Derniers développements en C.V.D. : dépôts chimiques à partir de la phase vapeur

par L. Vandenbulcke et G. Vuillard

(Centre de recherches sur la chimie de la combustion et des hautes températures du C.N.R.S. et U.E.R. Sciences d'Orléans, 45045 Orléans Cedex.)

L. Vandenbulcke

G. Vuillard

Le champ d'application des techniques C.V.D. est de plus en plus vaste. Son extension nécessite une meilleure connaissance des relations entre le procédé de dépôt, les mécanismes physicochimiques, la composition, la structure et les propriétés du produit final. L'optimisation du rendement et l'abaissement du prix de revient sont actuellement l'objet de recherches poussées, respectant la pureté et les qualités minimales exigées par la technologie utilisatrice. Les progrès sont attendus, soit d'études fondamentales thermodynamiques, hydrodynamiques et cinétiques, soit de l'utilisation de procédés de dépôt nouveaux.

Introduction

Dans le numéro précédent de *L'actualité chimique*, S. Audisio (1) a exposé les principes fondamentaux des dépôts chimiques à partir de la phase vapeur (C.V.D. = Chemical Vapor Deposition). Rappelons qu'il s'agit de dépôts obtenus par des réactions chimiques qui ont lieu sur, à, ou près de la surface de dépôt. En ce sens, ils se distinguent des procédés physiques de dépôt (P.V.D.), quoique certaines techniques physiques utilisent depuis quelques années l'adjonction d'une phase gazeuse réactive à la source vaporisée. Ces techniques P.V.D. ne seront pas abordées ici.

Les recherches fondamentales sur la C.V.D. ont connu un grand développement à la suite des travaux des chercheurs de l'Institut Battelle (2, 3). Une série de conférences internationales lui ont été consacrées (4-9) et elle tient également une place importante dans d'autres congrès plus spécialisés. En France, une Recherche coopérative sur programme du C.N.R.S. (R.C.P. n° 382 : dépôts chimiques à partir de la phase gazeuse) permet une bonne connaissance des travaux effectués dans les différents laboratoires. Elle a permis également d'instaurer des collaborations fructueuses, en particulier entre thermodynamiciens et expérimentateurs.

Pendant longtemps, les connaissances acquises en C.V.D. relevaient surtout de l'expérience de laboratoire et de la technologie industriel-

le. Actuellement, les études fondamentales ont le plus souvent pour but la prévision des conditions permettant d'obtenir des dépôts de structure et de composition déterminées avec une vitesse de dépôt et un rendement les plus élevés possibles. Il est souvent très difficile de maîtriser tous les paramètres qui entrent en jeu car les procédés de dépôt chimique à partir de la phase vapeur font intervenir un grand nombre d'étapes, aussi bien physiques que chimiques, dont l'étude fait appel à des disciplines scientifiques assez éloignées les unes des autres. Les progrès dans la connaissance des phénomènes physico-chimiques seront examinés dans la première partie, à l'aide de quelques exemples. Ensuite nous étudierons les possibilités offertes par des procédés de dépôt actuellement en cours de développement.

1. Études fondamentales

Les progrès récents tendent à souligner l'importance des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et cinétiques dans le processus de dépôt chimique à partir de la phase vapeur. Ces facteurs n'interviennent généralement pas de façon indépendante et l'étude de l'influence de l'un d'entre eux ne suffit pas pour décrire les phénomènes dans toute leur complexité. Cependant la description thermodynamique apparaît actuellement comme la première étape de l'analyse fondamentale d'un système de dépôt même si le caractère décisif des prévisions thermodynamiques peut être limité :

- par la nécessité d'introduire dans le calcul des données thermodynamiques sûres ; pour de nombreux constituants les données exactes ne sont pas disponibles. D'autre part, les espèces solides envisagées actuellement sont seulement les corps simples et les composés stœchiométriques.
- du fait des conditions expérimentales employées en réacteur ouvert (avec introduction dynamique des réactifs et évacuation des produits). L'approche des conditions d'équilibre chimique peut alors être difficile.
- par la nécessité d'opérer dans des conditions éloignées de l'équilibre pour obtenir certaines structures du solide.

