cela serait dû à une diminution du rapport [N]/[B] (cf partie 1-4-4)

### **1-6-2 Modèle des pointes thermiques**

Ce modèle se base sur l'idée que les changements d'hybridation de SP2 vers SP3 sont engendrés par des pointes thermiques dues au bombardement ionique. Ces pointes thermiques représentent des températures et des pressions locales très élevées qui se développent suite aux cascades collisionnelles et qui, dans ce modèle, provoquent la transition de phase. Ainsi Weissantel et al. (82,83) ont estimé qu'à la suite des collisions induites par un ion de 100 eV la température atteint plusieurs milliers de Kelvin dans une sphère de rayon 0,75 nm. La pointe thermique se maintient pendant une durée d'environ  $10^{-11}$  s. La pression dans la région de la pointe thermique monte pour atteindre des valeurs locales supérieures à 10 GPa. Ces conditions de croissance sont similaires au régime de formation du cBN à haute pression et à haute température.

Ce modèle est cependant limité par le mauvais accord entre les prévisions concernant la taille des grains de cBN et les observations (cf paragraphe 1-5-2). En effet la taille des grains ne devrait pas excéder quelques nm. L'idée des pointes thermiques, qui ne peut donc à elle seule fournir une explication complète à la formation du cBN, a été par la suite incorporé dans les modèles de contrainte statique et de subplantation.

Récemment Hofsäss et al (84) ont proposé une variante de ce modèle (« modèle cylindrique de pointe thermique ») destiné à tenir compte de ces contradictions.

### 1-6-3 Modèles de transition induite par la contrainte

#### 1-6-3-1 Modèle statique de contrainte

Mckenzie et al. ont proposé ce modèle en 1992 (18) en couplant les résultats expérimentaux avec des considérations thermodynamiques. Ils ont en effet remarqué que le taux de cBN augmente de façon très importante à la condition qu'une contrainte limite d'environ 4-5 GPa soit atteinte. Ils ont de plus remarqué que cette valeur est indépendante des conditions de dépôt et qu'elle est en accord avec le diagramme de phase du BN de Bundy-Wenorf, qui prévoit une contrainte de 3 GPa pour que le changement de phase puisse se produire. Dans ce modèle l'augmentation de contrainte est donc le moyen d'accès à la région du diagramme de phase où le cBN est la phase stable.

Ils ont de plus suggéré que la contrainte augmente dans le film jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur seuil de 4-5 GPa et qu'elle permette la formation du cBN. Cette approche fournit donc une explication à l'empilement des couches aBN/ hBN/ cBN présenté en paragraphe 1-5-1 car la contrainte initiale du film est nulle. De plus, ce modèle explique l'orientation préférentielle des plans denses du tBN normale au substrat, par la minimisation de l'énergie de Gibbs (18, 127, 130).

Cependant ici encore ce modèle se trouve confronté à des objections. Tout d'abord le diagramme de phase du cBN a été récemment modifié (1-1) et par conséquent ce raisonnement pourrait être caduque. De plus Cardinale et al. (85) ainsi que Reinke et al. (86) ont montré que pour le même niveau de déformation la contrainte du cBN est plus importante que celle du hBN, du fait de la différence du module d'Young. Par conséquent il est difficile de savoir si l'augmentation de contrainte relevée par Mckenzie est cause ou conséquence de l'apparition du cBN dans le film.

Enfin il existe des objections fondamentales concernant les relations générales qui ont été établies par divers auteurs entre le niveau de contrainte des films et les conditions de dépôt, et qui ne se trouvent pas validés dans le cas du Nitrure de Bore. La relation de Windischmann (87,88,89) se propose de relier la contrainte avec le flux ionique et la racine de l'énergie

$$\sigma = C\delta J E^{1/2}$$

C	constante
J	flux ionique
$\delta$	coefficient dépendant des masses atomiques des espèces

Si cette relation était vérifiée elle pourrait fournir, dans le cadre du modèle de contrainte statique, une justification aux observations de Kester et Messier (cf paragraphe 1-4-2). Elle est cependant bâtie sur l'idée que la déformation du matériau est proportionnelle à la quantité d'atomes déplacés de leur site d'équilibre par les cascades de collisions, et sur l'hypothèse que les défauts ainsi générés ne sont pas «réparés» par la suite, au cours des collisions suivantes. En ce sens il s'agit d'une relation «statique» qui ne correspond pas aux simulations.

En partant de l'approche de Windischmann mais en y incluant un processus de relaxation prévu par le modèle des pointes thermiques Davis (149) a proposé une deuxième relation

$$\sigma \propto \frac{C_0 \cdot E^{1/2}}{(a/J) + kE^{5/3}}$$

Là encore cette relation ne fournit pas une interprétation correcte à l'apparition du cBN car, pour  $J/a=1$  (condition de stoechiométrie) la contrainte est censée décroître avec l'augmentation de l'énergie. ( $\sigma \propto E^{-7/6}$ ).

### 1-6-3-2 Modèle dynamique de contrainte

Ce modèle, proposé par Mirkarimi et al. en 1994 (15), suppose également que l'apparition du cBN est liée à la contrainte du film. Il ne s'agit cependant plus de la contrainte macroscopique mais de la contrainte instantanée, générée dans un volume donné et microscopique. Cette contrainte se modifie, dans ce modèle, au cours du processus de dépôt en passant par une valeur maximale. Il postule alors que le taux de cBN maximum est obtenu pour cette valeur. Finalement ce modèle conclut à une relation de proportionnalité entre la contrainte et la racine de l'énergie, ce qui est en accord avec les observations de Kester et Messier.

### 1-6-4 Modèle de subplantation

Robertson (90) a développé ce modèle en considérant que la densité locale est responsable de l'hybridation SP2 ou SP3, et non plus la contrainte comme précédemment. Une densité locale élevée privilégierait une hybridation SP3. Cette densité serait augmentée si un ion pénètre dans le volume de la couche et se place temporairement en position interstitielle. Le taux de formation de liaisons SP3 serait alors la conséquence d'une compétition entre deux phénomènes distincts : tout d'abord la pénétration des ions incidents dans la couche, liée à leur énergie, aurait pour effet d'augmenter la densité locale ; et la relaxation de cette même énergie par pointe thermique diminuerait cette densité. Par conséquent les optima d'énergie et de flux pour obtenir la densité maximale, et partant le taux le plus important de cBN, résultent d'un compromis : si l'énergie des ions est trop faible ils n'arrivent pas à pénétrer dans le volume de la couche et forment alors en surface des liaisons SP2. Si leur énergie est trop forte où si leur flux ( $\phi$ ) est trop intense, la dissipation de leur énergie cinétique relaxe la densité et inhibe la formation des liaisons SP3.

Robertson a proposé une relation quantitative pour décrire le taux de formation de sites SP3 ( $\eta$ ), en considérant d'une façon dynamique les productions et les recombinaisons d'atomes interstitiels et de défauts.  $\eta$  est donné par

$$\eta = \frac{k_1 \cdot E^{1/2}}{\frac{1}{\phi} + 0,016 \cdot \left(\frac{P}{E_0^{5/3}}\right) \cdot E^{5/3}}$$

Où  $k_1$ ,  $E_0$ ,  $P$  sont des constantes. Cette relation ne mène cependant pas à une augmentation drastique du taux de cBN, il serait donc nécessaire d'y adjoindre l'idée d'une densité critique à partir de laquelle les liaisons SP3 commencent à se former (47).

Dworschack et al. (91) ont proposé un argument en faveur de ce modèle par le biais de simulations d'une couche de BN en cours de croissance par des ions énergétiques Argon et Azote. Ils ont prédit que la formation de cBN serait bien liée à l'augmentation de la densité locale dans la couche. Kharlamov et al. (128) ont également accrédité cette hypothèse.

### 1-6-5 Synthèse des résultats

On peut être frappé par la complémentarité de ces modèles. Ainsi, si le modèle de pulvérisation sélective ainsi que celui des pointes thermiques ne paraissent pas à eux seuls pouvoir décrire les phénomènes mis en jeu, leur injection dans les autres modèles s'est avérée indispensable. Par ailleurs les modèles de transition de phases par l'augmentation de la contrainte locale ou de la densité locale sont manifestement dépendants, car les valeurs de densité et de contrainte sont liées dans ces modèles aux mêmes causes, la production de défauts et les inclusions d'atomes interstitiels liés au bombardement ionique. La synthèse du cBN apparaît donc comme un phénomène très complexe qui peut difficilement être modélisé et sur lequel beaucoup d'interrogations subsistent.

Des limitations fortes à ces modèles existent. Ainsi, aucun d'entre eux ne prend totalement en compte l'influence de la température sur la production de cBN, celle-ci jouant pourtant un rôle déterminant, que cela soit par la présence d'une température limite ou par l'existence d'une température optimale, fonction des conditions de dépôt. De même, ils ne considèrent non plus l'influence de l'Azote dans la formation du cBN, alors que la condition d'une composition N/B proche de la stœchiométrie semble indispensable. Enfin ils ne peuvent prévoir d'augmentations aussi drastiques dans la production de sites SP3 que celles observées par les expérimentateurs, où de faibles variations des conditions de dépôt entraînent des taux de cBN très différents, qu'en y incluant des valeurs de contraintes (4-5 Gpa) ou de densités seuils.

Il est possible que ces modèles aient chacun des gammes d'énergies où leur validité soit effective. Ainsi Reinke (47) prévoit que pour des énergies d'environ 100 eV la pulvérisation sélective s'exerce, tandis que pour des énergies de 200-1000 eV ce pourrait être la subplantation (l'énergie des ions est suffisante pour pénétrer dans le volume de la couche).

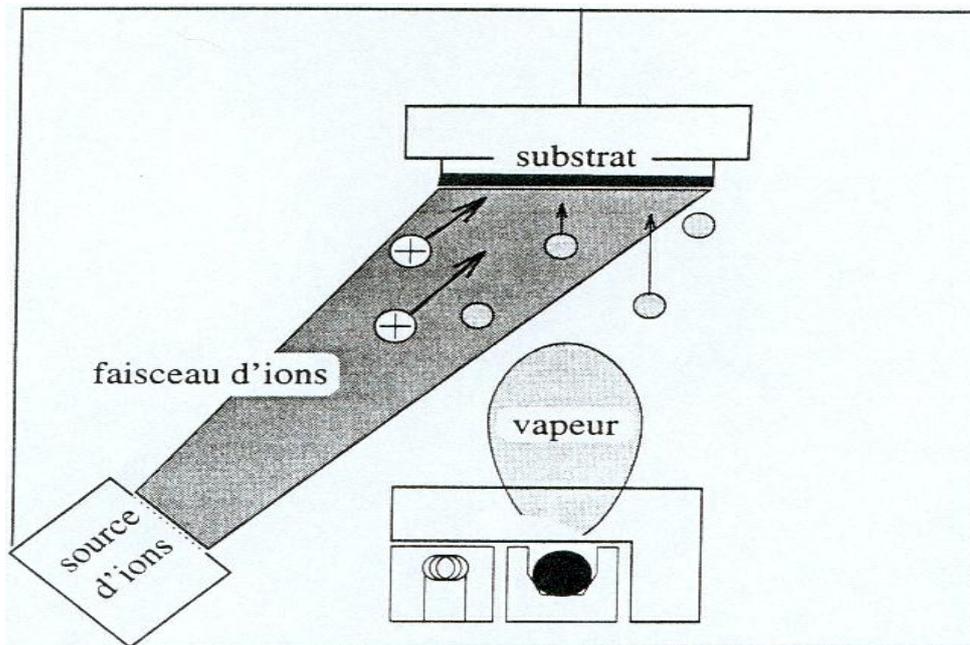
## II- PROCEDURE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre nous commencerons par présenter la technique de dépôt utilisée pour la réalisation des films de BN ainsi que les méthodes employées pour contrôler des conditions de dépôt. Dans une seconde partie nous présenterons les différentes techniques de caractérisation des films que nous avons utilisées.

### 2-1 Mise en œuvre du dépôt par IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)

#### 2-1-1 Principe général

La synthèse de nitrure de bore par évaporation assistée par faisceau d'ions repose sur un principe simple : des atomes de bore sont mis en phase gazeuse par évaporation thermique et se condensent sur un substrat. Ces atomes sont très faiblement énergétiques. Le substrat est soumis simultanément au bombardement d'un faisceau d'ions énergétiques contenant des ions Azote et, dans notre cas, des ions Argon. Ce principe est schématisé en Figure 2-1.



**Figure 2-1 : Principe de l'évaporation assistée par faisceau d'ions**

L'énergie apportée par les ions Azote ou Argon est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui se condensent sur la surface du substrat. L'Azote est l'un des constituants de la couche de Nitrure qui se forme et croît sur le substrat. Les ions Argon ont un rôle différent : ils se contentent essentiellement d'apporter une énergie supplémentaire et ne sont que faiblement incorporés dans la couche. Du fait de leur non-réactivité ils se désorbent en grande majorité. Différents phénomènes peuvent alors se produire : la formation de liaisons B-N, l'implantation d'ions dans la couche, la pulvérisation d'atomes de bore ou de molécules BN, etc. Une représentation de ces phénomènes est proposée en Figure 2-2.

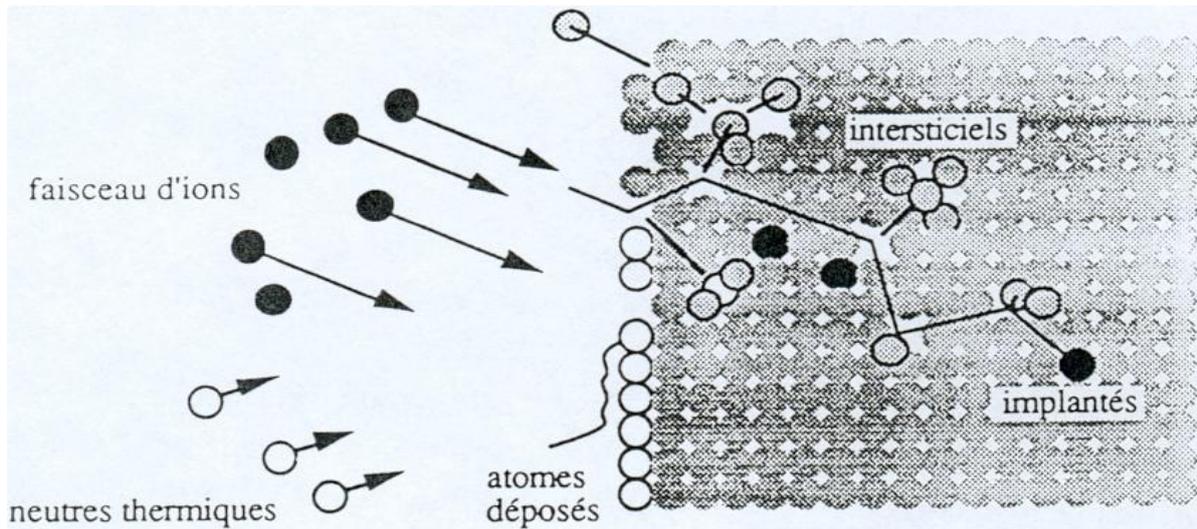


Figure 2-2 : Représentation de principe d'un dépôt réalisé par IBAD

### 2-1-2 Bâti expérimental

Le dispositif expérimental de dépôt employé pour réaliser notre travail est reporté sur la Figure 2-3.

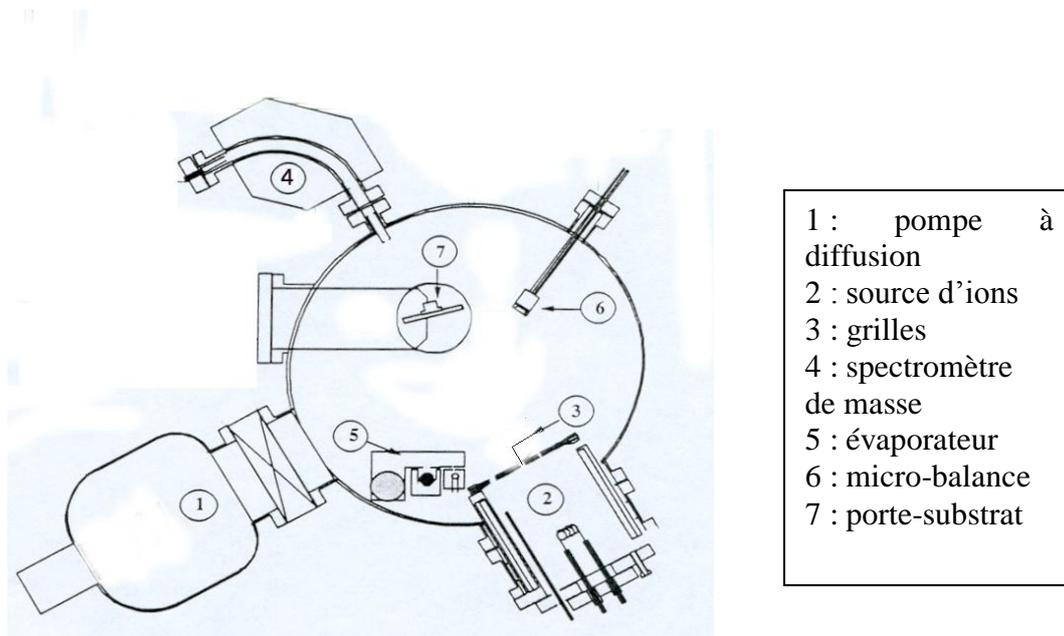


Figure 2-3 : Représentation de la chambre de dépôt

#### 2-1-2-1 La chambre de dépôt

L'enceinte à l'intérieur de laquelle sont réalisés les dépôts est constituée d'un cylindre d'acier inoxydable de 500 mm de diamètre intérieur et de 1m le long de l'axe horizontal. Elle est munie d'un sas d'introduction du porte-substrat qui permet d'assurer le pompage en

permanence afin de garantir le meilleur vide possible lors des dépôts. Une vanne tiroir sépare le sas de l'enceinte. Une canne de transfert permet d'introduire le porte substrat dans l'enceinte, de le déplacer et de l'orienter selon l'angle d'incidence souhaité avec le flux ionique. Le système de pompage est constitué de deux pompes primaires à palette et d'une pompe à diffusion d'huile de vitesse de pompage de 2000 l/s. Le vide limite atteint est de l'ordre de  $5.10^{-8}$  mbar. Il est atteint, après ouverture de la chambre et remise à l'air sous pression atmosphérique, en deux jours environ. La pression de travail est d'environ  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar.

### **2-1-2-2 La source d'ions**

La source d'ions est de type MESIR (Source d'Ions Reflex Magnéto-Electrostatique). Les gaz sont injectés dans une chambre d'ionisation cylindrique de 250 mm de diamètre : le débit est fixé à l'aide de régulateurs de débit massique. Une cathode chaude (filament de Tungstène chauffé par un courant d'environ 20 A) émet des électrons qui sont collectés par la paroi cylindrique de la chambre faisant alors office d'anode. Dans leur parcours, ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz, formant ainsi un plasma. Par ailleurs, leur parcours est allongé par un confinement axial de type électrostatique et un confinement radial de type magnétostatique ce qui améliore considérablement le rendement d'ionisation du système. Les ions du plasma sont ensuite accélérés par un système de grilles. Le faisceau ainsi obtenu est de géométrie cylindrique de diamètre 10 cm à la sortie des grilles, celui-ci pouvant s'accroître légèrement avant l'arrivée sur le porte substrat du fait de la répulsion des espèces. Son énergie est contrôlée et peut atteindre 1000 V, avec un flux ionique maximum correspondant à une densité de  $0,3 \text{ mA/cm}^2$ .

### **2-1-2-3 L'évaporateur**

Il possède quatre creusets en cuivre de 32 mm de diamètre. Il s'agit d'un système d'évaporation par bombardement électronique : un faisceau d'électron est centré sur le creuset à l'aide de deux champs magnétiques créés par des bobines.

L'évaporateur fonctionne à une tension de 8 keV et un courant d'émission maximum de 500 mA. L'évaporation du Bore se réalise autour de 100-150 mA.

Par ailleurs, l'évaporateur n'est pas situé dans la chambre directement sous le canon à ions mais est décalé. Cette géométrie entraîne l'arrivée des atomes de Bore sur le porte substrat avec un angle d'incidence de  $30^\circ$ .

### **2-1-3 Préparation des substrats**

La majorité de nos dépôts a été effectuée sur des substrats de silicium d'orientation (100) polis sur les deux faces. Des échantillons carrés de 1 cm de coté ont été utilisés. Les substrats subissent une série de nettoyages chimiques avant réalisation des dépôts.

Le premier nettoyage permet à l'aide de solvants organiques d'enlever les contaminants tels que les résines, graisses, hydrocarbures... Il est composé de plusieurs bains sous ultrasons. Les substrats sont successivement plongés cinq minutes dans du trichloréthylène, de l'acétone puis de l'éthanol pur.

La seconde partie du nettoyage enlève les contaminants non organiques, tels les métaux et l'oxyde de silicium, puis permet de reconstituer une couche d'oxyde peu réactif de quelques

nanomètres d'épaisseur. Cette couche permet de protéger la surface contre toute nouvelle oxydation. Les substrats sont ainsi plongés dans les bains successifs suivants :

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O 1:1 à 80°C	pendant 10 minutes
<b>HF</b>	<b>1 minute</b>
HCl / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O 4:1:1 à 60°C	10 minutes

Entre chaque traitement chimique, les substrats sont rincés dans de l'eau désionisée. Ils sont finalement stockés dans de l'éthanol pur.

Enfin un nettoyage ionique est effectué, avant le début du dépôt, sous flux d'Argon à des conditions préalablement étalonnées. Ce nettoyage permet de décaper les premiers nanomètres du substrat.

## **2-1-4 Contrôle des paramètres de dépôt.**

### **2-1-4-1 Mélange des gaz**

Le mélange des gaz dans la chambre est fixé à l'aide de débitmètres massiques. Il est contrôlé grâce à un spectromètre de masse présent dans la chambre. On obtient le spectre de composition en masse du mélange (Figure 2-4). La mesure des hauteurs de pics permet de déterminer le rapport Ar/N.

Le rapport Ar/N est donné alors par

$$\text{Ar/N} = \frac{I(\text{Ar}^+) + I(\text{Ar}^{2+})}{I(\text{N}^+) + 2I(\text{N}_2^+)}$$

Les résultats obtenus avec cette technique de mesure sont en bon accord avec ceux déterminés à partir des consignes imposées aux débitmètres massiques.

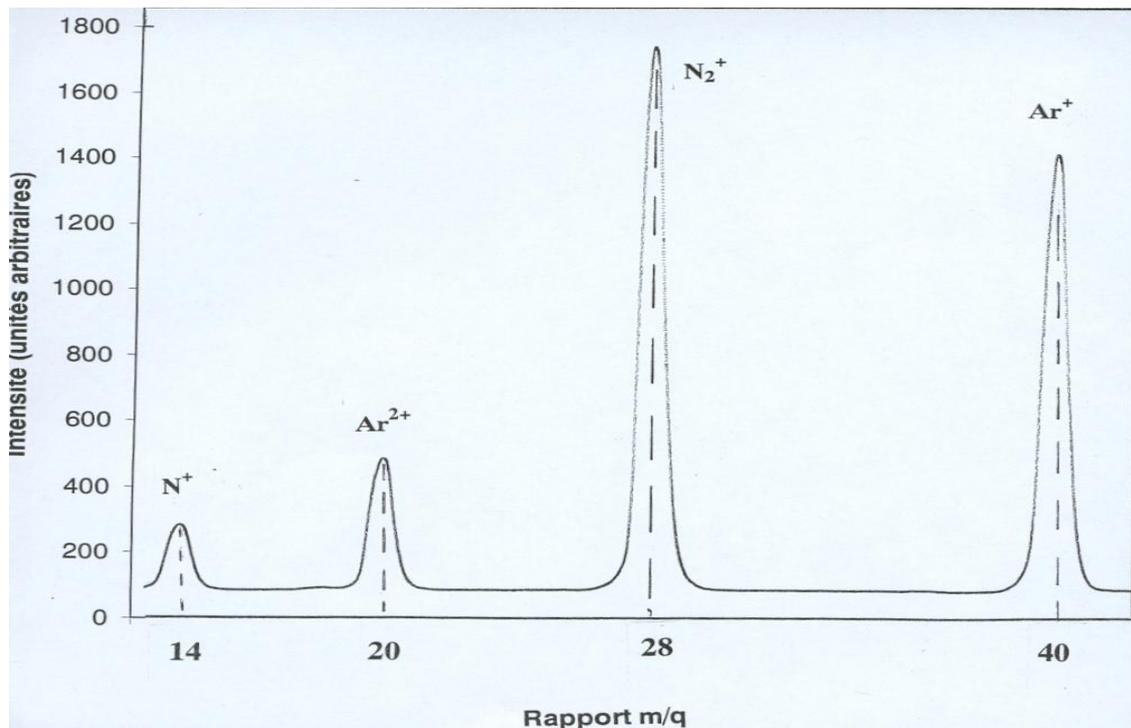


Figure 2-4 : représentation d'un spectre de masse

#### 2-1-4-2 Détermination des flux ioniques

Les flux ioniques sont déterminés par un système de cage de Faraday qui est installé sur le porte substrat, du côté opposé aux échantillons. Il s'agit d'un plot de 3mm de diamètre qui est raccordé ex-situ à une résistance, puis à la masse. La mesure de la tension aux bornes de la résistance nous permet de connaître l'intensité  $I$  du flux ionique reçu par les échantillons, par simple rotation du porte substrat. Cette mesure peut s'effectuer avant et après le dépôt, la constance des flux étant surveillée par les paramètres du canon à ions. Par ailleurs, nous pouvons par translation du porte substrat connaître l'intensité du flux en fonction de la position et déterminer ainsi la géométrie du faisceau. Celle-ci peut être typiquement représentée par la Figure 2-5:

Cette mesure de l'intensité, combinée aux informations recueillies par l'intermédiaire du spectromètre de masse, doit permettre de déterminer les flux ioniques, aux prix de certaines hypothèses.

En effet, nous ne disposons pas de la possibilité d'effectuer des mesures d'une mesure de spectrométrie de masse directement dans le faisceau d'ions et nous sommes donc contraint de formuler les hypothèses suivantes :

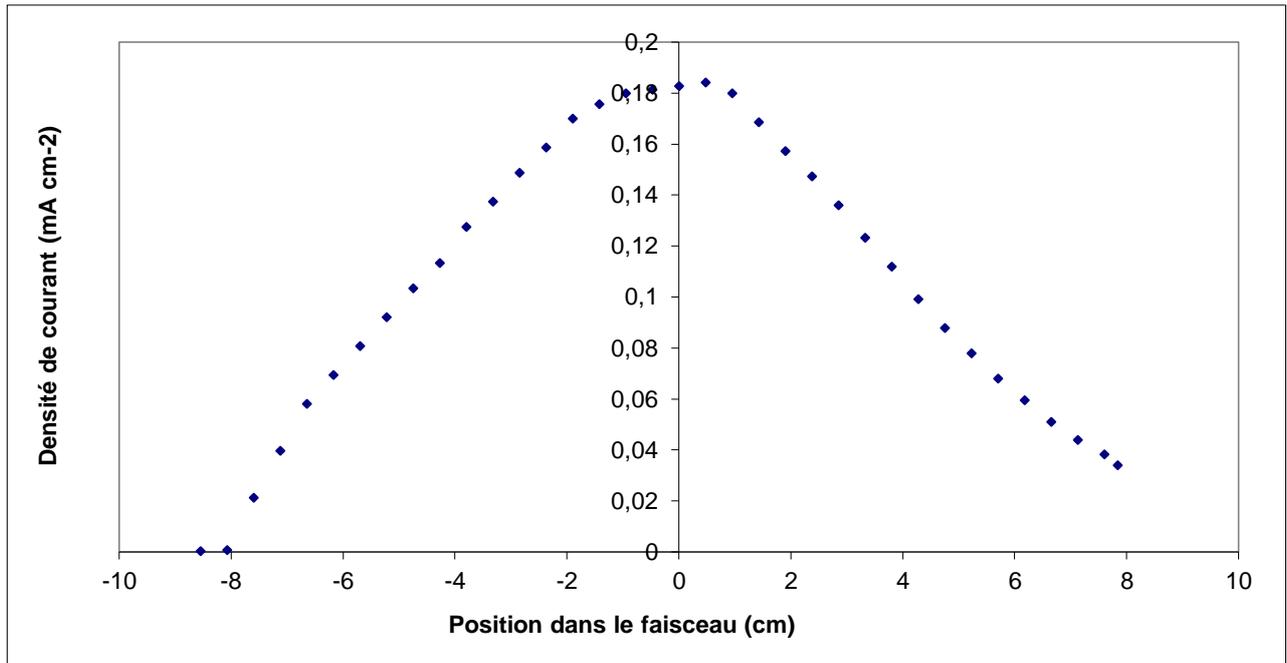


Figure 2-5 : Représentation d'un profil de densité de courant du faisceau ionique pour des conditions typique de dépôt.

1- La proportion des flux d'Azote et d'Argon est égale à la proportion du mélange gazeux mesurée dans la chambre. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les potentiels d'ionisation de l'Azote et de l'Argon sont très proches.

2- Le flux d'Azote se décompose en 23% d'ions  $N^+$  et 77% d'ions  $N_2^+$  <sup>(a)</sup>. Ceci est conforme aux valeurs fournies par la littérature pour des sources de type Kauffmann (97,98).

3- Le flux d'ions  $Ar^{2+}$  dans le faisceau ionique est négligé <sup>(a)</sup>.

(a) : données fournies sur la base de mesures expérimentales

Le flux de charge  $\Phi_I$  est déterminé par

$$\Phi_I = U / (q \cdot R \cdot S) \quad (\text{nombre de charge} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1})$$

avec

U: tension mesurée aux bornes de la résistance (V)

q : charge de l'électron ( $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

R : résistance (ici  $R=1000\Omega$ )

S : surface du plot ( $\text{cm}^2$ )

et est égal à la somme des flux ioniques, puisque les espèces sont monochargées

$$\Phi_I = \Phi_{N^+} + \Phi_{N_2^+} + \Phi_{Ar^+}$$

Le flux d'Azote et d'Argon s'expriment quant à eux par

$$\Phi_N = \Phi_{N^+} + 2 \cdot \Phi_{N_2^+}$$

$$\Phi_{Ar} = \Phi_{Ar^+}$$

en posant

$$\alpha = \Phi_{N_2^+} / \Phi_{N^+} = 77 / 23 = 3,348$$

$$\beta = \Phi_{Ar} / \Phi_N \text{ (déterminé par spectrométrie de masse)}$$

on obtient

$$\Phi_N = \Phi_I \cdot (2\alpha + 1) / (\alpha + 2\alpha\beta + \beta + 1) \quad (\text{atome.cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1})$$

### 2-1-4-3 Détermination des flux de Bore

Le flux de Bore est contrôlé pendant le dépôt à l'aide d'une microbalance à quartz. Cependant, dans le cas du Bore qui est un matériau réfractaire, il n'y a pas de fusion du contenu du creuset. Ce n'est pas une flaque liquide qui est produite par le faisceau d'électrons mais seulement une agglomération des granules de Bore métallique, avec une sublimation des atomes de Bore en surface. Le matériau évaporé n'est pas remplacé comme c'est le cas pour une fusion plus complète. Il en résulte que l'angle solide d'émission du creuset diminue au cours des dépôts successifs. De plus, notre porte substrat ne peut être placé directement dans l'axe de l'évaporateur car il ne serait alors pas dans la faisceau ionique. Par conséquent il y a des variations du flux de Bore d'un dépôt sur l'autre. Toutefois ce flux est maintenu constant au cours d'un même dépôt, ce qui est contrôlé grâce aux valeurs de vitesse d'évaporation données par la microbalance à quartz.

Le flux de Bore est alors déterminé ex-situ par la mesure de l'épaisseur de Bore évaporé, comme il sera présenté dans la partie 2-2-1. La densité du Bore évaporé a été déterminée par étalonnage. Nous pouvons en conséquence calculer le flux de Bore. Celui-ci est donné par

$$\Phi_B = (e_B \cdot d \cdot N) / (M_B \cdot t) \quad (\text{atome.cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1})$$

avec

- $e_B$  épaisseur de Bore évaporée (cm)
- $d$  densité du Bore évaporé (  $\text{g cm}^{-3}$  )
- $N$  nombre d'Avogadro
- $M_B$  masse atomique du Bore (g)
- $t$  temps de dépôt (s)

#### 2-1-4-4 Répartition des rapports de flux

Il existe (Figure 2-5) une répartition géométrique des flux d'ions à l'intérieur du faisceau ionique, ainsi qu'une variation du flux de Bore. Nous avons tiré partie de l'existence de cette répartition en disposant plusieurs substrats de silicium le long du porte substrat de sorte à pouvoir, au cours d'un même dépôt, balayer une large gamme de rapports de flux. Cette disposition a déjà été utilisée par différents auteurs et implique de supposer que pour un même échantillon, et un même emplacement, les flux sont constants. Compte tenu de la faible surface de ceux-ci cette hypothèse se justifie. Par ailleurs les flux sont déterminés au centre des échantillons. De plus nous avons pu grâce à cette répartition déposer du BN sur de grands échantillons de Silicium, et ainsi observer l'évolution de son comportement d'une façon précise en fonction de la variation des rapports de flux. Nous présentons Figure 2-6 une répartition type de ces rapports.

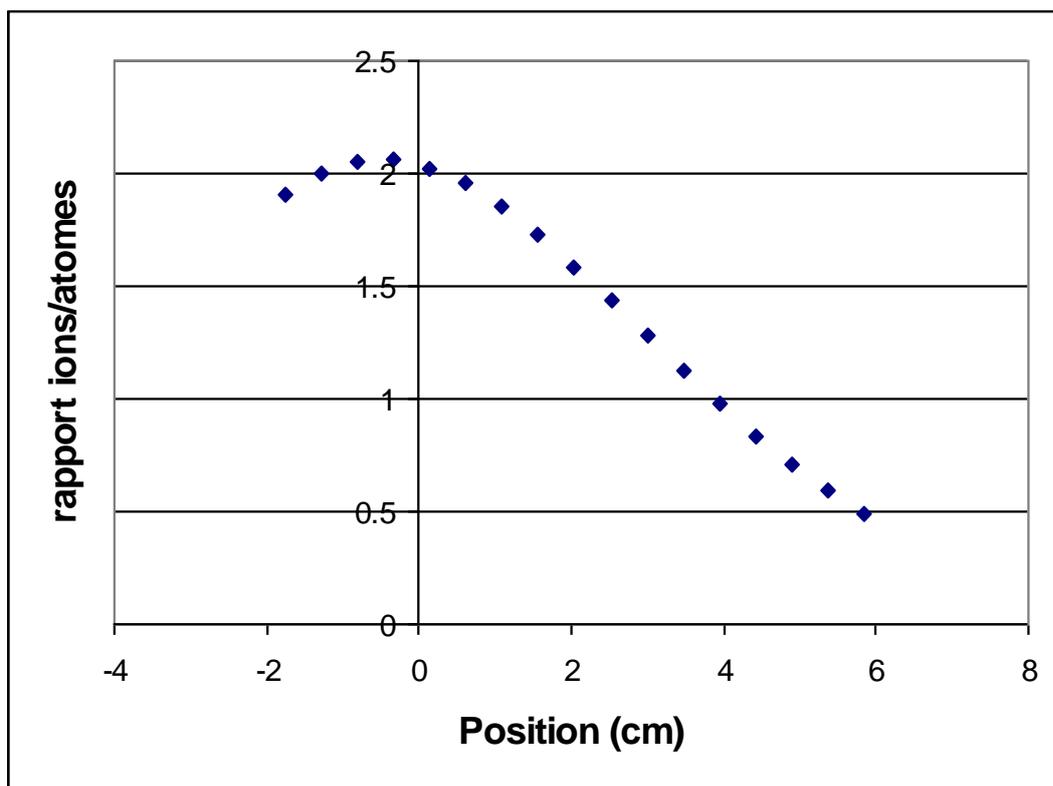


Figure 2-6 : Représentation type de l'évolution des rapports de flux en fonction de la position

#### 2-1-4-5 Mesure de la température

La température est un paramètre important pour la synthèse des couches minces. Cependant nous ne disposons pas de porte substrat chauffant, de sorte que nous ne pouvons ni imposer la température, ni même la maintenir constante. Celle-ci est dépendante du flux ionique et de l'énergie des ions. Elle est mesurée grâce à un thermocouple fixé près des échantillons. La température évolue très vite au début du dépôt, puis se stabilise rapidement entre 200 et 260°C, selon les paramètres de dépôt. La Figure 2-7 présente un exemple type de l'évolution

de température obtenue au cours d'un dépôt en fonction du temps, pour des conditions permettant la synthèse du cBN.

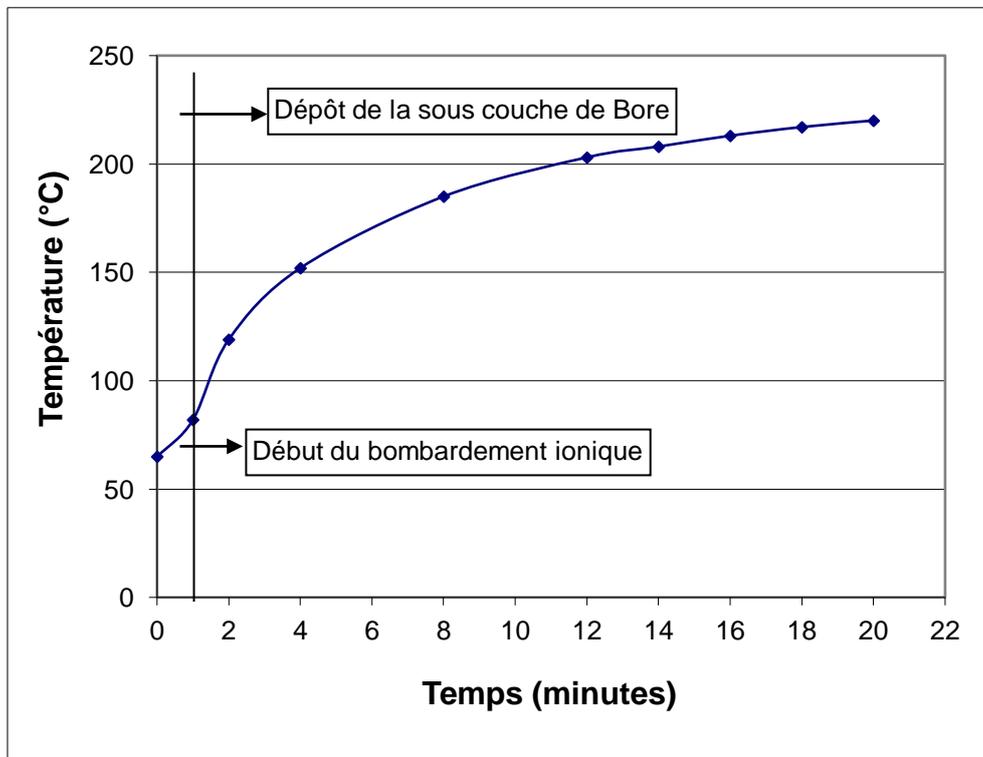


Figure 2-7 : Evolution type de la température au cours d'un dépôt

Cette évolution est un paramètre important et différencie nos dépôts des dépôts réalisés à température régulée : les premières minutes se situent en effet à des températures inférieures à la température limite de germination du cBN (cf partie 1-4-3).

## 2-2 Techniques de caractérisation

Une fois les dépôts réalisés il convient de les caractériser. Pour ce faire, toute une série de technique est utilisée, de façon systématique pour certaines (épaisseur, contrainte, spectrométrie IR) ou occasionnelles pour d'autres ( TEM, AFM, XPS, Scratch test ). Nous présentons succinctement ici ces diverses techniques.

### 2-2-1 Mesure des épaisseurs et de la densité ; facteur de gonflement

L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un profilomètre ( Talystep Decktat 3030). Les substrats sont fixés sur le porte-échantillon par une pince métallique masquant une partie de leur surface. Du fait de la différence d'angle d'incidence des espèces ioniques et des atomes de Bore, un réseau de marches différentes est observé près de l'emplacement de la pince durant le dépôt ( Figure 2-8).



Différentes épaisseurs sont donc déterminées à partir des mesures Talystep. Nous avons, pour des raisons d'adhérence, déposé systématiquement une sous couche de Bore avant le début du bombardement ionique, d'épaisseur comprise entre 10 et 30 nm. En effet des travaux précédent (48) ont montré que cette opération permettait de stabiliser les films. Cette amélioration est probablement due au fait que la nitruration du Silicium ne peut s'effectuer au début du dépôt et ne génère donc pas une interface Nitrure de Silicium/Nitrure de Bore. L'épaisseur de cette sous-couche est estimée en supposant que le flux de Bore n'a pas varié au cours du dépôt. Connaissant l'épaisseur finale du Bore ainsi que les temps de dépôt de BN et de la sous-couche, on peut déterminer l'épaisseur de celle-ci. Il est tenu compte par la suite de l'épaisseur de cette sous-couche, pour déterminer l'épaisseur du film  $e_F$  ainsi que de l'épaisseur  $e_{Net}$  correspondant à l'épaisseur gravée à la surface du substrat par le nettoyage ionique.

Le facteur de gonflement est donné par

$$f = \frac{e_F}{e_B}$$

Ce facteur est représentatif de l'influence des ions pendant la croissance de la couche. S'il est supérieur à 1 cela indique qu'il y a incorporation des ions dans le film, s'il décroît et atteint 0 c'est qu'il y a repulvérisation du film. De plus il dépend de la nature des phases qui sont déposées, dans la mesure où elles n'ont pas la même densité.

Les mesures de masse sont effectuées avant et après dépôt sur une balance Sartorius. Cet appareil permet de mesurer les masses à 0,3  $\mu\text{g}$  près.

**La densité du matériau est donnée par**

$$d(\text{gcm}^{-3}) = \frac{M_F(\text{g})}{S(\text{cm}^{-2}) \cdot e_F(\text{cm})}$$

Où  $M$  est la masse du film,  $S$  la surface du substrat,  $e_F$  l'épaisseur du film. La valeur  $\Delta M$  est la différence de masse avant et après dépôt. Pour connaître la masse du film il faut tenir compte de la perte de masse du substrat dû au nettoyage ionique ( $M_G$ ) ainsi qu'au gain de masse dû au dépôt d'une sous couche de Bore ( $M_{SB}$ ) par

$$M_F = \Delta M - M_{SB} + M_G$$

Les masses correspondantes étant calculées au moyen des densités du substrat et du Bore évaporé. L'ensemble des incertitudes de mesure (mesure de masse, de l'épaisseur du film, de la surface de la pince sur l'échantillon, la détermination de l'épaisseur gravée par le nettoyage et de l'épaisseur de la sous couche de Bore) mènent à une incertitude sur la valeur de la densité du film comprise entre 5 et 10%.

## 2-2-2 Détermination des contraintes

Les contraintes mécaniques internes des couches déposées (contraintes résiduelles) constituent des paramètres limitatifs à leur adhérence sur le substrat. Par ailleurs elles jouent un rôle important dans la synthèse du cBN, comme l'illustrent les différents modèles qui ont été présentés au chapitre 1. La contrainte totale du film ( $\sigma_f$ ) est la somme de la contrainte interne ( $\sigma_{in}$ ) et de la contrainte thermique ( $\sigma_{th}$ )

$$\sigma_f = \sigma_{in} + \sigma_{th}$$

La contrainte thermique résulte de la différence entre les coefficients d'expansion thermique du matériau et du substrat. Dans notre cas où les dépôts s'effectuent sur des substrats de silicium et où la température de dépôt n'excède pas 260°C, la valeur de cette contrainte peut être négligée.

Le mode d'estimation de la contrainte du film que nous avons utilisé est basé sur la mesure du changement de courbure du substrat. En effet celui se déforme en fonction de la contrainte, avec des sens de déformation différents selon que cette contrainte est compressive ou extensive (Figure 2-9).

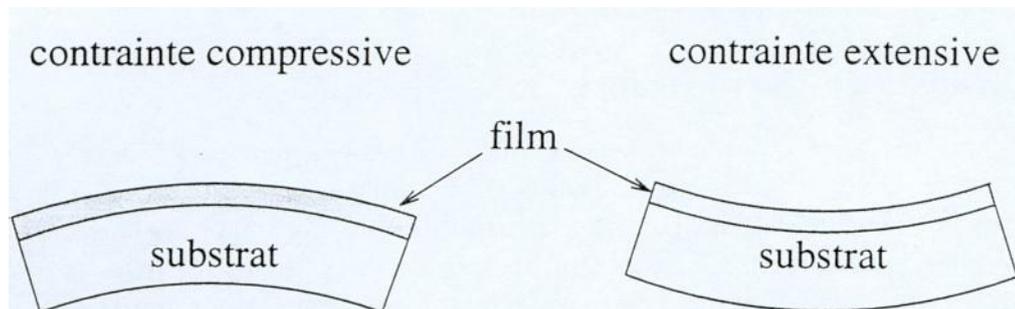


Figure 2-9: sens de déformation du substrat en fonction du type de contrainte du film

La détermination de la contrainte s'effectue par le biais de la relation de Stoney (99), relation établie en posant les conditions de l'isotropie de la contrainte dans le plan du substrat ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$ ), de l'assimilation de celui-ci à une portion de sphère de rayon R (le rayon de courbure) et de la nullité des autres composantes du tenseur de contrainte (en particulier  $\sigma_{zz} = 0$ ). De plus il convient que l'épaisseur du film soit négligeable devant celle du substrat, ce qui dans le cas des couches minces est vérifié ( $e_F \ll e_S$ ). La contrainte s'exprime alors par :

$$\sigma_f = \sigma_{int} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_F} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

(Par convention le signe (+) de la contrainte correspond à une contrainte en tension, le signe (-) à une contrainte en compression).  $\nu_s$  est le coefficient de Poisson du substrat.