A. Études thermodynamiques

L'étude de l'équilibre thermodynamique d'un système C.V.D. nécessite la prise en compte de l'ensemble des espèces chimiques gazeuses et des phases condensées. Elle devient rapidement complexe par suite du nombre important de réactions prenant naissance simultanément. Deux méthodes principales sont utilisées (Voir réf. 10) :

- la première implique la résolution du système non linéaire formé par les lois d'action de masse et les bilans de matière. Elle devient rapidement inextricable quand augmente le nombre des réactions.
- une deuxième méthode, dont l'emploi se généralise, est basée sur la recherche du minimum de la fonction enthalpie libre compte tenu des bilans de matière.

Les premières études ont permis de calculer la composition de la phase gazeuse en équilibre avec un corps simple. Un des exemples les mieux connus est le système Si – H – Cl (11-16). Les résultats sont fonction du rapport H/Cl mais sont, bien entendu, indépendants des espèces moléculaires sous lesquelles sont introduits les constituants Si, H, Cl, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ ou SiH_2Cl_2. La figure 1 représente (d'après J.P. Duchemin (16)) les variations des fractions molaires des espèces les plus abondantes à l'équilibre en fonction de la température. Le calcul a été effectué pour un rapport H/Cl = 0,0066 à partir des données thermodynamiques les plus récentes.

Ces études ont mis en évidence des espèces intermédiaires, telles que $SiCl_2$, en concentration relativement importante. Ces molécules souvent instables dans les conditions normales, peuvent jouer un rôle prépondérant, même dans des conditions hors équilibre. Ainsi, dans le système B – H – Cl, la molécule $BHCl_2$ figure en quantité notable à l'équilibre (17) et son rôle ne peut être négligé dans la C.V.D. hors équilibre qu'est la réaction de BCl_3 sur H_2 mise en œuvre pour la fabrication industrielle du monofilament de bore (18). Le modèle cinétique de H.E. Carlton et coll. (17) est d'ailleurs basé sur l'existence du dichloroborane comme sous-produit résiduel.

Plus récemment, l'étude de systèmes où plusieurs espèces chimiques peuvent se déposer a été abordée. Les conditions d'équilibre thermodynamique permettent de fixer, pour une température donnée, les limites des domaines où se déposent les différentes espèces solides en fonction du mélange gazeux initial. La figure 2 montre, en fonction des pressions partielles initiales P_{TiCl_4} et P_{CH_4}, les domaines de dépôts des différentes phases solides ⟨Ti⟩, ⟨TiC⟩ et ⟨C⟩ calculés à

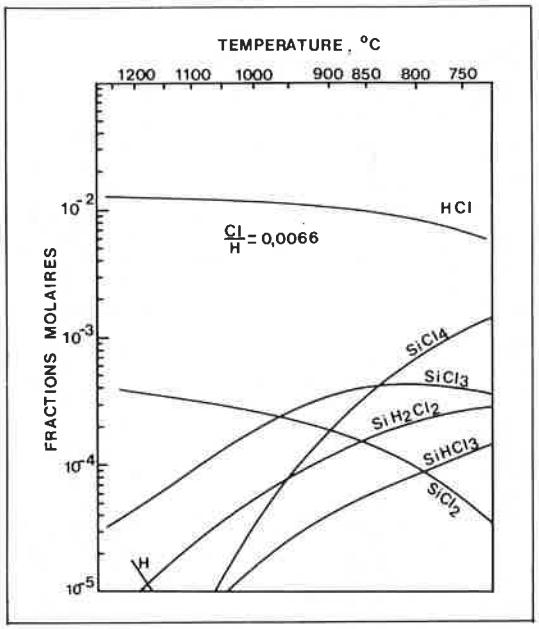

Figure 1. Variations des fractions molaires des différentes espèces chlorées du système Si – H – Cl, en fonction de la température ; la phase gazeuse est en équilibre avec un excès de Si (d'après J.P. Duchemin, réf. 16).

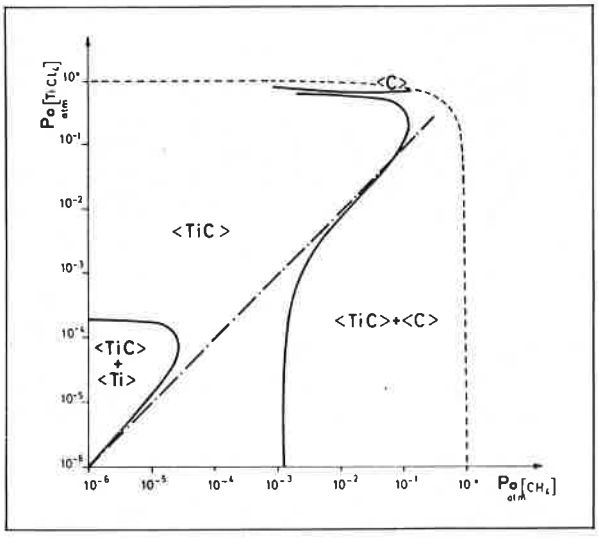

Figure 2. Domaines de dépôts de ⟨Ti⟩, ⟨TiC⟩ et ⟨C⟩ en fonction des concentrations initiales pour T = 1 800 K et P = 1 atm. (d'après M. Ducarroir et coll., réf. 19).

1 800 K par M. Ducarroir et coll. (19) ; le complément à 1 atm. donne P_{H_2}. L'évolution de la composition de la phase gazeuse ainsi que les rendements en solides déposés mettent en évidence les réactions chimiques importantes. Par exemple, dans le domaine biphasé ⟨TiC⟩ – ⟨Ti⟩, le titane élémentaire est libéré principalement par réduction de $TiCl_2$ par H_2.

D'autres systèmes ont également été étudiés tels que Si – C – H – Cl (20), B – C – H – Cl (21), Si – N – H – Cl (22), Nb – Ge – H – Cl (23).

Les objectifs principaux des études thermodynamiques sont l'optimisation des conditions de dépôt, à la fois du point de vue rendement à l'équilibre (19-24) et composition du solide obtenu (19-23), mais aussi la recherche des réactions chimiques importantes. Certains exemples d'interaction entre la phase gazeuse et le substrat dans la période initiale du dépôt ont également pu être traités. J. Thébault et coll. (25) ont étudié la corrosion de différents substrats métalliques par le mélange $BCl_3 - H_2$. La figure 3, relative au système Ti – B – H – Cl à l'équilibre, montre les pourcentages de BCl_3 transformés en HCl ainsi que les divers taux de BCl_3 transformé en chlorures de titane, en fonction de la composition initiale BCl_3/H_2 (T = 1 300 K, P = 1 atm.). Sauf aux concentrations initiales très riches en hydrogène, le trichlorure de bore est réduit principalement par Ti. La vapodéposition du bore effectuée dans ces conditions entraîne une corrosion importante du titane et les couches obtenues sont peu adhérentes et présentent des fissures profondes. En diminuant considérablement la concentration en BCl_3 dans les premiers instants du dépôt, il est possible de former d'abord TiB puis TiB_2 qui est lui-même pratiquement inerte vis-à-vis de la phase gazeuse même riche en BCl_3. Les mêmes auteurs (25) ont ainsi obtenu une classification, illustrée par la figure 4, de la réactivité des différents substrats envisagés.