La détermination de la contrainte par la relation de Stoney nécessite de connaître le rayon de courbure initial du substrat. Celui-ci est estimé infini car nous avons sélectionné des échantillons de bonne planéité. Il est par contre tenu compte de la courbure engendrée par la sous-couche de Bore. La contrainte du Bore évaporé est tensile. Nous avons pu vérifier

qu'elle est d'environ 0,3 GPa. Après avoir estimé son épaisseur nous sommes alors en mesure de déterminer le rayon de courbure  $R_0$  qu'elle impose au substrat avant le dépôt de BN.

Le rayon de courbure du substrat après le dépôt est déterminé soit par méthode optique (méthode des anneaux de Newton) soit directement par mesure de profilométrie au Talystep. Nous avons vérifié que les deux méthodes mènent bien à des valeurs de rayons de courbure très proches.

La mesure optique consiste à placer l'échantillon sur une lame à face parallèle et à l'éclairer par en dessous par un faisceau de lumière issu d'une lampe à sodium. Des franges d'interférences sont alors générées par les différences de marche existantes entre l'échantillon courbé et la lame. La valeur du rayon de courbure est donnée par la relation

$$R = d_m^2 / 4\lambda m$$

Où  $d_m$  est le diamètre de la frange,  $m$  l'indice de la frange et  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière. Pour s'affranchir de l'incertitude concernant la première frange il est nécessaire de tracer la régression linéaire de  $d_m^2$  en fonction de l'indice  $m$  des anneaux. La pente de cette droite est alors égale à  $4R.\lambda$ .

La précision de cette mesure est d'autant plus élevée que le nombre de franges observées sera important. La déformation du substrat étant le plus souvent elliptique une moyenne est effectuée sur les mesures obtenues selon le petit et grand axe de l'anneau.

Dans le cas de la mesure par profilométrie la valeur du rayon de courbure est obtenue en balayant la surface du film. (Figure 2-9) par Talystep.

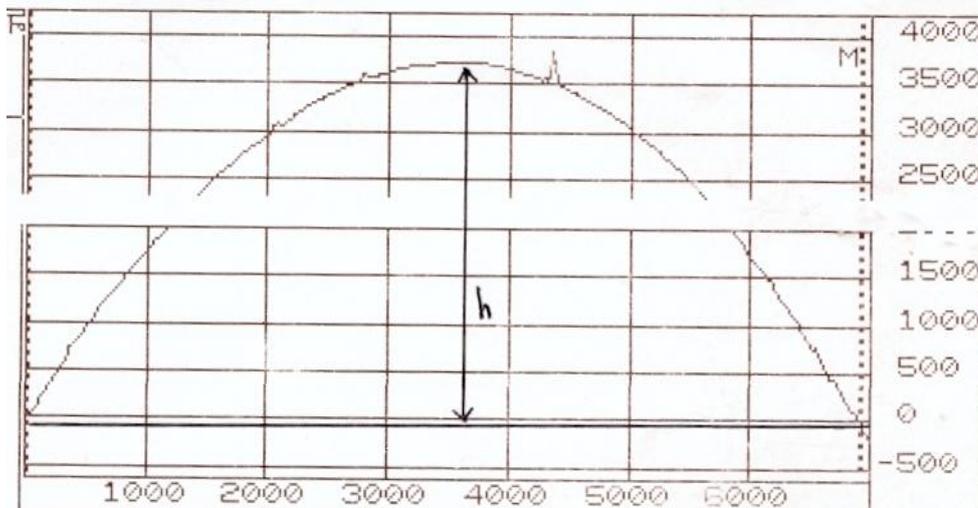


Figure 2-10 : Exemple de profil obtenu par Talystep

Un calcul trigonométrique simple permet à partir de la flèche  $h$  et de la corde  $L$  de déterminer  $R$  par

$$R=L^2/8h$$

Il est nécessaire pour cette mesure de procéder à plusieurs balayages selon différentes directions, car on ne peut pas être sûr de passer par le centre géométrique de la déformation. Le rayon de courbure sera alors déterminé par moyenne de ces mesures.

### 2-2-3 Détermination de l'adhérence

Il est difficile de quantifier l'adhérence d'un film sur un substrat et surtout de comparer des résultats obtenus à partir de couches de compositions et structures différentes, ou déposées sur des substrats différents. Il faut se ramener à un paramètre fondamental, tel la force ou l'énergie nécessaire à l'arrachage de la couche.

Différentes techniques sont utilisées. La plus courante d'entre elles est celle du « pion collé » ; elle consiste à coller sur le film un pion, à exercer une force de traction sur celui-ci et à mesurer la force de rupture. Cette technique suppose, pour être fiable, que la surface de collage et la quantité de colle utilisées soient rigoureusement identiques pour tous les échantillons et que la rupture n'ait pas lieu à l'interface entre la colle et la couche ou dans la couche mais bien à l'interface entre le substrat et le dépôt. De plus, il faut que la traction soit rigoureusement perpendiculaire à l'interface. Il est nécessaire, pour chaque échantillon, de réaliser un nombre suffisant d'essais afin de s'assurer de la reproductibilité des valeurs enregistrées.

Nous avons utilisé également la méthode du « Scratch Test », qui est une méthode très courante. Un indenteur en diamant (donc de dureté supérieure à celle du film déposé) est déplacé sur la surface de l'échantillon. Une force normale ( $F_N$ ) perpendiculaire à la surface et de valeur croissante durant le déplacement, est appliquée sur l'indenteur. La force tangentielle ( $F_T$ ) est mesurée tout au long de l'essai, et un capteur acoustique enregistre l'intensité du signal sonore émis par l'échantillon. Sur un graphe est enregistré l'évolution de la force tangentielle et de l'intensité acoustique en fonction de la force normale. La Figure 2-11 présente un exemple de ces graphes. La pente de la droite (dans un cas idéal), correspondant à l'expression de la force tangentielle en fonction de la force normale, donne la valeur du coefficient de frottement ( $\alpha$ ) par

$$\alpha = \frac{F_T}{F_N}$$

La rupture correspond à l'arrachage de la couche du substrat et correspond à une valeur limite de la force normale ( $F_{NL}$ ). Elle est caractérisée par une variation du coefficient de frottement, car l'indenteur commence à graver le substrat, et par une modification de l'intensité du signal acoustique. Il est donc possible, pour chaque film, de déterminer la valeur de  $F_{NL}$ . Un spectre typique est représenté en Figure 2-11.

L'un des inconvénients de cette technique est lié au grand nombre de paramètres qui sont fixés par l'expérimentateur, et qui donc limitent la possibilité de comparer des résultats d'une équipe à une autre car ils modifient les valeurs enregistrées. En effet, on peut choisir la géométrie de l'indenteur, la vitesse de l'indenteur par rapport à l'échantillon, la vitesse de l'accroissement de la force normale et également la longueur de la rayure. La valeur de la

dérivée  $d(F_N)/dx$  (x correspondant à une distance) est alors caractéristique des conditions fixées par l'expérimentateur.

D'autres facteurs influencent la variation de la Force normale limite, qui sont eux liés à des caractéristiques internes à la couche. Par exemple, une variation de l'épaisseur des films va modifier cette force, bien que l'adhérence des films soit identique. Il est nécessaire, pour définir l'adhérence mesurée par Scratch Test, de déterminer l'énergie d'adhésion du film sur le substrat. Cette détermination ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'un modèle théorique. C'est là le point essentiel qui relativise cette technique, dans la mesure où ces modèles ne sont pas unanimement acceptés. En effet les phénomènes mis en jeu par la progression de l'indenteur dans la couche, d'un point de vue mécanique, sont complexes et les origines mécaniques des dommages subis par la couche sont difficilement identifiables. Ils peuvent correspondre à des déformations élastiques ou plastiques du film.. Nous allons pour notre part présenter les plus courants d'entre eux, adaptés à chacun de ces cas.

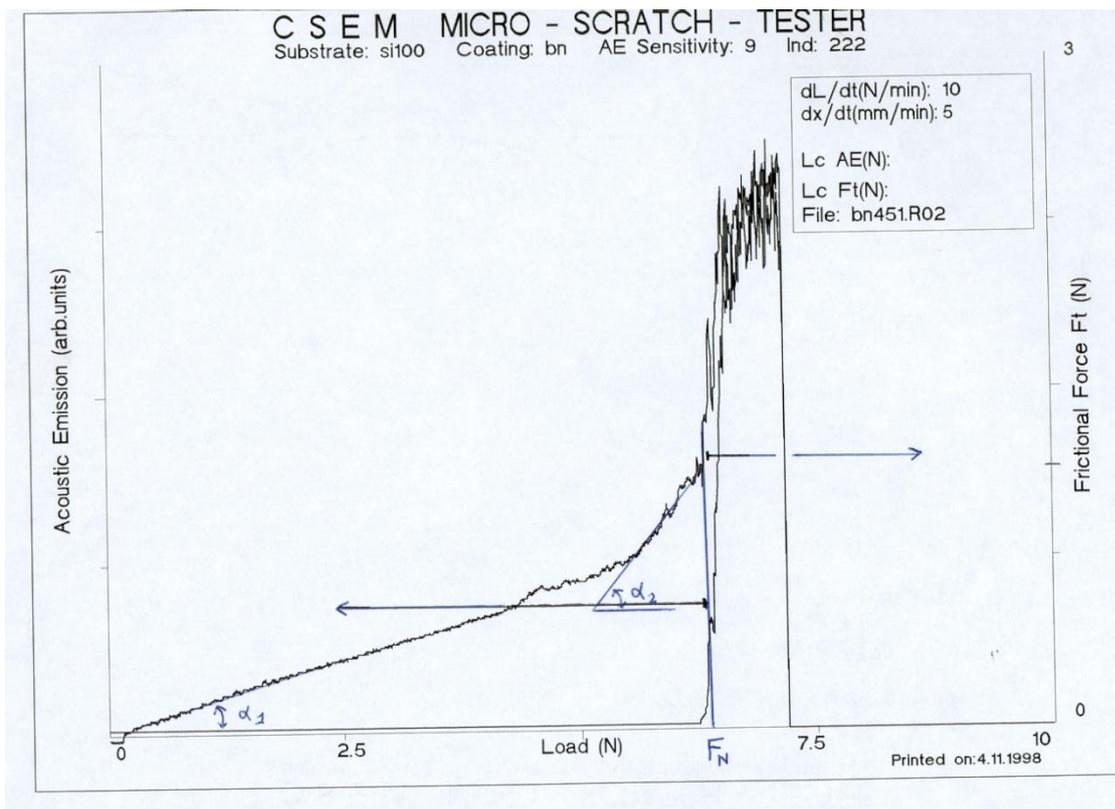


Figure 2.11 : Spectre d'arrachage d'un film par méthode Scratch.Test

L'énergie d'adhérence du film sur le substrat (W), dans les deux modèles, est donnée par

$$W = \frac{[\sigma(x)]^2}{2E_s}$$

Avec  $E_s$  le module d'Young de la couche,  $h$  l'épaisseur de la couche et  $\sigma(x)$  est la contrainte de la couche au point de décollement. Dans l'hypothèse où les déformations du films restent élastiques, on se réfère au modèle de M.T. Laugier (100). En ce cas la contrainte  $\sigma(x)$  s'exprime par

$$\sigma(x) = \sigma_{\text{appli}}(x) + \sigma_{\text{int}}(x)$$

où  $\sigma_{\text{appli}}(x)$  est la contrainte induite par le glissement de l'indenteur et  $\sigma_{\text{int}}(x)$  est la contrainte interne de la couche. La valeur de la contrainte exercée par le glissement d'un indenteur sphérique a été étudiée (101) et donnée par

$$\sigma_{\text{appli}}(x) = \frac{F_{\text{NL}}}{2\pi a^2} \left[ (4 + \nu_1^2) \frac{3\pi a}{8} - (1 - 2\nu_1) \right]$$

où  $P$  est la force appliquée,  $f$  est le coefficient de frottement entre l'indenteur et la couche pour la force normale limite  $F_{\text{NL}}$  et  $\nu_1$  est le coefficient de poisson du substrat ;  $a$  est le rayon du cercle de contact entre l'indenteur et la couche au moment du décollement et est donnée par la relation de Herzt

$$a^3 = \frac{3}{4} F_{\text{NL}} R \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)$$

avec  $R$  le rayon de courbure de l'indenteur,  $\nu_2$  est le coefficient de Poisson de l'indenteur,  $E_1$  et  $E_2$  sont les modules d'Young du substrat et de l'indenteur.

Dans le cas d'une déformation plastique le modèle de Bull et al. (102) mène à une expression de  $\sigma(x)$  différente

$$\sigma(x) = -\nu f \nu_1 F_{\text{NL}} / A_c$$

avec

$$A_c = R^2 \arcsin((d_c/2R) - (d_c/2)) \cdot [R^2 - (d_c/2)^2]^{0.5}$$

Où  $d_c$  est la largeur de la rayure et  $A_c$  l'aire de la section de la rayure.

## 2-2-4 Spectrométrie d'absorption infrarouge

La spectrométrie d'absorption infrarouge est une technique courante de caractérisation. Elle permet de connaître simplement et rapidement certaines propriétés des films. Son principe consiste à identifier les fréquences qui sont absorbées dans le spectre infrarouge par le matériau, celles-ci étant caractéristiques des liaisons qui y sont présentes. La position de ces bandes d'absorption dépend entre autre de l'énergie de liaison et donc de l'électronégativité des atomes, mais aussi de leur masse.

On distingue par ailleurs les bandes d'absorption TO (mode optique transverse) des bandes d'absorption LO (mode optique longitudinal. Les bandes d'absorption TO sont visibles en transmission et en réflexion, tandis que les bandes d'absorption LO sont visibles uniquement en réflexion.

Nous avons effectué les caractérisations IR sur un spectromètre à transformée de Fourier (Biorad) opérant dans une large gamme de fréquences (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). La majorité des spectres sont effectués en transmission en incidence normale sur des films déposés sur des substrats de silicium. Nous allons maintenant présenter les informations que nous pouvons obtenir.

### 2-2-4-1 Identification des phases

Les pics correspondant aux différentes phases qu'il est possible de former au cours de nos essais sont récapitulés dans le tableau 2-1.

Structure cristalline	Mode optique	Fréquence des pics ( $\text{cm}^{-1}$ )
cBN	TO	1065 <sup>(103)</sup> -1050 <sup>(104)</sup>
	LO	1340 <sup>(103)</sup> -1310 <sup>(104)</sup>
wBN	TO	1090 <sup>(105)</sup>
	TO	1120 <sup>(105)</sup>
	TO	1230 <sup>(105)</sup>
hBN	TO	783 <sup>(106)</sup>
	LO	828 <sup>(106)</sup>
	TO	1367 <sup>(106)</sup>
	LO	1610 <sup>(106)</sup>
rBN		Non déterminé

Tableau 2-1 récapitulatif des pics infrarouges du BN

On peut constater que les modes optiques correspondant aux liaisons SP2 et SP3 du BN sont très différents et il qu'il est par conséquent aisé de les différencier. Par contre il est beaucoup plus difficile de distinguer les phases SP2 entre elles (hBN et rBN) ainsi que les phases SP3 (wBN et cBN).

Concernant les phases SP3 le pic le plus intense du wBN est celui qui se situe vers 1090  $\text{cm}^{-1}$  et est donc proche de celui correspondant à la phase cubique. De même pour le rBN : il est probable que ses bandes d'absorption IR seraient proches de celles du hBN car par analyse Raman elles sont quasiment confondues.

### 2-2-4-2 Approche qualitative

Différentes informations qualitatives peuvent être obtenues à partir de l'étude des spectres infrarouges.

D'une manière générale la largeur à mi-hauteur d'un pic est considérée révélatrice de l'état d'amorphisation ou de cristallisation d'un film. Ainsi, plus cette largeur sera importante et moins le matériau sera bien organisé. De plus les différences observées entre les positions des pics et leur position théorique (appelées «shifts») peuvent également être reliées à des propriétés des films.

*Cas du hBN* : celui-ci se caractérise par deux modes transverses. Le mode situé à 1367 cm<sup>-1</sup> correspond aux liaisons B-N de l'hexagone du plan de base tandis que le mode situé à 783 cm<sup>-1</sup> correspond aux liaisons B-N-B existantes entre les plans de base. En incidence normale l'intensité relative du pic situé à 783 cm<sup>-1</sup> va donc décroître à mesure que les plans de base s'orientent de façon perpendiculaire au substrat (axe c parallèle à celui-ci). Par conséquent le rapport des intensités  $I_{783}/I_{1367}$  va nous fournir une indication concernant l'orientation du hBN dans la couche (156,157).

Enfin certains auteurs relient la position du pic situé vers 780 cm<sup>-1</sup> à l'état cristallin des films, plus ce pic se déplace vers les hautes fréquences et plus l'ordre s'améliore (111).

*Cas du cBN* : Le pic signant la présence du cBN en couche mince est généralement décalé de sa position théorique, les shifts pouvant atteindre quelques dizaines de cm<sup>-1</sup>. Ceux-ci sont généralement reliés à la contrainte des films comme cela a été observé sur du cBN massif (115). Ainsi, il a été montré que la position du pic du cBN se déplace vers sa valeur théorique si le film délamine (18,138). Cependant d'autres facteurs influencent également ce shift, comme l'épaisseur du film (55), le degré de cristallinité du film, les propriétés optiques du substrat (56) et les variations de la composition du film vis à vis de la stœchiométrie (68).

### 2-2-4-3 Approche quantitative

Les spectres IR permettent également de déterminer les proportions relatives des phases contenues dans un film de BN. Plusieurs méthodes existent pour effectuer cette estimation. Nous avons utilisé la méthode la plus courante qui exprime le pourcentage volumique de cBN, pour des films déposés sur des substrats de silicium par la relation

$$\text{Fraction volumique de cBN (\%)} = I_{1065} / (I_{1065} + I_{1367})$$

## 2-2-5 Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM)

On ne rappellera dans ce paragraphe que le type d'information qu'il est possible d'obtenir à partir de l'étude en Microscopie Electronique en Transmission au sujet de la structure des couches minces. En effet le principe de fonctionnement du TEM ainsi que le mécanisme de formation des images sont bien décrits dans la littérature. D'une manière très générale l'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons. L'image est formée par les électrons diffusés élastiquement et par ceux qui ont faiblement réagi avec le matériau étudié. Lorsque le matériau est cristallin, les électrons émergents sont soit parallèles au faisceau incident soit diffractés. La Microscopie Electronique offre alors deux types de données: tout d'abord, des

diagrammes de diffraction électronique qui mènent à l'identification structurale des phases. Ceux-ci sont enregistrés sur plaque photographique, et l'examen des raies de diffraction permet de remonter à la structure cristallographique. L'imagerie haute résolution fournit quant à elle des informations concernant la distribution spatiale des phases, la régularité des couches, la rugosité des interfaces et la taille des cristallites.

Deux modes de préparation des échantillons peuvent être mis en œuvre, suivant le sens parallèle (vue de face) ou suivant le sens travers (vue de profil). Le sens parallèle signifie que le faisceau d'électron est perpendiculaire à la couche de BN, et le sens travers signifie que le faisceau d'électron est parallèle à la surface. Une illustration de ces géométries est donnée par la Figure 2-12.

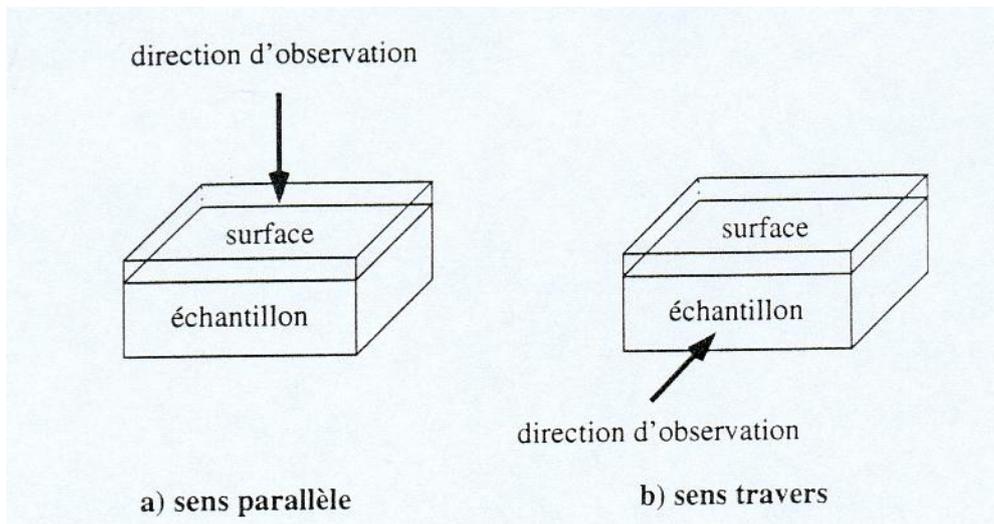


Figure 2-12 : Illustration de la géométrie des sens d'analyse

Cette technique nécessite des échantillons minces. Elle est bien appropriée à l'étude de films de Nitrure de Bore, car ces éléments sont légers.

Les analyses HRTEM effectuées sur nos échantillons l'ont été au laboratoire de G. Nouet à Caen, sur deux microscopes électroniques en transmission de type Topcon 002 et Jeol 200 CX fonctionnant sous haute tension de 200kV.

### 2-2-6 Spectroscopie d'électrons (XPS)

La méthode de caractérisation XPS permet d'identifier les atomes présents dans le film et de quantifier leurs proportions. Cette méthode est non destructive si elle est pratiquée en surface de l'échantillon.

Son principe consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de photons X monochromatique, et de collecter les électrons qui sont éjectés de l'échantillon. L'énergie cinétique de ces électrons est analysée en énergie et permet de remonter à leur énergie de liaison dans les atomes et par-là même de les identifier, ainsi que d'obtenir des informations sur leur environnement chimique. En effet l'énergie  $E$  apportée par le faisceau de photons se décompose en

$$E = h\nu = E_L + E_c$$

Où  $E_L$  est l'énergie de liaison de l'électron dans la couche émettrice de l'atome ionisé tenant compte de l'effet d'écrantage du trou laissé par le photoélectron, et  $E_c$  l'énergie cinétique de l'électron. Un spectre est alors obtenu, dont la figure 2.13 constitue un exemple.

La profondeur de l'analyse est fixée par le libre parcours moyen inélastique des électrons. Dans le cas de nos analyses, la profondeur d'analyse est au maximum de quelques nanomètres. Cela constitue un inconvénient dans le cas de la caractérisation des films de Nitrure de Bore, car la composition de la surface du film n'est pas identique de celle du volume du film. En effet des phénomènes de pollution peuvent se produire après la remise à l'air de l'échantillon (carbone, oxygène). De plus un gradient de concentration est attendu pour les films élaborés par IBAD, sauf pour des films sur-stoechiométriques (107). Certains auteurs (108,109) ont pensé expliquer ce phénomène par une différence entre les taux de pulvérisation entre le Bore et l'Azote. Pour obtenir des analyses concernant le volume de la couche il convient alors de réaliser un décapage du film, par exemple avec un faisceau d'Argon.

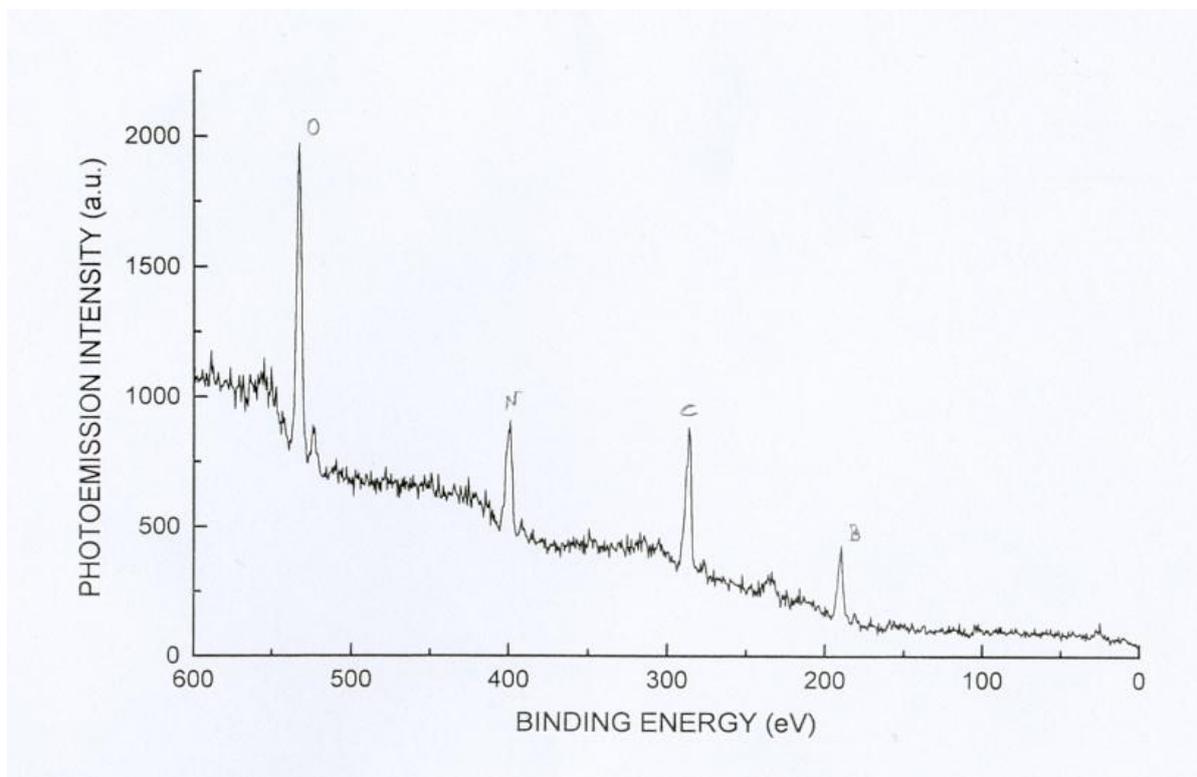


Figure 2.13 : Spectre type XPS d'un film de BN

### III- SYNTHÈSE DU CBN PAR IBAD

#### 3-1 Introduction

La méthode de dépôt IBAD permet dans un cas idéal de contrôler indépendamment les paramètres fondamentaux qui définissent la synthèse d'un film, contrairement aux méthodes de pulvérisation, dans lesquelles ils sont en partie couplés. Ces paramètres sont : l'énergie des ions (E), les rapports de flux ions/atomes, l'angle d'incidence des ions ( $\theta$ ), la température de dépôt (T). Dans notre étude certains de ces paramètres sont fixés et leur influence ne sera donc pas étudiée. Ainsi la température de dépôt (T), qui n'est pas régulée, est due au dépôt des espèces sur le porte-substrat (cf. II-1-4-5), et se ramène à une température moyenne de 250°C. De même l'angle d'incidence du faisceau d'ions ( $\theta$ ) a été fixé pour tous les dépôts. Par ailleurs, l'influence de ce paramètre est connue. L'incidence des ions a été choisie normale. En effet, dans ce cas de figure, le taux de repulvérisation des films est bien plus faible que pour une incidence plus rasante (48,110), et la plage de courant favorable à l'apparition du cBN est plus importante (30).

Nous effectuons donc ce travail avec les paramètres :

##### Paramètres fixés

Température de dépôt  $T=250^{\circ}\text{C}$

Angle d'incidence  $\theta=0^{\circ}$

##### Paramètres variables

Energie des ions

Rapport de flux Argon sur Bore :  $\Phi_{\text{Ar}}/\Phi_{\text{B}}$

Rapport de flux Azote sur Bore :  $\Phi_{\text{N}}/\Phi_{\text{B}}$

Nous allons examiner par la suite l'influence de ces trois paramètres sur la synthèse du BN déposé sur des substrats de Silicium texturé (100) d'une épaisseur de 280  $\mu\text{m}$ , ce qui nous permettra de définir une gamme d'obtention du cBN ainsi que les conditions optimales de sa synthèse dans nos conditions. De plus, les caractérisations des films que nous avons effectuées seront présentées. Le choix de ces substrats, utilisés classiquement en dépôt sous vide, se justifie par les caractérisations qu'ils permettent d'effectuer (détermination de contrainte, infrarouge en transmission, TEM).

En vue d'améliorer l'adhérence des films contenant du cBN une sous couche de Bore, d'épaisseur d'environ 20 nm, a été systématiquement déposée sur les substrats. En effet ce dépôt permet d'après les résultats d'études précédentes (48,51) d'obtenir une meilleure adhérence et de stabiliser les films au moins le temps de les caractériser. D'après ces auteurs la présence d'une sous couche de Bore empêche la nitruration du Silicium par implantation d'ions Azote au début du dépôt, et donc la formation d'une interface Nitrure de Silicium/Nitrure de Bore, préjudiciable à l'adhérence des films. Il faut toutefois noter que cette amélioration de l'adhérence ainsi obtenue n'est pas suffisante à elle seule, dans le cas de nos travaux, pour permettre une bonne tenue des films de cBN dans le temps.

### 3-2 Résultats expérimentaux

L'étude de l'influence des trois paramètres de dépôt précédemment définis nous a mené à définir les gammes de travail d'obtention de la phase cubique du cBN et de la phase turbostratique. Nous avons centré notre étude sur la détermination des conditions de synthèse les plus favorables de la phase cubique, que cela soit d'un point de vue de la composition en phase (% de cBN) ou de l'adhérence des films. Le cas le plus favorable serait de ce point de vue d'obtenir des films à très forte teneur en cBN et de très bonne adhérence. Nous présentons ici les gammes de travail que nous avons déterminées.

De plus, nous devons préciser que les taux de cBN sont des valeurs relatives à l'épaisseur des films, particulièrement dans le cas d'une géométrie d'empilement de couches SP2/SP3 (cf. I-5-1). Dans notre cas les temps de dépôt ont été maintenus constants (25 min) et nous mènent à des épaisseurs de couches qui sont du même ordre, comprises entre 150 et 200 nm pour des films de cBN. Nous pouvons alors comparer les taux de cBN que nous obtenons en fonction des conditions de dépôt.

#### 3-2-1 Gamme de travail en énergie

Nous avons, pour déterminer les conditions optimales de formation du cBN, commencé par faire varier l'énergie des ions, cela pour des rapports de flux déterminés. Nous avons constaté que la gamme d'énergie qui permet d'obtenir des taux importants de cBN (>70%) est très étroite (Figure 3-1), cela quels que soient les rapports de flux qui sont utilisés. On peut observer que le taux maximal de cBN (86%) est obtenu pour une énergie ionique située aux alentours de 480 eV, ce taux décroissant très rapidement lorsque l'on s'écarte de cette valeur.

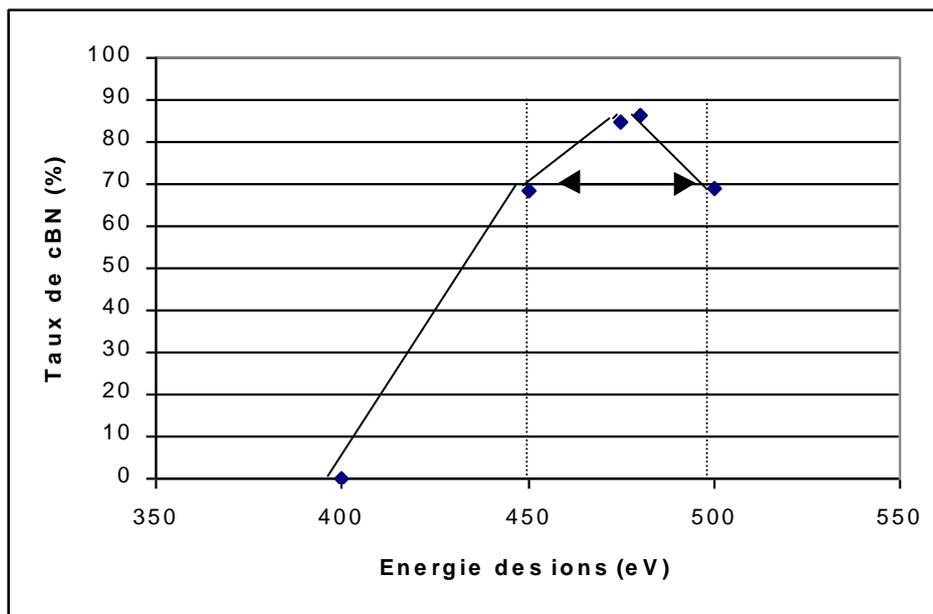


Figure 3-1 : évolution des taux maximaux de cBN en fonction de l'énergie des ions

La largeur de la gamme d'énergie dont nous disposons s'avère, d'après nos résultats, bien plus étroite que celles reportée par différents auteurs. Par exemple, Ilias (48) mentionne une fourchette de 120 eV pour obtenir des films contenant au moins 70% de cBN, ceci en utilisant la même méthode de dépôt mais avec une température de 400°C et en gardant constants les flux. Dans notre cas cette fourchette, représentée sur la figure 3-1, est proche de 50eV, et représente les taux maximaux de cBN obtenus à chaque énergie : Elle est donc beaucoup plus étroite. Cette différence s'explique, sans doute possible, par la faible température de dépôt que nous avons utilisée, qui réduit la plage d'obtention de films à forte teneur en cBN. Les études qui ont été réalisées à basse température ont mené jusqu'à présent à des taux de cBN relativement plus faibles, compris entre 40 et 70% (37,27,48,13,52). L'obtention d'un taux de cBN élevé (> 80%) à basse température nécessite donc le respect de conditions de dépôt bien plus précises que pour des températures supérieures. En effet, les températures optimales de dépôt sont situées pour de nombreux auteurs entre 400 et 700°C. Dans notre cas nous nous situons à une température proche de la limite de germination du cBN (estimée entre 150 et 250°C), particulièrement pendant les premières minutes de dépôt (cf. II-1-4-5).

Par la suite, nous effectuerons notre étude en nous plaçant de façon systématique à notre énergie optimale de 480 eV, et en faisant varier nos rapports de flux.

### **3-2-2 Détermination de la gamme de travail en fonction des rapports de flux.**

Une fois l'énergie fixée, nous nous sommes intéressé à déterminer l'influence des deux paramètres. Nous avons pour cela utilisé la répartition de nos rapports de flux présentée dans la partie II-1-4-2 (Figure 2-5) en positionnant plusieurs échantillons à des positions différentes dans le faisceau ionique, et en faisant varier la composition du mélange gazeux. Celle-ci peut se quantifier par le rapport Ar/N, qui représente le rapport d'ions des deux espèces présents dans le faisceau. Le taux de cBN a par suite également été déterminé sur ces échantillons.

La Figure 3-2 représente les taux de cBN que nous avons obtenus pour deux valeurs de mélange Ar/N différentes, cela en fonction de l'évolution des rapports de flux  $\Phi_N/\Phi_B$ . On observe une forme générale commune à ces deux essais. Le taux de cBN décrit une courbe « en cloche », passant par un maximum pour ensuite décroître. Cette forme est également obtenue par de nombreux auteurs, lorsqu'ils étudient l'évolution du cBN en fonction de l'évolution d'un ou des rapports de flux. Nous n'obtenons cependant pas de palier où le taux de cBN se stabilise avant de décroître, comme cela peut être le cas à des températures plus élevées (48) : comme pour l'énergie des ions, la fourchette de travail apparaît également ici plus étroite. Une seconde observation est que le cBN n'apparaît dans ces deux cas que lorsque que l'on se situe sur une valeur de rapport de flux  $\Phi_N/\Phi_B$  proche de l'unité, résultat qui également a été obtenu par de nombreux auteurs. Il confirme qu'il est nécessaire de respecter la condition de stœchiométrie N/B pour obtenir du cBN, tel que cela a été énoncé (19).

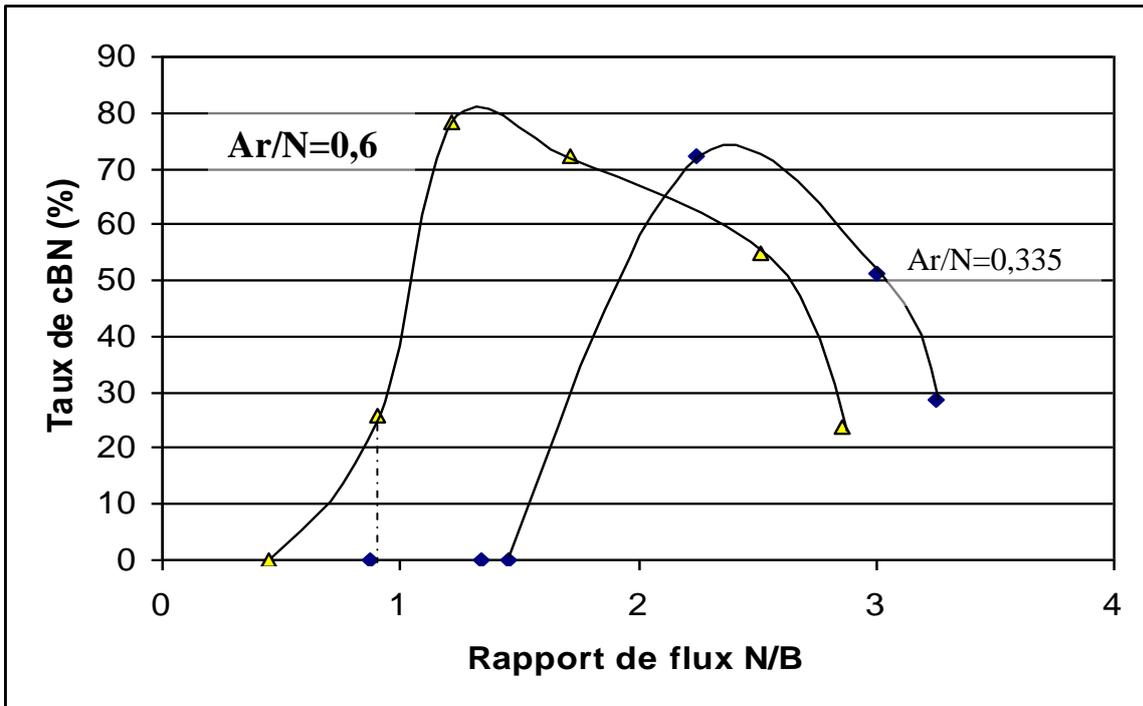


Figure 3-2 : évolution du taux de cBN en fonction des rapports de flux.

En ce qui concerne les positions des maxima de cBN il apparaît tout d'abord qu'ils évoluent en fonction des rapports Ar/N et que la valeur de ces maxima évolue également. Ces deux points ont été observés quelles que soient les valeurs des mélanges Ar/N utilisées. Ces évolutions ne peuvent être dues qu'à l'influence de l'Argon, soit le paramètre  $\Phi_{Ar}/\Phi_B$ . Dans le but de vérifier si cette influence se réduit à celle prévue par Kester et Messier, c'est à dire qu'elle soit la conséquence d'une différence de quantité de mouvement par atome de Bore évaporé apportée à la couche, du fait de la différence du taux d'Argon dans le faisceau, nous pouvons représenter l'évolution des taux de cBN pour ces deux essais en fonction du coefficient P/a, défini dans la section I-4-2. (Figure 3-3).

Sur cette figure nous pouvons noter que les points représentatifs des résultats ne s'inscrivent pas sur une courbe commune, tendance qui est particulièrement visible pour des valeurs de P/a proche de 200 (ev-amu<sup>1/2</sup>): dans cette zone les taux de cBN sont nuls pour les échantillons réalisés avec une valeur de mélange Ar/N de 0.335, alors que ces taux sont déjà importants pour ceux correspondant à A/N=0.62. Ce résultat est représentatif de l'ensemble de ceux que nous ayons obtenu. Ainsi, il ne nous a pas été possible de synthétiser du cBN pour des valeurs de Ar/N inférieures à 0.3, et à plus forte raison sans utiliser d'apport d'ions Argon dans le faisceau. Pourtant, la condition d'obtention du cBN définie par Kester et Messier (27), à savoir une valeur P/a suffisante, était respectée. Par conséquent ces résultats nous mènent à penser qu'il existe un couplage entre les paramètres de rapports de flux Argon et Azote.

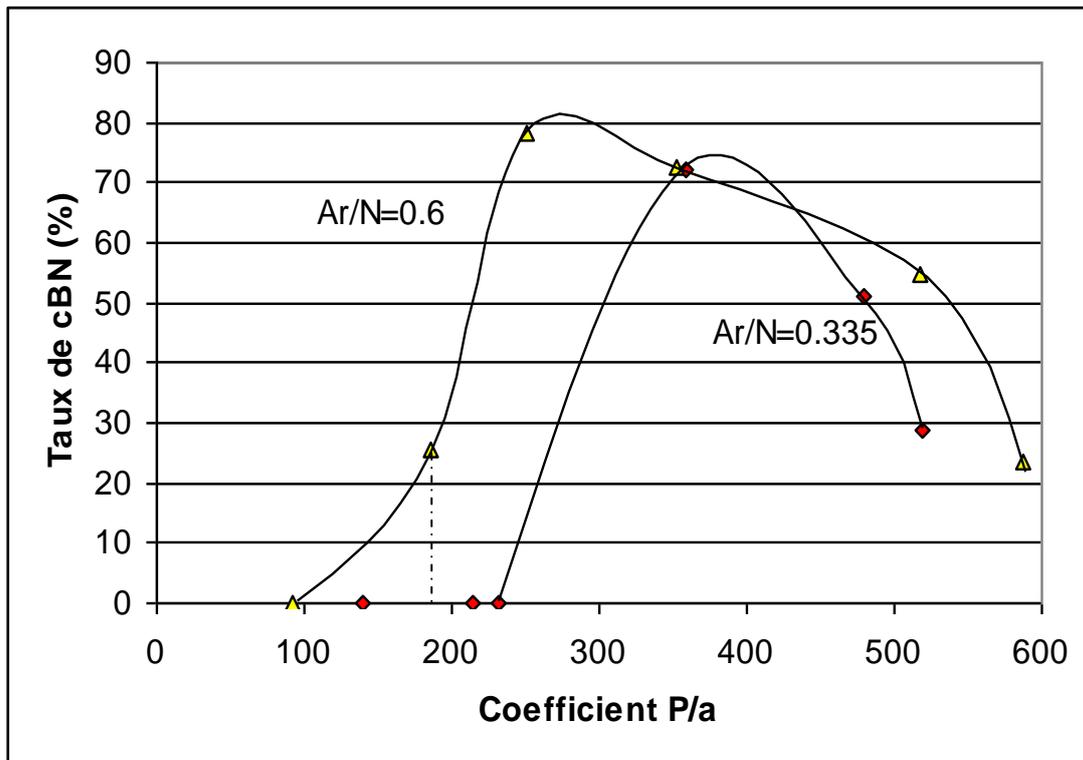


Figure 3-3 : évolution du taux de cBN en fonction du coefficient P/a

Nous avons reporté (Figure 3-4) les valeurs des taux de cBN maximaux obtenus en fonction du rapport Ar/N. Il apparaît clairement une évolution de ces taux maximaux, la valeur la plus élevée (86,1%) étant obtenue pour un rapport Ar/N proche de 0.55. Il est donc clairement établi que la proportion de cBN dépend à la fois du rapport de flux  $\Phi_N/\Phi_B$  et du rapport Ar/N. Toutefois nous n'avons pas retrouvé la relation de dépendance établie par Kester et Messier.

Lorsque l'on fixe la valeur de mélange Ar/N et l'on fait évoluer les rapports de flux  $\Phi_N/\Phi_B$ , on obtient une augmentation puis une diminution du taux de cBN, qui passe par la valeur maximale permise par le mélange utilisée (Figure 3-2). Dans le même temps, le taux de repulvérisation du film s'accroît régulièrement, car le rapport quantité d'ions/ quantité d'atomes augmente. Le terme de cette évolution est la repulvérisation totale du film. Dans notre cas, nous pouvons avoir une idée de ce taux de repulvérisation, par la détermination du facteur de gonflement f défini en partie II-2-1. Celui-ci, lorsqu'il est nul, indique que le film est totalement repulvérisé.

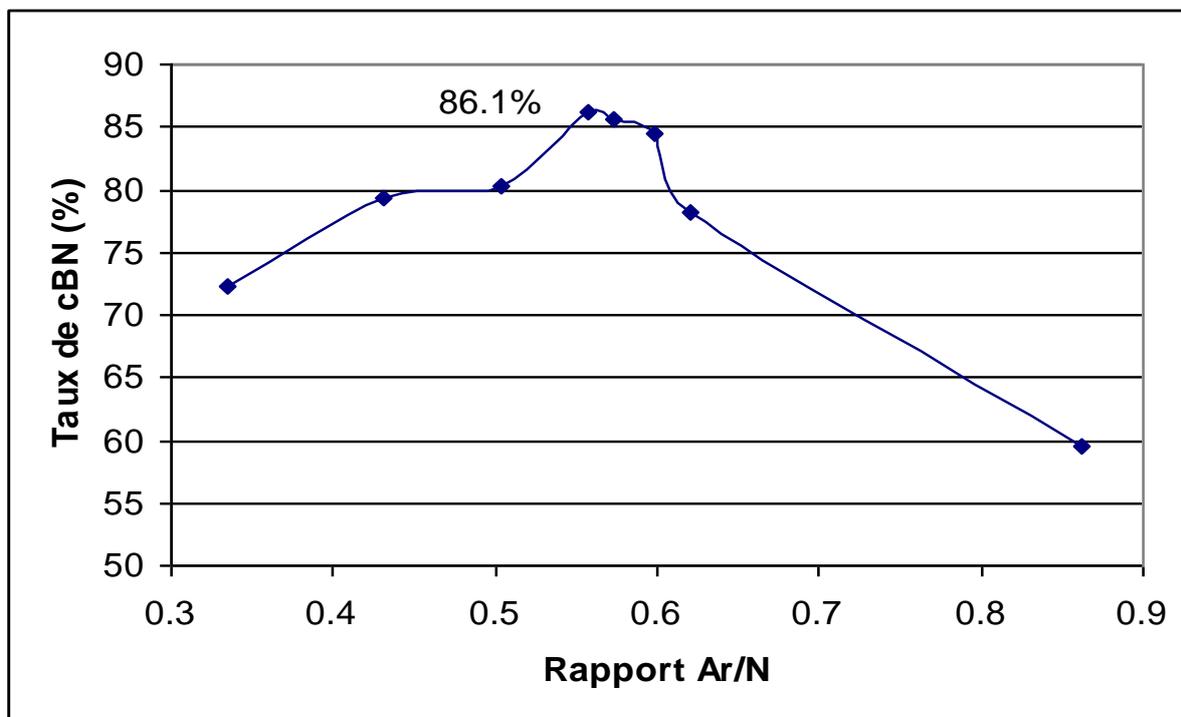


Figure 3-4 : évolution des taux maxima de cBN en fonction des valeurs de mélange Ar/N utilisées

### 3-2-3 Evolution du facteur de gonflement

Nous avons représenté l'évolution du facteur de gonflement en fonction des rapports de flux  $\Phi_N/\Phi_B$ , ceci pour une valeur de mélange Ar/N fixe et égale à 0.44, (Figure 3-5).

Ce facteur augmente dans la première partie de la courbe, puis subit une décroissance importante lors de l'apparition du cBN (correspondante également ici à  $\Phi_N/\Phi_B$  proche de l'unité). Ceci se justifie aisément car la phase cubique du BN étant plus dense que la phase hexagonale ( $3.5$  contre  $2.3 \text{ gcm}^{-3}$ ), son apparition dans le film provoque une densification de celui-ci et donc une diminution de son épaisseur. Par la suite, ce facteur diminue régulièrement jusqu'à la repulvérisation totale du film. Ces résultats montrent que la zone de repulvérisation des films est très proche de la zone de synthèse du cBN, et qu'elle se situe dans une région de rapports de flux élevés. Par ailleurs, l'existence du phénomène de repulvérisation des films lors de la synthèse du cBN est l'un des arguments avancés dans le cadre du modèle de pulvérisation sélective défendu par S.Reinke (cf. partie I-6-1). L'évolution du facteur de gonflement sera présentée plus complètement dans le cadre de l'étude du changement de phase, au chapitre 4.

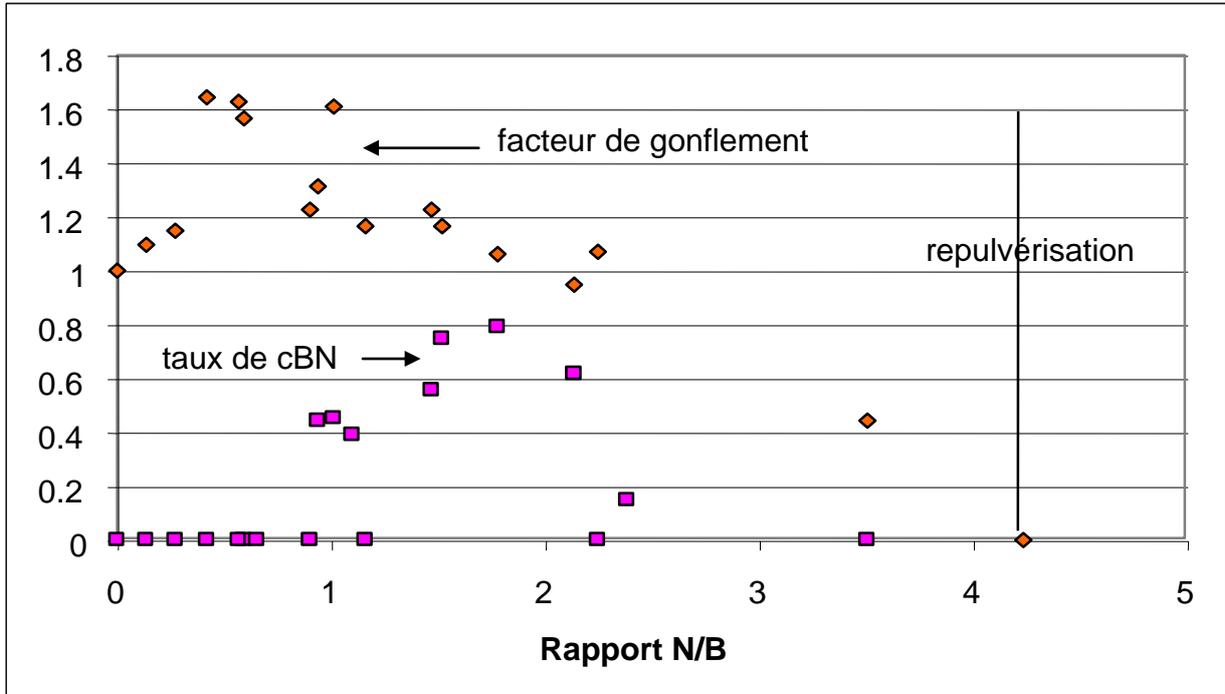


Figure 3-5 : évolution du facteur de gonflement en fonction du rapport de flux N/B, pour Ar/N=0.44

### 3-2-4 Représentation de la gamme de travail

Comme nous l'avons montré, la quantité de cBN formée dans les films dépend des deux rapports de flux,  $\Phi_{Ar}/\Phi_B$  d'une part,  $\Phi_N/\Phi_B$  d'autre part. Il est donc possible de représenter l'ensemble des résultats obtenus dans un graphe sur les axes duquel sont reportés ces rapports de flux (Figure 3-6). L'ensemble est complété en reportant les droites représentatives de rapports Ar/N constants. Les points représentatifs d'un dépôt donné sont nécessairement alignés sur de telles droites puisque le rapport des flux Ar/N est l'un des paramètres fixés. En complément, on peut également représenter les droites correspondant à des rapports P/a constants.

Une telle figure permet de faire apparaître assez clairement les zones d'obtention des différentes phases. On peut distinguer effectivement trois domaines : un domaine d'apparition exclusive de la phase SP2 ; un domaine où l'on obtient en proportions variables les phases SP2 et SP3 ; un domaine enfin où l'on enregistre un repulvérisation totale.

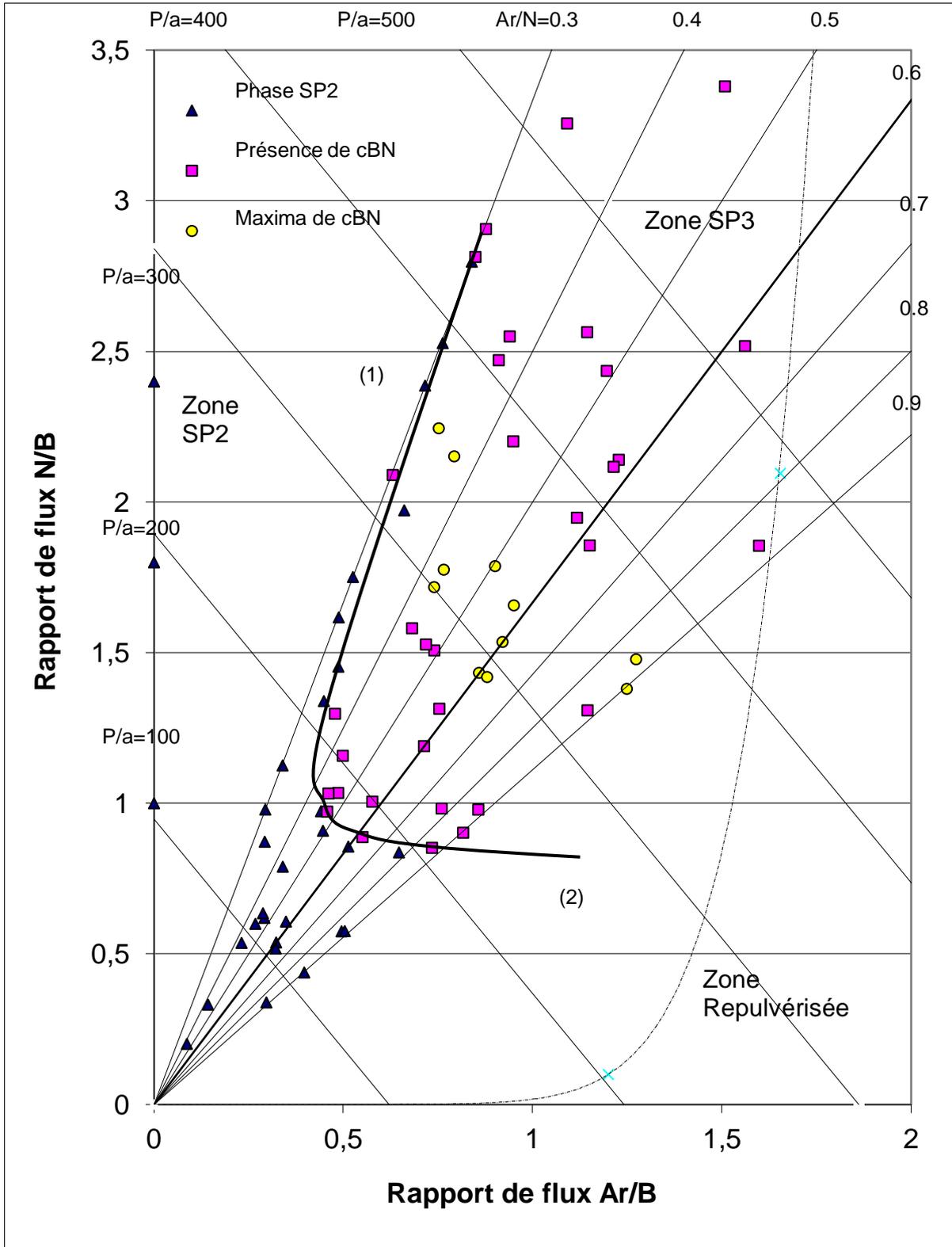


Figure 3-6 : représentation de la gamme de travail pour U=480 V

Diverses remarques peuvent être effectuées sur la base de ces résultats :

En premier lieu, la synthèse du cBN ne devient permise qu'à partir d'un certain seuil de rapport de flux. Ces conditions sont tout d'abord un seuil  $\Phi_{Ar}/\Phi_B$  d'une valeur au moins égale à 0,4 et un seuil  $\Phi_N/\Phi_B$  proche de 1. La valeur seuil de quantité de mouvement correspondante est légèrement inférieure à 200 (eV·amu<sup>1/2</sup>). Ces résultats sont conformes à ceux fournis par la littérature. Ainsi, Kester et Messier (27) signalent l'apparition du cBN pour cette valeur (méthode IBAD, T=400°C). De plus, la condition de respect de la stœchiométrie s'avère indispensable, ainsi que l'apport d'un minimum d'ions Argon : les courbes que nous avons représentées et qui symbolisent les frontières délimitant la zone SP2 de la zone où l'on observe du cBN ne sont pas parallèles aux axes et montrent donc l'existence de couplages entre l'Azote et l'Argon.

La représentation de la partie (1) montre que le rapport  $\Phi_N/\Phi_B$  nécessaire à l'obtention de la phase cubique diminue légèrement lorsque la part d'ions Argon augmente dans le faisceau (il atteint 0,8 pour Ar/N de 0,9). Ce résultat peut être interprété comme étant lié à l'augmentation de la repulvérisation des atomes de Bore lorsque le taux d'ions Argon augmente, diminuant ainsi la quantité d'ions Azote nécessaire à l'établissement de la stœchiométrie. En effet la limite de la zone de repulvérisation totale, schématisée en pointillée, se déplace vers de faibles rapports de flux à mesure que le rapport Ar/N augmente.

La partie (2) indique par contre qu'un seuil minimal de mélange Ar/N apparaît comme une condition devant être respectée pour que l'on puisse synthétiser de la phase cubique dans ces conditions de travail, comme nous l'avons vu dans la partie 3-2-2. Ce seuil est proche d'une valeur Ar/N=0.3. Différents auteurs ayant travaillé sur IBAD (Sueda et al. (151), Tanabe et al. (44)) rapportent également ne pas avoir obtenu de phase cubique sans apport d'Argon. C'est également le cas de McKenzie (18) par méthode Ion-Plating. Ce dernier justifie la nécessité de l'apport d'Argon à des considérations liées à la contrainte. En effet, selon lui, l'implantation dans le film d'un faible taux d'Argon résiduel aurait pour conséquence de favoriser l'augmentation de la contrainte jusqu'à obtention d'un niveau de contrainte suffisant pour que la germination du cBN puisse s'effectuer. Il tire argument du taux d'Argon résiduel effectivement contenu dans les films et qui se situe entre 1% et 3% au maximum, ce maximum étant atteint par méthodes CVD (18,91,112,140).

Certains auteurs rapportent cependant avoir obtenu du cBN sans utiliser d'Argon dans le mélange gazeux, ce qui contredit l'hypothèse de McKenzie. C'est le cas par utilisation de méthodes de pulvérisation RF (37,96,122) mais également par méthode IBAD : Ilias (48) annonce ainsi avoir obtenu des films contenant environ 30% de cBN, à une température de dépôt de 400°C. L'apport d'Argon lui a toutefois permis d'optimiser cette proportion. Selon Sueda (151) la différence concernant la nécessité de l'apport d'ions Argon par méthode IBAD serait liée à l'angle d'incidence des ions sur le substrat. Dans le cas d'Ilias cet angle était de 15°, alors qu'il était nul dans le cas de Sueda et de Tanabe. Il l'est également dans notre cas, ce qui semble confirmer son hypothèse.

Puisque l'apport d'Argon dans le mélange gazeux nous est indispensable, il apparaît par conséquent que l'apport de quantité de mouvement P/a n'est pas une condition suffisante pour définir la formation du cBN dans nos conditions de dépôt : ainsi si l'on se place sur l'une des droites où P/a reste constant il apparaît que l'on peut synthétiser soit du cBN soit du hBN, suivant la composition du mélange ionique que l'on utilise.

Il est à noter que les valeurs  $P/a$  correspondant à l'obtention des maxima de cBN se situent aux alentours de 300 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ ) pour les valeurs médianes de Ar/N, ce qui est proche des résultats présentés dans la littérature, bien qu'elles soient légèrement supérieures. Kester et Messier (27) obtiennent des taux maxima de cBN pour  $P/a$  de 250 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ ) en utilisant un mélange Ar/N<sub>2</sub> égal à 1. Par contre lorsque nous nous éloignons de cette valeur médiane de Ar/N les quantités de mouvement nécessaires à l'obtention des quantités maximales de cBN augmentent, jusqu'à atteindre quasiment 400 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ ). Nous obtenons donc des valeurs globalement supérieures à ce qui a été observé par les autres expérimentateurs, travaillant à des températures de dépôt supérieures. Cette tendance est permise par le plus faible taux de repulvérisation que nous observons, car pour de telles valeurs de quantité de mouvement certains auteurs notent une repulvérisation totale du film. En effet, nous nous plaçons dans des conditions telles que ce taux soit le plus faible possible : la basse température de dépôt fait diminuer ce taux par rapport à ceux mesurés par ailleurs (47) et l'angle d'incidence nul des ions est celui qui mène au plus faible taux de repulvérisation (30,151).

Enfin les formes générales «en cloche» des taux de cBN pour des rapports Ar/N constants et des rapports de flux  $\Phi_N/\Phi_B$  tels qu'ils sont présentés sur la figure 3-2, et des taux maxima en fonction des rapports Ar/N (Figure 3-4) montrent que l'aspect de notre gamme de travail représente, en taux de cBN, un «dôme». Ceci implique que, quel que soit le paramètre que l'on choisisse de fixer, on obtiendra un taux de cBN évoluant selon une courbe «en cloche». L'étroitesse de notre gamme de travail est illustrée par l'absence de stabilisation du taux de cBN selon un paramètre, qu'il s'agisse de l'énergie ou des rapports de flux. Nous pouvons illustrer ce fait par une représentation issue de l'article de Kester et Messier (27), qui schématise les gammes de travail en fonction des températures de dépôt.

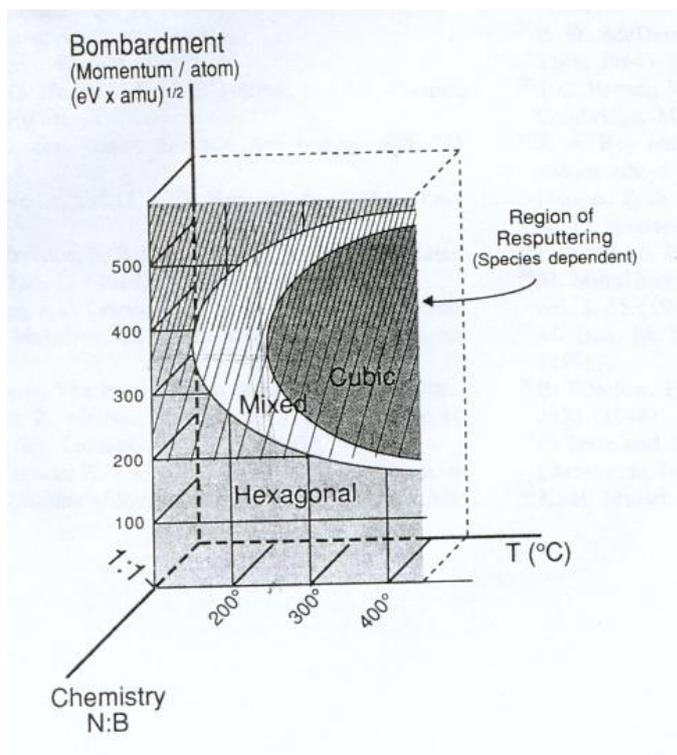


Figure 3-7 : Représentation par Kester et Messier de la gamme de travail en fonction de la température (27).

### 3-3 Caractérisation des films de cBN

#### 3-3-1 Caractérisation en contrainte

La contrainte des films a été systématiquement déterminée en employant les méthodes décrites précédemment (partie II-2-2). Nous avons obtenu, pour les films contenant les plus grandes proportions de phase cubique, des résultats que nous représentons en fonction des rapports de mélange Ar/N que nous avons utilisés pour leur synthèse (Figure 3-8).

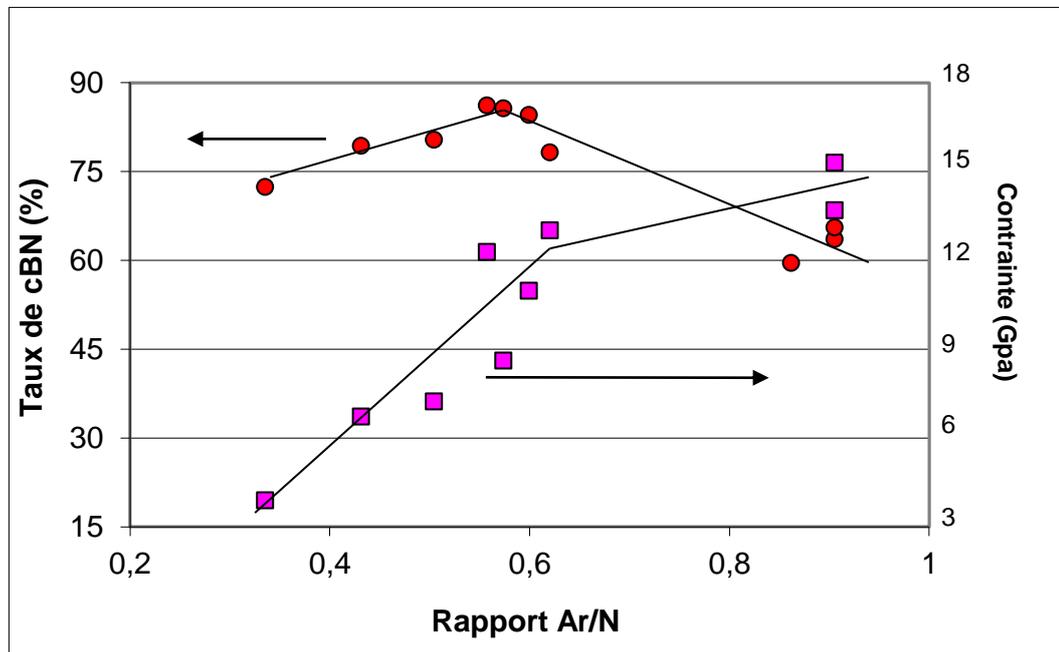


Figure 3-8 : évolution de la contrainte et du taux de cBN en fonction des valeurs de mélange Ar/N

Les taux de cBN sont également représentés. Il apparaît que la contrainte des films augmente globalement avec l'apport d'Argon. Cette augmentation est toutefois différente en fonction de rapport Ar/N dans laquelle on se place. Dans la première partie de cette évolution, lorsque les rapports Ar/N sont faibles, la contrainte augmente rapidement, passant d'environ 4 à 12 GPa. Cette augmentation de la contrainte correspond également à une augmentation du taux de cBN, lequel passe d'environ 70 à 85%. Nos films affichant des taux de cBN supérieurs à 80% se caractérisent donc par des contraintes comprises entre 10 et 12 GPa, ce qui est cohérent avec les résultats présentés dans la littérature pour des températures plus élevées (18,118,119). La faiblesse de la température de dépôt n'influe donc pas sur la valeur de la contrainte, observation confirmée par Feldermann (55). Dans la seconde partie de son évolution la contrainte continue d'augmenter, mais moins rapidement. Le taux de cBN est alors en diminution.

Deux constatations peuvent être effectuées à partir de ces résultats :

Tout d'abord l'augmentation de la contrainte avec l'augmentation du taux d'Argon contenu dans le faisceau ionique est conforme aux résultats de K.Bewiloga (37), et à l'hypothèse de McKenzie(18). Pour ce dernier l'apport d'ions Argon permet d'apporter aux films un niveau de contrainte suffisant pour provoquer la germination du cBN. La valeur seuil de ce niveau est estimée à 3-4 GPa, ce qui correspond bien à la valeur minimale de contrainte que nous avons mesurée.

De plus, si la valeur de la contrainte des films de cBN apparaît liée aux conditions de dépôt qui sont utilisées pour leur synthèse, elle pourrait également être liée au taux de cBN contenu dans le film, en particulier de par le très fort module d'Young de la phase cubique.

Il est cependant difficile de dissocier ces deux influences car les conditions de dépôt modifient le taux de cBN mais jouent également sur la contrainte ; on ne peut par exemple faire varier les conditions de dépôt tout en conservant le même taux de phase cubique. Cependant, si nous représentons la contrainte en fonction du taux de cBN (Figure 3-9) nous obtenons un nuage de points, qui témoigne de l'absence de corrélation directe entre ces deux paramètres.

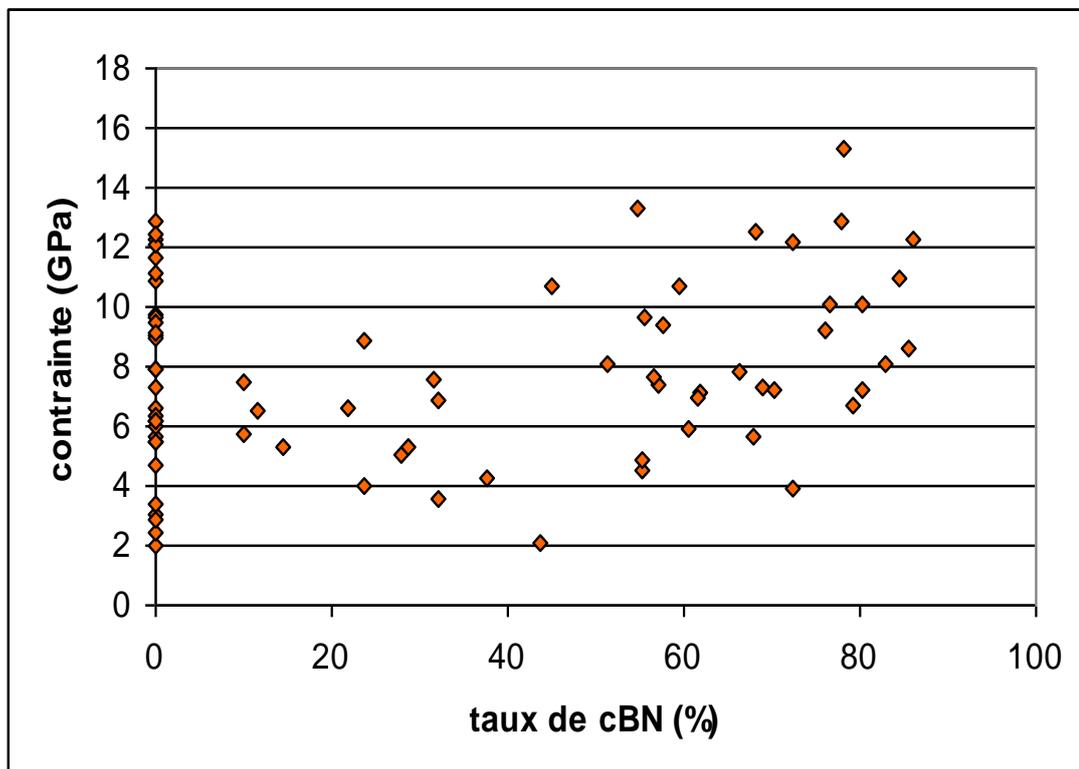


Figure 3-9 : Contrainte en fonction du taux de cBN

Ce résultat est en accord avec certains travaux (37,113) mais en contradiction apparente avec d'autres travaux (115,120) qui tendaient à montrer que la contrainte évoluait linéairement avec le taux de cBN, dans le cadre du modèle de contrainte. Les points constituant ces «droites» étaient cependant souvent très dispersés.

Il n'existe donc apparemment pas de relation particulière entre le taux de cBN et la contrainte, mais une relation entre les conditions de dépôt et la contrainte. De même les

contraintes des films contenant uniquement la phase hexagonale (et qui sont représentées sur l'axe correspondant au taux de cBN nul) ne sont pas constantes et évoluent également selon les conditions de dépôt, évolution qui sera détaillée au chapitre 4.

### 3-3-2 Caractérisation Infrarouge des films de cBN

#### 3-3-2-1 Position du pic IR du cBN

Le pic infrarouge du cBN se situe théoriquement aux alentours de  $1060 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons (Figure 3-10) représenté la position du pic IR du cBN en fonction du taux de cette phase dans les couches, ceci quelles que soient les conditions d'élaboration. On constate que la position du pic est, pour les faibles taux de cBN, très éloignée de la position théorique et déplacée vers les fortes valeurs du nombre d'onde. Cette valeur diminue lorsque la proportion de cBN croît et se stabilise entre  $1085$  et  $1090 \text{ cm}^{-1}$ . Ce phénomène a déjà été rapporté par Friedmann et al.(13), et pourrait s'expliquer selon ces auteurs par la présence d'une contrainte très importante au sein de la phase cubique pendant la période de germination. En effet, la contrainte influe sur la position des pics Infrarouges. Dans le cas du cBN des auteurs ont ainsi rapporté avoir observé une chute de la position du pic IR de  $1081$  vers  $1056 \text{ cm}^{-1}$  avant et après délamination du film, c'est à dire lors de la relaxation de la contrainte (18). Sur la base de calculs théorique, S.Fahy (121) a récemment contesté l'explication de Friedmann, en attribuant l'augmentation de la valeur de la position du pic à des facteurs géométriques concernant la taille et la forme des cristallites de cBN durant la phase initiale de germination.

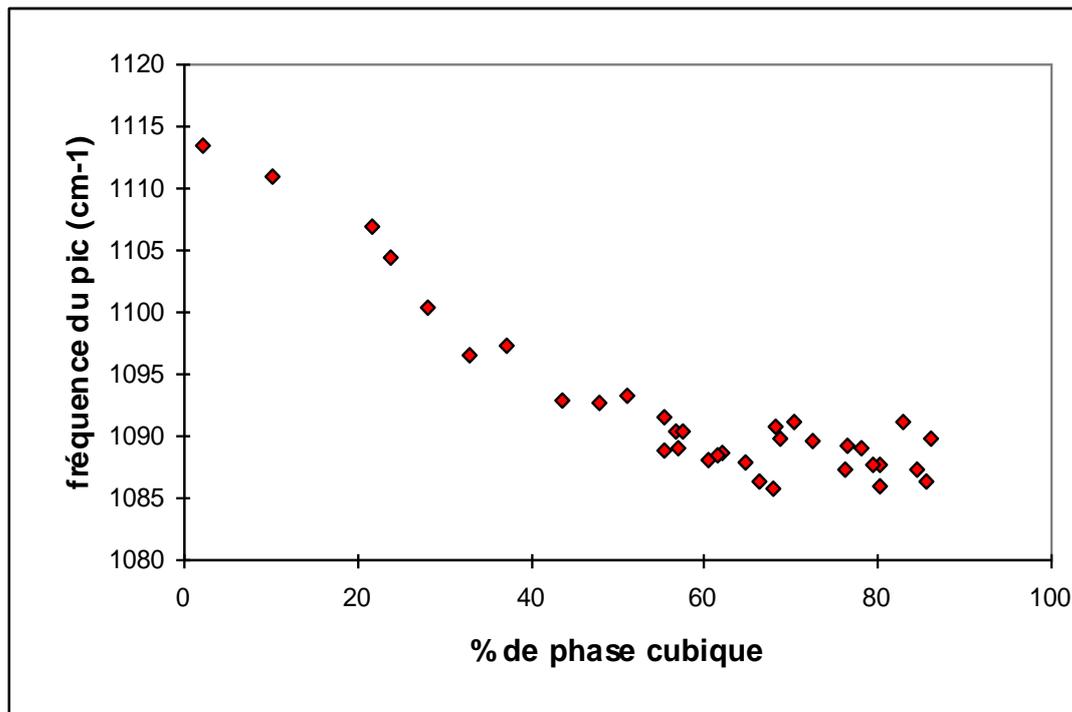


Figure 3-10 : Evolution de la position du pic du cBN en fonction du taux de cBN

En effet la position du pic IR du cBN n'est pas uniquement liée à la contrainte des films : il a été établi que la cristallisation des films (123), la composition atomique (19) ou l'épaisseur (13) jouaient sur cette position. Ainsi, nous avons pu constater qu'il n'existait pas de relation particulière entre la contrainte des films la position du pic, comportement également vérifié par d'autres auteurs (113).

La valeur de la stabilisation du pic de cBN, entre 1085 et 1092  $\text{cm}^{-1}$ , est cohérente avec celles publiées dans la littérature pour des températures de dépôt plus élevées jusqu'à des températures de dépôt de 800°C (64, 52, 13, 48). Au delà de 800°C, cette valeur chute linéairement pour atteindre 1072  $\text{cm}^{-1}$  à 1200°C (CA. Taylor et R. Clarke, 122). Cette diminution est attribuée par ces auteurs à la chute de contrainte des films synthétisés à haute température et à l'amélioration de la cristallisation qu'ils ont observée pour ces films.

### 3-3-2-2 Largeur à mi-hauteur (LMH) des pics de cBN

L'état de cristallisation des films est relié à la densité de défauts et à la valeur de la taille des grains de cBN. On considère généralement que cet état peut être défini qualitativement par la largeur à mi-hauteur des pics Infrarouge (13, 48, 36, 96), cette largeur diminuant lorsque la cristallisation des films s'améliore. La température exerce une influence connue sur la LMH : son accroissement permet une diminution de sa valeur. Friedmann et al. (13) présentent ainsi une décroissance linéaire de la LMH, qui passe de 180 à 100  $\text{cm}^{-1}$  lorsque la température évolue de 200 à 800°C. Litvinov (36) a observé également cette tendance, la LMH passant de 130 à 50  $\text{cm}^{-1}$  pour des températures allant de 800 à 1000°C. Pour une température de 400°C Ilias a obtenu des valeurs de LMH comprises entre 120 et 160  $\text{cm}^{-1}$  pour les films dont les taux de cBN sont supérieurs à 70%.

Nous présentons sur la figure 3-11 les valeurs de LMH que nous avons mesurée sur nos films comportant les taux maximaux de cBN. Au vu de ces résultats, nous remarquons que, globalement, cette valeur décroît légèrement avec l'augmentation du taux d'Argon contenu dans le faisceau ionique. La valeur de LMH des films contenant le maximum de cBN, correspondant à  $\text{Ar/N}=0.55$ , est d'environ 165  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui est en accord avec les valeurs observées à cette température (13).

Une tendance à la diminution de cette largeur se vérifie donc si l'on accroît la proportion d'Argon contenue dans le faisceau. De même, si nous fixons la valeur  $\text{Ar/N}$  et que nous observons son évolution en fonction cette fois-ci du rapport  $\Phi_{\text{Ar}}/\Phi_{\text{B}}$  (figure 3-12) il apparaît que l'ordre de cristallisation des couches s'améliore lorsque l'apport d'ions augmente. Cette tendance peut se ramener à celle, plus générale, de l'effet d'un apport d'énergie supplémentaire qui permet une meilleure organisation des atomes dans la couche en cours de croissance.

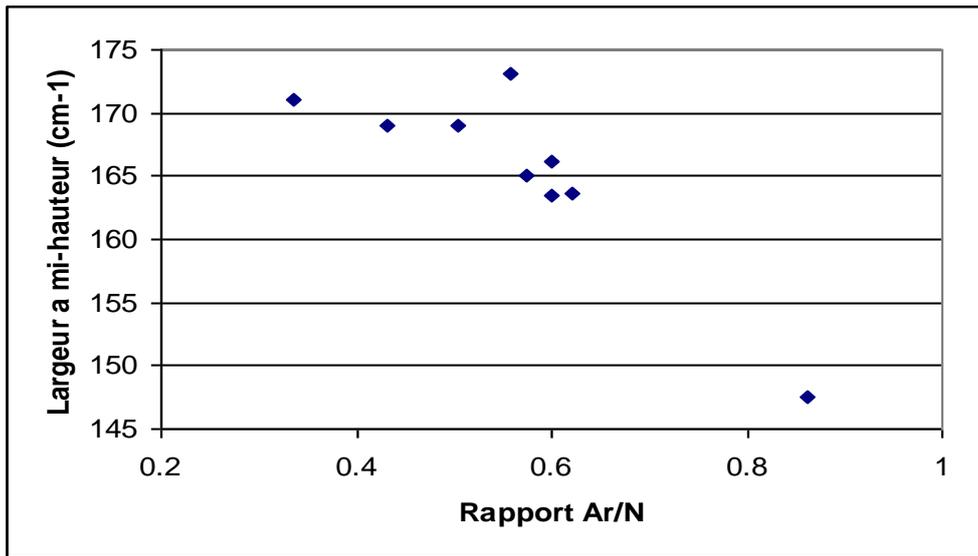


Figure 3-11 : Evolution de la LMH des pics IR de cBN en fonction de Ar/N

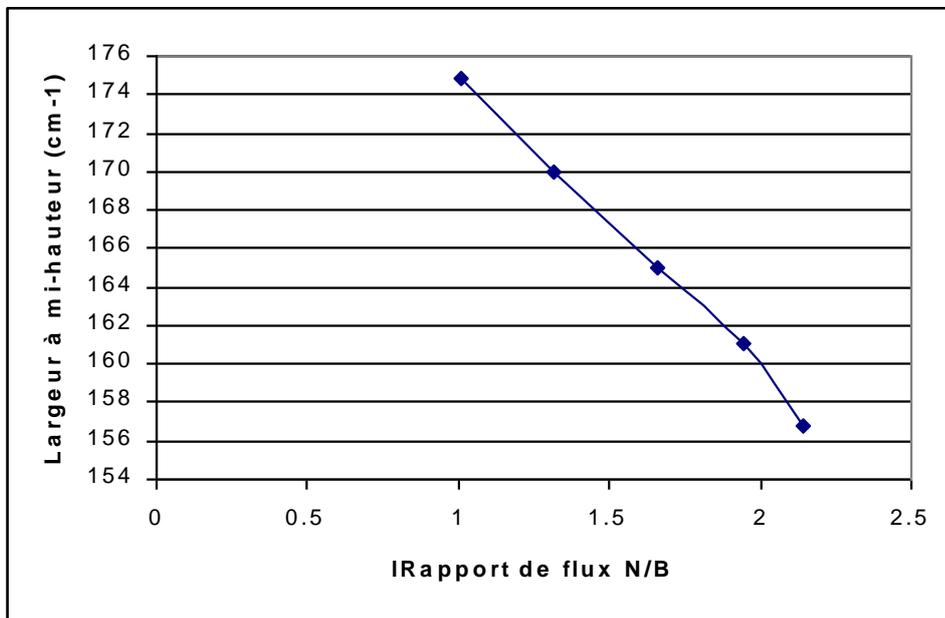


Figure 3-12 : Evolution de la LMH des pics IR de cBN en fonction du rapport de flux N/B.

### 3-3-3 Caractérisation en HRTEM

Nous avons effectué dans le cadre de cette campagne d'essais une étude en microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) sur un film de cBN déposé à notre énergie optimale ( $U=480V$ ) et pour des rapports de flux  $\Phi_{Ar}/\Phi_B=1,05$  et  $\Phi_N/\Phi_B=1,75$ .

Les clichés que nous avons obtenus se situent sur la figure 3-13.

Un premier cliché présente une coupe transverse de la couche. On y observe le Silicium suivi d'un empilement de 4 couches (Figure 3-13-a), que nous numérotions couches 1,2,3,4. La première de celles-ci (couche 1) correspond à la sous couche de Bore que nous déposons préalablement à chaque dépôt. L'interface entre la seconde couche et la troisième est visible (Figure 3-13-b) et met en évidence deux structures différentes. La texture de la seconde couche apparaît « granuleuse » et non structurée : il s'agit d'une couche de BN amorphe. La troisième couche est par contre structurée, présentant des alignements relativement parallèles et perpendiculaires à la surface du substrat. La distance entre deux plans atomiques est estimée à 0.33 nm, ce qui correspond à l'espace séparant les plans (0002) du hBN. Il s'agit par conséquent d'une couche de Nitrure de Bore turbostratique, dont l'axe c est parallèle au substrat. Cette observation a déjà été effectuée par de nombreux auteurs (74, 48, 53,64, 124). La dernière couche correspond par contre à la phase cubique. Le début de cette couche est visible sur le même cliché, et nous montre des plans atomiques parallèles entre eux et dont l'écart cette fois ci est beaucoup plus faible. La figure 3-13-c représente de façon plus détaillée cette couche. Les arrangements atomiques apparaissent comme un mélange de parties ordonnées, qui correspondent à la présence de grains. Dans ceux ci, la distance entre deux plans est estimée à 2.09 Å, soit la distance séparant les plans (111) de la phase cubique. Cette distance a également été relevée par les auteurs cités précédemment. L'angle séparant les rangées de plans du cBN est égal à environ  $71^\circ$ , rejoignant en cela les observations de S.Watanabe (124) et les données cristallographiques du cBN. Le cliché de diffraction (Figure 3-13-d) permet, par l'absence des diffractions correspondant à la phase hexagonale, de définir que cette couche est composée quasi exclusivement de phase cubique. Toutefois sur la figure 3-13-c, qui présente la fin de la couche, quelques cristaux de BN hexagonal sont visibles : ils correspondent à la sur couche d'hybridation SP<sup>2</sup> dont la présence a déjà été relevée par de nombreux auteurs.

En résumé, la structure de nos films n'est pas différente de celle des films de cBN déposés à des températures plus importantes. Nous retrouvons bien l'empilement de couches aBN/hBN/cBN que nous avons décrit en partie I-5-1, avec la présence en surface de quelques monocouches de hBN. De plus nous retrouvons l'axe c de la sous couche de BN turbostratique parallèle au substrat, et une correspondance entre les plans denses du hBN et du cBN, qui se trouvent tous deux globalement perpendiculaires au substrat. Cette orientation préférentielle des plans (0002) de la sous couche de hBN est la règle générale dans le cas des films contenant du cBN. Pour McKenzie et al. elle est la conséquence de la valeur importante de la contrainte induite par l'important bombardement ionique (18, 62).

La seule différence avec les résultats obtenus à des températures de dépôt plus élevées tient à la taille des grains de cBN. Nous estimons leur taille moyenne entre 5 et 10 nm. Il convient cependant de préciser que la détermination de cette taille n'est pas simple par la méthode HRTEM, et dépend beaucoup de l'expérimentateur. La comparaison de la taille des grains que nous mesurons avec celles publiées dans la littérature (cf. tableau 1-2) permet de constater qu'elle se situe globalement à des valeurs plus faible que celles observées pour des

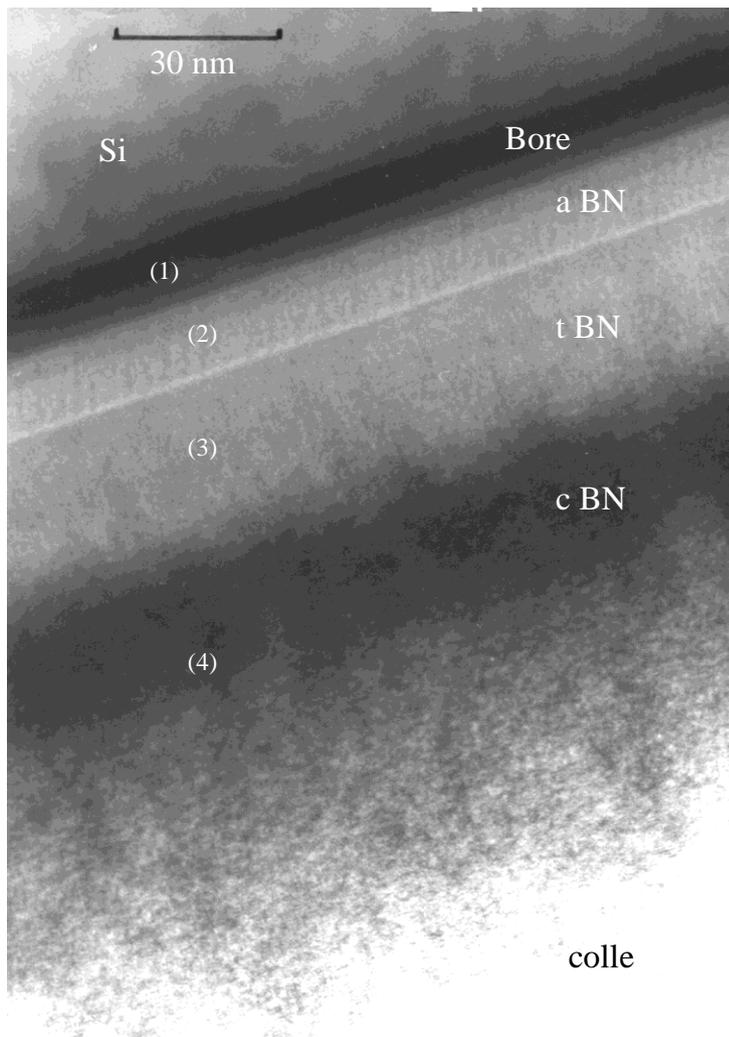


Figure 3-13-a : Cliché TEM réalisé sur toute l'épaisseur de la couche

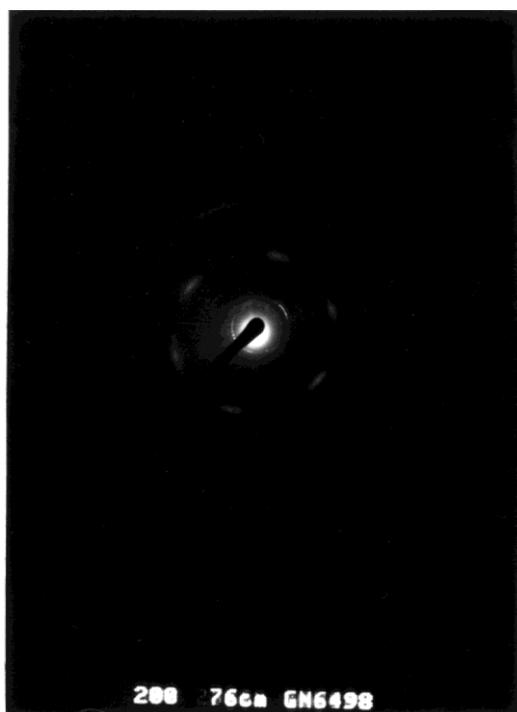


Figure 3-13-d : Cliché de diffraction Révélateur de la présence de la phase cubique

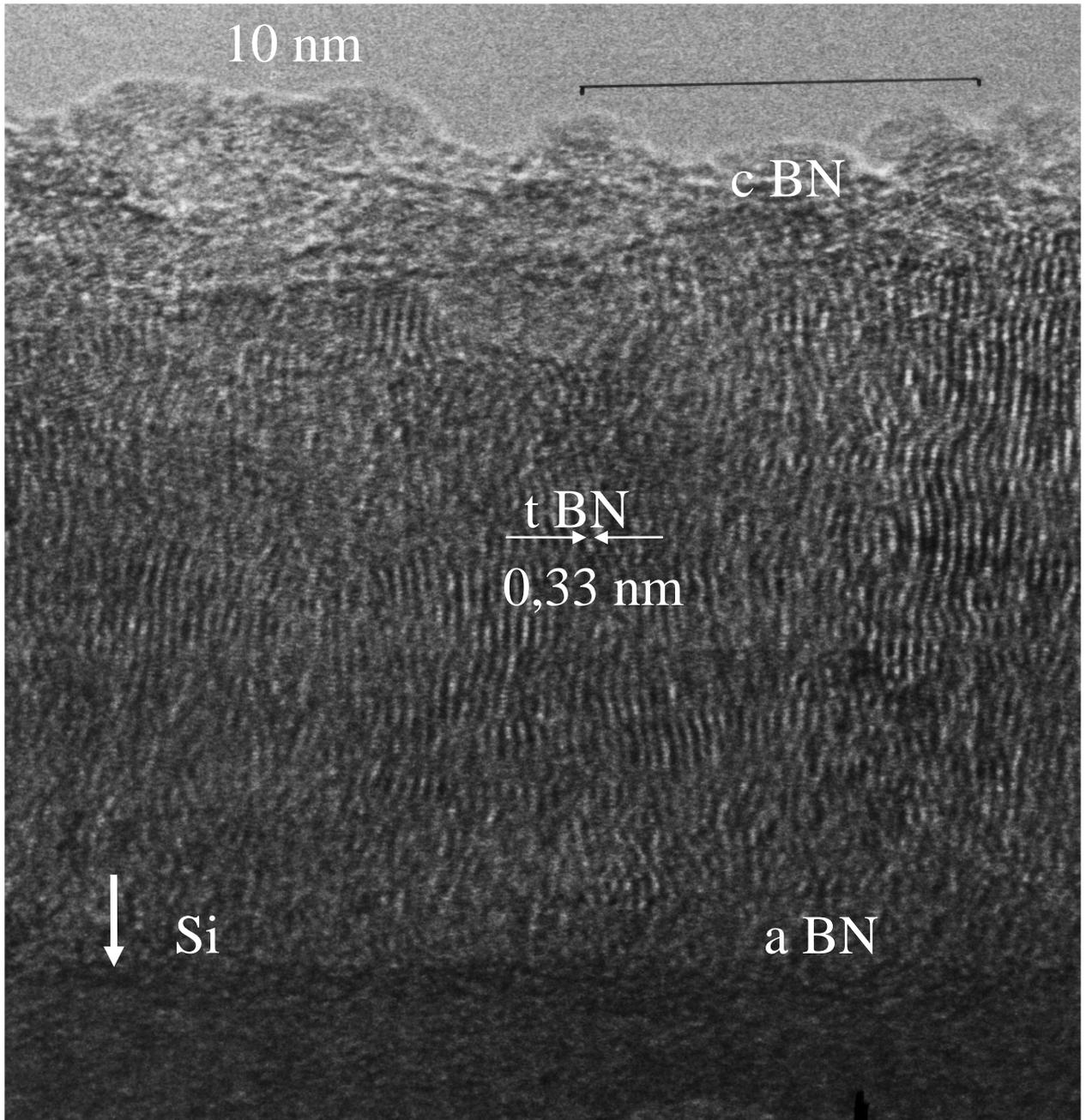


Figure 3-13-b : Cliché TEM de la sous couche d'hybridation SP2

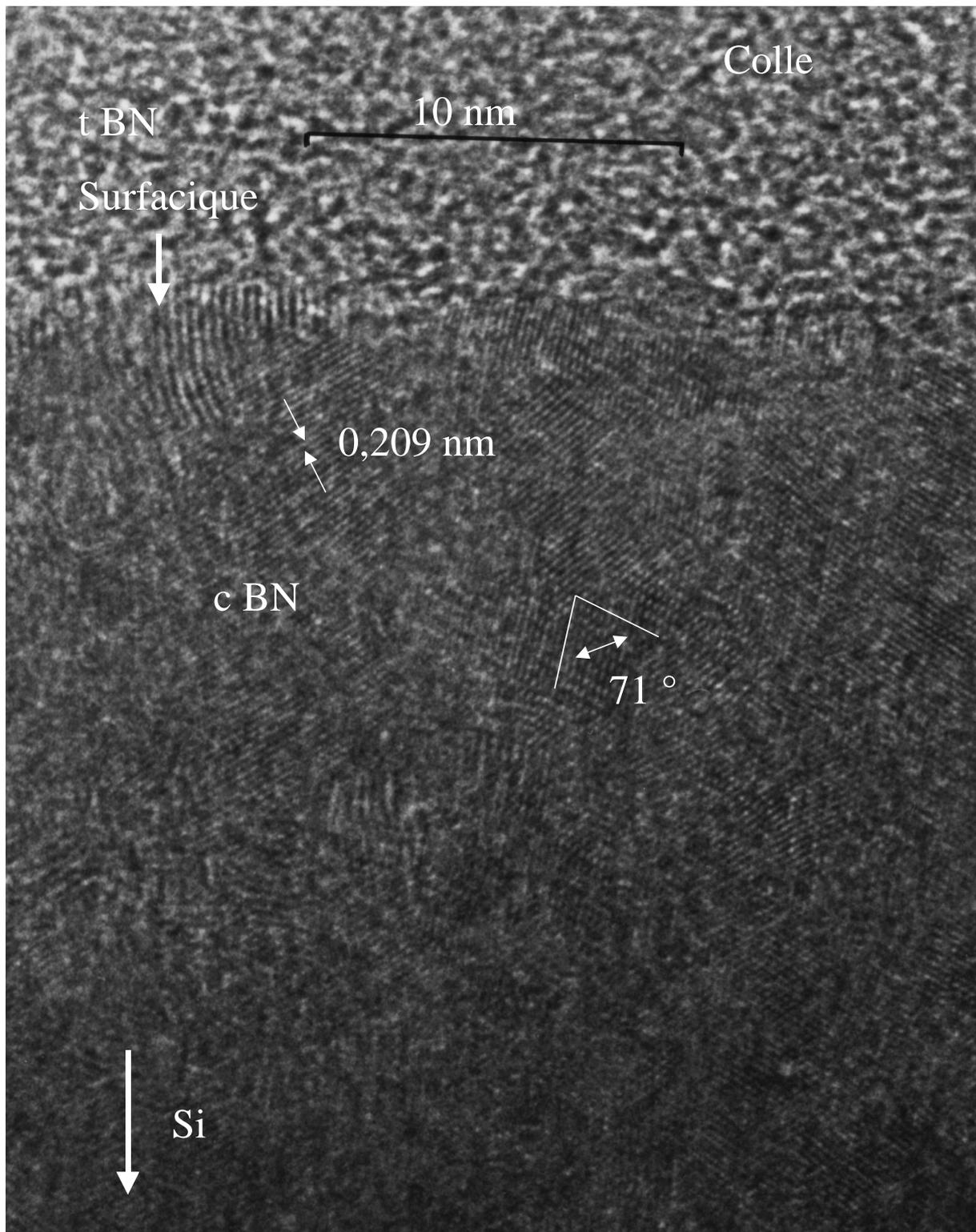


Figure 3-13-c : Cliché TEM du cBN à partir de la surface du film

températures de dépôt supérieures : nous pouvons donc confirmer que nos films apparaissent moins bien cristallisés, ce qui conforte les résultats obtenus concernant la mesure des LMH des pics IR. En effet une température de dépôt plus élevée permet d'accroître la mobilité des atomes dans la couche en croissance, et donc les réarrangements atomiques favorisant la croissance des grains.