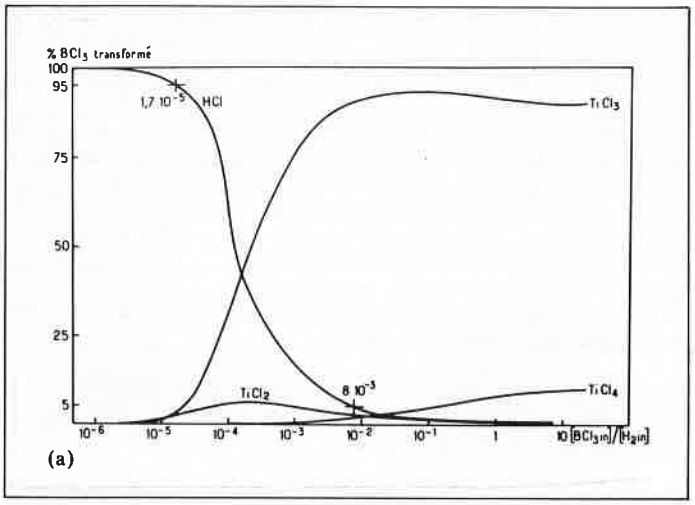

Figure 3. Pourcentage de BCl_3 transformé en HCl et $TiCl_x$ en fonction de la composition initiale en réactifs, pour T = 1 300 K et P = 1 atm. La phase gazeuse est supposée en équilibre avec un excès de Ti (d'après J. Thébault et coll., réf. 25).

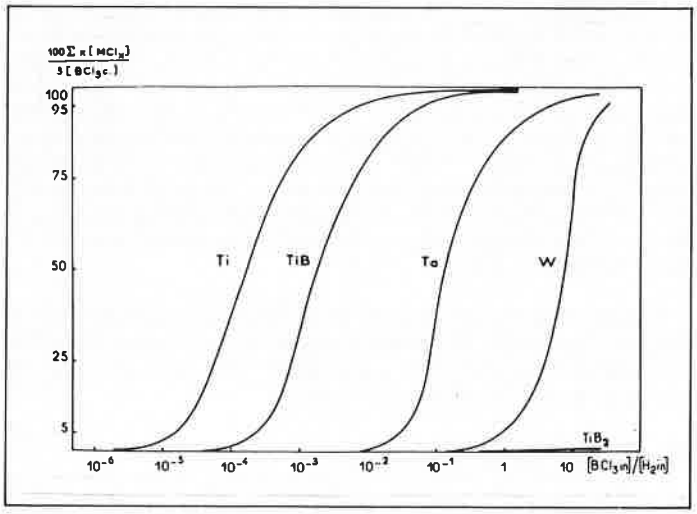

Figure 4. Taux de BCl_3 consommé, tranformé à l'équilibre en chlorures métalliques, en fonction de la composition initiale de la phase gazeuse et pour divers types de substrats ; T = 1 300 K, P = 1 atm. (d'après J. Thébault et coll., réf. 25).

L'étude thermodynamique permet d'obtenir des renseignements extrêmement importants sur les systèmes C.V.D., mais le calcul est effectué pour les conditions d'équilibre isotherme et statique. Dans le cas des boîtes semi-étanches de pack-cémentation ou dans le transport chimique en enceinte fermée, le transfert de masse en phase gazeuse s'effectue, par diffusion ou par convection naturelle, entre des surfaces où l'équilibre hétérogène est pratiquement maintenu. Mais dans le cas, beaucoup plus général en C.V.D., des réacteurs ouverts où l'écoulement gazeux et souvent les gradients de température sont relativement importants, le transport en phase gazeuse modifie l'équilibre à l'interface gaz-solide, et même, l'équilibre peut ne pas être atteint au cours du dépôt à cause de facteurs cinétiques.