Nous pouvons également comparer les épaisseurs déterminées à partir des photos TEM avec les valeurs que nous obtenons par les mesures Infrarouges et Talystep. L'épaisseur totale du film (sous couche de Bore comprise) mesurée par Talystep est sur ce film de 167.2 nm, avec une épaisseur de sous couche de Bore de 14.4 nm. Les clichés TEM nous mènent à une épaisseur totale de 157 nm, composée de 13 nm pour la sous couche de Bore, 14.6 nm pour la couche de aBN, 31 et 98.3 nm pour les couches de hBN et de cBN. Si nous déterminons le pourcentage volumique de la phase cubique sur la phase hexagonale, nous obtenons un taux de cBN de 76% pour la méthode TEM, contre 74% pour la méthode Infrarouge. L'ensemble de ces résultats nous permet de confirmer la validité de nos méthodes de détermination des épaisseurs des films et des taux de cBN.

### **3-3-4 Caractérisation de l'adhérence (Scratch test)**

#### **3-3-4-1 Point de vue qualitatif**

L'adhérence des couches minces est généralement limitée par la contrainte interne des films et par l'épaisseur de ceux-ci : en effet la force exercée par la couche sur le substrat augmente avec son l'épaisseur (125), ceci jusqu'à la décohésion du film. La nature de l'interface peut également avoir une influence sur l'adhérence des films (126).

La mauvaise adhérence des films de cBN, caractérisée par des phénomènes de délamination immédiatement après la synthèse ou différée dans le temps, est souvent évoquée dans la littérature dès que les films contiennent même une faible proportion de cBN. Ainsi Ilias (48) a observé que la durée de vie des films contenant du cBN n'excède pas quelques jours, lorsqu'ils sont exposés à l'air, et ce pour des épaisseurs au maximum de quelques centaines de nm (ces films sont synthétisés par IBAD, généralement avec une température de dépôt de 400°C).

Dans notre cas la majorité des films, même comportant une importante proportion de cBN, ne présentent pas ce phénomène de délamination et ce jusqu'à une épaisseur comprise entre 200 et 250 nm. La majorité des couches comportant de forts taux de cBN restent adhérente avec le substrat, même après conservation de longue durée à l'air ambiant. L'adhérence de nos films semble donc, d'un point de vue qualitatif, meilleure que celle des films de cBN déposé à des températures de dépôt supérieures. Cette différence, compte tenu de l'ensemble des caractérisations que nous avons effectuées, ne peut s'expliquer par une différence du niveau de contrainte, ni par une différence au niveau de la structure géométrique des films (l'empilement des phases et l'orientation préférentielle des plans) car ces propriétés sont identiques à celles publiées dans la littérature. De même, la réaction du BN avec l'eau de l'atmosphère prévue par Cardinale et al. (112) ne peut expliquer cette différence, car nos échantillons étaient placés à l'air. La seule différence que nous avons observée tient à la plus mauvaise cristallisation des films, et à la faible taille des grains de cBN. Par conséquent nous pouvons par hypothèse attribuer l'amélioration de l'adhérence à cette variation de l'état de cristallisation, sur quoi nous reviendrons dans le cadre du chapitre 5.

Cependant, cette amélioration de l'adhérence reste limitée car les films de cBN dont l'épaisseur dépasse 200-250 nm présentent des traces de délamination. De plus, certains types de films, dont l'épaisseur est pourtant plus faible, ont tendance à délaminer spontanément, parfois dès la sortie de la chambre de dépôt : il s'agit de films dont les conditions de dépôt sont proches de la frontière hBN/cBN, et qui contiennent donc généralement des taux de cBN faibles, comportement qui sera présenté au chapitre 4, au cours de l'étude du changement de phase. Il s'agit également des films déposés selon des rapports de flux supérieurs à la zone d'obtention des taux maxima de cBN, et qui sont donc soumis à un bombardement ionique très fort et à un phénomène partiel de repulvérisation. Dans le cas de ces films, cette tendance pourrait se justifier par l'amélioration de l'ordre de cristallisation qu'ils présentent. Nous avons en effet observé ( section 3-2-2) que cet ordre s'améliore avec l'augmentation des rapports de flux. Ceci semble en bon accord avec la remarque faite précédemment.

### **3-3-4-2 Point de vue quantitatif**

#### **3-3-4-2-1 Choix du critère comparatif**

Compte tenu de la relative bonne tenue mécanique des couches nous avons tenté de caractériser quantitativement leur adhérence. La méthode que nous avons utilisée est la méthode du Scratch test, méthode présentée en partie II-2-3. Cette méthode nous permet de comparer l'adhérence de nos films entre eux, mais il est difficile de comparer nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs. En effet, cette étude n'a pas à notre connaissance été déjà menée, probablement car les films ont tendance à se délaminer spontanément.

Les tests ont été réalisés sur un Micro Scratch Tester Csemex. La longueur du scratch était fixée à 5mm, la force normale appliquée sur l'échantillon variant dans le même temps de 0 à 10 N. Le diamètre de la pointe de l'indenteur, de type Rockwell, était de 200  $\mu\text{m}$ . Ces conditions ont été conservées constantes de manière à pouvoir comparer les adhérences de nos échantillons. La limite de décohésion de la couche sur le substrat était mesurée par mode acoustique et optique, et par le contrôle de la variation du coefficient de frottement de l'indenteur sur l'échantillon.

Nous disposons de deux forces qui nous permettent de définir l'adhérence des couches : les forces normales et tangentielles qui sont appliquées sur l'échantillon par l'indenteur. Nous avons effectué plusieurs scratch par échantillons, et nous avons observé que, d'un scratch à l'autre, la force tangentielle correspondant à la décohésion d'un film restait constante, tandis que la force normale était soumise à des variations relativement importantes, ainsi que par conséquent la valeur du coefficient de frottement. Par conséquent nous présentons les résultats de mesure d'adhérence en utilisant les valeurs des forces tangentielles de décohésion, et non celles des forces normales.

De plus, nous avons tenté d'utiliser les modèles présentés en partie II-2-3. Ceux-ci nous mènent à des contraintes de décohésion de l'ordre de 0.5 à 1.5 GPa, ce qui est cohérent avec les valeurs que l'on obtient sur d'autres types de couches, mais qui, dans le cas de nos films dont la contrainte totale est élevée (généralement autour de 10Gpa) n'apporte qu'une contribution modeste à la détermination de l'énergie de cohésion du film sur le substrat. La détermination de celle-ci se heurte de plus à deux obstacles, la mauvaise reproductibilité de la force normale de décohésion et l'incertitude concernant la valeur du module d'Young des films. Ceux-ci sont en effet composés de deux phases aux modules d'Young très différents, et leurs valeurs, connues dans le cas du BN massif, restent incertaines dans celui des films

minces. Les résultats obtenus en utilisant ces modèles doivent être considérés de manière très critique. Nous avons donc conservé comme critère de comparaison de l'adhérence des films la valeur de la force tangentielle nécessaire à la décohésion de la couche et du substrat, en conservant identiques l'indenteur et les paramètres de tests.

### 3-3-4-2-2 Résultats

Nous avons mesuré dans le cadre de cette campagne d'essais les forces tangentielles de décohésion d'une quinzaine d'échantillons. Dans un premier temps nous pouvons vérifier si les variations de taux de cBN ou de contrainte des films ont une incidence sur la valeur de ces forces (Figure 3-14).

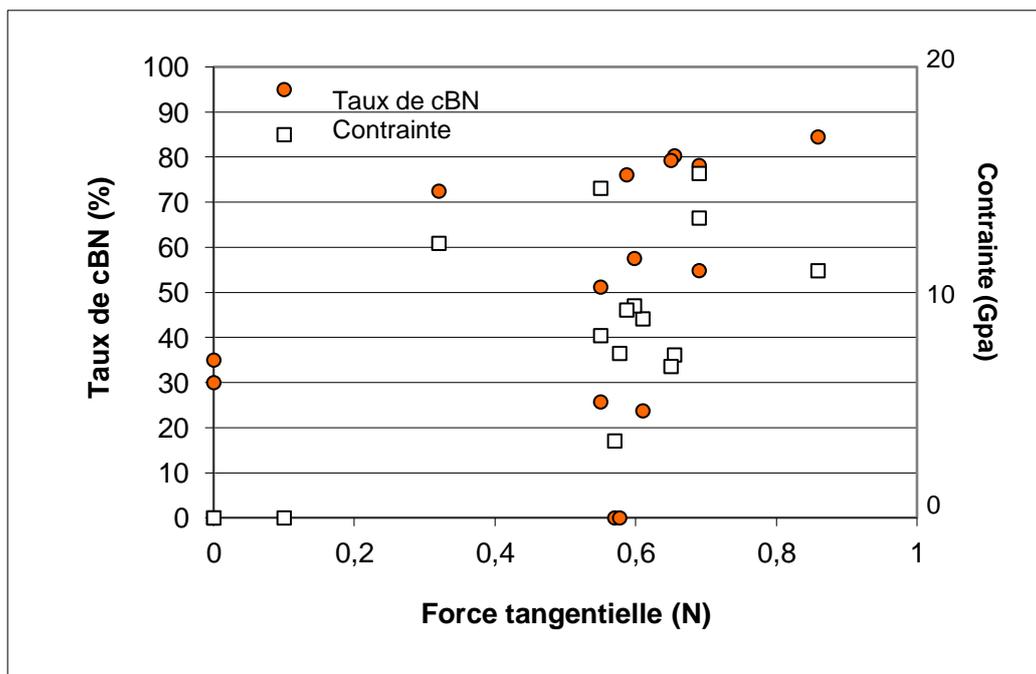


Figure 3-14 : présentation du taux de cBN et de la contrainte en fonction de la force tangentielle de décohésion des films

Il apparaît de ces résultats que ni le taux de cBN des films, ni leur contrainte n'influent de façon déterminante sur l'adhérence. Cette constatation rejoint nos observations concernant la délamination des films : ceux ci pouvaient par exemple être composés uniquement de phase hexagonale, ou comporter des taux de cBN très variables. De même la mesure de leur niveau de contrainte, lorsqu'elle a pu être effectuée avant la délamination, n'indiquait pas nécessairement une contrainte excessive. Par contre nous avons observé que la délamination des films pouvait se produire lorsqu'ils étaient synthétisés avec certaines conditions de dépôt. Nous représentons la variation de la force tangentielle de décohésion des films pour plusieurs valeurs de mélange Ar/N en fonction du coefficient P/a (Figure 3-15), ce qui permet de prendre en compte l'ensemble des conditions de dépôt (l'énergie des ions restant fixe et égale à 480 eV).

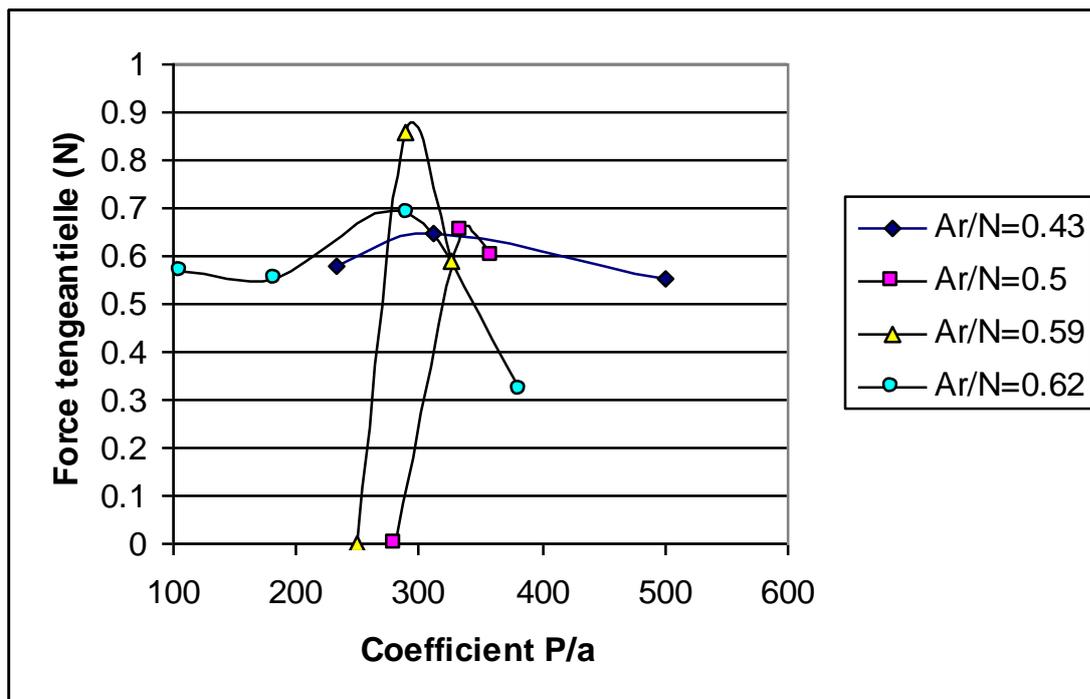


Figure 3-15 : évolution de la force tangentielle de décohésion des films en fonction des conditions de dépôt

Nous pouvons constater sur cette figure que la force tangentielle de décohésion présente des maxima pour des valeurs de  $P/a$  voisines de 300 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ ). Ces maxima correspondent aux films qui contiennent les taux de phase cubique les plus élevés pour les valeurs de mélange  $\text{Ar}/\text{N}$  utilisés. La force tangentielle décroît systématiquement par la suite, lorsque le coefficient  $P/a$  augmente (il est alors compris entre 300 et 400 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ )). Cette décroissance correspond aux films dont le taux de cBN reste important mais qui sont synthétisés avec des conditions de rapports de flux supérieures à celles correspondantes à l'obtention des maxima de cBN : nous retrouvons ici l'observation qualitative que nous avons effectuée concernant la tendance à la délamination de ces films.

De plus, pour des valeurs de  $P/a$  comprises entre 200 et 300 ( $\text{eV}\cdot\text{amu}^{1/2}$ ), l'adhérence des films apparaît plus faible. Les films sont alors soumis à des conditions de dépôt proches de la frontière hBN/cBN, et comportent des taux de cBN compris entre 0 et 40%. Certains d'entre eux ont d'ailleurs délaminés, la force tangentielle étant alors nulle.

Ces résultats doivent être relativisés car les variations de la force tangentielle ne sont pas très importantes. Cependant, elles se reproduisent systématiquement, chaque échantillon ayant été soumis à plusieurs scratches. De plus, elles correspondent à nos observations concernant la délamination des films. Nous pouvons donc penser qu'elles témoignent bien de la variation d'adhérence des films.

De plus, ces résultats sont en bon accord avec ceux que l'on peut déduire de l'analyse des travaux de Yamashita et al. (156). Celui-ci a comparé l'adhérence de deux séries de trois films

de cBN en utilisant également la méthode Scratch test, mais en choisissant, comme critère comparatif, la force normale de décohésion des couches. Les séries de films étaient réalisées à deux énergies de dépôt différentes (3 et 7 KeV) sur des substrats de Silicium. Sur chacune des séries le flux de Bore évolue. Nous pouvons représenter l'évolution de la force normale de décohésion des films en fonction du taux de cBN (Figure 3-16) :

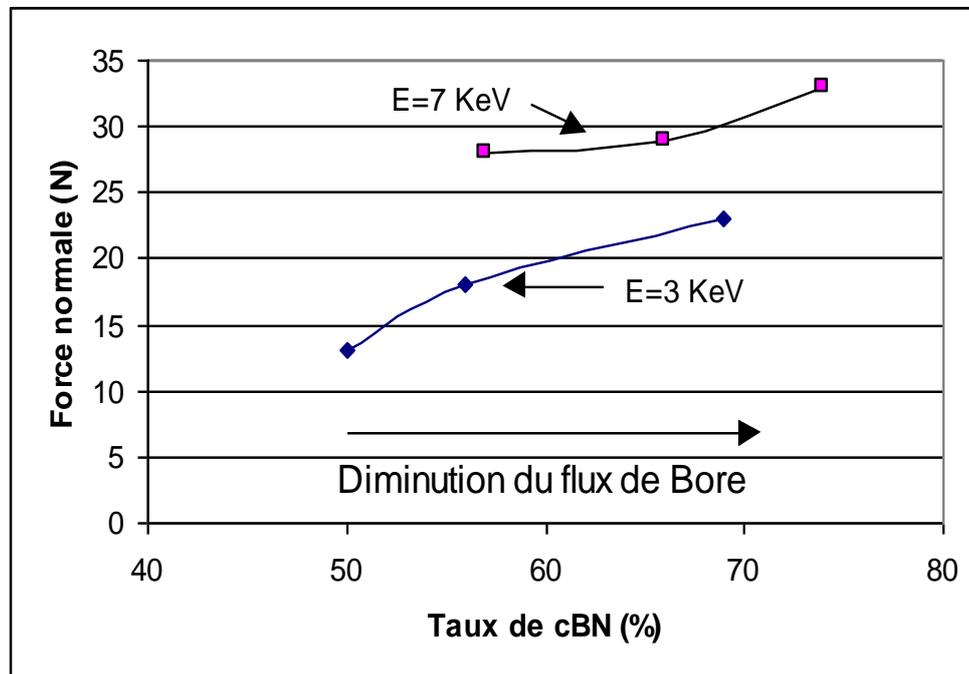


Figure 3-16 : Evolution de la force normale de décohésion en fonction du taux approximatif de cBN, d'après Yamashita et al. (156).

D'après le sens de diminution du flux de Bore relatif à ces essais, il apparaît que ces films se situent dans la zone comprise entre l'apparition du cBN et l'obtention du maximum de cBN. Pour les deux énergies de dépôt étudiées, l'adhérence s'améliore avec l'augmentation du taux de cBN : ces résultats semblent donc confirmer ceux que nous avons obtenu.

### 3-3-4-3 Conclusions de l'étude de l'adhérence

Les films dont les taux de cBN sont les plus élevés nous apparaissent être les plus adhérents. Cette propriété est liée à la température de dépôt, et pourrait s'expliquer par le faible état de cristallisation des films. Celui-ci pourrait par exemple permettre aux films de « supporter » un niveau de contrainte élevé.

Les conditions de dépôt nécessaires à la synthèse de ces films sont très étroites. A cet égard elles sont prises « en tenaille » entre deux causes de perte d'adhérence : si les flux sont trop élevés, l'adhérence diminue, probablement du fait de l'amélioration de l'ordre de cristallisation. S'ils sont trop faibles, elle diminue également. Les conditions de dépôt sont alors proches de la transition de phase, qui sera étudiée au chapitre 4.

De plus l'adhérence des films ne peut être uniquement liée à leur degré de cristallisation. Ainsi les travaux de Kidner, Clarke et Taylor (33,93,96,122) ont permis d'améliorer considérablement l'adhérence en travaillant à des températures de dépôt supérieures à 1000°C, alors que la cristallisation de leurs films apparaissait très bonne. Il semble dans ce cas que ce soit la décroissance du niveau de contrainte qui provoqué cette amélioration, comme l'atteste la chute du déplacement du pic Infrarouge caractéristique de ce cBN.

Enfin, l'amélioration d'adhérence que nous observons pour ces films reste relative : elle consiste tout au plus en une amélioration comprise entre 10 et 30% de la force tangentielle de décohesion. L'épaisseur de ces films reste également limitée. On ne peut donc conclure que leur adhérence est suffisante pour permettre des applications industrielles.

### **3-4 Conclusion et comparaison des résultats**

Nous pouvons pour conclure ce chapitre revenir sur les points essentiels de la synthèse du cBN à basse température, en comparant d'une manière générale nos résultats avec ceux obtenus à des températures différentes :

Concernant la détermination des conditions de dépôt nous obtenons :

- De plus faibles fourchettes de travail en énergie et en valeur de mélange gazeux pour obtenir de forts taux de cBN. La germination du cBN est plus difficile à basse température, ce qui explique que des taux aussi importants de cBN n'ont pas été rapportés par ailleurs.
- La nécessité d'un apport de quantité de mouvement plus important que pour des températures de dépôt plus élevées. Cet apport est permis car la repulvérisation des films est plus faible à basse température (47).
- La nécessité d'incorporer de l'Argon dans le flux ionique, jusqu'à une valeur seuil  $Ar/N=0.3$ .
- une tendance « en cloche » de la variation du taux de cBN quel que soit le paramètre étudié (énergie des ions rapports de flux).

Les caractérisations relatives à la structure des films nous permettent d'observer que :

- Le comportement des pics Infrarouge caractéristiques du cBN de nos films est cohérent avec ceux présentés dans la littérature, en particulier le déplacement vers les hautes fréquences lorsque le taux de cBN est faible et la valeur de stabilisation du pic ( $1085-1090\text{ cm}^{-1}$ ). Les valeurs de contrainte que nous obtenons sont également du même ordre que celles qui sont généralement déterminées.
- Le degré de cristallisation de nos films apparaît plus faible que ceux des films déposés à des températures plus élevées : la largeur à mi-hauteur des pics IR est plus importante et la taille des grains de cBN plus faible.
- La structure des films reste la même, avec empilement des phases et orientations des plans denses perpendiculairement au substrat.
- L'adhérence des films semble par contre meilleure, dans la mesure déjà où les films sont adhérents sur le substrat et que les phénomènes de délamination de nos films, s'ils se manifestent parfois dans le temps, ne sont pas la règle générale.

## IV-ETUDE DU CHANGEMENT DE PHASE

### 4-1 Introduction

La synthèse des films de cBN s'effectue seulement après dépôt d'une sous couche de Nitrure de Bore turbostratique, comme nous l'avons vu en partie I-5. Cette observation a été confirmée sur nos films par les analyses TEM. Un changement de phase s'effectue alors sous certaines conditions de dépôt, l'hybridation du BN passant de SP2 à SP3 : c'est la germination du cBN.

Nous avons évoqué précédemment les caractéristiques (décrites par la plupart des travaux antérieurs) qui sont nécessaires pour provoquer la germination du cBN : il s'agit de seuils en énergie, en température et en rapports de flux qui doivent être respectés. De plus, la nature du substrat exerce une influence sur la germination du cBN (20, 52).

La compréhension des causes de la transition de phase est importante du point de vue de la recherche fondamentale, mais également d'un point de vue pratique. En effet, il est certain que les conditions de transition de phase ont une influence sur l'adhérence des films.

Certains des modèles que nous avons évoqués en partie I-6 se sont proposés d'expliquer la transition de phase en la reliant à des évolutions de propriétés physiques. Ces propriétés sont la densité dans le cas du modèle de densification (ou subplantation) développé par Robertson (90), et la contrainte pour celui initié par McKenzie (18).

Pour Robertson le changement d'hybridation des films est la conséquence (et non la cause) d'une augmentation de la densité : son idée de base est que la densité locale détermine l'état d'hybridation qui est adoptée par un atome. Il ne propose toutefois pas de valeur seuil pour la densité de transition. L'influence de la densité n'a pas, à notre connaissance, été étudiée expérimentalement, mais uniquement par simulations informatiques. Celles-ci (128) ne s'opposent pas à l'hypothèse de Robertson.

Pour McKenzie, la germination du cBN ne peut se produire que lorsque la contrainte du hBN atteint une valeur seuil de 4-5 GPa. Ce modèle se trouve renforcé par les profils de contrainte déterminées par Ilias (95) : dans la sous couche de hBN un gradient très important est observé, la valeur maximale atteinte étant d'environ 18 GPa pour une épaisseur de 10 nm. L'influence de la contrainte sur le changement de phase paraît donc importante mais elle n'est cependant pas complètement établie : ainsi il a été possible de faire croître du cBN peu contraint en utilisant des températures de substrat élevées (36,93). De plus les considérations thermodynamiques qui sous tendent ce modèle sont remises en cause par des travaux récents (7,8) qui présentent la phase cubique comme la phase stable à pression et température ambiante, et non pas la phase hexagonale.

Le phénomène de repulvérisation des films, engendré par les conditions de dépôt du cBN, est à l'origine du modèle de Reinke. Celui-ci ne propose toutefois pas une explication à la transition de phase, mais à la croissance du cBN, par la pulvérisation sélective des atomes hybridés SP2.

Dans l'optique de contribuer à la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la transition de phase, nous avons mené une série d'essais, en nous attachant tout particulièrement à l'étude de l'évolution en contrainte et en densité des films. De plus, nous

avons étudié l'évolution du phénomène de repulvérisation, par l'intermédiaire du facteur de gonflement. Ce chapitre présente donc l'ensemble des observations que nous avons effectuées sur ces sujets, auxquelles s'adjoignent les caractérisations par spectroscopie infrarouge.

## **4-2 Démarche expérimentale**

La transition de phase est difficile à étudier parce que, lors de la germination du cBN, les propriétés mécaniques des films se transforment et peuvent interagir avec les caractérisations que nous effectuons. Ainsi la variation du module d'Young entre les phases hexagonale et cubique massives est importante, de même que la variation de densité : dans ces deux cas, les variations de propriétés auxquelles nous attribuons la responsabilité du changement de phase peuvent également en être les conséquences.

Par conséquent, pour nous affranchir de ces limitations, nous ne pouvons étudier l'influence des conditions de dépôt sur les films qu'à partir du moment où ils sont composés d'une phase unique. Les conditions de synthèse de la phase cubique étant étroites, nous avons étudié le comportement de la phase hexagonale, de manière à pouvoir faire varier significativement les conditions de dépôt. De plus, le choix de l'étude de la phase hexagonale se justifie car la germination du cBN s'effectue à partir de cette phase.

Nous avons alors comparé, dans un premier temps, les caractéristiques de films de hBN déposés avec une énergie ( $U=400$  eV, cf. partie III-2- 1) inférieure à l'énergie minimale de germination du cBN, ceci avec des flux ioniques comportant des taux d'Argon variables, et également celles de films déposés avec une énergie a priori suffisante pour la germination du cBN mais avec un déficit d'Argon. Nous pouvons ainsi étudier l'influence de l'apport d'Argon sur le comportement de la phase d'hybridation SP<sup>2</sup>, sachant que cet apport est indispensable, dans nos conditions de dépôt, à la germination du cBN.

Dans un second temps, nous avons travaillé avec des énergies ioniques suffisantes pour obtenir la phase cubique. Nous pouvons alors étudier les évolutions de comportement des films lorsque les rapports de flux augmentent régulièrement jusqu'à l'apparition de la phase cubique et comparer ces évolutions avec celles observées précédemment.

## **4-3 Etude du comportement de la phase SP<sup>2</sup>**

### **4-3-1 Evolution en contrainte**

L'évolution de la contrainte dans des films réalisés sous une assistance ionique uniquement composée d'Azote ( $Ar/N=0$ ), pour deux énergies des ions différentes ( $U=400$ eV et  $U=500$ eV) est représentée sur la figure 4-1 : il s'agit donc de films composés à 100% de phase hexagonale, puisque nous n'avons pas utilisé d'Argon pour les synthétiser. Ces films ont été réalisés par G.Rosa lors de son stage de DEA (150).

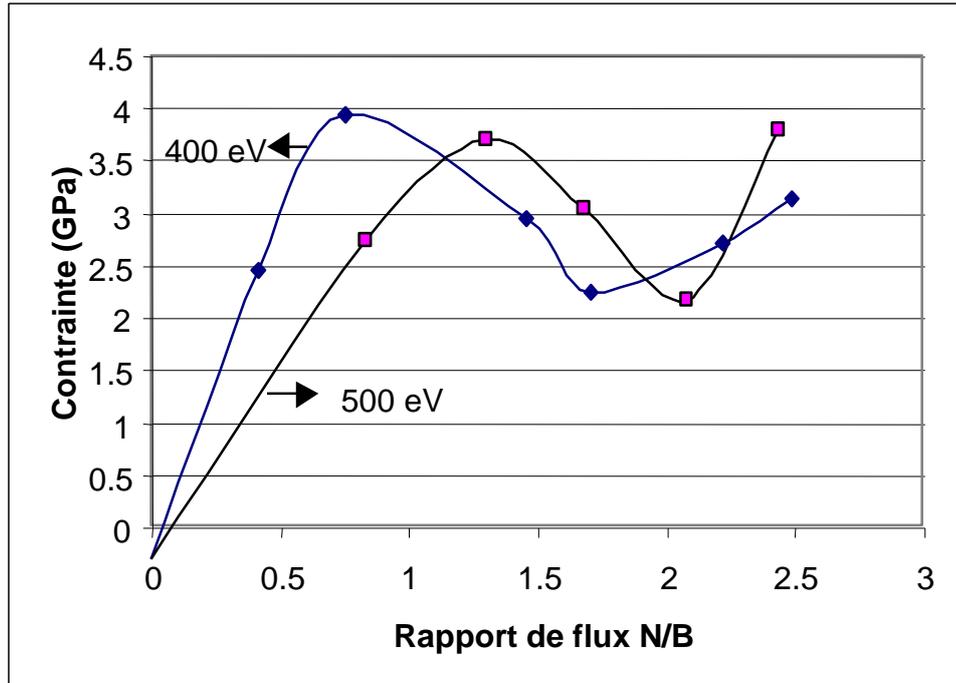


Figure 4-1 : évolution de la contrainte en fonction de  $\phi_N/\phi_B$  (150)

Pour ces deux énergies de dépôt les évolutions de la contrainte apparaissent similaire bien que décalés. La valeur de la contrainte, pour ces deux essais, augmente dans un premier temps avec le rapport de flux N/B jusqu'à un maximum proche de N/B=1 ; puis décroît jusqu'à un minimum, et enfin réaugmente. De plus, la valeur de la contrainte au cours de ces oscillations reste entre 2 et 4 GPa, c'est à dire bien moins que celle correspondant aux films déposés sous des flux d'ions contenant de l'Argon. Elle n'apparaît pas influencée par la différence d'énergie de dépôt dans la gamme 400-500eV.

Lorsque nous ajoutons à présent de l'Argon dans les flux ioniques et que nous fixons l'énergie de dépôt à 400eV, nous continuons à déposer de la phase hexagonale. Nous pouvons comparer les évolutions en contrainte de ces films avec celles que nous avons obtenues précédemment à U=400eV, sachant que le seul paramètre de dépôt qui varie entre ces essais est le taux d'Argon contenu dans le mélange ionique. C'est ce que nous représentons sur la figure 4-2 pour trois valeurs de mélange Ar/N=0 (points correspondant à la figure 4-1), Ar/N=0.35 et Ar/N=0.55.

Plusieurs observations ressortent de cette figure. Tout d'abord nous retrouvons les oscillations de contrainte que nous avons notées sur les films réalisés à 100% d'Azote. Le premier maximum se situe également approximativement vers N/B=1. Il s'agit donc d'un comportement général à ces énergies de dépôt et indépendant de l'apport d'Argon. Ce comportement n'est pas aisé à interpréter : nous pouvons proposer une explication conforme à celle développée dans les modèles de germination du cBN, c'est à dire une compétition entre différents phénomènes conduisant à l'accroissement ou à la relaxation de la contrainte : l'augmentation du flux ionique entraîne dans un premier temps l'inclusion d'atomes interstitiels qui favorise l'augmentation de la contrainte ; dans un second temps, par l'apport

d'énergie supplémentaire transmise aux films, il permet une réorganisation de leur structure et une amélioration de leur ordre de cristallisation, qui diminue la contrainte. Le troisième temps de l'évolution de la contrainte serait alors du à la prédominance de l'inclusion d'interstitiels, lorsque les flux ioniques deviennent trop élevés.

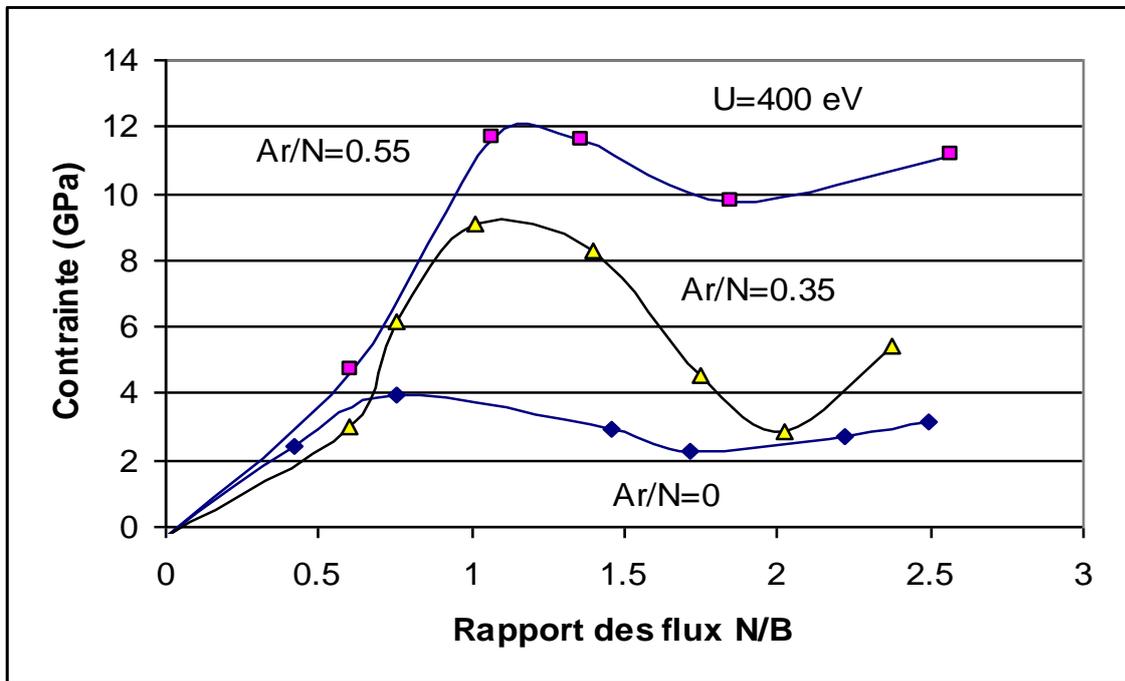


Figure 4-2 : évolution de la contrainte en fonction de  $\phi_N/\phi_B$  pour différentes valeurs de  $Ar/N$

Nous remarquons de plus sur la figure 4-2 que les niveaux de contrainte sont très différents et qu'ils évoluent avec la quantité d'ions Argon qui sont incorporés dans le flux ionique. La contrainte évolue ainsi, comme nous l'avons vu, entre 2 et 4 GPa pour  $Ar/N=0$ , entre 3 et 9 GPa pour  $Ar/N=0.35$  et enfin entre 5 et 13 GPa pour  $Ar/N=0.55$ . Par conséquent, l'effet de l'apport d'ions Argon sur les films de hBN consiste en une augmentation importante de la contrainte.

Différents auteurs ont observé cette augmentation de la contrainte avec l'apport d'Argon, mais pas, à notre connaissance, sans qu'il y ait eu germination du cBN : un doute pouvait subsister au sujet de son influence sur la contrainte. Ainsi Bewilogua et al. (37) indiquent avoir observé une relation entre la contrainte des films et le taux d'Argon contenu dans le mélange gazeux, lors de synthèses réalisées par méthode de pulvérisation RF. Ils indiquent également que la valeur de la contrainte n'est pas liée au taux de cBN contenu dans les films. De même, McKenzie (18) rapporte une augmentation de la contrainte avec  $Ar/N$  lors de l'élaboration par méthode Ion Plating, et explique par ce fait la nécessité d'avoir un mélange  $Ar/N$  suffisamment important pour obtenir du cBN en grande proportion. Pour lui, les ions Argon sont incorporés dans le film (entre 1 et 2% de la composition des films) en position interstitielle. De part leur taille importante ils contribuent grandement à l'augmentation de la contrainte.

Nous pouvons maintenant comparer la contrainte des films de hBN avec celle des films contenant du cBN, en conservant identique le taux d'Argon du flux ionique et en faisant varier cette fois-ci l'énergie des ions. La figure 4-3 illustre cette démarche, en présentant deux séries d'essais réalisés avec les mêmes rapports de flux  $Ar/n=0,55$  mais dont l'énergie des ions varie de 400eV à 480eV, c'est à dire l'énergie optimale de dépôt du cBN. La première série est donc composée entièrement de phase d'hybridation SP2, la seconde comporte des taux importants de cBN (85 % au maximum) à partir de  $\phi_N/\phi_B=1$  :

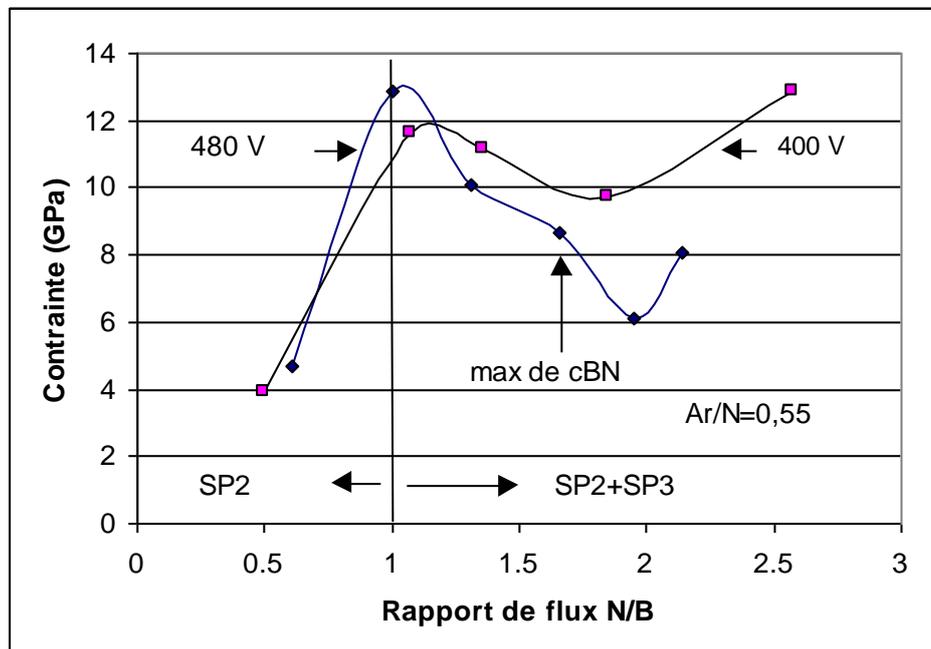


Figure 4-3 : évolution de la contrainte de films hybridés SP2 et SP3 en fonction de  $\phi_N/\phi_B$

Ce qui différencie ici les films est l'énergie de dépôt utilisée et, par-là même, la composition en phase des films : nous pouvons donc observer l'influence de cette composition sur la contrainte des films puisque nous avons vu (Figure 4-1) que la contrainte dans les films n'était pas modifiée par la différence d'énergie de dépôt dans la gamme 400-500eV. On peut remarquer à partir de ces résultats que le niveau de contrainte des films de cBN est du même ordre que celui des films de hBN. Par conséquent la forte contrainte de ces films n'est pas due au module d'Young élevé de la phase cubique mais aux conditions de dépôt. La contrainte dans les films de cBN serait même légèrement inférieure à celle présente dans les films de hBN, ce qui peut s'expliquer par la forte diminution de la contrainte qui est observée dans la zone de germination du cBN (95). De plus, la forme générale de l'évolution de la contrainte est identique, avec un pic vers  $N/B=1$ , qui correspond pour les essais réalisés à 480eV à la limite de la germination du cBN. Le pic de contrainte ne correspond donc pas aux films où nous observons le taux maximal de cBN mais correspond aux films qui sont proche de la frontière de germination du cBN : nous avons ici un résultat qui conforte l'hypothèse que nous avons pu avancer pour justifier la mauvaise adhérence de ces films, que nous avons rapporté en partie III-4-2-2. Nous reviendrons par la suite sur l'existence de ce pic de contrainte. Par ailleurs, le niveau de contrainte atteint dans la couche hexagonale n'est pas l'unique facteur déterminant pour la germination du cBN.

En effet, puisque le niveau de contrainte des films de hBN réalisés à 400eV est similaire à celui des films réalisés à 480eV, la germination du cBN qui s'est produit entre ces deux énergies ne peut être directement liée à cette contrainte. Celle-ci peut toutefois en être une des conditions. En effet, les essais réalisés à une énergie de 500 eV mais sans apport d'Argon n'ont pas permis la formation de cBN. Or, nous venons de montrer que l'effet principal de l'ajout d'Argon, toutes conditions demeurant identiques par ailleurs, est l'augmentation de la contrainte dans la couche.

En résumé, nous pouvons conclure à ce stade :

- L'apport d'ions Argon dans le faisceau ionique provoque une augmentation importante de la contrainte des films de hBN.
- La contrainte élevée dans les films de cBN n'est pas due au fort module d'Young du cBN mais aux conditions de dépôt qui sont nécessaires à sa germination.
- L'élévation de la contrainte du hBN apparaît comme une condition du changement de phase, mais elle n'est pas suffisante. Un seuil d'énergie doit être atteint.

#### 4-3-2 Evolution de la densité

L'évolution en densité des films de hBN en fonction des flux ioniques est plus simple que celle de la contrainte. La densité de ces films n'évolue que faiblement lorsque les films sont déposés sous une assistance ionique composée à 100% d'Azote (Figure 4-4). Elle se situe aux alentours de  $2.3 \text{ g.cm}^{-3}$ , ce qui est conforme à la densité de la phase hexagonale.

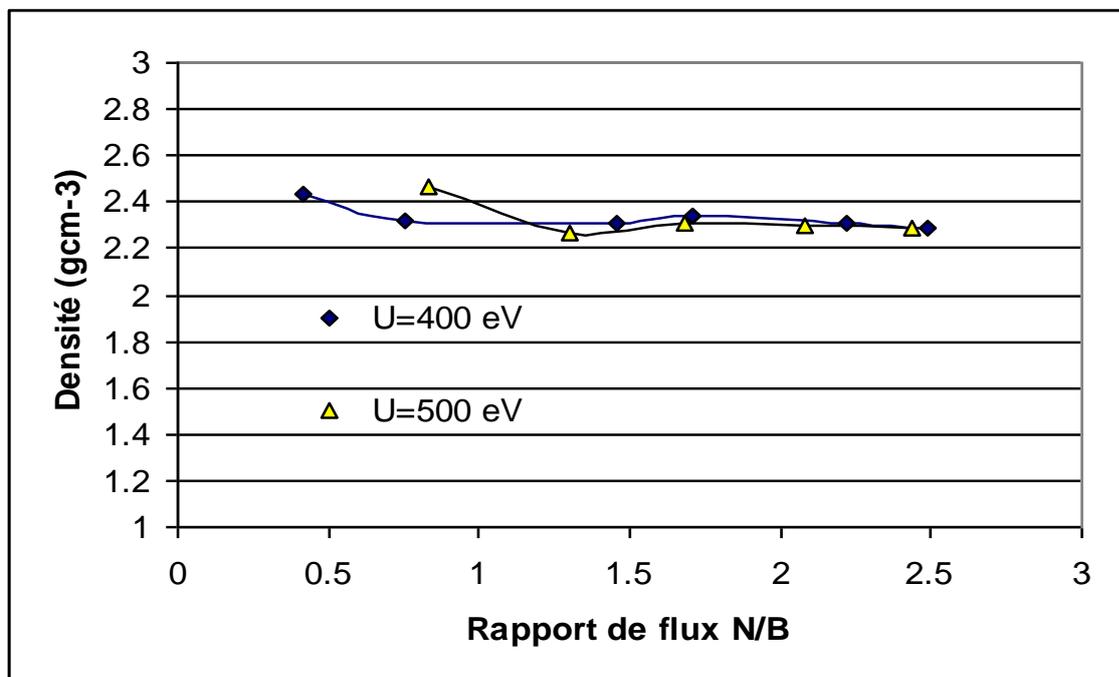


Figure 4-4 : densité de la phase hexagonale sans apport d'Argon en fonction de  $\phi_N/\phi_B$

Par contre, si nous ajoutons de l'Argon dans les flux ioniques, en nous plaçant à une énergie de 400eV de sorte à continuer de synthétiser de la phase hexagonale seule, nous assistons à une densification très nette de ce matériau (Figure 4-5) :

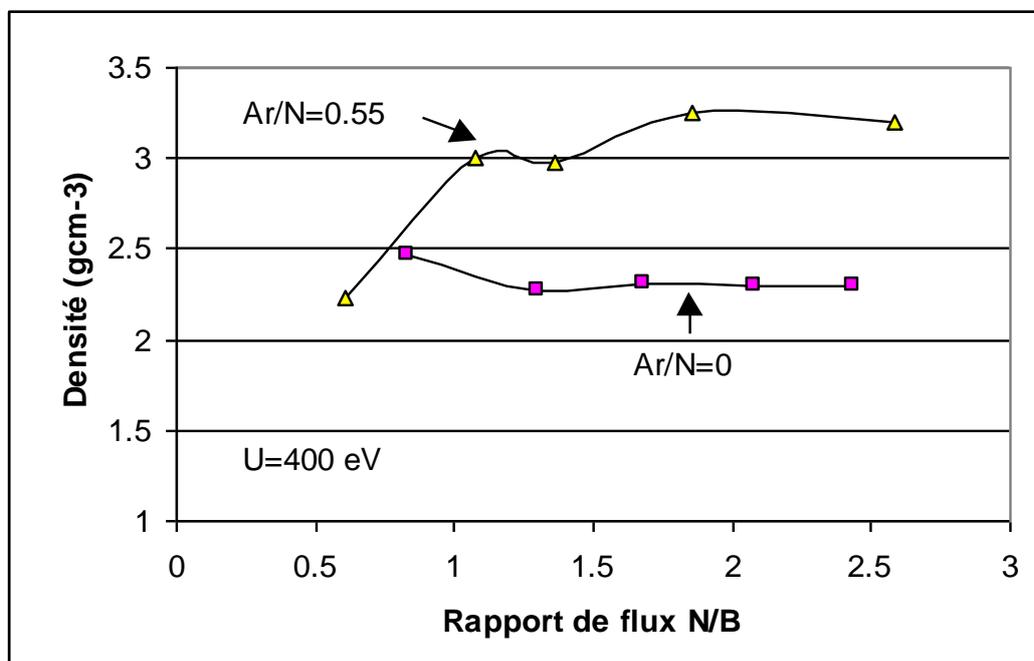


Figure 4-5 : densité de la phase SP2 avec et sans apport d'Argon en fonction de  $\phi_N/\phi_B$

La densité des couches devient importante, proche de à 3 g.cm<sup>-3</sup>, voire supérieure. Nous pouvons d'ailleurs nous demander s'il s'agit toujours de la phase hexagonale, compte tenu des écarts entre la densité de cette phase et celle que nous avons mesurée sur ces films. Nous reviendrons par la suite sur cette hypothèse, lors des caractérisations Infrarouge. La densité de la phase cubique reste toutefois supérieure à celle de ces films, comme le montre la figure 4-6 :

Comme précédemment, ces films sont synthétisés avec les même flux ioniques (Ar/N=0.55), mais avec deux énergies de dépôt différentes (400 et 480 eV). Les films synthétisés à 480 eV présentent donc des taux importants de phase cubique. Cette fois-ci également, la variation de la densité ne peut être imputée à la variation d'énergie de dépôt (d'après la figure 4-4) mais à la formation du cBN. Si celle-ci a pour conséquence de diminuer légèrement la contrainte, elle a également pour conséquence de densifier le matériau. Nous pouvons représenter l'ensemble des densités que nous avons obtenues sur les films d'hybridation SP2, en les représentant en fonction du coefficient P/a (Figure 4-7). Ceci nous permet de ramener nos trois paramètres de dépôt (énergie, rapports de flux N/B et Ar/B) en un seul.

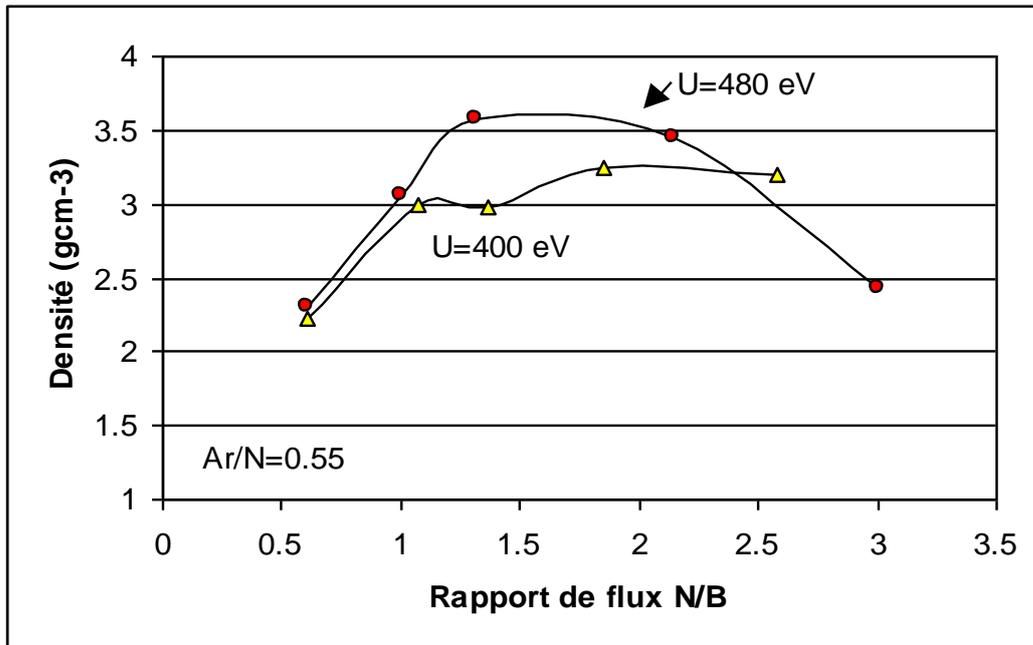


Figure 4-6 : densité de la phase SP2 et du mélange de phases SP2/SP3 à rapports de flux identiques

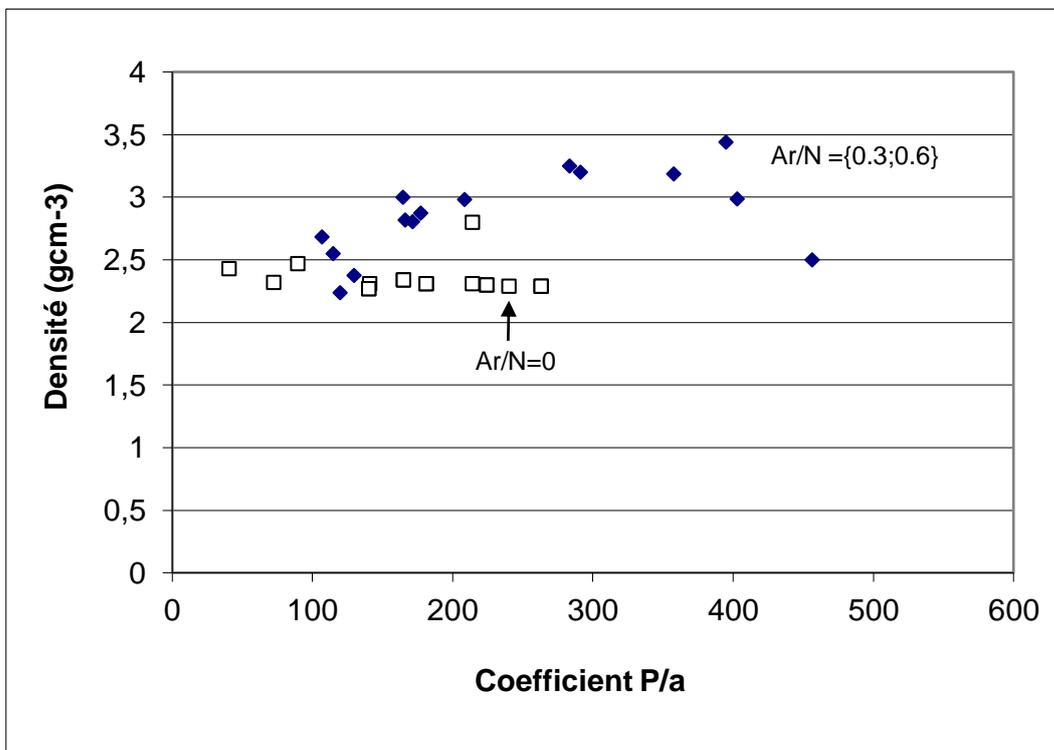


Figure 4-7 : évolution de la densité de la phase SP2 en fonction du coefficient  $P/a$

Sur cette figure, les films synthétisés sans Argon sont différenciés des films synthétisés avec apport d'Argon, avec des mélanges ioniques Ar/N compris entre 0.3 et 0.6. Le fait de travailler à 400eV nous a permis d'obtenir des films d'hybridation SP2 dans les zones où ils auraient été SP3 pour des énergies supérieures, et donc de pouvoir comparer les densités sans que la présence de la phase cubique fausse les résultats.

Nous observons ici un comportement différent de celui de la contrainte : en effet la densité des films augmente lorsqu'il y a apport d'Argon jusqu'à atteindre un palier pour des valeurs de P/a comprises entre 300 et 400 ( $\text{eV amu}^{1/2}$ ), puis diminue. Il est intéressant de noter que les valeurs de P/a qui correspondent aux densités les plus élevées sont également celles qui correspondent aux taux maxima de cBN à notre température de dépôt, comme nous l'avons présenté au chapitre 3. Ce résultat tend à montrer que la densification du film est, au même titre que l'augmentation de contrainte, une cause déterminante de la germination du cBN, et qu'elle est générée par l'apport d'ions Argon.

Il est cependant difficile de penser que les écarts de densité que nous observons entre le hBN synthétisé avec ou sans Argon peuvent s'expliquer uniquement par l'inclusion d'atomes excédentaires : il pourrait s'agir d'une différence de structure.

#### 4-3-3 Evolution du facteur de gonflement

Cette évolution est présentée sur la figure 4-8 en fonction du coefficient P/a, pour les films d'hybridation SP2 synthétisés avec ou sans Argon. Il y apparaît que les valeurs de f sont inférieures, à P/a constant, pour les films déposés avec de l'Argon. Cette constatation est en accord avec les variations de densité que nous avons relevé précédemment. La comparaison des figures 4-7 et 4-8 montre à l'évidence la pulvérisation importante qui intervient au delà de  $P/a=400$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ ).

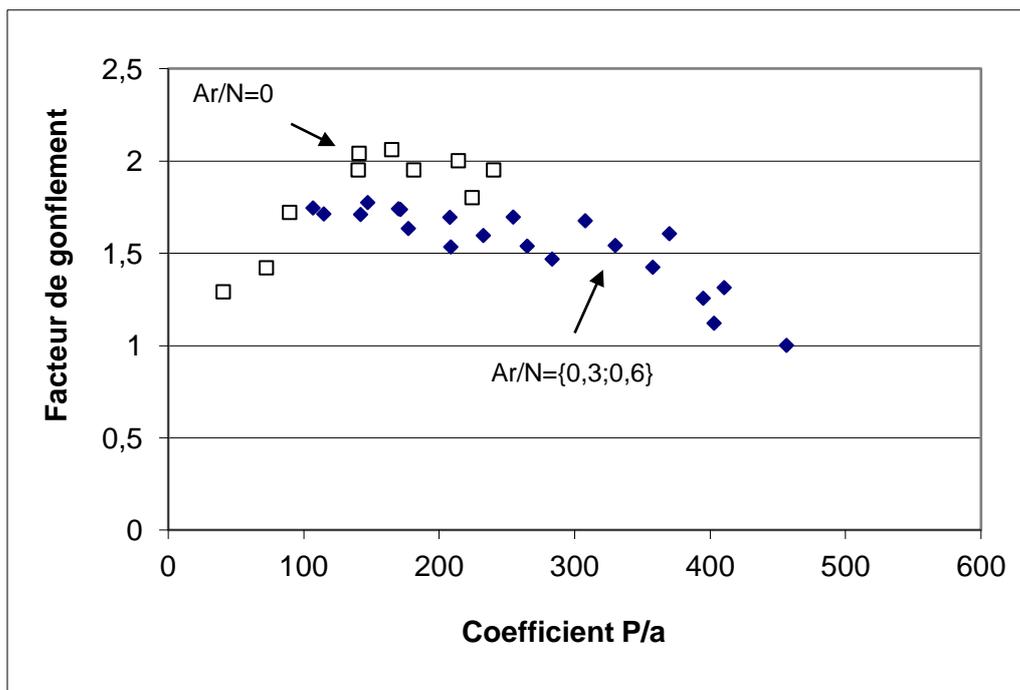


Figure 4-8 : évolution du facteur de gonflement pour les films réalisés avec ou sans Argon

## 4-3-4 Evolution des pics Infrarouges

### 4-3-4-1 Relation position du pic IR / contrainte

Une relation se dégage pour les films d'hybridation SP2 synthétisés avec de l'Argon : la position du pic TO situé vers 1400 cm<sup>-1</sup> évolue régulièrement avec la contrainte (Figure 4-9). Les glissements des pics sont décalés par rapport à ceux qui sont attendus pour la phase hexagonale : en effet, la position du pic pour celle-ci est théoriquement située vers 1367 cm<sup>-1</sup>. Elle peut atteindre ici 1420cm<sup>-1</sup> pour les contraintes élevées, ce qui représente un glissement de 50 cm<sup>-1</sup>. De plus, si nous prolongeons cette droite jusqu'à une contrainte nulle, la position du pic est alors située à environ 1390 cm<sup>-1</sup>. La contrainte ne peut alors expliquer ce déplacement de 20cm<sup>-1</sup>.

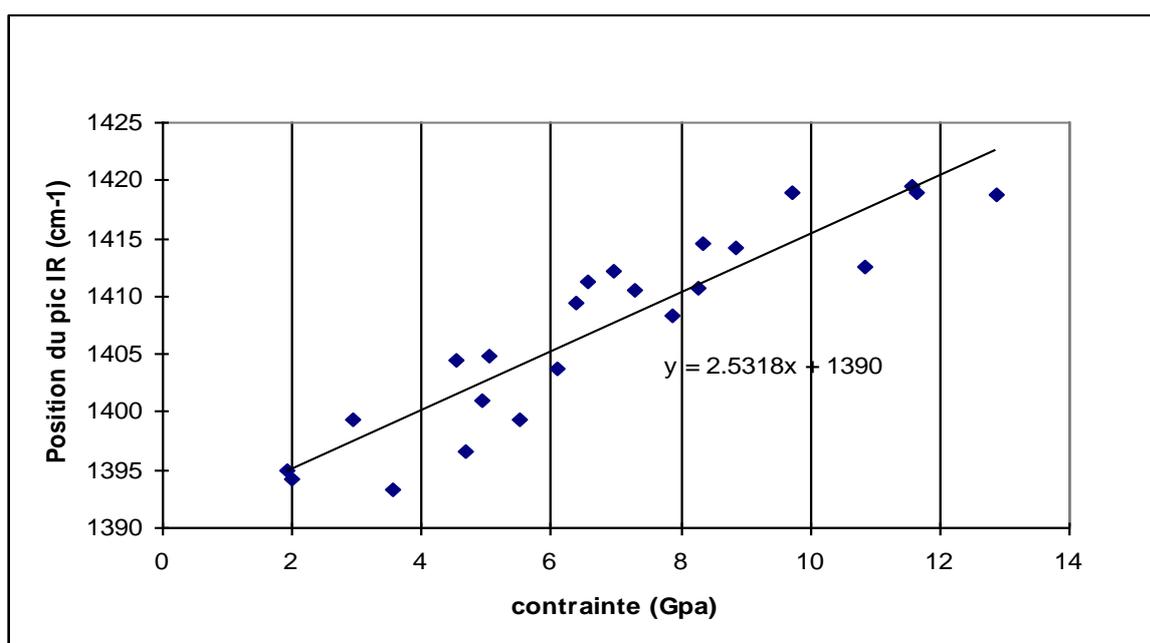


Figure 4-9 : position du pic IR de la phase SP2 en fonction de la contrainte

Il est possible que ce glissement signe la présence dans ces films d'une autre phase que la phase hexagonale. Cette hypothèse pourrait expliquer les variations de densité que nous avons observées. Différents travaux menés ces dernières années ont tendu à montrer cette possibilité, en présentant la phase rhomboédrique comme phase intermédiaire entre la phase hexagonale et la phase cubique. Ainsi Medlin et al. (129) suggèrent par des calculs théoriques que l'énergie d'activation de la transition rBN/cBN est plus faible que la transition hBN/cBN (0.5 eV/atome contre 4 eV/atome). Selon eux la sous couche d'hybridation SP2 pourrait se déposer directement avec cette structure. Ils indiquent également avoir observé du rBN par analyses TEM effectuées dans cette sous couche. Onodera et al. (130) ont observé que le cBN se formait à partir du rBN soumis à des compressions statiques (à partir de 8Gpa), à température ambiante.

Il est difficile de déterminer si le rBN est présent dans nos films. En effet nos analyses TEM ne permettent pas de différencier les deux phases (rBN et hBN) car les images qui sont attendues pour chacune d'elle sont très proches l'une de l'autre ; cette différenciation

nécessiterait une meilleure cristallisation des films. Ceux de Medlin sont ainsi déposés à une température de 800°C.

Nous avons effectué des analyses microRaman sur les films, qui n'ont pas apporté d'information sur ce sujet. Le faible degré de cristallisation est également en cause quant à cet échec. Enfin les analyses Infrarouges ne permettent pas de conclure avec certitude, car la position des pics du rBN n'est tout simplement pas connue.

#### 4-3-4-2 Evolution de la LMH des pics

La largeur à mi-hauteur des pics Infrarouge situés vers 1400 cm<sup>-1</sup> diminue lorsque le flux d'ions Argon augmente. Cette évolution est cohérente avec celle que nous avons observée pour le cBN. L'apport d'Argon permet donc d'améliorer l'état de cristallisation des films.

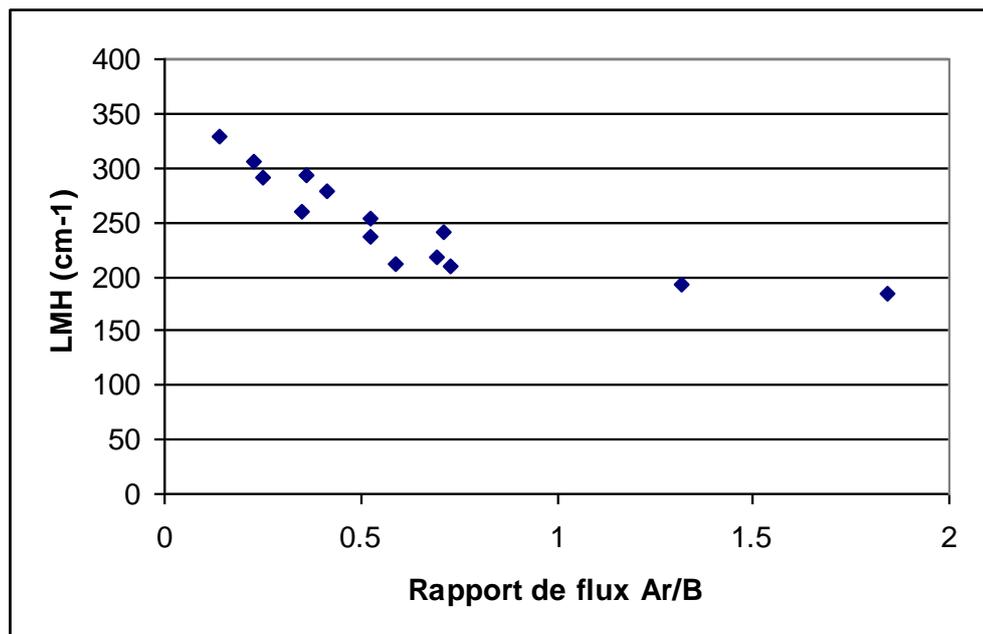


Figure 4-10 : LMH des pics en fonction de  $\phi_{Ar}/\phi_B$

#### 4-3-4-2 Evolution du rapport I(780)/I(1400)

Ce rapport est représentatif, selon différents auteurs (156,157) de l'orientation des plans de la phase hexagonale par rapport au substrat. Plus ce rapport augmente et plus les plans denses s'orientent perpendiculairement à ce dernier.

Lorsque nous représentons l'évolution de ce rapport pour les films d'hybridation SP2 en fonction de nos conditions de dépôt (coefficient P/a) synthétisés avec de l'Argon (Figure 4-11) plusieurs observations peuvent être effectuées. Tout d'abord, les valeurs de ce rapport sont comprises entre 0,4 et 0,6 selon les conditions de dépôt. Ces valeurs sont en bon accord avec celle publiée par Ullmann et al. (147) qui obtenait 0,4 pour la phase hexagonale.

Cependant, à notre connaissance, l'évolution de ce rapport en fonction des conditions de dépôt n'a pas été menée par ailleurs, de sorte que nous ne pouvons comparer ces résultats.

Une tendance générale se dégage de nos résultats: ce rapport augmente jusqu'à la valeur d'environ  $P/a=200$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ ), valeur qui correspond à l'apparition du cBN pour des énergies de dépôt plus élevées et également, pour nos conditions de dépôt, à l'établissement de la stœchiométrie N/B. Cette évolution correspond également à l'augmentation de la contrainte, qui atteint un maximum à  $200$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ ). Passée cette valeur, ce rapport diminue régulièrement. Concernant la première partie de la courbe ( $P/a < 200$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ )), nous pouvons dire qu'elle est en bon accord avec les hypothèses qui expliquent que l'orientation préférentielle des plans denses est la conséquence de l'augmentation de la contrainte. Différents modèles permettent en effet de relier ces évolutions.

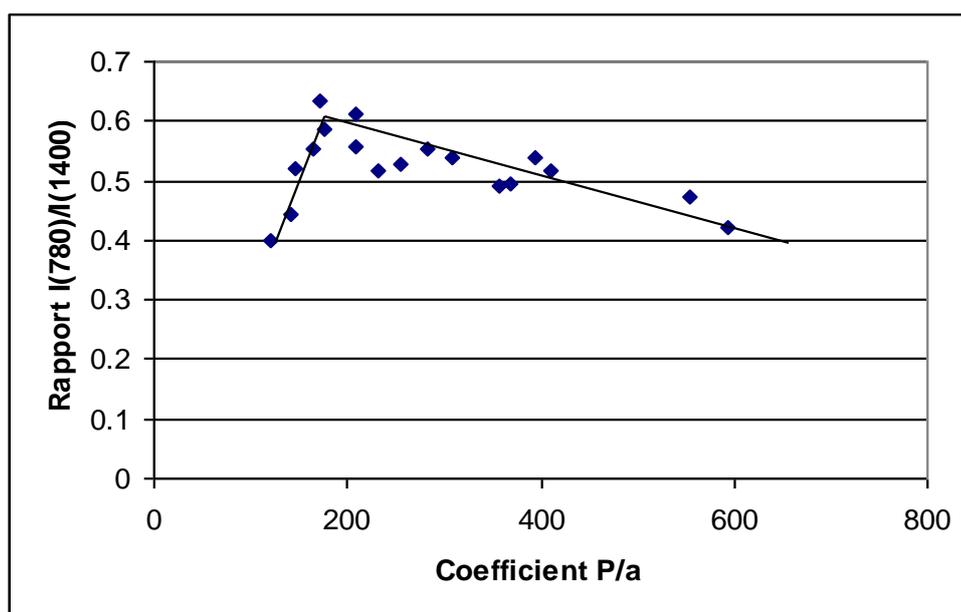


Figure 4-11 : Rapport  $I_{780}/I_{1400}$  en fonction de  $P/a$

McKenzie et al. ont ainsi supposé (18) que cette orientation préférentielle résulte de la contrainte engendrée par le bombardement ionique. Selon eux, l'énergie de Gibbs correspondant à la déformation élastique du cristal est minimisée si ces plans de bases sont perpendiculaires au champ de contrainte : cependant Cardinale et al. ont démontré récemment (127) que la minimisation de cette énergie se traduirait en fait par une orientation de  $45^\circ$  des plans denses par rapport au substrat. Ils en concluent que la texture observée expérimentalement ne peut être expliquée par l'énergie de déformation élastique, et proposent au contraire qu'elle est la résultante de déformations plastiques de la phase SP2, qui mènent à la relaxation des contraintes. Ce mécanisme a été discuté par McCarty et al. (130) qui ont montré que l'établissement du mode de déformation plastique de la phase SP2 se traduit par un glissement des plans de base et une rotation de l'axe  $c$  en direction du plan de la contrainte biaxiale, c'est à dire un plan parallèle au substrat. Une fois que cette rotation s'est effectuée, d'autres évolutions géométriques sont impossibles, et la contrainte peut continuer d'augmenter si le matériau est soumis à des déformations supplémentaires, dues par exemple à l'augmentation du flux ionique. A ce stade cette augmentation de la contrainte peut provoquer la germination du cBN.

De plus, l'orientation préférentielle des plans denses permet probablement un effet «de canalisation» des ions dans la phase SP2, comme l'a relevé Ilias (48), du fait de la grande ouverture séparant les plans denses. Cet effet peut favoriser l'implantation d'ions interstitiels, d'autant plus si le flux d'ions serait perpendiculaire au substrat, ce qui est le cas dans notre étude. Il pourrait donc fournir une justification à la plus grande gamme de germination du cBN que l'on observe en incidence ionique normale par rapport à des incidences plus rasantes.

Concernant la seconde partie de la courbe ( $P/a > 200$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ )), l'interprétation est moins aisée : nous pouvons dans un premier temps considérer que la chute de ce rapport révèle une moins bonne orientation des plans denses, d'autant que cette évolution peut être reliée à la diminution de contrainte que l'on observe dans cette zone. C'est cette interprétation qu'effectue Ullmann (147) dans le cas de la sous couche SP2 d'un film de cBN. Cependant, il apparaît pour ces films, lorsque des analyses TEM sont effectuées (fig 3-13-b), que les plans denses restent orientés préférentiellement et perpendiculaires au substrat. Par conséquent, l'évolution de ce rapport pourrait, à partir de la valeur  $P/a=200$  ( $\text{eV amu}^{1/2}$ ), non plus révéler une évolution de l'orientation des plans denses de la phase hexagonale mais signer une variation de l'état de cristallisation ou une modification de la structure des films. Cette dernière hypothèse semble en accord avec les variations de densité que nous constatons pour ces valeurs, ainsi qu'avec la position des pics Infrarouges de ces films. Elle sera à nouveau discutée dans le cadre de l'étude des films de cBN.

#### **4-4 Evolution des propriétés des films**

Nous avons présenté dans les parties 4-3 les évolutions des propriétés de la phase SP2 lorsque les rapports de flux augmentent. Nous allons maintenant présenter les observations faites sur des films contenant de la phase cubique, de façon à comparer ces résultats.

Pour ce faire, les dépôts ont été réalisés à l'énergie optimale de synthèse du cBN que nous avons déterminée pour nos conditions de dépôt ( $U=480$  eV), en conservant constant le mélange de flux Ar/N ( $=0,44$ ). Les rapports de flux augmentent régulièrement jusqu'à la germination du cBN, puis la repulvérisation des films. La figure 4-12, qui représente les spectres Infrarouge de certains de ces films, permet de visualiser cette évolution.

Les évolutions du taux de cBN et de la contrainte sont représentées sur la figure 4-13, en fonction des flux N/B. Le pic de contrainte apparaît comme précédemment pour une valeur de rapport de flux proche de la stœchiométrie, et correspondant également à l'apparition du cBN. Il ne correspond donc pas au taux maximal de cBN. La forme de l'évolution de la contrainte est similaire avec celle que nous avons présentée en 4-3-1.

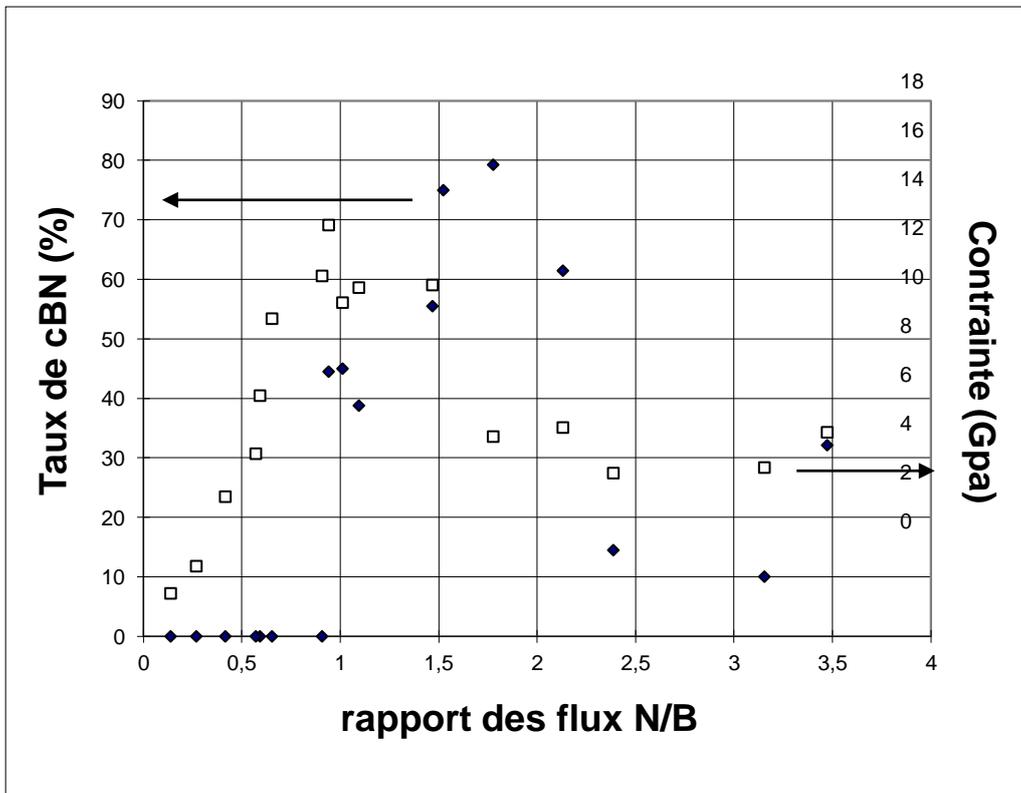


Figure 4-13 : Evolution de la contrainte des films de BN

Nous pouvons avoir une idée de l'évolution de la contrainte au sein de la phase d'hybridation SP2, en relevant l'évolution de la position du pic IR situé vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ , compte tenu de la relation entre cette position et la contrainte présentée précédemment (Figure 4-14).

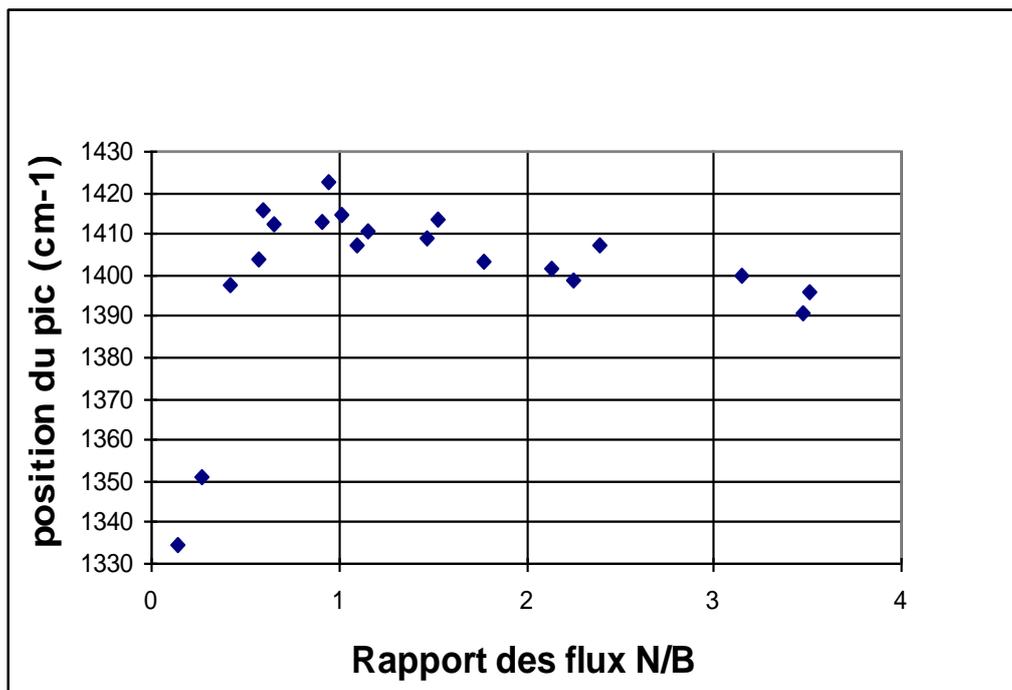


Figure 4-14 : Position du pic de la phase SP2

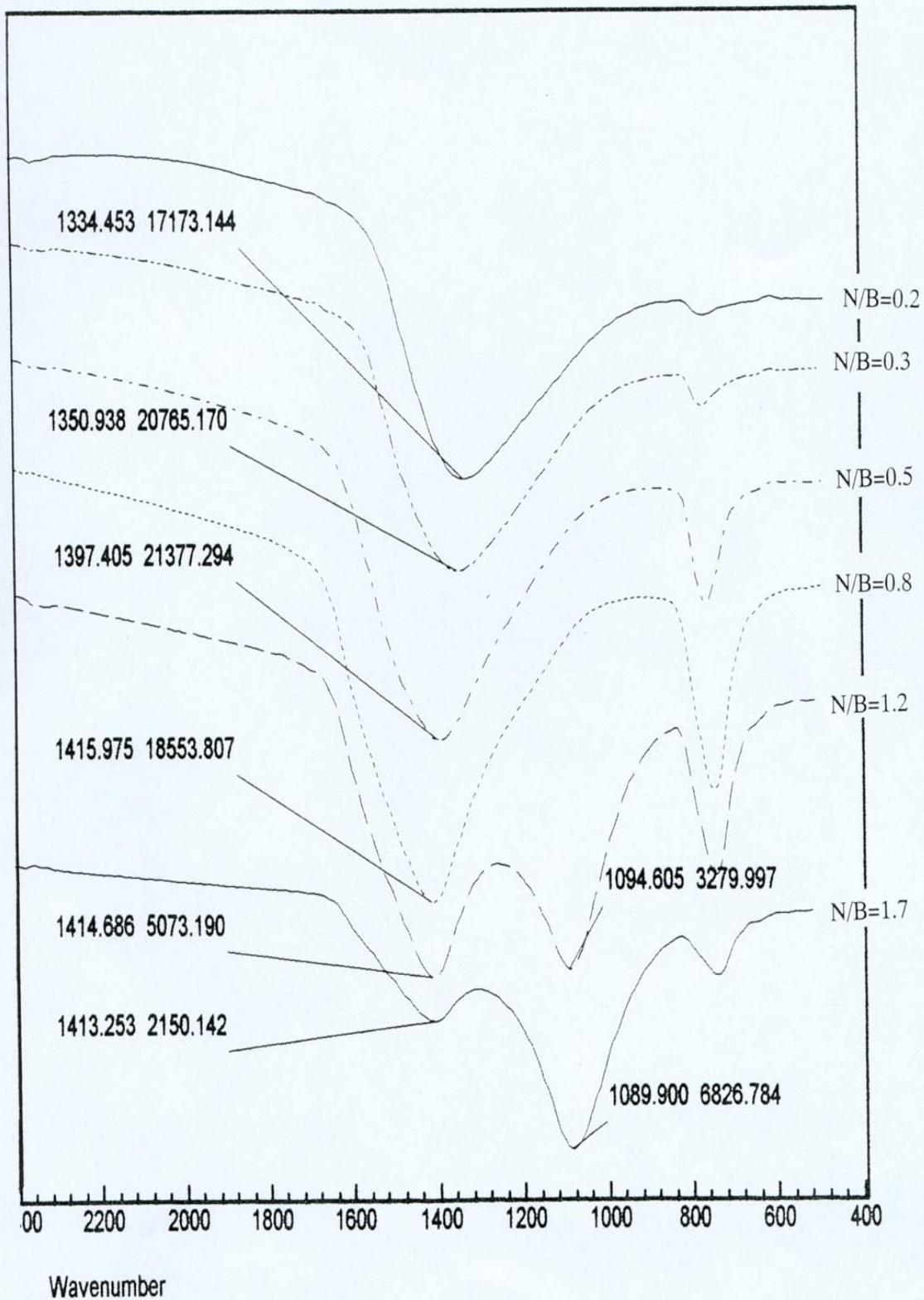


Figure 4-12 : spectres Infrarouges pour divers rapports de flux N/B et pour Ar/N=0.44

L'évolution de la position du pic IR 1400 qui peut représenter celle de la contrainte au sein de la phase SP2 est similaire à celle observée dans les films contenant du cBN, mis à part dans la région où les flux sont très élevés : la contrainte continue alors de décroître.

Dans le même temps, nous pouvons représenter l'évolution de l'orientation des plans denses de la phase SP2, via le rapport d'intensité des pics  $I_{780}/I_{1400}$  (Figure 4-11).

Il apparaît que l'orientation préférentielle des plans denses de la phase SP2 perpendiculairement au substrat, se réalise progressivement jusqu'à la valeur  $N/B=1$ , ce qui correspond également au pic de la contrainte de la phase SP2 et au début de la zone de germination du cBN. L'orientation préférentielle des plans denses paraît donc liée à l'augmentation de la contrainte de la phase SP2, ce qui est en bon accord avec les travaux de McCarty et al. (130). Cette orientation préférentielle, engendrée par la rotation de l'axe c dans le plan de contrainte, c'est à dire parallèle au substrat, peut en effet s'interpréter comme une adaptation du cristal à une contrainte importante.

Cependant, passée la valeur  $N/B=1$  ce rapport décroît. Cette évolution est similaire à celle que nous avons constaté pour les films entièrement constitués de phase SP2, qui a été présentée en partie 4-3-4-1. Une différence importante se manifeste toutefois au niveau des films contenant de forts taux de cBN, où ce rapport décroît brusquement pour atteindre une valeur de 0,3 avant de se redresser avec l'augmentation des flux et la diminution du taux de cBN. Cette valeur est cohérente avec celle rapportée par Ullmann (147) pour un film de cBN (0,285). Cette caractéristique est propre à la présence du cBN, puisque dans le cas des films composés entièrement de phase SP2 cette chute brutale n'apparaît pas (figure 4- 11). Elle peut être la conséquence de problèmes de mesure de l'intensité des pics : en effet la présence du pic IR du cBN interfère avec la mesure de l'intensité du pic situé vers 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Elle peut être également la signature d'un changement de structure de la sous couche SP2, ainsi que nous l'avons évoqué en partie 4-3-4-1. Ce changement de structure se manifesterait particulièrement lorsque les valeurs de rapports de flux permettent la synthèse du cBN, ce qui indiquerait qu'elle en est l'une des conditions. En effet, il est difficile d'interpréter la chute de ce rapport dans cette partie de la courbe comme la conséquence d'une variation de l'orientation des plans denses, puisque les analyses TEM effectuées sur les films de cBN (cf Chapitre III) montrent que ceux-ci restent orientés préférentiellement.