B. Études tenant compte du transfert de masse en phase gazeuse

Dans beaucoup de réacteurs, les transferts de chaleur et de masse par convection forcée ainsi que la composition de la phase gazeuse varient le long du substrat. Pour traiter rigoureusement ce problème, il est nécessaire de considérer les équations de transport pour la chaleur, la masse et la quantité de mouvement et de résoudre le système d'équations différentielles partielles simultanées qui en découle. Une méthode numérique a permis récemment à C.W. Manke et L.F. Donaghey (26) de simuler les processus de transport dans un réacteur vertical à symétrie axiale pour le dépôt épitaxique du silicium à partir de $SiCl_4 + H_2$. Cependant, le modèle étudié ne comprend aucune espèce chimique intermédiaire, telle que $SiCl_2$, et suppose une conversion totale de $SiCl_4$ en Si à l'interface gaz-solide.

La plupart des autres études (certaines font intervenir la diffusion thermique) utilisent un modèle simplifié de diffusion à travers la couche limite devant le substrat, où les flux massiques de diffusion ne sont créés que par les gradients de concentration (fig. 5). Il est alors préférable d'utiliser des géométries de réacteurs telles que la couche limite ait une épaisseur constante ou qu'une valeur moyenne puisse être employée. Par exemple, on obtient une épaisseur pratiquement constante dans la zone de stagnation produite par un jet gazeux perpendiculaire à une surface plane ; on emploie souvent une valeur moyenne de la couche limite produite par un flux gazeux perpendiculaire à un élément cylindrique. Les caractéristiques du transfert de masse relatif à ces deux cas ont été déterminées directement ou indirectement par analogie avec le transfert de chaleur, ce qui a permis l'intégration des équations de Stefan-Maxwell pour la diffusion dans la couche limite (17, 27-29). Il est alors possible d'étudier l'influence du transfert de masse en phase gazeuse sur l'équilibre chimique à l'interface gaz-solide. Le tableau I compare les

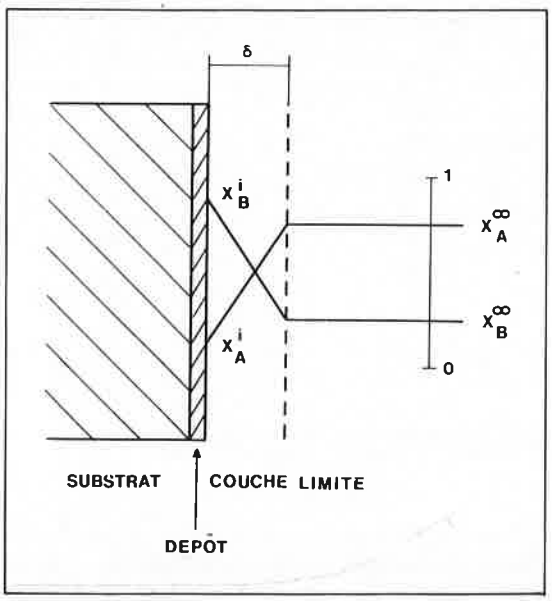

Figure 5. Modèle simplifié de diffusion en phase gazeuse dans la couche limite pour la réaction : A (g) → ⟨S⟩ + B (g).

Tableau I

	X_{H_2}	X_{BCl_3}	X_{HCl}	X_{HBCl_2}	X_{BCl_2}	X_{BCl}	autres espèces
Cas A	0,5541	0,1668	0,2286	0,0504			
Cas B	0,43379	0,26816	0,23544	0,06205	0,00051	0,00003	$< 10^{-5}$

résultats du calcul de l'équilibre à l'interface (cas A) aux résultats des calculs thermodynamiques effectués à partir de la composition initiale de la phase gazeuse entrant dans le réacteur (cas B), dans l'exemple du dépôt de bore à partir de $BCl_3 + H_2$ (30).