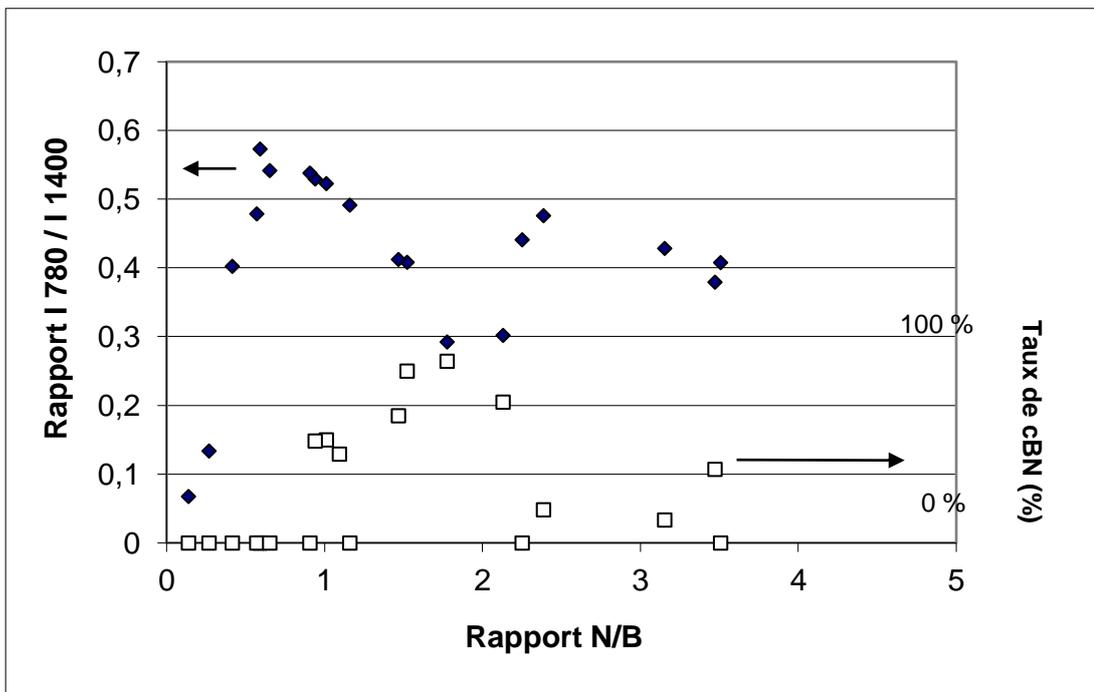


Figure 4-15 : Evolution du rapport  $I_{780}/I_{1400}$

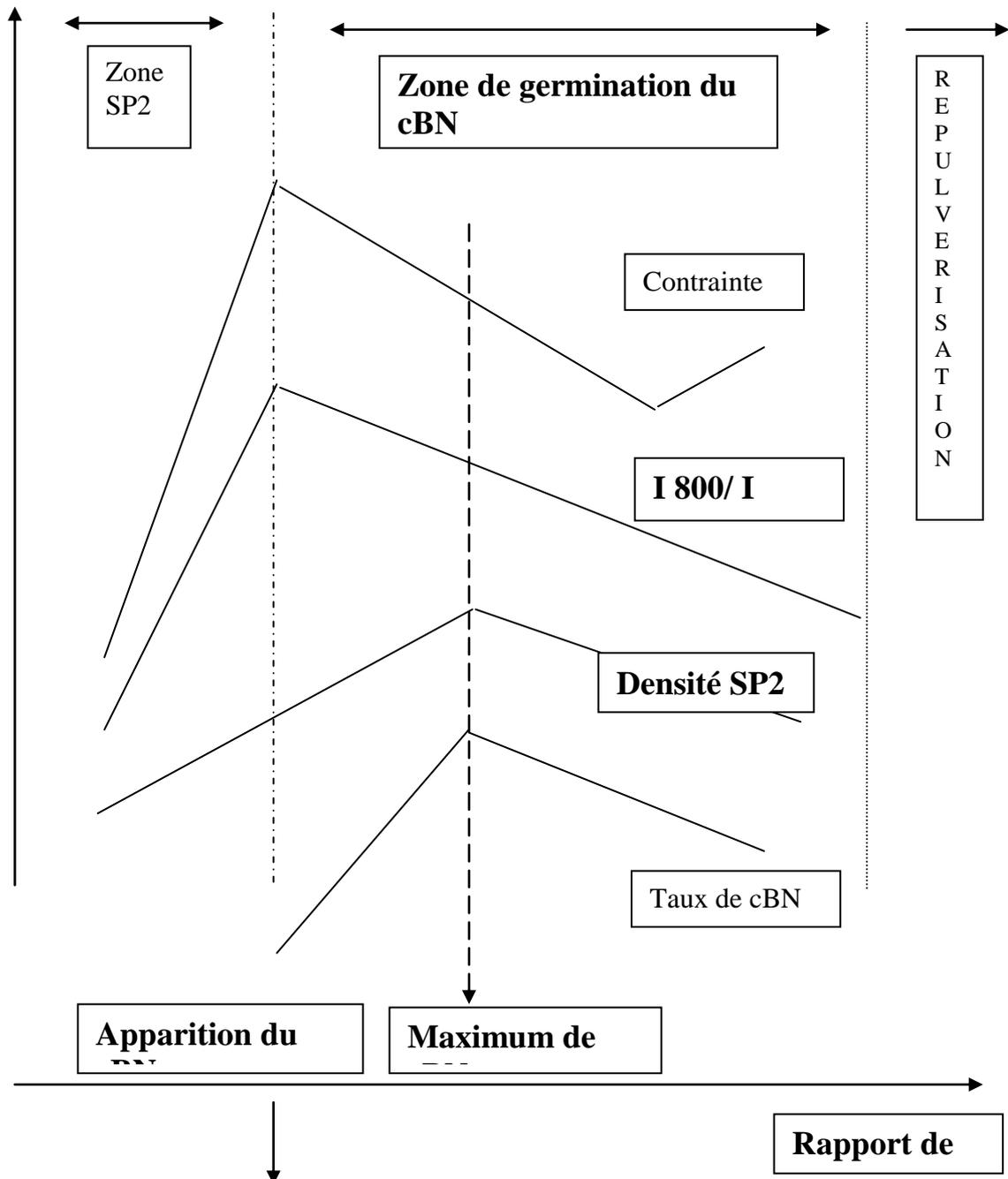
#### 4-5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'ensemble des observations que nous avons effectué concernant les conditions de la transition de phase SP2/SP3 du BN. Nous avons pu dans un premier temps dissocier les évolutions des propriétés physiques (contrainte, densité, orientation des plans) des films sous l'effet du bombardement ionique de la présence de la phase cubique : celle-ci, de part la densité élevée et le fort module d'Young, du cBN aurait pu en effet modifier leurs propriétés. Nous avons alors mis en évidence le rôle du bombardement d'ions Argon sur la phase SP2, ce bombardement étant indispensable à la germination du cBN dans nos conditions de dépôt : celui-ci permet d'augmenter considérablement le niveau de contrainte des films, ce qui est en accord avec les travaux effectués sur ce sujet. Il permet également de les densifier de façon importante, contrairement, dans notre cas, à un simple bombardement à l'Azote. L'augmentation des flux ioniques permet de plus une amélioration régulière de l'ordre de cristallisation. Enfin, un changement de structure n'est pas exclue, ainsi que semblent le montrer différents résultats : la variation de l'évolution du rapport  $I_{780}/I_{1400}$  pour les valeurs de rapports de flux correspondants à l'apparition du cBN pourrait s'interpréter ainsi, de même que l'augmentation de densité de la phase SP2 que nous observons simultanément. La variation de la position du pic Infrarouge constitue à cet égard un indice supplémentaire. Ainsi, l'hypothèse de l'existence d'une phase intermédiaire (rBN) entre la phase hexagonale et la phase cubique lors du changement de phase, ainsi que cela a déjà été évoqué dans la littérature (129) paraît cohérente avec nos résultats, bien que nous n'ayons pu identifier celle-ci.

Les différences que nous avons constatées lorsque les films contiennent de la phase cubique, par rapport aux films entièrement composés de phase d'hybridation SP2, consistent, à rapports de flux constants, en une légère réduction du niveau de contrainte, une augmentation de la densité et une diminution brutale du rapport de l'intensité des pics IR situés vers 780 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . La réduction de contrainte des films peut se justifier par sa forte diminution dans la zone de germination du cBN, mise en évidence par Ilias (48) et la densification par la

différence de densité des deux phases. Enfin la réduction du rapport de l'intensité des films peut être due à des différences de mesure, compte tenu de la présence du pic du cBN, ou bien à la présence, au sein de la sous couche SP2 des films contenant de forts taux de cBN, d'un taux plus important de phase intermédiaire.

L'ensemble de ces évolutions peut se schématiser comme suit :

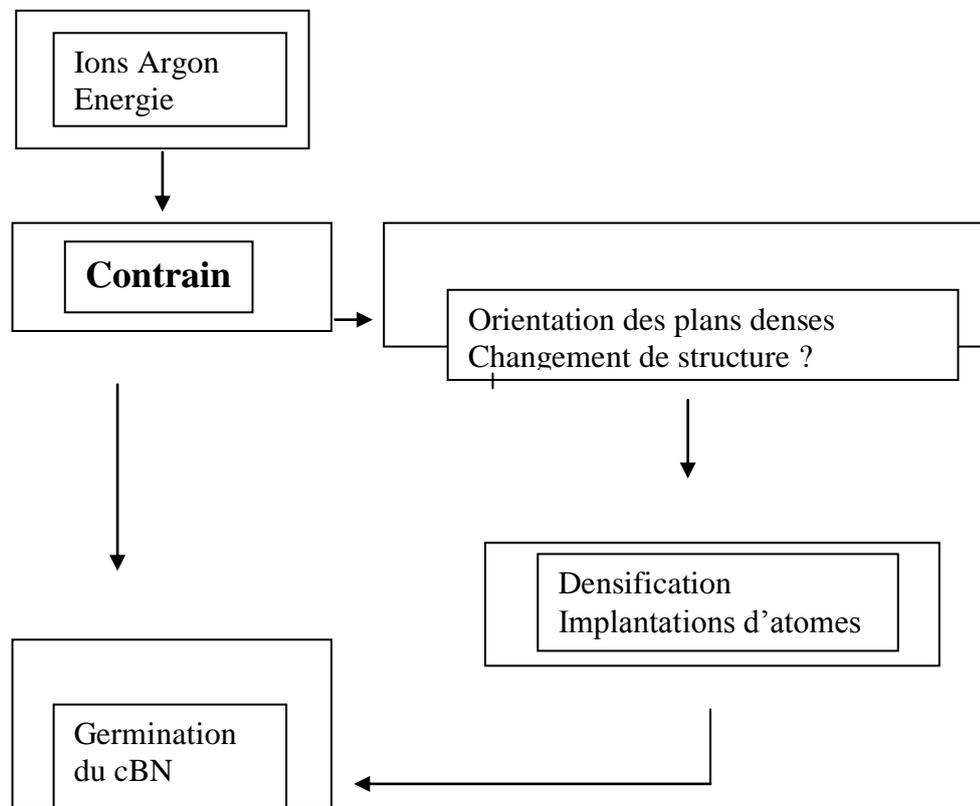


Sur la base de ces observations nous proposons le principe de transition de phase suivant : l'augmentation de la contrainte au sein de la phase d'hybridation SP2, générée par les flux ioniques et en particulier l'apport d'ions Argon, favorise la rotation de l'axe c dans le plan de

contrainte, puis éventuellement un changement de structure de la phase SP2. Ces modifications ont pour effet de réduire la contrainte et de favoriser la densification de la sous-couche par l'implantation en profondeur d'atomes interstitiels ou de déformations des mailles. Si la densité atteint un niveau suffisant, et si une quantité d'énergie suffisante est apportée au film, il y a germination du cBN. Il est possible qu'il existe également un seuil de contrainte, comme le prévoit le modèle de McKenzie : nous n'avons pu en effet faire croître de films dont la contrainte était inférieure à 4 GPa.

La germination du cBN est également soumise à des limitations concernant les valeurs de rapports de flux et d'énergies qui sont utilisées : si les flux sont trop faibles la réorganisation de la phase SP2 est entravée ; s'ils sont trop forts cette réorganisation permet la diminution de la densité. De même au sujet de l'énergie : trop faible, elle ne permet pas la transition de phase, bien que les conditions de densité et de contrainte soient réunies. Si elle est trop forte, elle permet par contre à la couche de se réorganiser et de diminuer sa densité. Ces limitations sont celles qui sont prévues par les modèles de contrainte et de densité, qui reposent sur des compromis entre les différents effets des flux et des énergies.

En définitive, nos résultats nous mènent à définir la densification de la phase SP2 comme un paramètre qui est une cause importante, à notre température de dépôt, de la germination du cBN, ceci en accord avec le modèle de Robertson. Toutefois, la présence d'un seuil minimal de contrainte n'est pas exclue. Ces deux paramètres sont en effet en interactions, que nous pouvons tenter de schématiser comme suit:



Dans ce processus, de nombreux paramètres limitatifs de la germination du cBN ne sont pas pris en compte : l'existence du seuil de température, du seuil en énergie. De plus, les effets du bombardement ionique ne se limitent pas à la simple implantation d'ions dans la couche : Djouadi et al. (131) ont montré que la contrainte d'un film de BN était influencée jusqu'à 200 nm de profondeur par le bombardement ionique, alors que la profondeur de pénétration des

ions se limitait, à leur énergie de travail (500 eV), à une dizaine de nanomètres. Enfin, l'influence de la nature du substrat sur la germination du cBN, mise en évidence par Mirkarimi et al. (123), n'est pas prise en compte.

## V- ETUDE DE L'ADHERENCE

### 5-1 : Introduction

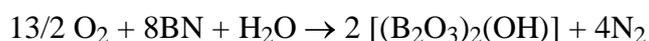
L'objectif de ce chapitre est de présenter les essais effectués dans le but d'améliorer l'adhérence des films de cBN. Comme nous allons le voir dans une courte synthèse bibliographique, la résolution de ce problème, qui lèverait le principal obstacle à l'application industrielle du cBN, a été l'objet de nombreux travaux. Ceux-ci n'ont toutefois pas été complètement satisfaisants. En nous en inspirant, nous avons pu proposer des traitements qui tendent à améliorer l'adhérence des films de cBN obtenus à basse température.

### 5-2 : Causes de la faible adhérence

La mauvaise adhérence des films de cBN est principalement attribuée dans la littérature à la conjonction de deux facteurs : la forte contrainte compressive des films et la réaction chimique du cBN avec l'atmosphère.

La forte contrainte des films de cBN est la conséquence de l'intensité du bombardement ionique qui est nécessaire à sa synthèse. Il a été montré (125) que la force exercée sur le substrat par la couche augmentait avec son épaisseur, cette force allant jusqu'à provoquer la délamination du film en cours de dépôt. Inagawa et al. (139) rapportent ainsi avoir observé que les films de cBN de 300 nm d'épaisseur délaminèrent après un certain temps d'exposition à l'air, tandis que ceux d'épaisseur supérieure à 500 nm délaminèrent durant le dépôt. Nous avons fait des observations similaires : au delà d'une certaine épaisseur (200-250 nm) les films délaminent spontanément dans la chambre de dépôt. (la différence concernant la relative amélioration de l'adhérence que nous avons rapporté au sujet de nos films tenant en ce qu'ils tiennent dans le temps, même exposés à l'air, lorsque leur épaisseur est égale ou inférieure à 200-250 nm). Cependant l'effet de la contrainte des films ne peut à lui seul expliquer la mauvaise qualité de l'adhérence des films, car, comme le souligne Ilias (48), à contraintes et épaisseurs équivalentes, les films contenant même de faibles taux de cBN délaminent, contrairement aux films de hBN.

L'influence de l'atmosphère sur l'adhérence des films a été étudiée par Cardinale et al.(113). Ils ont placé des films de cBN très contraints dans différents environnements atmosphériques (vide, oxygène, azote, air humide). Ils ont constaté que le film placé en air humide délaminait en une journée, tandis que les autres restaient cohérents avec le substrat plusieurs semaines. Lorsque ces films sont ensuite placés dans l'air humide, ils délaminent également en une journée. Ces auteurs suggèrent, sur la base de ces observations, que l'eau de l'atmosphère réagit avec le BN selon la réaction chimique :



avec  $\Delta G = -445$  KJ/mol ( G est l'enthalpie libre de formation du complexe hydrogéné).

Ilias (48) a pratiqué des analyses Infrarouges sur des films de BN comportant différents taux de phase cubique après délamination, pour tenter de mettre en évidence les pics représentatifs

des liaisons O-H. Ses analyses n'ont toutefois pas été concluantes. Kim et al (138) ont cependant réussi à montrer, par des analyses locales de EDS, que les régions de « craquages » de la couche comportaient un taux d'Oxygène supérieur aux zones restées cohérentes. Ils proposent alors un mécanisme de délamination des films que nous reproduisons en Figure 5-1 : l'oxydation du BN provoque à partir d'un défaut surfacique préexistant le développement d'une fissure dans la couche. Celle-ci se décolle alors sous l'effet de la contrainte.

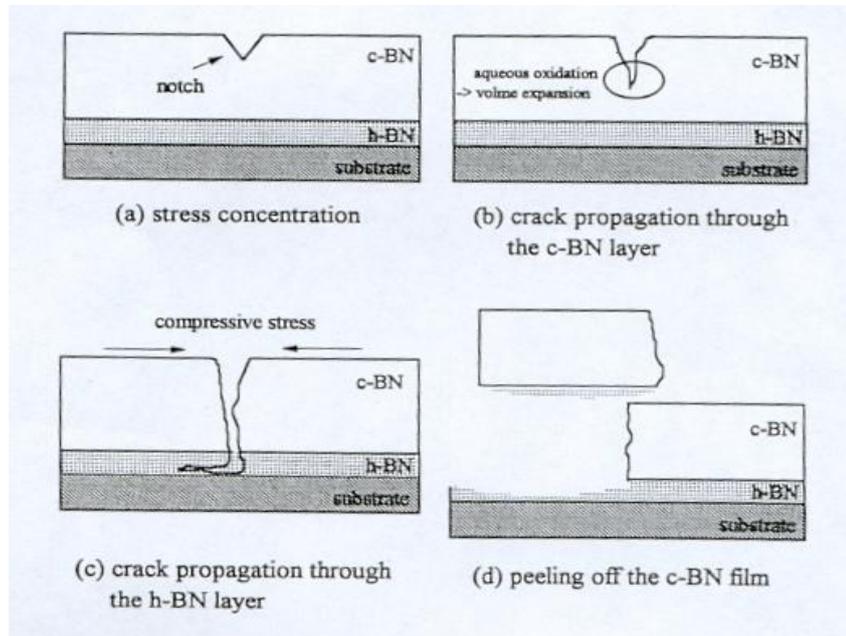


Figure 5-1: schéma représentatif de la décohésion d'un film d'après Kim et al.

Pour remédier à l'oxydation du film ils ont effectué un traitement post dépôt qui consiste en un bombardement de la surface par un flux d'ions  $N_2$  ou  $H_2$  : ils ont en effet constaté dans ces deux cas une diminution du phénomène de délamination du film. Suite à l'étude de profils de concentration des espèces atomiques par méthode XPS, ils assimilent cette amélioration à la diminution de la quantité d'atomes de Bore non liés avec l'Azote à la surface du film. Ils proposent en conséquence que la réaction d'oxydation responsable de la décohésion des films n'est pas celle prévue par Cardinale et al. mais la suivante :



avec  $\Delta G = -2800$  KJ/mol, cette réaction étant selon eux favorisée à température ambiante car son énergie libre est plus basse que celle de la réaction suggérée par Cardinale et al.

Cependant, l'un ou l'autre des deux phénomènes évoqués ne peut suffire à lui seul à rendre compte totalement de la mauvaise qualité de l'adhérence des films. En effet, nous avons vu précédemment que le dépôt d'une sous couche de Bore de 2 nm améliorait l'adhérence (51), bien que ce dépôt n'ait qu'une incidence quasi nulle sur la contrainte du film. Le nettoyage ionique des substrats permet également d'améliorer l'adhérence. En effet, il est bien connu que l'adhérence de l'ensemble des couches minces dépend également de la nature des interfaces entre la couche et le substrat. Ainsi, les diverses tentatives pour apporter une solution au problème de la délamination des films de cBN qui ont été menées peuvent se ramener en deux grandes familles : tout d'abord, des dépôts de sous couches et la variation

des substrats, dans le but d'améliorer les interfaces ; et ensuite, des choix de conditions de dépôt (haute température, variation des paramètres en cours de dépôt, implantation post dépôt), pour tenter de réduire la contrainte. Nous allons en donner un aperçu dans la partie suivante.

### **5-3-Les tentatives d'amélioration de l'adhérence**

#### **5-3-1 : Dépôts de sous couches et modification des substrats**

De nombreux auteurs ont interposé des sous couches entre le dépôt de BN et le substrat, dans le but d'améliorer l'adhérence. Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt d'une sous couche de Bore permet de stabiliser les films, en empêchant la nitruration du Silicium. Dans le même ordre d'idée des sous couches de composition  $BN_x$  ont été utilisées, avec  $x$  variant de 0 à 1. Okamoto et al. (133) ont observé une amélioration de l'adhérence en utilisant cette technique, ainsi que Kohzhuki et al. (132) et Yamaschita et al.(142, 147). Watanabe et al.(124) ont déposé cette sous couche sur une couche de TiN, en observant également ce résultat. Ikeda et al. (135) rapportent une amélioration de l'adhérence du cBN déposé sur WC-Co par l'utilisation de cette technique. Son inconvénient reste, outre qu'il ne soit pas certain que l'adhérence des films ainsi obtenu soit suffisante, de limiter les applications du cBN : en effet le dépôt d'une sous couche de dureté très faible risque de dégrader les propriétés mécaniques de la couche.

Différents matériaux ont également été utilisés comme sous couche entre le film et le substrat, avec des résultats variables : Ilias (48) a déposé des sous couches de Nickel et de Titane, sans observer d'amélioration de l'adhérence des films. Inagawa et al. (134) ont essayé des couches intermédiaires de composition graduelle du type  $B_xN_yZ_{1-x-y}$  (où  $Z = C, Si, Ge, Al, Fe, Ti$  et  $Cr$ ), constatant une amélioration de l'adhérence lorsque  $Z = Al$  et  $Si$ .

Les dépôts de cBN ont été réalisés également sur différents substrats : Ikeda et al. ont testé des substrats de carbure (WC-Co) et de Nickel sans dépôt de sous couches : ils ont constaté que l'adhérence était aussi faible que dans le cas du Silicium. Kester et al. (29) ont utilisé des substrats de Cuivre, de Nickel et des monocristaux de diamant naturel. Dans ce dernier cas seulement l'adhérence semble meilleure que celle obtenue sur Silicium. Kulikoovski et al. (136) ont testé des substrats KCl et de quartz sans observer de variation de la qualité de l'adhérence.

D'une façon générale il ne semble pas qu'il y ait d'amélioration significative de l'adhérence des films quand des substrats différents du Silicium sont utilisés, hormis dans le cas du diamant. De même, les dépôts de sous couches ne semblent efficaces que lorsqu'elles sont borées. Ces constatations ont mené certaines équipes à ouvrir d'autres voies de recherches, en considérant que la cause de la non adhérence des films de cBN est, en partie du moins, intrinsèque aux films eux-mêmes ; ceci ne signifie pas que le rôle des interfaces n'est pas important : en effet, nous avons vu que les films de cBN se caractérisent par des empilement substrat/aBN/hBN/cBN, ce qui implique trois interfaces dont deux sont propres aux films (les interfaces aBN/hBN et hBN/cBN). Comme nous le verrons plus précisément plus loin dans la partie consacrée à l'étude de la germination du cBN, ces interfaces pourraient avoir une responsabilité dans la délamination des films.

#### **5-3-2 : Augmentation de la température**

Des recuits ont été pratiqués sur des échantillons de cBN dans le but d'améliorer l'adhérence. Pascallon (56) a soumis des films à des traitements post-dépôt de 15 minutes à 800°C sous atmosphère d'Azote. Il a constaté d'une façon générale une réduction de la contrainte des films de 1,7 +/- 0,7 GPa et une stabilisation des couches. Dans le cas des films de cBN presque purs, la relaxation de la contrainte s'exerce dans la sous couche d'hybridation SP2. De plus les films apparaissent après recuit mieux cristallisés : la largeur à mi-hauteur des pics Infrarouge du cBN diminue d'environ 20 cm<sup>-1</sup>. Plusieurs chercheurs ont également effectué des recuits post dépôts avec des succès également limités (24,132, 137). Seul Ig-Hyeon Kim (138) annonce une réduction très importante de la contrainte (de 8 à 3 GPa) par des recuits de 40 minutes à 800°C dans une atmosphère d'Azote.

Récemment certains auteurs (Clarke et al.) se sont engagés dans la voie de dépôts réalisés à haute température, pour tenter de résoudre les problèmes de l'adhérence. Cette voie pouvait paraître vaine car il était apparu qu'une température optimale de synthèse du cBN existait, comprise entre 400 et 600°C suivant les conditions de dépôt. Par ailleurs cette démarche semblait en contradiction avec le modèle de contrainte, car l'augmentation de température permet une réduction de la contrainte en favorisant la mobilité des atomes du film en cours de croissance. Par conséquent, selon ce modèle, des températures de dépôt trop élevées devaient s'opposer à la synthèse de forts taux de cBN. Clarke et al.(122) sont cependant parvenus à synthétiser des films de cBN pour des températures proches de 1000°C, en y associant des énergies d'ions faibles (100 eV) et des flux d'Azote très élevés. Certains de ces films peuvent atteindre jusqu'à 2µm, attestant en cela qu'une très nette amélioration de l'adhérence s'est produite. De plus, ils notent une amélioration de l'état de la cristallisation des films (augmentation de la taille des grains de cBN et diminution de la largeur à mi-hauteur des pics IR). L'amélioration de l'adhérence reste liée, d'après leurs analyses IR, à une diminution de la contrainte des films. Cependant, comme le souligne Pascallon (56) cette réduction de la contrainte peut être due aux effets de recuits cumulés au cours des dépôts : cette interprétation permet de « sauver » le modèle de contrainte en permettant d'émettre l'hypothèse selon laquelle un pic de contrainte se manifeste bien dans la sous couche SP2, permettant la transition de phase, puis que les effets de recuits réduisent cette contrainte. En ce cas, elle n'est pas apparente lors des caractérisation post-dépôt. Nous pouvons toutefois émettre une objection à cette interprétation : en effet les effets de recuits post dépôt réduisent bien la contrainte des films, mais, toujours selon Pascallon, cette réduction s'effectue, dans le cas de films majoritairement cubiques, au sein de la sous couche SP2. Or, pour les films synthétisés à haute température, il semble que la réduction de contrainte affecte également la phase cubique.

### **5-3-3 : Différenciation germination/croissance**

Une méthode originale de modification des propriétés des films consiste en la différenciation des conditions de germination et de croissance. L'idée de base en est simple : elle consiste à dire que la germination du cBN nécessite des conditions de dépôt plus drastiques que sa simple croissance : une fois qu'il a germé, les atomes ont tendance à s'organiser préférentiellement selon la structure sur laquelle ils se déposent ; la transition de phase n'est plus à faire (ou est facilitée, et nécessite donc moins d'énergie). Cette hypothèse a été en particulier émise par Reinke (47). Il devrait alors être possible de modifier en cours de dépôt, après avoir provoqué la germination du cBN, un des paramètres de manière à faire croître du cBN selon des conditions moins drastiques et, éventuellement, moins génératrices de contraintes : on peut en ce cas s'attendre à une amélioration de l'adhérence. Cette démarche a

déjà été testée, à notre connaissance, pour deux paramètres : la température et l'énergie des ions.

L'explication de la croissance du cBN peut cependant sembler limitée, puisque nous avons vu précédemment que la surface des films de cBN est d'hybridation SP<sup>2</sup>, ceci sur une épaisseur de 1-2 nm (cf. chapitre 1). Il faut pour la maintenir concevoir les effets d'implantation des ions dans le volume. Ces effets consistent en une pénétration de quelques nanomètres des ions, profondeur qui correspond approximativement à l'épaisseur de la couche surfacique. Ainsi Hofsäss (68) interprète la présence de la surcouche SP<sup>2</sup> comme un facteur limitant la réduction de l'énergie : celle-ci doit rester suffisante pour permettre aux ions de pénétrer la région surfacique, ce qui implique qu'en dessous d'un certain seuil de réduction de l'énergie des ions, la croissance du cBN devient impossible. Cette idée est confortée par les travaux de Dworschak et al. (91), qui ont simulé l'effet du bombardement du film avec des ions Azote et Argon d'énergie 500 eV. Ils ont montré que la contrainte maximale est atteinte à 2 nm en dessous de la surface.

Des expériences concernant la réduction de la température en cours de dépôt ont été conduites très récemment par Feldermann et al. (55), avec une méthode de dépôt MSIBD ( les atomes de Bore sont ionisés et accélérés vers le substrat, ainsi que les ions Azote ; une tension alternative permet d'attirer cycliquement l'un puis l'autre des éléments). Ces auteurs ont provoqué la germination du cBN à des températures supérieures à 150°C, en déposant à ce stade des épaisseurs de BN comprises entre 80 et 130 nm. Puis, au cours du même dépôt, ils ont réduit la température à l'ambiante (25°C) : ils observent que la croissance des films s'est effectuée normalement, attestant en cela que la condition de seuil en température relevée par de nombreux auteurs (entre 150 et 250°C, cf. chapitre 1) s'exerce sur la germination du cBN et non sur sa croissance. Il existe bien une possibilité de différencier ces deux étapes des dépôts. Ces auteurs ne notent toutefois pas d'influence de la réduction de température sur la contrainte des films, ni sur leur adhérence.

La démarche de différenciation des conditions de germination et de croissance a également été testée, avec plus de succès, par l'équipe de Clarke (36,96,122, 139). Ils ont travaillé, par méthode magnétron, sur la réduction de l'énergie des ions en cours de dépôt, par la diminution du potentiel du substrat. Leurs expériences sont réalisées à des températures très élevées et maintenues constantes (1200°C). Après avoir synthétisé un film de BN aux conditions optimales de germination du cBN (potentiel du substrat de -96 V), ceci sur une épaisseur qu'ils jugent approximativement suffisante pour obtenir la germination du cBN (temps de dépôt de 3 heures), ils ont réduit le potentiel du substrat en conservant toutes les autres conditions de dépôt identiques. Ils observent alors une continuation de la croissance du film jusqu'au potentiel de -56V, potentiel à partir duquel la croissance du film s'effectue en phase SP<sup>2</sup>. Ce résultat confirme d'ailleurs l'idée de Hofsäss que nous avons développée précédemment. Les intérêts de la technique mise en œuvre par Clarke et al. sont nombreux : ils notent une augmentation du taux de cBN, un accroissement de la vitesse de dépôt, et une amélioration très nette de l'état de cristallisation des films : la largeur à mi-hauteur des pics infrarouges passe de 88cm<sup>-1</sup> lorsque le film est entièrement réalisé à -96V à 48cm<sup>-1</sup> lorsque la seconde étape de la synthèse s'effectue à -56V. Selon ces auteurs, la diminution de l'énergie des ions permet de limiter les défauts engendrés dans la couche par le bombardement ionique, et donc permet d'améliorer l'état de cristallisation des films. La position du pic IR du cBN décroît également linéairement avec la baisse de potentiel, en passant de 1076 à 1072 cm<sup>-1</sup>. Ils attribuent cette chute à une baisse de la contrainte des films,

ce qui peut mener à une amélioration de l'adhérence. Ils n'ont cependant pas encore présenté de tests comparatifs de l'adhérence permettant de conforter leurs résultats.

### **5-3-4 Implantation post-dépôt**

Cette démarche est également récente et prometteuse. Elle consiste à bombarder le film, une fois qu'il a été synthétisé, par des ions d'une énergie suffisante pour qu'ils le traversent entièrement et viennent s'implanter dans le substrat. Ainsi, la composition du film n'est pas modifiée et des effets sur ses propriétés sont attendus de par la traversée des ions (réorganisation du film et en particulier réduction de sa contrainte). Cette idée a été expérimentée par Widmayer et al. (154) en 1997, avec un bombardement par des ions Krypton accélérés à 350 KeV. Il constate une réduction de la contrainte. Ullmann et al. (147) ont effectué les mêmes essais en 1998 avec des ions Hélium et Xénon d'une énergie de 1,1 MeV. Les profondeurs de pénétration des ions sont calculées par simulation TRIM, et l'énergie des ions est choisie de telle sorte à ce que leur profondeur de pénétration (300 nm) soit nettement supérieure à l'épaisseur du film de cBN (175 nm). Dans le cas de l'Hélium, lorsque le flux d'ions utilisés pour l'implantation n'est pas trop important le taux de cBN des films reste constant ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic infrarouge du cBN. Ils constatent que le traitement des films entraîne une diminution de la position des pics infrarouges correspondant à la phase SP3 et surtout à la phase SP2. Ils interprètent cette diminution comme une conséquence de la réduction de la contrainte. De plus, ils notent une nette réduction du rapport  $I_{780}/I_{1400}$  (il passe de 0.28 pour le film avant traitement à 0.14 au minimum après traitement) et interprètent cette évolution comme la conséquence d'une modification de l'orientation des plans denses de la sous couche d'hybridation SP2. Toutefois, ces auteurs n'ont pas effectué de tests comparatifs de l'adhérence des films permettant de savoir si ce traitement est efficace à ce niveau.

Ullmann (153) propose en conséquence d'effectuer des dépôts de cBN avec deux sources ioniques distinctes, l'une assurant l'apport classique d'ions Azote et Argon à basse énergie, et la seconde permettant une implantation dans le film d'ions Hélium à très haute énergie.

### **5-4 : Effet des variations de conditions de croissance**

Pour tenter d'apporter une réponse au problème de l'adhérence des films, nous avons effectué une série d'expériences avec une démarche identique à celles qui ont été effectuées récemment en différenciant les conditions de dépôt de croissance et de germination du cBN.

Pour différencier les conditions de germination et de croissance du cBN, nous avons choisi de réduire le taux d'Argon contenu dans le flux ionique une fois la germination du cBN réalisée. Cette démarche est reliée à l'hypothèse de McKenzie (18) selon laquelle l'incorporation d'atomes Argon en position interstitielle dans le film est en partie responsable de la forte contrainte des films. Dans cette optique, la réduction du flux d'ions Argon, une fois effectuée la germination du cBN, pourrait permettre, si du moins la croissance du cBN se poursuit, une réduction de la contrainte et donc, éventuellement, une amélioration de l'adhérence des films.

#### **5-4-1 : Gamme de travail**

Pour effectuer ces essais, nous avons tout d'abord réalisé un dépôt « type » pour un mélange Ar/N= 0,6. Par la suite, nous avons réalisé d'autres dépôts en utilisant les mêmes conditions

initiales que pour le dépôt type, mais, après un temps que nous avons estimé suffisant au début de la germination du cBN (6 minutes) nous avons réduit le taux d'Argon contenu dans le faisceau en diminuant les débits massiques d'Argon introduit dans le canon à ions. Nous avons effectué cette opération pour plusieurs pourcentages de réduction de ce taux d'Argon (50 %, 66% et 80%). Chaque dépôt a été réalisé avec 3 échantillons, qui étaient répartis de façon identique dans le faisceau à chaque manipulation. L'ensemble forme donc trois séries de quatre échantillons.

Dans un premier temps, nous pouvons représenter l'évolution du taux de cBN que nous avons observée pour chacune de ces séries d'échantillons, en fonction du flux d'Argon (Figure 5-2) . Sur cette figure, il apparaît que les échantillons des séries 2 et 3 présentent de forts taux de cBN (aux environs de 80%) jusqu'à des valeurs de rapports de flux  $\phi_{Ar}/\phi_B$  qui atteignent environ 0.3. En dessous, la croissance du cBN n'est plus permise et les films sont majoritairement d'hybridation SP2, avec des taux de cBN faibles (environ 20%) qui correspondent probablement au cBN qui a été synthétisé pendant la première partie du dépôt.

Par contre, les échantillons de la série 1, ne présentent pas de croissance du cBN. Initialement, l'échantillon correspondant à cette série affiche un taux de cBN d'environ 45%, ce qui indique qu'il n'est probablement pas constitué d'un empilement de phase mais plutôt d'un mélange de phase : en ce cas, la croissance du cBN stoppe immédiatement si le flux d'Argon est réduit au cours du dépôt. Ainsi, le taux de cBN devient nul pour les autres échantillons de cette série.

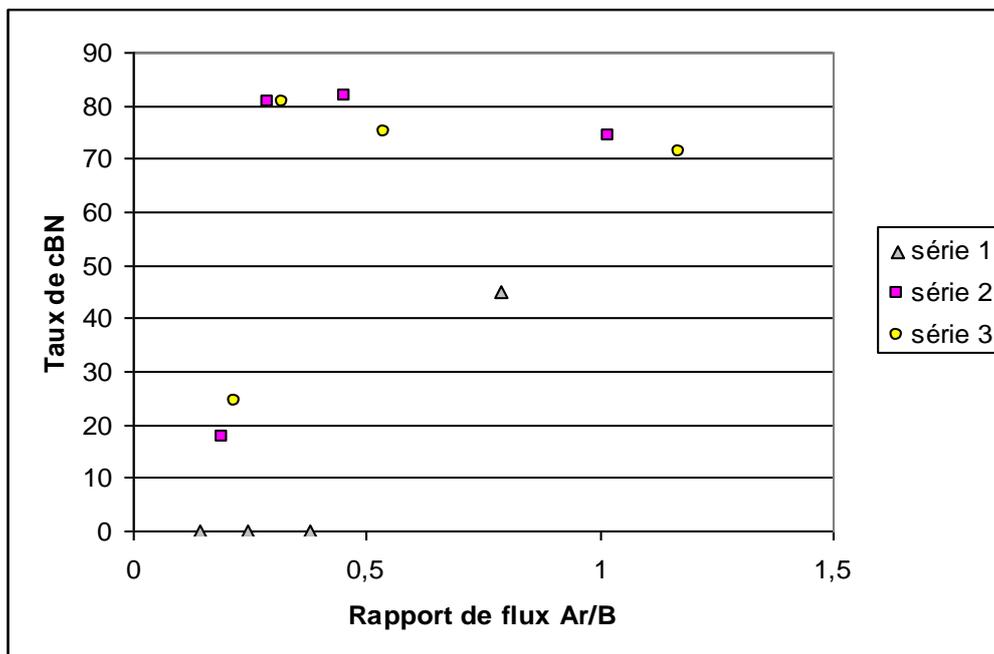


Figure 5-2 : évolution du taux de cBN pour chaque série d'échantillon en fonction du taux de réduction de l'Argon après six minutes de dépôt.

Dans un premier temps, nous pouvons dire de ces résultats qu'ils confirment l'idée selon laquelle la croissance du cBN peut s'effectuer avec des rapports de flux inférieurs à ceux nécessaires à sa germination, à la condition que des couches de cBN soient préalablement initiées. En particulier, nous avons vu au cours du chapitre III que la zone d'obtention du cBN

commençait à partir d'un rapport de flux  $\phi_{Ar}/\phi_B$  au moins égal à 0.4, et encore s'agissait t'il en ce point de très faibles taux de cBN. En réduisant le flux d'Argon en cours de dépôt, il est possible de faire croître environ 80% de cBN avec des flux  $\phi_{Ar}/\phi_B$  proches de 0.3. Cependant, en deçà de cette valeur, cette croissance n'est plus possible. C'est en fait un résultat comparable à ceux obtenus par l'équipe de Clarke (122), dans le domaine de réduction de l'énergie des ions.

Ces données peuvent être reportées sur un graphe ( $\phi_{Ar}/\phi_B$  ;  $\phi_N/\phi_B$ ) (Figure 5-3) en utilisant la même procédure que celle qui a été employée pour la représentation de la gamme de travail présentée au chapitre III (Figure 3-6).

Sur cette figure, les évolutions des conditions de croissance des films sont représentées, ainsi que celles du taux de cBN correspondant. La zone d'obtention du cBN définie au chapitre III, c'est à dire pour des films réalisés avec des conditions de dépôt constantes, est également représentée. Nous pouvons l'appeler "zone de germination". Il apparaît clairement que la croissance des films se poursuit bien en dehors de cette zone, ceci jusqu'à des valeurs de rapport de mélange gazeux  $Ar/N=0.2$ . Par conséquent, on peut définir sur cette figure une "zone de croissance" différente de la zone de germination en fonction des rapports de flux.

On peut objecter que ce n'est pas nécessairement la diminution du flux d'Argon qui provoque l'arrêt de la croissance : en effet, par exemple, la diminution de la quantité d'ions Argon présents dans le faisceau s'accompagne d'une diminution de la quantité de mouvement qui est transmise par atome de Bore évaporé (coefficient  $P/a$ ). On peut noter d'ailleurs que lorsque la croissance du cBN s'interrompt, cette quantité est proche de la valeur  $P/a=200$  (eV amu)<sup>1/2</sup>. Par conséquent, il est possible que ce soit ce seuil de quantité de mouvement qui limite la zone de croissance du film : pour s'affranchir de cette incertitude, il faudrait refaire cette procédure expérimentale en compensant la diminution du flux d'Argon par l'augmentation du flux d'Azote, de manière à conserver constant le coefficient  $P/a$ .

#### **5-4-2 : Caractérisations**

Nous avons étudié l'effet de ces variations de conditions de dépôt sur les caractéristiques des films, et en particulier au niveau du comportement en contrainte et en Infrarouge.

Concernant la contrainte, une tendance à la décroissance se manifeste avec la réduction du flux d'Argon, ce qui est visible sur la figure 5-4, pour les séries 1 et 2 : Puis, lorsque les flux continuent de diminuer, la contrainte réaugmente. Par contre, pour la série 3, l'évolution est différente.

Concernant l'étude de ces courbes, un point important est à noter : il s'agit de l'état de contrainte totale des films, et non seulement de la contrainte de la partie de la couche qui a été déposée après la modification des conditions de dépôt. Il est difficile de déterminer quelle est la valeur de cette contrainte puisque la contrainte correspondante à la première partie du dépôt peut être modifiée par la variation des conditions, comme cela a déjà été montré dans le cas de variations de l'énergie (131).

On peut toutefois remarquer que la contrainte commence par diminuer pour les séries 1 et 2, de façon similaire, et ceci alors que les taux de cubique présents dans les films sont très différents. Ceci est en accord avec nos résultats présentés au chapitre IV et selon lesquels la

variation de contrainte est liée aux conditions de dépôt et non à la composition (phases) des films.

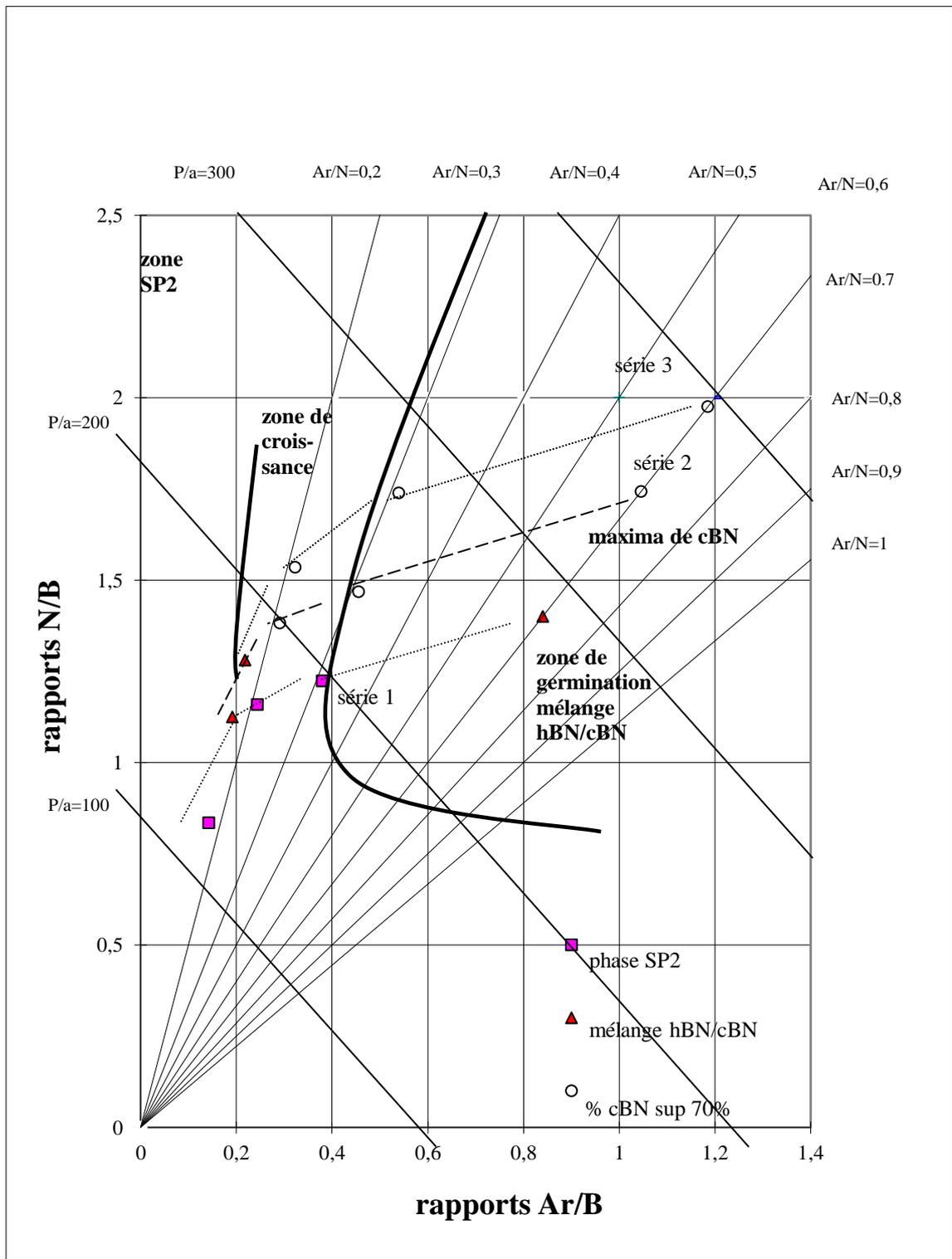


Figure 5-3: représentation de la zone de germination / croissance et de la zone de croissance du cBN

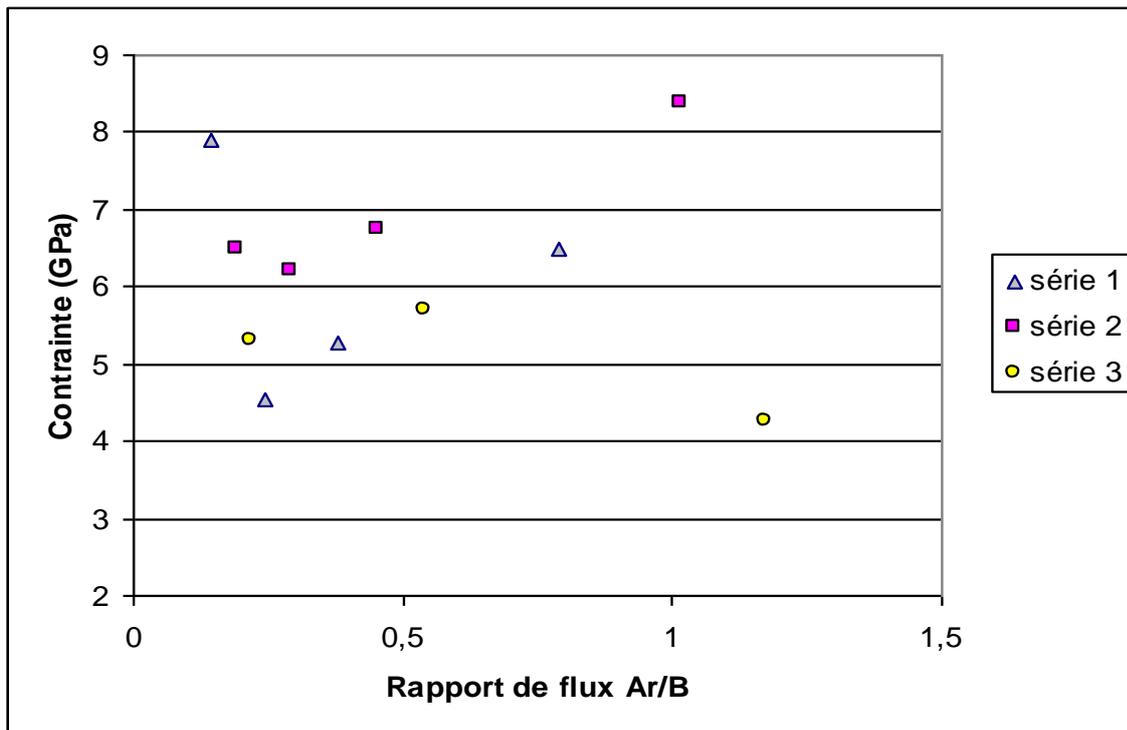


Figure 5-4 : évolution de la contrainte totale en fonction du rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$  utilisé pour la croissance

Cependant, malgré la réduction significative de la contrainte totale des films que nous observons sur les échantillons de la série 2, nous n'avons pu mettre en évidence d'amélioration de leur adhérence par la mesure de la force tangentielle de décohésion effectuée par Scratch Test. Ce résultat pourrait révéler que la contrainte totale des films, du moins dans notre gamme d'épaisseur de couche, n'est pas le facteur principal responsable de leur mauvaise adhérence sur le substrat.