Les conditions étaient les suivantes : T = 1 150 °C, P = 1 atm, composition initiale $BCl_3/H_2 = 2/3$. De plus le cas A a été obtenu pour un flux massique $F = 4{,}3 \times 10^{-2}$ g/cm² × sec s'écoulant dans une buse de diamètre $d = 8$ mm, perpendiculaire à un substrat plan ; ceci correspond à un nombre de Reynolds $N_{Re} = 105$ ($N_{Re} = \frac{dF}{\mu}$, μ = viscosité du mélange gazeux).

On trouve à l'interface gaz-solide, un enrichissement en atomes véhiculés par les molécules qui diffusent rapidement. Ainsi le rapport H/Cl du mélange gazeux à l'interface est supérieur à celui qui existe dans le mélange initial, et l'équilibre thermodynamique se trouve modifié.

Lorsque plusieurs phases solides peuvent se déposer, les domaines de dépôt à l'équilibre de ces différentes phases solides sont aussi légèrement modifiés. La détermination des domaines de dépôt des phases ⟨B⟩ − ⟨B_4C⟩ − ⟨C⟩ à partir du système B − C − H − Cl à l'équilibre, traité par M. Ducarroir et C. Bernard (21), a été reprise récemment pour tenir compte d'un transfert de masse par convection forcée dans un jet ($H_2 - BCl_3 - CH_4$) perpendiculaire à une surface plane (30). La figure 6 montre en fonction des pressions partielles initiales en BCl_3 et CH_4, les domaines de dépôt des différentes phases solides tels qu'ils ont été établis : *a*) dans l'hypothèse de l'équilibre seul (limites en pointillés) ; *b*) en tenant compte à la fois de l'équilibre à l'interface gaz-solide et d'un transfert de masse

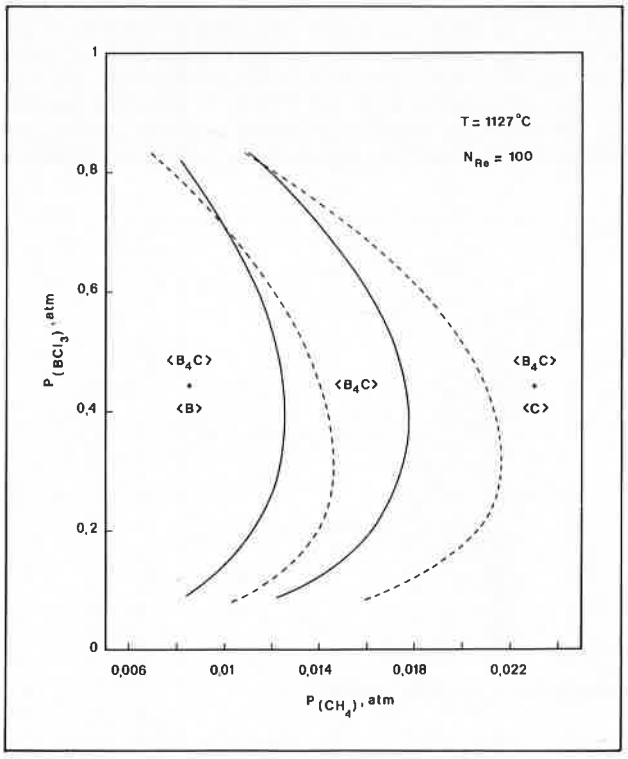

Figure 6. Domaines de dépôt des phases solides ⟨B⟩, ⟨B_4C⟩ et ⟨C⟩ calculés à partir de : a) équilibre seul (limites en pointillés) ; b) équilibre associé au transfert de masse (limites en trait plein).

correspondant à une convection forcée régie par l'équation $N_{Sh}/N_{Sc}^{1/3} = 0{,}76\ N_{Re}^{0,43}$ et telle que $N_{Re} = 100$ (limites en trait plein). On constate que le domaine de dépôt ⟨B_4C⟩ pur est plus étroit et déplacé vers des concentrations plus fortes en BCl_3 et plus faibles en CH_4.