## 5-5 : Effet des variations des conditions de germination

### 5-5-1 : Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, l'une des causes de la délamination des films de cBN, outre le problème de la contrainte et celui de la réaction du BN (ou du Bore) avec l'atmosphère, peut être le mauvais accord des interfaces constitutives des films. Celles-ci sont au nombre de trois, compte tenu de l'empilement des couches : les interfaces substrat/aBN, aBN/hBN et hBN/cBN. La première interface peut aisément être modifiée par le choix du substrat ou le dépôt de sous couches, sans que cela semble résoudre complètement le problème. Par voie de conséquence, le « maillon faible » de l'adhérence pourrait être liée à la présence de l'une ou l'autre des interfaces suivantes, ainsi que l'a exprimé Reinke en 1996 (86). Par exemple, l'interface SP2/SP3 pourrait être fragilisée par le mauvais accord de paramètre de maille entre la phase SP2 et le cBN. Cette démarche mène donc à poser le

problème de la présence de la sous couche SP2 en tant que facteur limitatif de l'adhérence, puisque cette sous couche est responsable de la présence de ces interfaces.

De plus, cette sous couche est texturée (les plans denses sont perpendiculaires au substrat) et très contrainte (Ilias a mesuré un pic de contrainte de 18 GPa en effectuant des profils de contrainte ; il faut également noter que l'ensemble des résultats publiés dans la littérature présente un pic infrarouge correspondant à la phase SP2 situé vers  $1400\text{ cm}^{-1}$ , ce qui atteste d'une contrainte élevée). Ainsi, et indépendamment du problème des interfaces, cette contrainte élevée pourrait également limiter l'adhérence des films.

Dans cet ordre d'idée, Freudenstein et al. (144) ont posé l'hypothèse selon laquelle la sous couche texturée SP2 serait ce « maillon faible » de l'adhérence. Ils justifient cette prise de position en se basant sur des travaux réalisés par Yamashita et al. (142) et sur lesquels l'une des rares exceptions à la présence de cette sous couche a été observée. Ces derniers ont en effet comparé par TEM la structure d'un film de cBN réalisé par IBAD et d'un film réalisé par MSIBD. Sur le premier film ils retrouvent la structure classique des films (présence de la sous couche SP2) et observent sa délamination alors qu'il n'a que 150 nm d'épaisseur. Le second film ne présente pas cette structure : en particulier, la présence d'une sous couche SP2 texturée n'est pas observable, et est remplacée par une sous couche non texturée de 20 nm d'épaisseur composée de Bore et de phase SP2. Cette structure originale est probablement due à la méthode de dépôt utilisée, qui a impliqué un début de dépôt très boré, et qui s'apparente au dépôt d'une sous couche de gradient  $\text{BN}_x$  avant le dépôt de cBN. Ce film atteint dans ce cas 600 nm d'épaisseur tout en ne présentant pas de traces de délamination, ce qui indique une très nette amélioration de l'adhérence par rapport au premier film. Il faut d'ailleurs rappeler que le dépôt d'une sous couche de gradient  $\text{BN}_x$  améliore l'adhérence, comme nous l'avons vu en partie 5-3-1. Cette amélioration pourrait être, d'après les travaux de Yamashita, liée à la disparition de la sous couche SP2.

De plus, différents indices expérimentaux nous mènent à mettre en cause la présence de la phase SP2 : par exemple, lors d'un recuit pratiqué sur un film de cBN, l'adhérence du film s'améliore. Or ce recuit a pour conséquence de réduire la contrainte de la sous couche de hBN (56), sans réduire celle du cBN. Il est possible alors de corréliser ces deux phénomènes et d'attribuer l'état d'adhérence des films au niveau de contrainte de la sous couche de hBN. Concernant les interfaces, il a été montré par des analyses Infrarouges réalisées sur des films de cBN avant et après délamination (18), que, si la position du pic du cBN se déplaçait pour atteindre sa valeur théorique (environ  $1060\text{ cm}^{-1}$ ), attestant ainsi de la relaxation de la contrainte dans la couche de cBN, les positions des pics IR correspondant à la phase d'hybridation SP2 évoluaient très peu : ces observations mènent à penser que la délamination se produit à l'interface SP2/SP3 et non Si/BN, car elles indiquent que la contrainte de la phase SP2 ne se relaxe pas, donc que la sous couche reste cohérente avec le substrat. Cette interprétation doit cependant être relativisée puisque nous avons vu que lorsque la phase SP2 est relaxée, la fréquence correspondante du pic IR se situe vers  $1390\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est proche de la fréquence de ce pic pour un échantillon de cBN non délaminé (environ  $1400\text{ cm}^{-1}$ ). De même, il a été montré qu'après la délamination d'un film de cBN, une grande part de la sous couche SP2 reste cohérente avec le substrat (141), attestant d'une bonne adhérence entre eux. Cependant, les films de phase SP2 que nous avons réalisés à 400eV qui étaient très contraints (10-12 GPa, cf. chapitre 4) ont eu tendance à délaminer en quelques jours (contrairement d'ailleurs à des films de cBN de contraintes et épaisseurs identiques). L'interface SP2/SP3 ne peut dans ce cas être mise en cause.

En définitive, la séquence de germination du cBN peut être préjudiciable à l'adhérence des films : la contrainte très élevée de la sous couche SP2 et sa texture semble mise en cause dans cette perte d'adhérence. Les interfaces de cette couche (aBN/SP2 et SP2/SP3) pourraient être les zones de fracture du film. Il est cependant difficile de savoir exactement laquelle. On peut enfin ajouter que l'interface SP2/SP3 peut être fragilisée par le mauvais accord de paramètre de maille entre la phase SP2 et le cBN.

## **5-5-2 : Démarche expérimentale**

### **5-5-2-1 : Procédure de travail**

Nous avons, sur la base de ces constatations puisées dans la littérature, tenté d'apporter une solution originale au problème de l'adhérence des films de cBN en travaillant sur les conditions de germination du cBN. Cette démarche se base donc sur l'idée que le niveau de contrainte de la sous couche SP2, ou (et) que les interfaces aBN/SP2 et SP2/SP3, sont au moins en partie responsables de la mauvaise qualité de l'adhérence des films.

L'idéal serait donc, dans ces conditions, de parvenir à faire croître des films de cBN sans sous couche de BN SP2. Nous avons vu cependant que sa présence apparaît indispensable, car elle a été relevée dans quasiment toutes les études consacrées sur ce sujet. De plus, les conditions de sa forte contrainte, de l'orientation préférentielle de ses plans, et de sa densification que nos travaux tendent à montrer, apparaissent des conditions indispensables pour permettre la germination du cBN.

Nous avons mis en place pour tenter de contourner ces obstacles une procédure de dépôt différente de celles qui sont utilisées habituellement, au moins pendant la période de germination du cBN. Nous avons modifié les paramètres de dépôt au cours de cette période, en espérant favoriser la germination du cBN tout en nous affranchissant de la présence de la sous couche SP2 ou de sa contrainte élevée. Pour ce faire, nous avons travaillé en trois étapes : dans un premier temps, nous déposons du BN aux conditions optimales d'obtention du cBN, mais pendant une période courte (quelques minutes) qui correspond approximativement au temps de dépôt de la sous couche SP2. Nous pouvons estimer avoir à ce stade déposé la sous couche servant de matrice au cBN. Dans un second temps, nous augmentons l'énergie des ions incidents : cette augmentation a pour but de favoriser l'implantation au sein de la sous couche d'atomes interstitiels et éventuellement de permettre ainsi sa densification précoce. Elle a également pour but, par l'apport d'énergie excédentaire, de favoriser sa réorganisation et de permettre la germination du cBN. Enfin, dans un troisième temps, nous réduisons l'énergie des ions à sa valeur initiale de manière à permettre la croissance du cBN. Ces trois étapes sont donc :

Etape 1 : dépôt, en conditions normales d'obtention du cBN, de la sous couche SP2

Etape 2 : augmentation de l'énergie des ions : implantations d'atomes dans la sous couche, apport d'énergie supplémentaire

Etape 3 : croissance du film en conditions normales d'obtention du cBN

1	2	3
U=480 eV	U>480 eV	U=480 eV
Dépôt de la Sous couche SP2	Action sur la sous couche	Croissance



Fig 5-5 : représentation des différentes étapes de dépôt

L'étape 1 permet le dépôt d'une sous couche SP2 dont les caractéristiques sont proches de la germination du cBN. L'intérêt de la phase 2 est de permettre une modification de sa structure par l'apport d'ions énergétiques et non de déposer du cBN : en effet, si l'ensemble du dépôt était réalisé aux conditions correspondantes à l'étape 2, il n'y aurait qu'un faible taux de cBN car l'énergie optimale de dépôt est dépassée. L'« originalité » de la variation des conditions de germination que nous présentons tient donc à l'étape 2, qui est courte (une minute) et dont le but est d'exercer une action sur la couche de BN qui a été précédemment déposée.

### 5-5-2-2 : Paramètres

Lorsque nous effectuons des dépôts selon cette procédure, nous augmentons considérablement le nombre de paramètres expérimentaux. En effet, nos trois paramètres initiaux (Energie, rapports de flux  $\phi_N/\phi_B$  et  $\phi_{Ar}/\phi_B$ ) qui étaient fixés sur l'ensemble du dépôt peuvent varier à chacune des trois étapes. De plus, les durées imposées à l'étape 1 ( $t_1$ ) et à l'étape 2 ( $t_2$ ) sont des paramètres supplémentaires. La durée de l'étape 1 fixe l'épaisseur de la sous couche sur laquelle on procède au bombardement. Celle de l'étape 2 détermine le temps de ce bombardement. Pour résumer, nous présentons un tableau récapitulatif de l'ensemble des paramètres dont nous disposons dans les configurations de dépôt classiques ou selon cette procédure :

En définitive, au lieu de trois paramètres, nous en obtenons 11 ; il est évidemment difficile de présenter au cours de cette étude leurs diverses influences sur la synthèse du cBN et sur les propriétés des films. Dans un premier temps, nous avons donc « simplifié » le problème en fixant un certain nombre de conditions, puis au vu des résultats obtenus, nous avons effectué des modifications: c'est l'ensemble de ces résultats que nous présentons dans les parties suivantes.

Conditions normales	Variations Germination
E	E <sub>1</sub> $\phi_{N1}/\phi_B$ $\phi_{Ar1}/\phi_B$ t <sub>1</sub> (sous couche)
	E <sub>2</sub> $\phi_{N2}/\phi_B$ $\phi_{Ar2}/\phi_B$ t <sub>2</sub> (bombardement)
	E <sub>3</sub> $\phi_{N3}/\phi_B$ $\phi_{Ar3}/\phi_B$ (croissance)

### 5-5-3 : Effet de la variation des conditions de germination

Nous avons fixé le maximum de paramètres, de telle sorte que les paramètres de l'étape 1 et de l'étape 3 soient identiques. Les énergies E<sub>1</sub> et E<sub>3</sub> sont de 480 eV. Les temps t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub> sont conservés constants (cinq et une minutes respectivement). De plus, les rapports de flux sont constants pour toutes les étapes. Enfin, l'énergie E<sub>2</sub> a été testée pour les valeurs de 700 eV et 900 eV, mais, les résultats n'ayant été probant que pour l'énergie de 700 eV, cette dernière valeur a été retenue pour effectuer les essais.

Par conséquent, à ce stade, la seule variation des conditions de dépôt que nous effectuons se ramène à une augmentation de l'énergie à 700 eV, après avoir effectué 5 minutes de dépôt à 480eV. Cette augmentation dure 1 minute, puis les conditions de dépôt redeviennent les mêmes qu'initialement. Nous pouvons alors comparer les caractéristiques des films qui ont subi cette modification à celles des films qui ont été synthétisé avec des conditions constantes.

#### 5-5-3-1 Résultats

Nous avons constaté en effectuant ces essais des évolutions importantes de la qualité des films. Si nous comparons les taux de cBN des films qui sont synthétisés avec cette poussée en

énergie avec les films qui ne l'ont pas subi, nous observons une très nette augmentation du taux de cBN. Cette augmentation est visible sur la figure 5- 6.

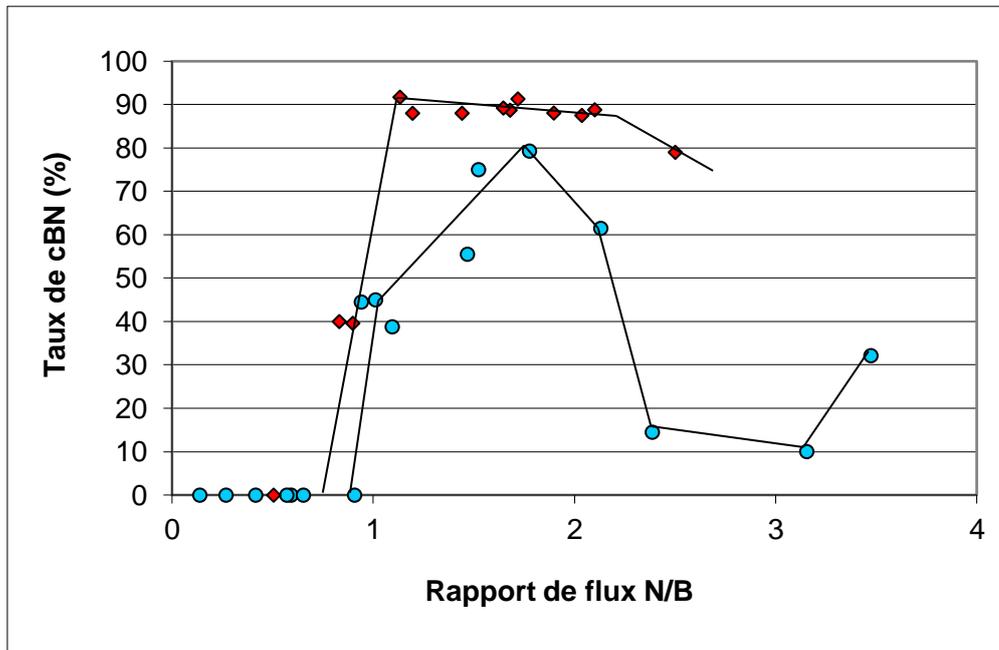


Figure 5-6 : comparaison du taux de cBN des films ayant subi une augmentation de l'énergie avec celui des films réalisés en conditions constantes

Sur cette figure, les films ont tous été synthétisés en utilisant le même mélange gazeux  $Ar/N=0.44$ . L'augmentation de l'énergie à 700 eV au bout de 5 minutes de dépôt a permis d'augmenter le taux de cBN (symbole rond) par rapport aux films qui sont réalisés sans cette augmentation (symbole carré) (Par la suite, nous reprendrons cette symbolique pour l'ensemble des figures). On peut constater que cette simple modification permet d'accroître le taux de cBN jusqu'à des valeurs supérieures à 90 % (le maximum que nous avons obtenu à cette valeur de mélange était aux alentours de 80%, et il était de 86% pour l'ensemble des films). De plus, la gamme d'obtention du cBN est beaucoup plus large : en conditions de dépôt constantes, nous avons obtenu des courbes «en cloche». Lorsque les films subissent une augmentation de l'énergie de dépôt au cours de la phase de germination, la plage d'obtention de forts taux de cBN débute à un rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$  égal à 1. Les taux de cBN atteignent alors environ 90%, et ce taux se stabilise lorsque les flux augmentent.

Nous avons remarqué de plus que les films de cBN synthétisés pour des valeurs  $\phi_{N3}/\phi_B$  proches de 1 semblaient manifester une bonne adhérence. Malgré des épaisseurs relativement importantes (200-300 nm) et de forts taux de cBN, ils ne présentent pas de traces de délamination. A contrario, nous avons vu précédemment que les films de BN synthétisés en conditions constantes pour ces valeurs de rapports de flux manifestaient une tendance à la délamination bien qu'ils contiennent de faibles taux de cBN (cf. chapitre IV) ; les mesures de Scratch Tests ont permis de confirmer leur perte d'adhérence (cf. chapitre III). Il a de plus été montré (cf. chapitre IV) que les films élaborés dans cette gamme de rapport de flux, et qui se situent donc proches de la frontière SP2/SP3, correspondent à un pic de contrainte, ce qui peut expliquer leur mauvaise adhérence. Or, lorsque les couches sont synthétisées avec une

augmentation de l'énergie courte au cours du dépôt, leur taux de cBN s'accroît considérablement, ainsi que leur adhérence. Une analyse Scratch Test permet de confirmer cette observation (Figure 5- 7) :

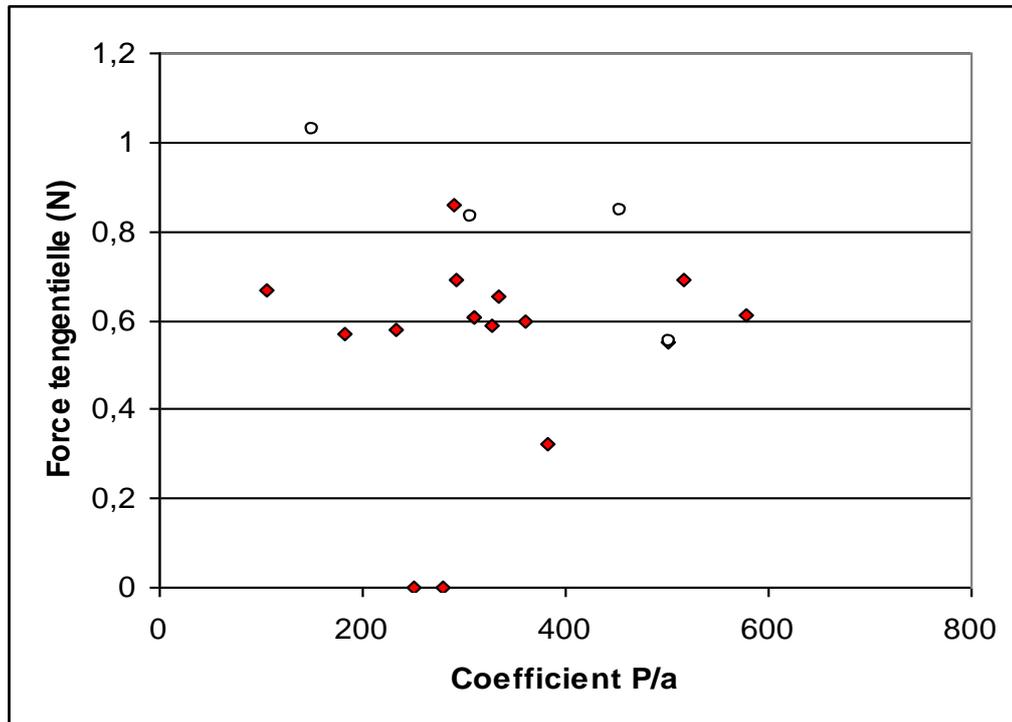


Figure 5- 7 : comparaison de l'adhérence

Sur cette figure, on peut comparer les forces tangentielles de décohésions des couches en fonction du rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$  qui a été utilisé pour leur synthèse. Les films qui ont subi une augmentation de l'énergie des ions au cours du dépôt et qui sont synthétisés dans la gamme de rapports de flux  $\phi_N/\phi_B$  proches de 1 présentent une adhérence supérieure à celle de l'ensemble des films réalisés en conditions constantes. Nous avons vu de plus qu'ils sont composés de très forts taux de cBN. Par contre, lorsque les rapports de flux  $\phi_N/\phi_B$  augmentent, l'adhérence des films ayant subi une augmentation de l'énergie devient comparable à celle des autres films.

Cette observation nous a poussé à rechercher la cause de l'amélioration de l'adhérence : quelle est la différence entre les films réalisés en conditions normales et les films qui subissent une augmentation de l'énergie des ions ? Pour tenter de répondre à cette interrogation, nous avons comparé les propriétés des films en effectuant des analyses TEM, des analyses Infrarouge et en déterminant les contraintes.

### 5-5-3-2 Comparaison du niveau de contrainte

Les contraintes des films ayant subi une variation de l'énergie en cours de dépôt sont représentées sur la figure 5-8, avec celles de films réalisés pour les mêmes valeurs de mélange Ar/N (=0.44) mais sans variation de l'énergie.

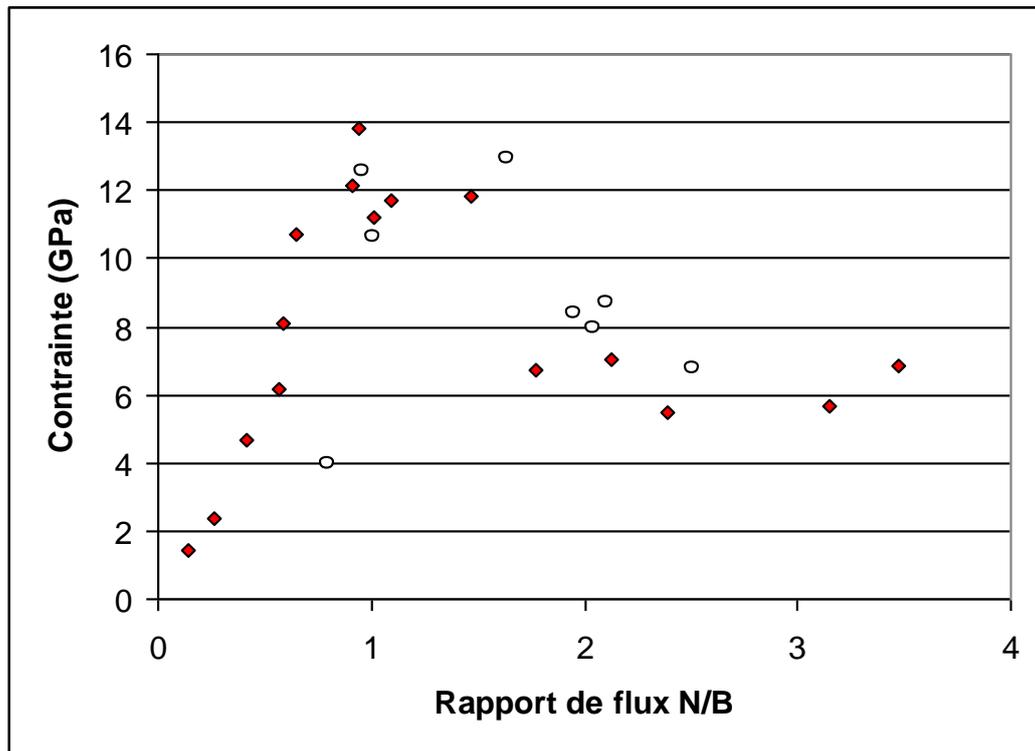


Figure 5- 8 : comparaison de la contrainte

On peut constater que l'on n'observe pas de variation significative du niveau de contrainte des films, du moins telle que l'on puisse attribuer à cette modification l'amélioration de l'adhérence que nous avons constaté.

### 5-5-3-3 Comparaison des positions des pics infrarouges

**Cette constatation se retrouve au niveau de la position des pics IR correspondant à la phase SP2 : on peut observer sur la figure 5- 9 que les films qui ont subi une augmentation de l'énergie en cours de dépôt ne se différencient pas à ce niveau des autres films. Ceci nous mène à penser que la contrainte de la sous couche SP2 n'est pas modifiée.**

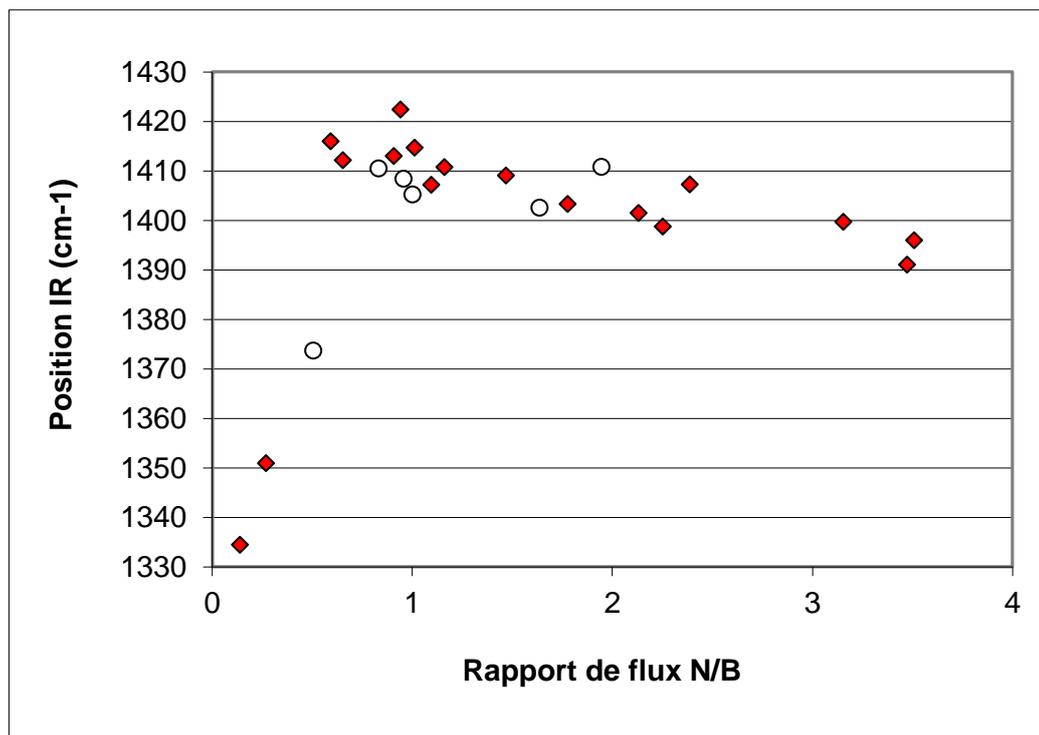


Figure 5-9 : comparaison de la position du pic SP2

#### 5-5-3-4 Comparaison de la structure des films (analyses TEM)

La structure d'un film qui a été synthétisé selon la procédure particulière décrite précédemment a été observée par analyse TEM. Ce film a été réalisé avec un rapport  $\phi_N/\phi_B=1.2$ , et avec un rapport de mélange  $Ar/N=0.44$  et une énergie des ions de 480 eV. Il a simplement subi, à la cinquième minute de dépôt, une augmentation de l'énergie des ions à 700 eV, ceci pendant une minute. Ce temps de 5 minutes correspond à une épaisseur prédéposée d'environ 50 nm. De plus, l'épaisseur de la sous couche de Bore qui a été précédemment déposée est estimée à 25 nm. L'épaisseur totale du film de BN est de 200 nm, sa contrainte de 9,3 GPa et son taux de cBN de 89%. Sans cette augmentation de l'énergie, nous rappelons que son taux de cBN serait d'environ 50% et sa contrainte d'environ 12 GPa (cf. figure 4-13).

Les résultats de l'analyse permettent de retrouver des caractéristiques de structure communes avec les films qui n'ont pas subi de modifications de l'énergie en cours de dépôt (cf. partie III- 3-3). Elles mettent en évidence une sous couche amorphe + sous couche de Bore de 38 nm, de phase SP2 de 23 nm et une couche de 164 nm de cBN. Une première différence tient à l'épaisseur de la sous couche de SP2 : en conditions constantes, elle était de 31 nm. Une première conclusion est que l'augmentation de l'énergie au cours du dépôt permet de réduire son épaisseur. Cependant une différence importante se manifeste également à l'interface aBN/SP2, comme il est visible sur la photo 1 de la figure 5- 10 :

Sur cette photo, le Silicium, les plans orientés de la phase SP2 et le début de la couche cubique sont visibles. Cependant, des cristallites apparaissent de façon régulière à l'interface aBN/SP2, ceci pour une épaisseur correspondant à environ 12 nm. Ces cristallites n'étaient pas visibles sur les photos TEM du film de cBN réalisé en conditions constantes. Par conséquent il s'agit d'une différence de structure qui est probablement causée par l'augmentation de l'énergie en cours de dépôt. Cette hypothèse peut être étayée par le fait que, malgré les nombreuses caractérisations TEM qui ont été effectuées sur les films de cBN, la présence de tels cristallites n'est, à notre connaissance, pas mentionnée dans la littérature.

Dans le but de déterminer la structure de ces cristallites, un agrandissement de l'un de ceux-ci, qui est présenté sur la photo 2 de la figure 5-10 a été effectué. Sur cet agrandissement, il apparaît que ces cristallites ne sont pas amorphes : les deux familles de plans de cette structure forment entre eux un angle de  $71^\circ$ , ce qui est identique à l'angle que forment entre eux les plans  $\{111\}$  du cBN. De plus, cette structure est cubique : les distances inter-réculaires sont identiques pour les deux familles de plans. En conséquence, il est logique de penser que les plans qui apparaissent sur cet agrandissement sont les plans  $\{111\}$  de cette structure.

Cependant, la distance entre deux plans  $\{111\}$  diffère de la distance qui sépare les plans correspondant du cBN. On mesure une distance inter-réculaires de 0.29 nm alors que la distance attendue pour le cBN est de 0.209 nm. Cette distance permet de remonter au paramètre de maille de cette structure par

$$a = \sqrt{3} * 0.29 = 0.502 \text{ nm}$$

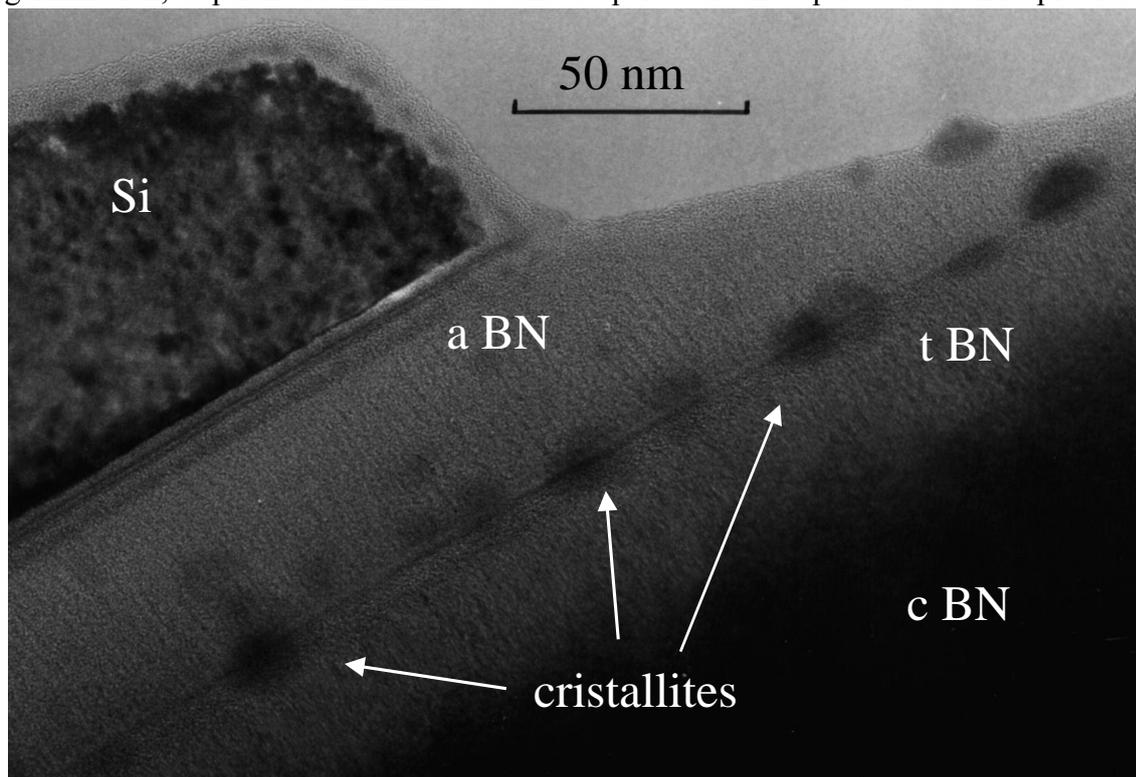
Le paramètre de maille de cette structure est différent de celui du cBN (0.361 nm). Cette différence est suffisamment importante pour qu'elle ne puisse pas être attribuée à l'effet de la contrainte. Deux possibilités existent alors : ou ces cristallites sont composés d'atomes de Bore et d'Azote, et dans ce cas il s'agirait d'une structure cubique du BN, dont l'angle entre les plans  $\{111\}$  est identique à celui du cBN mais dont le paramètre de maille est nettement supérieur. L'existence de cette phase n'a, à notre connaissance, pas été rapportée dans la littérature. Pour la différencier du cBN nous pourrions la nommer  $c_2\text{BN}$ . Ou il ne s'agit pas de BN, mais, par exemple, de Bore cristallisé ou de SiN, et cette interprétation serait caduque. Des analyses EDS pourraient, par exemple, lever cette incertitude. Elles apparaissent cependant difficiles à mener compte tenu de la faible taille de ces cristallites.

Des points militent toutefois en faveur d'un composé du BN : en effet, ces cristallites se situent à l'interface aBN et SP2BN : cette dernière phase est nécessairement composée d'atomes de Bore et d'Azote. C'est également le cas de la couche aBN. Puisque les cristallites se situent entre ces deux couches, il semble cohérent qu'ils soient eux-mêmes composés de Bore et d'Azote. De plus, ils n'ont jamais été mentionnés dans la littérature : leur présence doit donc être liée à la modification des conditions de dépôt que nous avons effectuées.

### 5-5-3-5 Conclusions

En conclusion, l'augmentation de l'énergie en cours du dépôt a permis dans un premier temps d'obtenir des taux élevés de cBN. Nous avons confirmé que la croissance du cBN pouvait s'effectuer avec des rapports de flux plus faibles que ceux nécessaires à sa germination, à conditions que des monocouches de cBN soient préalablement formées. L'effet de

l'augmentation de l'énergie des ions en cours de dépôt a manifestement permis une telle germination, à partir du moment où elle s'opère sur une épaisseur de BN préalablement



déposée. La croissance du film a alors pu s'effectuer et a permis d'obtenir des taux de cBN

Figure 5-10-1: Cliché TEM des interfaces Si/aBN/tBN/cBN d'un film ayant subi des variations de l'énergie des ions en cours de croissance

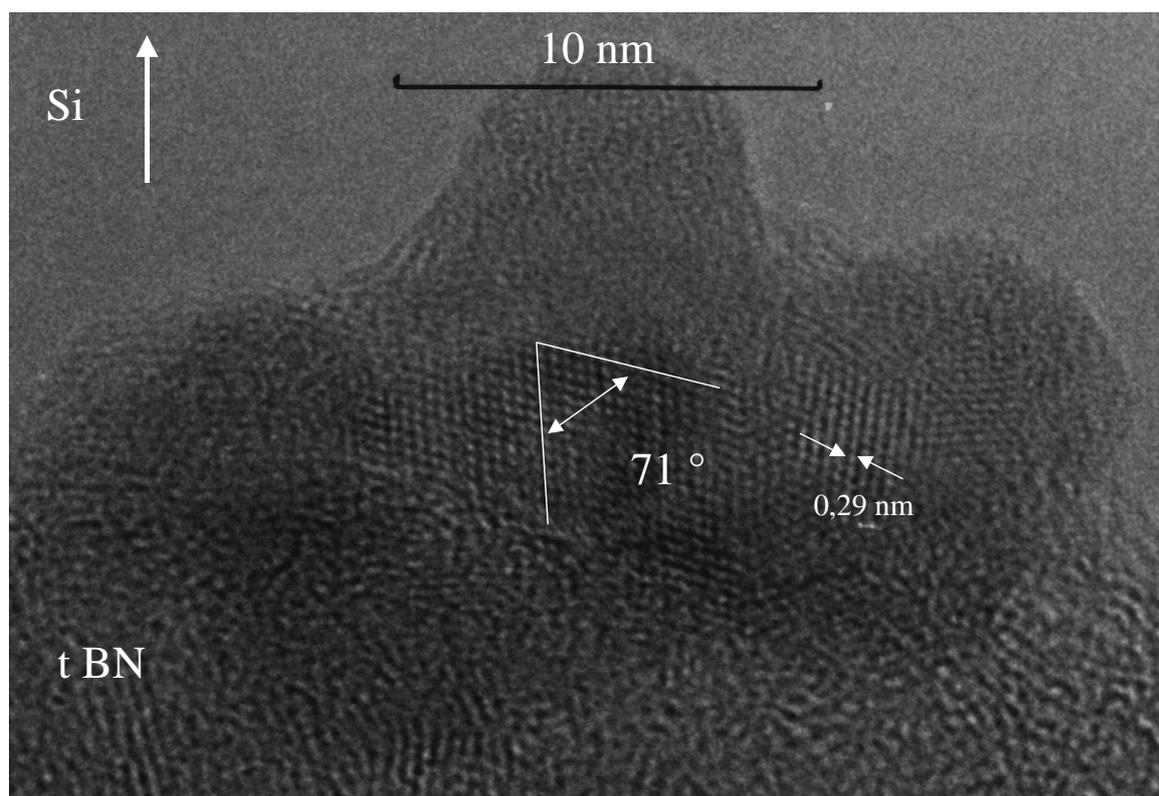
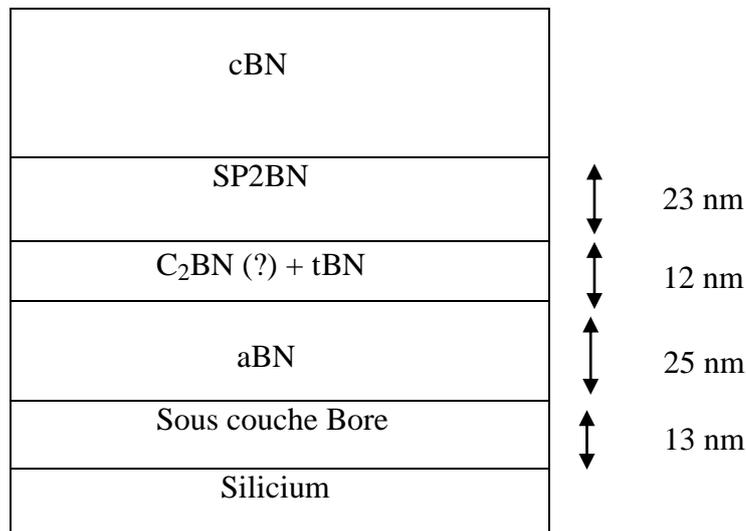


Figure 5-10-2 : Cliché TEM d'un cristallite à l'interface aBN/tBN

très importants. Les analyses TEM confirment cette observation en montrant que l'épaisseur de la sous couche SP2 d'un film réalisé avec une telle procédure est plus faible que celle d'un film réalisé en conditions de dépôt constantes.

De plus, les films synthétisés pour des rapports de flux  $\phi_N/\phi_B$  proches de 1 se caractérisent, outre l'augmentation du taux de cBN, par une meilleure adhérence (ils ne délaminent pas). Les mesures (scratch tests) effectuées sur ces films indiquent même que leur adhérence est supérieure à l'ensemble des films de cBN qui sont synthétisés en conditions de dépôt constantes. Cette amélioration de leur adhérence ne semble pas à ce stade s'expliquer par une réduction de la contrainte totale de ces films, ou même de la contrainte de la sous couche SP2 (dont nous pouvons avoir une estimation par les déplacements des pics Infrarouge). Elle peut par contre être liée à la réduction de l'épaisseur de cette sous couche, ou sans doute à la modification de structure que nous avons observée sur l'un de ces films par analyse TEM : l'interface aBN/SP2 est modifiée par la présence de cristallites, qui sont cristallisés selon une phase cubique différente de celle du cBN (les paramètres de maille sont plus importants). La modification de cette interface pourrait expliquer l'amélioration de l'adhérence que nous avons noté par mesures Scratch Tests pour les films réalisés dans cette gamme de rapports de flux ( $\phi_N/\phi_B$  proches de 1). La structure du film que nous avons observé peut se représenter selon le schéma suivant :



L'ensemble de ces résultats demande bien sur à être confirmé par d'autres expériences. Cependant, nous avons effectué une autre série d'essais en les considérant comme acquis. Ce sont la démarche et les résultats de ceux-ci que nous présentons dans la partie suivante.

#### 5-5-4 : Effet de la stoechiométrie de la sous couche

Nous avons tenté de concrétiser l'amélioration de l'adhérence des films que nous constatons lors de l'augmentation de l'énergie en cours de dépôt. Puisque celle-ci se manifeste pour des films synthétisés avec des rapports de flux  $\phi_N/\phi_B$  tendant vers 1 il est tentant de rechercher l'effet d'un abaissement du rapport de flux à des valeurs inférieures à 1 durant une partie au moins du processus. Cependant, dans un tel cas de figure il est couramment admis que la synthèse du cBN n'est pas permise. Pour contourner cet obstacle nous pouvons différencier les rapports de flux de la première phase du dépôt (étape 1, correspondant aux 5 premières minutes) des 2 phases suivantes : pour ce faire, nous déposons une sous couche de BN avec un rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$  inférieur à 1 (étape 1) et une énergie de 480 eV. Dans un second temps, nous augmentons l'énergie des ions à 700 eV (étape 2) ainsi que le rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$ , de telle sorte qu'il soit supérieur à 1. Cette étape dure toujours une minute. Puis nous réduisons l'énergie à 480 eV en conservant constants les rapports de flux de l'étape 2 : la croissance du cBN est alors permise (étape 3).

L'intérêt de cette démarche est de vérifier si l'augmentation de l'énergie et des flux relative à l'étape 2 est à même de provoquer la germination du cBN à partir de BN sous stoechiométrique : en ce cas, on peut s'attendre à ce que la sous couche SP2 soit très faiblement contrainte, comme nous l'indique le comportement en contrainte de cette phase en fonction des rapports de flux (cf. figure 4-2). Cette réduction de la contrainte de la sous couche serait éventuellement en mesure d'améliorer l'adhérence des films. Cette démarche peut également s'apparenter aux dépôts de sous couches de BN sous stoechiométriques que nous avons présenté précédemment, et dont nous avons vu l'effet positif sur l'adhérence.

##### 5-5-4-1 Résultats

Dans le but de valider cette démarche nous disposons 6 échantillons sur le porte substrat. En utilisant un mélange gazeux Ar/N constant tout le long du dépôt, nous effectuons l'étape 1 avec des rapports de flux inférieurs à ceux utilisés lors des étapes 2 et 3. La figure 5- 11 permet de rendre compte de l'évolution de ces rapports de flux.

L'échantillon 1 est donc réalisé au cours de l'étape 1 (croissance de la sous couche de hBN) avec un rapport de flux  $\phi_{N1}/\phi_B$  très nettement inférieur à 1, puis, au cours de sa croissance, ce rapport est ramené à une valeur proche de 1, ce qui est compatible avec la croissance du cBN. Le rapport de mélange Ar/N utilisé est de 0.44, ce qui nous permet de comparer ces films avec ceux réalisés en conditions constantes avec cette valeur de mélange. Nous pouvons représenter en figure 5- 12 les taux de cBN que nous obtenons dans les deux cas de figure, en les représentant en fonction des rapports de flux  $\phi_{N2,3}/\phi_B$  utilisés pour leur croissance.

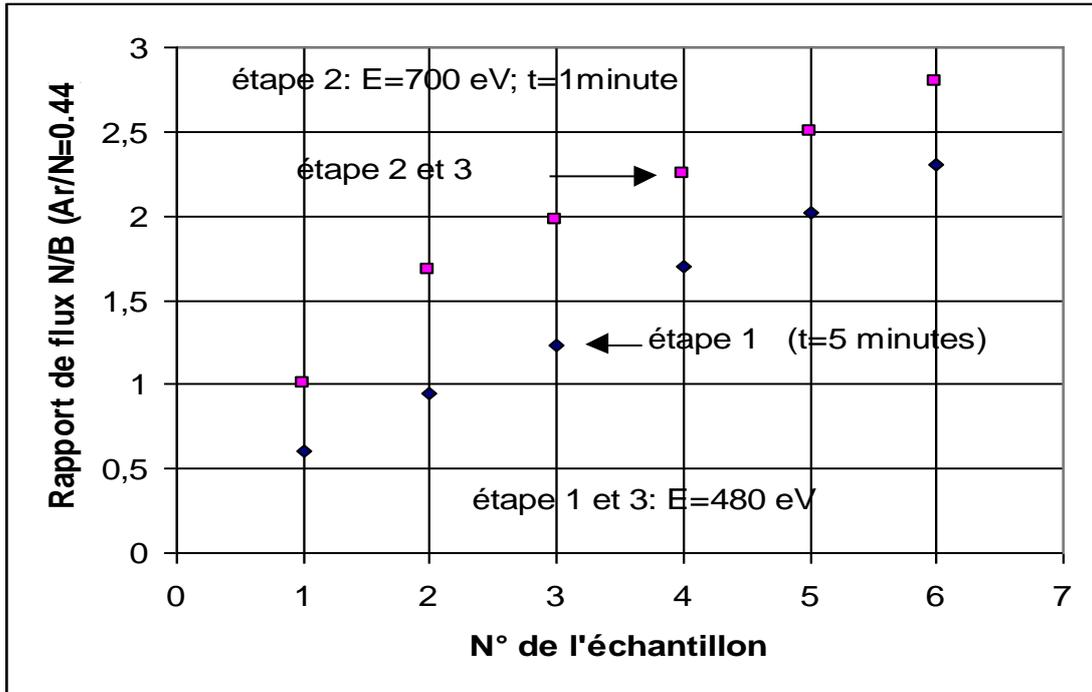


Figure 5- 11 : rapports de flux N/B utilisés lors de l'étape 2 et 3 et de l'étape 1

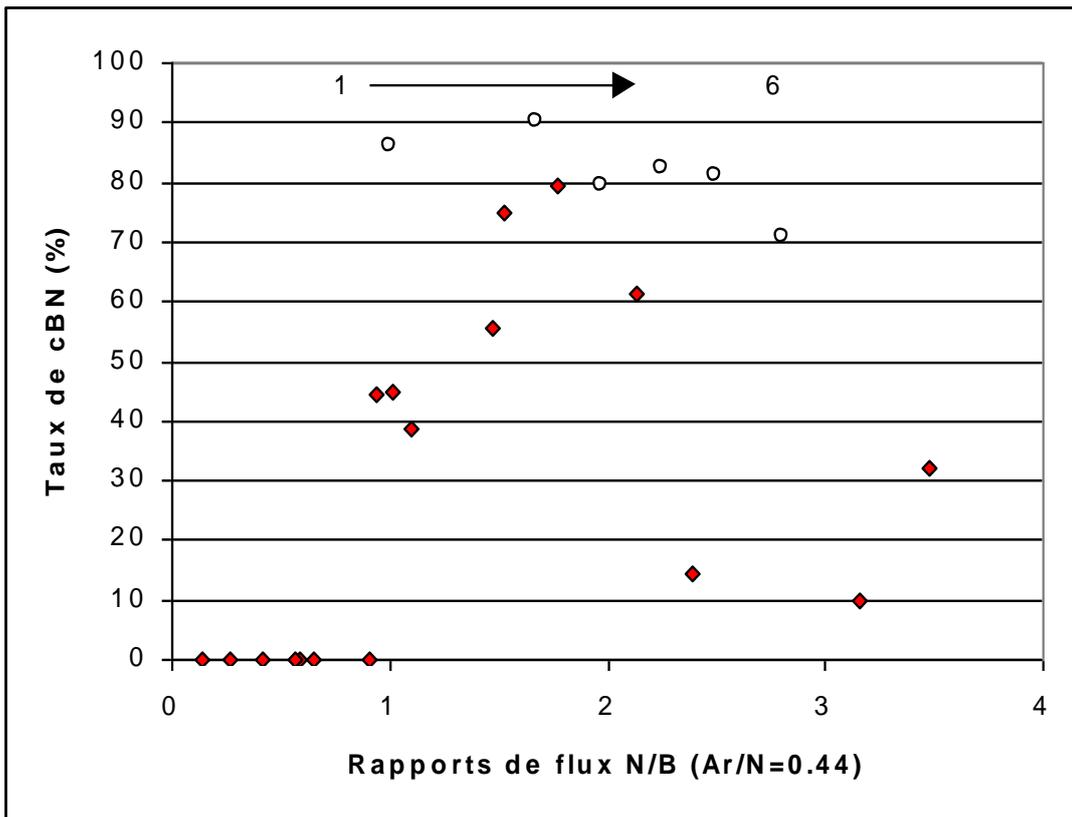


Figure 5- 12 : comparaison du taux de cBN en fonction des conditions d'évaporation

Là encore, nous pouvons constater à partir de ces résultats que le taux de cBN obtenu est supérieur à celui que l'on forme en gardant constantes les conditions de dépôt, et que la gamme d'obtention du cBN est plus large (les échantillons ayant subi une variation des conditions de dépôt sont également toujours symbolisés par des ronds, les dépôts réalisés en conditions constantes par des carrés). On peut également remarquer que l'échantillon réalisé avec des conditions de dépôt de sous couche (étape 1) sous stoechiométrique affiche un taux de cBN très élevé (86%). Cela semble signifier qu'il est possible de synthétiser du cBN dans ces conditions, et que l'augmentation de l'énergie des ions ainsi que des flux sur une sous couche de BN non stoechiométrique permet la germination de monocouches de cBN. Cet échantillon ne peut toutefois être assimilé à un dépôt de cBN s'effectuant sur une sous couche non stoechiométrique puisque, s'il n'y avait pas eu d'augmentation de l'énergie (étape 2) et simplement croissance du film, le taux de cBN serait bien plus faible, comme l'indique la figure 5- 12.

Ces films semblent également manifester une bonne adhérence : ainsi, l'échantillon 1, six mois après sa réalisation, ne présente pas de traces de délamination alors qu'il a été conservé à l'air ambiant, et ce malgré une épaisseur de 350 nm et son fort taux de cBN. Nous n'avons pas réussi à obtenir une épaisseur de cBN adhérent aussi importante sans faire varier les conditions de dépôt. Par la suite, nous avons pu synthétiser des films de 450 nm et de 70% de cBN en utilisant la même démarche.

Les essais de Scratch tests permettent également de rendre compte de l'amélioration de l'adhérence. Nous représentons sur la figure 5-13 les forces tangentielles de décohesion que nous avons mesurées sur ces films (échantillons 1 à 6, série 3), ainsi que sur les films réalisés en conditions constantes (série 1) et ayant subi une simple augmentation de l'énergie (série 2) :

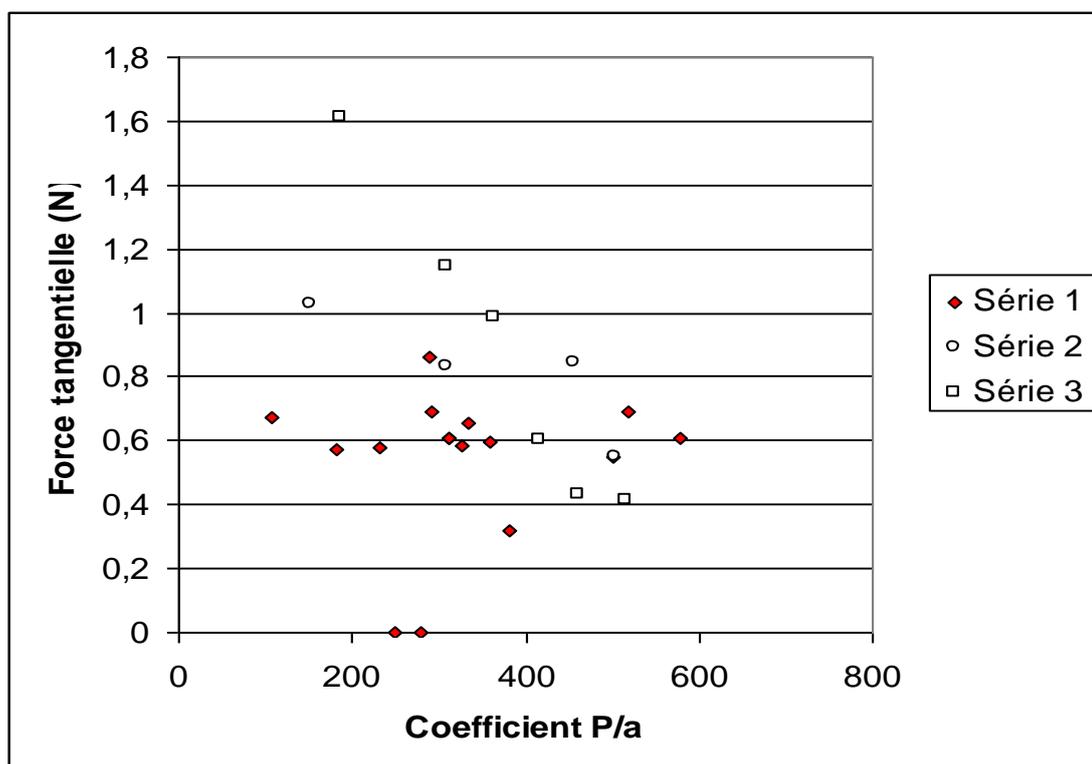


Figure 5- 13 : Comparaison des forces tangentielles de décohésion

Il apparaît sur cette figure que la force tangentielle de décohésion de l'échantillon 1 est 2 fois plus élevée que celle mesurée sur le film le plus adhérent que nous ayons réalisé en conditions constantes. Pour les échantillons suivants, cette force décroît, jusqu'à atteindre les valeurs que nous obtenons en conditions normales. Cette tendance est globalement similaire avec celle que l'on observe sur la série 2 : l'adhérence de ces films est d'autant meilleure que les films croissent avec des rapports de flux faibles, ceci jusqu'à des valeurs de coefficient  $P/a$  inférieures à  $200 \text{ (eV amu)}^{1/2}$ . L'augmentation de l'énergie en cours de dépôt provoque la germination du cBN à partir de quoi la croissance du cBN peut s'effectuer. L'adhérence des films est encore améliorée si la sous couche d'hybridation SP2 est réalisée en conditions sous stœchiométriques : nous allons donc voir quelles sont les différences entre ces films et ceux qui sont réalisés en conditions constantes, de façon à tenter de comprendre quelle est la cause de l'amélioration de l'adhérence que nous observons. Comme précédemment, nous avons effectué des caractérisations en contrainte et en spectrométrie Infrarouge.

#### 5-5-4-2 Comparaison du niveau de contrainte

Nous pouvons comparer (Figure 5- 14) Les niveaux de contrainte des films que nous avons synthétisés selon cette procédure avec ceux que nous avons obtenus en ne faisant pas varier les conditions de dépôt.

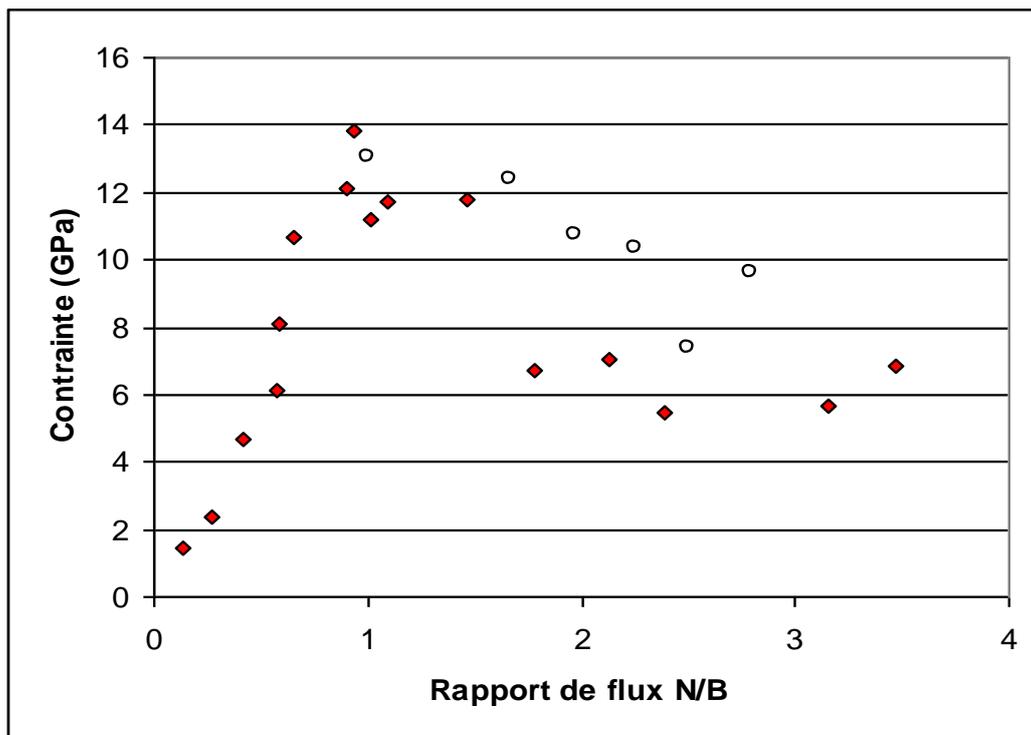


Figure 5- 14 : comparaison de la contrainte

On peut constater qu'il n'y a pas de différence significative de la contrainte qui soit susceptible de rendre compte de l'amélioration de l'adhérence que nous avons constaté sur les échantillons 1 et 2.

### 5-5-4-3 Comparaison des positions des pics Infrarouge

Dans ce cas, il apparaît une nette variation de la position du pic Infrarouge de la phase SP2 (Figure 5- 15) : il se situe, pour les échantillons 1 et 2, à une fréquence bien plus basse que celle qui est attendue pour des échantillons de cBN. Dans ce cas, en effet, ce pic se situe aux alentours de 1400  $\text{cm}^{-1}$ , pour nos films comme d'ailleurs pour ceux qui sont publiés dans la littérature.

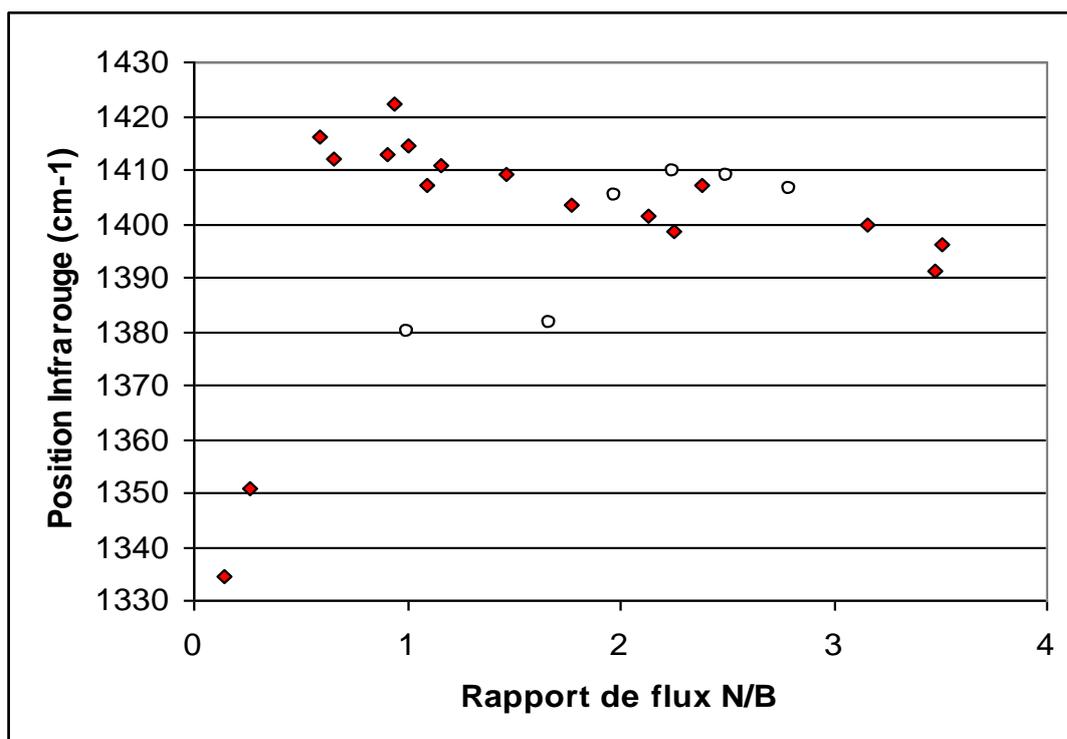


Figure 5- 15 : comparaison de la position du pic Infrarouge

Le dépôt d'une sous couche sous stoechiométrique, à partir de laquelle la synthèse du cBN semble s'effectuer, entraîne un déplacement vers les faibles valeurs de la fréquence des pics IR. Cette fréquence se situe à des valeurs proches de celles qui sont attendues pour le hBN. Cette variation témoigne probablement d'une nette réduction de la contrainte. Si le cBN croît directement à partir de cette sous couche, ce que les analyses TEM devraient permettre de vérifier, cela signifierait qu'il est possible de provoquer la germination du cBN sans passer par la présence d'une sous couche SP2 fortement contrainte, rejoignant en ceci les travaux de Yamashita (142, cf partie V-5-1).

En tout état de cause, l'amélioration importante de la qualité de l'adhérence que nous observons sur ces films semble liée à cette variation de la position du pic IR de la phase SP2. Si celle-ci est bien révélatrice du niveau de contrainte de cette couche, alors la réduction de sa

contrainte améliore l'adhérence : on retrouve ici la confirmation de l'interaction « contrainte de la sous couche SP2/ adhérence » que nous avons évoqué en partie 5-5-1.

Il est possible que les cristallites de phase cubique présents à l'interface aBN/SP2 soient également présents au sein de ces échantillons : des analyses TEM devraient permettre de répondre à cette interrogation.

## **5-6 Conclusions**

Nous avons au cours de ce chapitre développé un certain nombre de points qui nous permettent de tirer quelques conclusions sur la synthèse et l'adhérence du cBN.

### **5-6-1 Adhérence du cBN**

Au vu de nos résultats il apparaît que l'adhérence du cBN n'est pas uniquement liée à l'état de contrainte des couches mais également à leur structure et à la contrainte de la sous couche d'hybridation SP2. Ainsi, l'adhérence des films semble nettement améliorée si l'interface aBN/SP2 est modifiée par une augmentation de l'énergie des ions en cours de dépôt. Cette augmentation a pour effet visible de permettre à cette interface la formation de cristallites de BN, dont la structure est cubique mais d'un paramètre de maille différent de celui du cBN. Cette phase pourrait, s'il ne s'agit pas de contamination, être une nouvelle phase du BN. L'hypothèse de Freudenstein (144) selon lequel cette interface serait l'un des maillons faibles de l'adhérence du cBN serait donc vérifiée, ce qui bien sur demande à être confirmé par d'autres travaux. De plus, nous avons mis en évidence que l'adhérence des films est encore supérieure si le cBN est initié à partir d'une sous couche SP2 sous stoechiométrique : la position du pic Infrarouge correspondant à la phase SP2 est alors très basse, ce qui tend à montrer que la contrainte de cette sous couche est faible. Il faudrait cependant effectuer des profils de contrainte sur de tels films pour confirmer cette interprétation. Des analyses TEM, qui sont en cours, seront également utiles.

En ce cas, nos travaux tendent à montrer que l'adhérence du cBN est limitée par la contrainte de la sous couche SP2 et par l'interface aBN/SP2. Comme nous l'avons présenté, un certain nombre de résultats ou d'hypothèses émises par différents auteurs vont dans ce sens.

Cependant, la synthèse du cBN ne semblait pouvoir avoir lieu que lorsque cette sous couche était déposée, avec un fort niveau de contrainte et une orientation précise des plans denses. Si ce sont précisément ces conditions qui sont à la fois la cause de la germination du cBN et la cause de sa mauvaise adhérence, les films de cBN ne peuvent que délaminer une fois déposés. Pour tenter de modifier ces conditions, nous avons modifié les conditions de la germination du cBN en jouant sur les effets dans le volume de la couche du bombardement des ions. Cette démarche pourrait éventuellement aboutir à la suppression de la sous couche SP2, puisque nous avons vu qu'elle permet de diminuer son épaisseur. De plus, elle apporte des informations sur les mécanismes qui sont en jeu dans la synthèse du cBN.

### **5-6-2 Synthèse du cBN**

Nous avons pu confirmer que les conditions de rapports de flux au cours de la germination et de la croissance du cBN peuvent être différenciées, comme cela a déjà été le cas avec les conditions d'énergie des ions (36, 96, 122, 139) et de températures (55) : lorsque des

monocouches de cBN sont initiées, il est possible de poursuivre la croissance en diminuant l'un de ces paramètres. De plus, nous avons montré qu'une augmentation brève de l'énergie, au cours du début du dépôt, permet de provoquer une telle germination, sur laquelle va par la suite se « greffer » la croissance du film. L'intérêt de cette opération est de rendre possible la synthèse de films de cBN dont les caractéristiques sont différentes de celles des films qui sont synthétisés selon des conditions constantes : en particulier, la nature des interfaces et éventuellement le niveau de contrainte de la sous couche SP2 sont différents. En quelque sorte, cette augmentation de l'énergie semble permettre de s'affranchir des conditions de contrainte, de texture et peut être de densité, qui en conditions de dépôt constantes semblent indispensables à la germination du cBN. Des analyses plus fines de la structure des films, par exemple des profils de contrainte et de densité, pourraient permettre de confirmer cette interprétation. De plus, ce phénomène met en lumière l'influence dans le volume de la couche du bombardement ionique : en effet, si l'ensemble du dépôt était réalisé à une énergie de 700eV, le taux de cBN serait faible. Par conséquent, il y a une action du bombardement ionique qui s'exerce sur la couche de BN qui est prédéposée. Le premier effet de ce bombardement est de favoriser l'implantation d'ions dans cette couche, mais la profondeur de cette action ne devrait pas excéder quelques nanomètres : dans cette zone, on peut s'attendre à une densification du matériau, qui peut être à même de favoriser la germination du cBN. Une autre action, plus en profondeur de la couche, semble également mise en évidence : ainsi, l'interface aBN/SP2 est modifiée par l'augmentation de l'énergie des ions alors que la couche SP2 a déjà été déposée. Ce phénomène d'« action dans le volume » a déjà été mis en évidence (131) concernant la contrainte : la modification de l'énergie des ions en cours de dépôt exerce une influence sur la contrainte du film jusqu'à une profondeur de 200nm à partir du moment où cette modification est effectuée. D'ailleurs, dans ce cas, l'énergie des ions a été augmentée et a entraîné une augmentation de la contrainte dans le volume, ce qui a priori va plutôt dans une direction favorable à la germination du cBN.

En définitive, nous pouvons confirmer l'hypothèse selon laquelle l'effet du bombardement ionique à l'intérieur de la couche, et non simplement par l'implantation des ions, est un facteur important de la germination du cBN. Cet effet est sans doute le résultat de la propagation des chocs collisionnels à l'intérieur de la couche. Selon cette optique, la nature du substrat pourrait exercer une influence sur la germination du cBN. En effet, il a été montré que le taux maximal de cBN qu'il est possible de synthétiser sur différents substrats dépend de leur dureté (123) ou de leurs propriétés élastiques (148). Si ces propriétés peuvent se relier à la capacité qu'aurait le substrat à, par exemple, absorber ou réfléchir l'énergie qui se propage dans la couche par l'intermédiaire de ces chocs, nous pourrions donner une signification physique à la variation des taux de cBN qui est constatée sur différents substrats.

## Conclusions Générales

L'ensemble des études que nous avons menées nous a permis de contribuer à la connaissance de la synthèse du cBN sous plusieurs angles :

- 1- La définition des gammes de synthèse du cBN en fonction des paramètres expérimentaux dont nous disposons, avec la particularité de travailler à une basse température de dépôt (environ 250°C), contrairement à la majorité des études. Cette gamme de travail est plus étroite que celle attendues à des températures plus élevées, ceci pour tous les paramètres.
- 2- La caractérisation du cBN ainsi formé, par la détermination des contraintes, la spectrométrie Infrarouge, le TEM et le contrôle de l'adhérence. Ces caractérisations ont permis de montrer que ces films sont en bien des points similaires aux films réalisés à des températures plus élevées, mis à part qu'ils sont plus amorphes et semblent plus adhérents. Nous avons également pu conclure sur un certain nombre d'interrogations :
  - La contrainte des films de cBN est liée aux conditions de dépôt et non au module d'Young de la phase cubique.
  - La position du pic IR du cBN n'est pas lié uniquement à la contrainte des films.
  - L'adhérence des films n'est pas liée au taux de cBN mais aux conditions de dépôt.
- 3- Nous avons consacré un chapitre à l'étude de la transition de phase SP2/SP3, qui est le mode de formation du cBN et l'un des points de divergence de la communauté scientifique : différents modèles coexistent sur ce sujet. Au cours de nos travaux, nous avons étudié l'influence de l'apport d'ions Argon sur le comportement de la phase SP2, en contrainte et en densité, sachant que cet apport est indispensable, pour nos conditions de dépôt, à la transition de phase. De plus nous avons étudié le comportement des films lorsque les rapports de flux augmentent régulièrement, jusqu'à l'obtention du cBN. Ces travaux mettent en valeur le rôle de la densification de la phase SP2 lors du changement de phase, sans toutefois exclure celui de la contrainte.
- 4- Ce mécanisme de formation du cBN semble être un facteur de limitation de l'adhérence des films : en effet il entraîne la formation d'interfaces à la base du film et la présence d'une sous couche d'hybridation SP2 de contrainte très élevée : pour nous affranchir de ces limitations, nous avons cherché un «raccourci» qui nous permette de synthétiser du cBN sans passer par l'ensemble des étapes décrites précédemment. Celui-ci consiste en une augmentation de l'énergie des ions après quelques minutes de dépôt, de façon à favoriser au sein de la couche déjà déposée l'implantation d'ions et l'apport d'énergie nécessaire à la transition de phase : il s'agit d'un apport d'énergie que la couche ne supporterait pas sans être totalement repulvérisée s'il était appliqué durant tout le dépôt.
- 5- Par ce biais, nous avons réussi à accroître la zone de synthèse du cBN et à modifier la structure des films : les interfaces sont modifiées par la présence de cristallites composés de ce qui pourrait être une nouvelle phase cubique du BN, possédant un paramètre de maille de 0.5nm. De plus, il est possible en utilisant cette méthode de provoquer la synthèse du cBN à partir d'une sous couche SP2 sous stœchiométrique, donc très peu contrainte. L'augmentation de l'énergie, accompagnée d'une augmentation du flux d'Azote, permet probablement l'implantation dans les premiers manomètres de cette couche d'ions Azote, ce qui rend possible l'établissement de la stœchiométrie dans la zone

de germination du cBN. Nous avons ainsi réussi à synthétiser des films sans sous couche SP2 très contrainte, ce que les analyses TEM devraient confirmer.

- 6- Ces expériences ont permis d'améliorer l'adhérence de ces films mesurée par Scratch test. De plus, l'épaisseur des films qu'il est possible de déposer est plus importante, alors que la contrainte totale des films reste du même ordre que celle des films déposés à conditions constantes. La contrainte joue cependant incontestablement un rôle dans la délamination des films passés une certaine épaisseur : pour tenter de la réduire, nous avons diminué le taux d'Argon contenu dans le faisceau une fois effectuée la germination du cBN : cette étude a permis de montrer que :
  - La croissance du cBN est possible pour des rapports de flux où sa germination n'est pas permise. Cependant un seuil minimal de rapports de flux reste indispensable.
  - La contrainte peut effectivement être réduite par ce biais, tout en conservant identique le taux de cBN du film.
  
- 7- Nous pouvons en définitive proposer un principe de dépôt de films à basse température qui soit de nature à améliorer leur adhérence sur le substrat : ce principe se décompose en plusieurs étapes de dépôt, dont la mise en œuvre est simple :
  - le dépôt d'une sous couche de BN sous stœchiométrique
  - Le bombardement de cette sous couche par un flux d'ions et d'énergie plus importants : Cette étape permet la germination du cBN au sein de la sous couche et permet de s'affranchir de sa forte contrainte ; elle modifie de plus les interfaces. Ces modifications semblent de nature à améliorer l'adhérence.
  - L'établissement à partir de la zone de germination du cBN de conditions de croissance du cBN optimales avec, éventuellement, réduction du flux d'Argon ou de l'énergie des ions de manière à réduire la contrainte. L'établissement d'une telle procédure demande toutefois des études complémentaires pour optimiser chaque série de paramètres.

## *Références bibliographiques*

- 1- R.H. Wentorf. J. Chem. Phys. 29 :956 1957
- 2- K. Inagawa et al. J. Vac. Sci. Technol. A 5 :2697 1987
- 3- VL Solozhhenko et al. Mater. Lett. 25 :133 (1995)
- 4- T. Matsuda et al. Journ. Mater. Sci. 21 :649 (1986)
- 5- Akashi et al. Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 891
- 6- Bundy et al. J. Chem. Phys. 38 1144 (1963)
- 7- Solozhenko et al. Diam. Relat. Mater. 4-1 (1994)
- 8- Bohr et al. Diam. Relat. Mater. 4-714 (1995)
- 9- Nakano et al. Diam. Relat. Mater. 2 1409 (1993)
- 10- Ueno et al. Phys. Rev. B 45 10226 (1992)
- 11- O. Mishima et al Science 238 :181 (1987)
- 12- S. Motojima et al. Thin Solid Films 88 (1982) 269-274
- 13- TA. Friedmann et al. J.Appl.Phys. 76 (1994) 3088
- 14- A.K.Ballal et al. Thin Solid Film 224 (1993) 46
- 15- Mirkarimi et al. J. Mater. Res. 9 (1994) 2925
- 16- Mirkarimi et al. Appli. Phys. Lett. 66 (1995) 2813
- 17- A.K.Ballal et al. J. Mater. Res. 7 (1992) 1618
- 18- D.R.McKenzie et al. Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 970-976
- 19- L.B.Hackenberger et al. J.Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1569
- 20- T.Ikeda et al. . J.Vac. Sci. Technol A 8 (1990) 3168
- 21- D.Bouchier et al. Nucl. Instrum. Meth. B 89 (1994) 369
- 22- D.R.McKenzie et al. Nucl. Instrum. Meth. B 106 (1995) 90
- 23- M.Murakawa et al. Surf. Coat. Technol. 43/44 (1990) 145
- 24- T.Ikeda et al. Surf. Coat. Technol 50 (1991) 33
- 25- M.Murakawa et al. Surf. Coat. Technol. 43/44 (1990) 128
- 26- S. Watanabe et al. Surf. Coat. Technol 49 (1991) 406
- 27- D.J.Kester et R.Messier J.Appli.Phys. 72 :504 (1992)
- 28- D.J.Kester et al J.Mater.Res. 8 :1213 (1993)
- 29- D.J.Kester et al. . J.Vac. Sci. Technol. A 12 3074 (1994)
- 30- M.Sueda Thin Solid Films 228 (1993) 97
- 31- S.Nakano et al. Diamond Relat. Mater 2 (1993) 1409
- 32- V.Y.Kulikovskiy et al. Diamond Relat. Mater. 4 (1995) 113
- 33- S.Kidner et al. Appli. Phys. Lett. 64 (1994) 1859
- 34- R.Ganzetti et al. Mater. Manuf. Processes 9 (1994) 507
- 35- J.F.Ziegler et al. The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon Press, New York, 1985)
- 36- D.Litvinov et al. Appli.Phys.Lett. 71 14 (1997) 1969
- 37- K.Bewilogua et al. Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 1206
- 38- M.Mieno et al. Jpn. J. Appli. Phys. 29 (1990) L1175
- 39- P.B.Mirkarimi et al. J. Appli. Phys. 82 4 (1997) 1617
- 40- H.Lüthje et al. Thin Solid Films 257 (1995) 40
- 41- M.Mieno et al. Surf. Coat. Technol. 52 (1992) 87
- 42- J.Hahn et al. Diamond Relat. Mater 5 (1996) 1103
- 43- T.Ikeda Appli. Phys. Lett. 61 (1992) 786
- 44- N. Tanabe et al. Diamond Related Materials 1 (1992) 151
- 45- S.Reinke et al.Diamond Reat. Mater. 3 (1994) 341
- 46- S.Reinke et al.Surf. Coat. Technol. 74/75 (1995) 723
- 47- S.Reinke et al. Diamond Relat. Mater 4 (1995) 272
- 48- Samir Ilias Thèse (08.07.1997)

- 49- G.Séné et al. *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 530
- 50- S.Fahy et al. *Phys. Rev. B* (1997)
- 51- G.Séné Thèse (13.04.1995)
- 52- Mikarimi et al. *Appl. Phys. Lett.* 66-21-2813
- 53- MD.J.Kester et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 3074
- 54- Park et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (3) 1997
- 55- Feldermann et al. *Appl. Phys. Lett.* 74 11 1552 (1999)
- 56- J. Pascallon Thèse (16.07.1998)
- 57- K.F.McCarty et al. *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1519
- 58- S.Reinke et al. presented at PSE '96 (Sept.) de Garnisch
- 59- M.Kuhr et al. *Surf.Coat.Technol.* 74/75 807 (1995)
- 60- H.Hofsäss et al. *Appl. Phys. Lett.* 67 1 (1995) 46
- 61- H.Yokoyama et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 344
- 62- D.R.McKenzie et al. *J.Appl.Phys.* 70 (1991) 3007
- 63- D.J.Kester et al. *J.Mater.Reser.* 8 (1993) 1213
- 64- D.L.Medlin et al. *J.Appl.Phys.* 76 (1994) 295
- 65- M.P.Johannson et al. *Thin Solid Film* 287 (1996) 193
- 66- IK.S.Park et al. *Appl.Phys.Lett.* 70 (1997) 315
- 67- K.S.Park et al. *J.Vac.Sci.Technol. A* 15 (3) 1041
- 68- H.Höfsäss et al. *Phys. Rew. B* 55-19 (1997) 13230
- 69- H.Hofsäss et al. *Nucl. Instr. Meth. B*106 (1996) 153-156
- 70- A.K.Ballal et al. *J.Mater.Res.*, 7 (1992) :1618
- 71- D.G.Rickerberby et al. *Thin Solid Film* 209 (1992) 155
- 72- T.Ichiki et al. *J.Appl. Phys.* 75 (1994) 1330
- 73- D.S.Zhou et al. *Phil. Mag. Lett.* 72 (1995) 163
- 74- W.L.Zhou et al. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2490
- 75- DR.Mckenzie et al. *Surf Coat. Tech.* 78 (1996):255
- 76- W.L.Zhou et al. *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3551
- 77- D.L.Medlin et al. *Appl. Phys.* 79 (1996) 3567
- 78- Osaka et al. *Mater Scien. Forum* 54/55 (1990) 277
- 79- Weber et al. *Proc. 11<sup>th</sup> Int. Symp. On Plasma Chemistry ISPC 93 Loughborough 1993*
- 80- D.R.McKenzie et al. *Nucl. Instr. Meth. B* 106 (1995) 90
- 81- H.Hofsäss et al. *Phys. Rev. B* 55 :19 (1997) 13230
- 82- C. Weissmantel et al. *thin solid films* 72 (1980) pp19-31
- 83- C. Weissmantel *Thin Solid Film* 92 (1982) 55
- 84- Hofsäss *Appl. Physic. A : Mater. Scien. Process.* 66 143 (1998).
- 85- G.F.Cardinale et al. *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1295
- 86- S.Reinke et al. *Diamond Relat. Mater* 5 (1996) 508
- 87- H.Windishmann *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 2431
- 88- H.Windishmann *Crit. Rev. Solid State* 17 (1992) 547
- 89- H.Windishmann *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 1800
- 90- J.Robertson *Diamond relat. Mater.* 5 (1996) 519
- 91- W.Dworschak et al. *Thin Solid Films* 254 (1995) 65
- 92- Kester *J.Mater Res* 8 (6) (1993) 1-4
- 93- Taylor et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 423 (1996) 265-273
- 94- Wei Lee Zhou *Appl. Physic. Lett.* 66 19 (1995) 2490
- 95- S.Ilias et al. *Diam. And Relat. Mater.* 7 (1998) 391-396
- 96- -Litvinov et al. *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 360-364
- 97- D. Bouchier et W. Möller *Surf. Coat. Technol.* 51 (1992) 190
- 98- W.G. Sainty et al. *J. Appli. Phys.* 64 –8 (1988) 3980

- 99- G. Stoney Proc. Roy. Soc A12 172 (1909)
- 100- M.T.Laugier thin Solid Film 117 (1984) 243-249
- 101- G.M. Hamilton et L.E. Goodman J. Appl. Mech. 33 (1966) 371
- 102- S.Benahyoun et al. Thin Solid Films 352 (199) 156
- 103- P.J. Gielisse et al. Phys. Rev . 155 (1967) 1039
- 104- M.I. Eremets et al. Phys. Rev. B 52 (1995) 8854
- 105- G.L. Doll, in properties of group III Nitrides, edited by J.H. Edgar (INSPEC, London, 1994) p245
- 106- R. Geick et al. Phys. Rev. 146 (1966) 543
- 107- D. Bouchier et al. Nucl. Instrum. Meth. B 64 (1992) 765
- 108- Y. Osaka et al. Mater. Sci. Forum 54/55 (1990) 277
- 109- S. Reinke et al. in Proc. Of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Diamond Materials, Hawai (1993)
- 110- S.Reinke « on the role of ion bombardement in cBN deposition » presented at PSE'96 Garnisch
- 111- A.S.Rosenberg et al. Journ.Mater.Sci.28 (1993) 5675
- 112- K.Bewilogua et al. Diamond and Related Materials 2 (1993) 1206-1210
- 113- G.F.Cardinale Thin Solid Film 253 (1994) 130
- 114- A.Klett, R. Freudenstein, M.F.Plass, W.Kulisch « Stress of cBN film : a parameter investigation
- 115- J.A.Sanjurjo Phys.Rev.B 56-19 (1997) 12573
- 116- T.Klotzbücher Diamond and Related Materials 7 (1998) 1219
- 117- P.B.Mirkarimi Mater.Sci.Eng.R. 21 (1997) 47
- 118- MA.Djouadi et al. 9<sup>th</sup> Int.Colloq.on plasma process (CIP 93) Antibes, France, June 1993
- 119- P.B.Mirkarimi Appli.Phys.82,4 (1997)
- 120- GF.Cardinale Diamond and Related Materials 5 (1996) 1295
- 121- S.Fahi et al. Phys.Rev.B 56 19 (1997) 12573
- 122- CA.Taylor and Roy Clarke Mater.Res.Soc.Proc. 423 (1996) 265
- 123- PB.Mirkarimi Journ.Vac.Sci.Technol. A 14 (1996) 251
- 124- S.Watanabe et al. Appli.Phys.Lett. 66 12 (1995) 1478
- 125- MF.Doener and WD.Nix, Crit.Rev.Sol.State 14 (1988) 225
- 126- GK.Wolf Journ.Vac.Sci.Technol. A 10 (1992) 1757
- 127- G.F.Cardinale et al. J.Vac.Sci.Technol. A 15 (1997) 196
- 128- V.S.Kharlamov et al. Vaccum 52 (1999) 407
- 129- D.L.Medlin et al. Phys.Rev.B vol 50, 11 (1994) 7884
- 130- K.F.McCarty et D.L.Medlin Diam.Relat.Mater. 6 (1997) 1219
- 131- M.A.Djouadi et al. Surf.Coat.Technol. 97 (1997) 39
- 132- Kohuzhi et al. Diamond Film Technol. 5 (1995) 95
- 133- M.Okamoto et al. Jpn. J. Appli. Phys. 29 (1990) 930
- 134- K.Inagawa et al. Surf.Coat.Technol. 39/40 (1989) 253
- 135- T.Ikeda et al. J.Vac.Sci.Technol. A 8 (1990) 3168
- 136- V.Yu.Kulikousky et al. Diam.Relat.Mater. 4 (1995) 113
- 137- D.R.McKenzie et al. Nucl.Instrum.Meth. B 106 (1995) 90
- 138- I.H.Kim et al. J.Vac.Sci.Technol. A 16 (4) (1998) 2295
- 139- D.Litvinov et al. Appli.Phys.Let. 74 7 (1999) 955
- 140- I.Muraguchi et Y.Osaka, in « Proc.6 th Symp. On Plasma Science for Materials, Tokyo, Japan, June (1993), Japan Soc. For the promotion of Science, Commitee 153
- 141- M.Friedrich et al. 5 th. Int. Symp. On Diam. Mater., Reno, USA, (1995)
- 142- N.Yamashita et al. Thin Solid Films 253 (1994) 72

- 143- S.Ulrich, H.Erhardt et al. General Stress reduction mechanisms for the deposition of cBN thin films
- 144- R.freundenstein et al. Diamond and Relat. Mater. 6 (1997) 584
- 145- M.Kuhr et al. Diam. Relat. Mater. 5 (1996) 984
- 146- R.Freundenstein et al. « the influence of hydrogèn on nucléation and growth of cubic Boron Nitride Films » presented at PSE'96 Garnish (sept. 96)
- 147- J.Ullmann et al. J. Appli. Phys. 83-6 (1998) 2980
- 148- P.Masri, E.Guiot, V.Mortet et al. « State of art of cBN growth physics : substrate effect » international conference on Silicum Carbide and Related Materials Raleigh, North Caroline State University, october 10-15 (1999) to be published
- 149- C.A.Davis Thin Solid Films 226 (1993) 30
- 150- G.Rosa « Elaboration et Caractérisation de Films de Nitrure de Bore » Stage de DEA Chimie Physique 1997-1998 ENSAM Cluny
- 151- M.Sueda et al. J.Vac.Sci.Technol. A 16(6) (1998) 3287
- 152- N.Yamashita et al. Surf. and Coat.Technol. 54/55 (1992) 418
- 153- J.Ullmann Thin Solid Films 326 (1998) 43
- 154- P.Widmayer et al. Diamond Relat. Mater. 6 621 (1997)
- 155- Boyen et al. Appl. Phys.Lett., 76-6 (2000) 709
- 156- T.A.Friedmann et al. Thin Solid Films 237 (1993) 48
- 157- M.Kuhr et al. Diamond Relat.Mater. 4 (1995) 375

## *Récapitulatif des figures*

### Chapitre II : Dispositif expérimental et caractérisations

#### **Figure 2-1 : Principe de l'évaporation assistée par faisceau d'ions**

Figure 2-2 : représentation de principe d'un dépôt réalisé par IBAD

Figure 2-3 : représentation d'un spectre de masse

Figure 2-4 : Représentation d'un profil de densité de courant du faisceau ionique pour des conditions typique de dépôt.

Figure 2-5 : Représentation type de l'évolution des rapports de flux en fonction de la position

Figure 2-6 : Evolution type de la température au cours d'un dépôt

Figure 2-7 : représentation de profil d'un film

Figure 2-8 : sens de déformation du substrat en fonction du type de contrainte du film

Figure 2-9 : Exemple de profil obtenu par Talystep

Figure 2.10 : Spectre d'arrachage d'un film par méthode Scratch.Test

Figure 2-11 : Illustration de la géométrie des sens d'analyse

Figure 2.12 : Spectre type XPS d'un film de BN

### Chapitre III : synthèse du cBN par IBAD

Figure 3-1 : évolution des taux maximaux de cBN en fonction de l'énergie des ions

Figure 3-2 : évolution du taux de cBN en fonction des rapports de flux.

Figure 3-3 : évolution du taux de cBN en fonction du coefficient P/a

Figure 3-4 : évolution des taux maxima de cBN en fonction des valeurs de mélange Ar/N utilisées

Figure 3-5 : évolution du facteur de gonflement en fonction du rapport de flux N/B, pour Ar/N=0.44

Figure 3-6 : représentation de la gamme de travail pour U=480 V

Figure 3-7 : Schématisation par Kester et Messier de la gamme de travail en fonction de la température

Figure 3-8 : évolution de la contrainte en fonction des valeurs de mélange Ar/N

Figure 3-9 : Contrainte en fonction du taux de cBN

Figure 3-10 : Evolution de la position du pic du cBN en fonction du taux de cBN

Figure 3-11 : Evolution de la LMH des pics IR de cBN en fonction de Ar/N

Figure 3-12 : Evolution de la LMH des pics IR de cBN en fonction du rapport de flux N/B

Figure 3-13-a : Cliché TEM réalisé sur toute l'épaisseur de la couche

Figure 3-13-b : Cliché TEM de la sous couche d'hybridation SP2

Figure 3-13-c : Cliché TEM du cBN à partir de la surface du film

Figure 3-13-d : Cliché de diffraction révélateur de la phase cubique

Figure 3-14 : présentation du taux de cBN et de la contrainte en fonction de la force tangentielle de décohésion des films

Figure 3-15 : évolution de la force tangentielle de décohésion des films en fonction des conditions de dépôt

## Chap IV Etude du changement de phase

- Figure 4-1 : Evolution de la contrainte en fonction de  $\phi_N/\phi_B$
- Figure 4-2 : Evolution de la contrainte en fonction de  $\phi_N/\phi_B$  pour différentes valeurs de Ar/N
- Figure 4-3 : évolution de la contrainte de films hybridés SP2 et SP3 en fonction de  $\phi_N/\phi_B$
- Figure 4-4 : densité de la phase hexagonale sans apport d'Argon en fonction de  $\phi_N/\phi_B$
- Figure 4-5 : densité de la phase SP2 avec et sans apport d'Argon
- Figure 4-6 : densité de la phase SP2 et de la phase SP3 à rapports de flux identiques
- Figure 4-7 : évolution de la densité de la phase SP2 en fonction du coefficient P/a
- Figure 4-8 : évolution du facteur de gonflement pour les films réalisés avec ou sans Argon
- Figure 4-9 : position du pic IR de la phase SP2 en fonction de la contrainte
- Figure 4-10 : LMH des pics en fonction de  $\phi_{Ar}/\phi_B$
- Figure 4-11 : Rapport  $I_{780}/I_{1400}$  en fonction de P/a
- Figure 4-12 : Evolution des Spectres Infrarouges du BN
- Figure 4-13 : Evolution de la contrainte des films de BN
- Figure 4-14 : Position du pic de la phase SP2
- Figure 4-15 : Evolution du rapport  $I_{780}/I_{1400}$
- Figure 4-16 : Position relative des pics IR de la phase SP2

## Chapitre V- Etude de l'adhérence

- Figure 5-1: schéma représentatif de la décohésion d'un film d'après Kim et al.
- Figure 5-2 : évolution du taux de cBN pour chaque série d'échantillon en fonction du taux de réduction de l'Argon après six minutes de dépôt.
- Figure 5-3: représentation de la zone de germination / croissance et de la zone de croissance du cBN
- Figure 5-4 : évolution de la contrainte totale en fonction du rapport de flux  $\phi_N/\phi_B$  utilisé pour la croissance
- Figure 5-5 : représentation des différentes étapes de dépôt
- Figure 5-6 : comparaison du taux de cBN des films ayant subi une augmentation de l'énergie celui des films réalisés en conditions constantes
- Figure 5- 7 : comparaison de l'adhérence
- Figure 5- 8 : comparaison de la contrainte
- Figure 5-9 : comparaison de la position du pic SP2
- Figure 5-10-1: Cliché TEM des interfaces Si/aBN/tBN/cBN d'un film ayant subi des variations de l'énergie des ions en cours de croissance
- Figure 5-10-2 : Cliché TEM d'un cristallite à l'interface aBN/tBN
- Figure 5- 11 : rapports de flux N/B utilisés lors de l'étape 2 et 3 et de l'étape 1
- Figure 5- 12 : comparaison du taux de cBN
- Figure 5- 13 : Comparaison des forces tangentielles de décohésion
- Figure 5- 14 : comparaison de la contrainte
- Figure 5- 15 : comparaison de la position du pic Infrarouge