Lorsque les vitesses d'écoulement des gaz sont faibles, la convection naturelle qui résulte des gradients de densité peut ne pas être négligeable par rapport à la convection forcée ; ces gradients de densité résultent à la fois des gradients de température et des gradients de composition. Le paramètre principal de corrélation pour, à la fois, le transfert de chaleur et le transfert de masse par convection naturelle, est le nombre de Grashof N_{Gr}. L'importance relative de la convection naturelle par rapport à la convection forcée dépend du rapport N_{Gr}/N_{Re}^2 (31-33). Elle a été étudiée par visualisation de fumées de TiO_2 dans le cas d'un réacteur horizontal de dépôt épitaxique du silicium (33, 34) mais aussi, indirectement par la comparaison des vitesses de dépôt obtenues dans un jet vertical descendant et dans un jet horizontal perpendiculaires à un substrat plan (29). Cependant, si les transferts de chaleur par convection naturelle et leur combinaison avec ceux dus à la convection forcée sont assez bien connus, les données sur les transferts de masse sont insuffisantes. A notre connaissance, seuls H.E. Carlton et J.H. Oxley (27, 35) ont obtenu et appliqué en C.V.D. une corrélation pour le transfert de masse par convection naturelle et forcée combinées dans le cas d'un écoulement perpendiculaire à un filament cylindrique horizontal ou vertical.

Un exemple où la convection naturelle est prépondérante est le procédé de transport chimique en enceinte fermée. Il a été étudié par K. Klosse et P. Ullersma (36).

Si la convection naturelle est un paramètre mal connu en C.V.D., son importance n'est pas négligeable dans beaucoup de processus de dépôt chimique. Considérons l'exemple des différentes études de dépôt de bore à partir de mélanges $xBCl_3 - (1 - x)H_2$ où la composition influe beaucoup sur l'importance de la convection naturelle. En effet dans les mêmes conditions de transfert par convection forcée, N_{Gr} augmente de 150 à 5 500 quand x_{BCl_3} s'élève de 0,1 à 0,7. Mais la cinétique de dépôt à transfert de masse constant est maximale pour $0{,}1 < x_{BCl_3} < 0{,}2$ (29). Lorsque la convection forcée est relativement faible, le choix d'une composition intermédiaire, voisine de la stœchiométrie (0,4 BCl_3 − 0,6 H_2) est le meilleur compromis pour obtenir un transfert par convection naturelle assez important et une cinétique de réaction de surfaces suffisamment rapide, les deux facteurs, transfert de masse et cinétique de surface, contrôlant la vitesse de dépôt. Ceci explique que, dans le cas des dépôts sur filament de tungstène avec un flux massique faible étudiés par J. Cueilleron et Y. Roux (37, 38), les meilleurs résultats au point de vue vitesse de dépôt et propriétés mécaniques aient été obtenus pour $0{,}4 < x_{BCl_3} < 0{,}5$.

L'exemple ci-dessus fait apparaître l'influence du transfert en phase gazeuse, susceptible de produire un important écart à l'équilibre entre la phase gazeuse et le solide déposé lorsque la cinétique des réactions de surface devient trop lente.

C. Études cinétiques

Quand les caractéristiques du transfert de masse en phase gazeuse sont connues, la vitesse maximale possible de dépôt peut être calculée en fonction du transfert en supposant que l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-solide est maintenu. Dans le cas d'une réaction équilibrée entièrement déplacée vers le produit solide, le processus est

entièrement contrôlé par le transfert en phase gazeuse (ces calculs ne s'appliquent évidemment pas s'il y a nucléation homogène). La figure 7 compare les vitesses expérimentales de dépôt du bore à partir de jets de $BCl_3 - H_2$ aux vitesses théoriques calculées dans l'hypothèse d'un mécanisme (transfert de masse combiné à l'équilibre chimique à l'interface gaz-solide). Les courbes montrent que pour des nombres de Reynolds faibles, la vitesse de dépôt atteint la valeur maximale possible. L'équilibre à l'interface gaz-solide est maintenu pour des transferts d'autant plus grands que la température est élevée, ce qui s'explique par la dépendance exponentielle en fonction de la température des constantes de vitesse de réaction. Quand la cinétique de surface n'est plus assez rapide pour maintenir l'équilibre dynamique, la phase vapeur est sursaturée et la vitesse de dépôt est limitée par le transfert de masse associé à la cinétique de surface. Éventuellement la cinétique de surface peut être seule à limiter la vitesse de dépôt si le transfert est élevé et la température relativement basse. La figure 8 est relative au dépôt de bore à partir du mélange initial stœchiométrique $2\ BCl_3 + 3\ H_2$; elle donne, en fonction de la température et de N_{Re}, les limites qui séparent les domaines respectifs où s'imposent les différents mécanismes qui déterminent la vitesse de dépôt. La position de ces limites varie aussi en fonction de la composition du mélange gazeux initial.

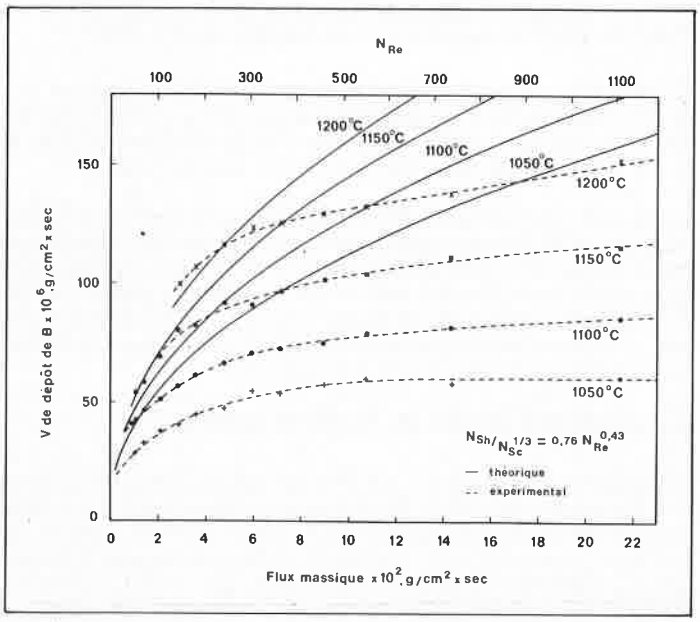

Figure 7. Comparaison des vitesses de dépôt de bore expérimentales et théoriques calculées pour le modèle transfert de masse-équilibre à l'interface. La corrélation suivante pour le transfert de masse a été employée ($N_{Sh}/N_{Sc}^{1/3} = 0{,}76\ N_{Re}^{0{,}43}$); mélange initial $BCl_3/H_2 = 2/3$.

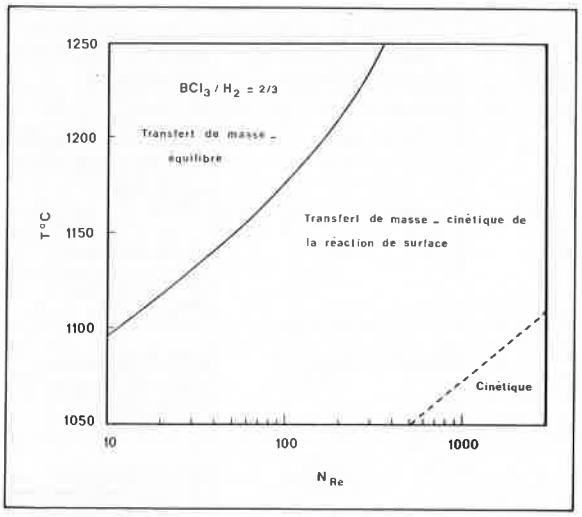

Figure 8. Domaines des différents mécanismes de dépôt de bore en fonction de la température et du nombre de Reynolds, N_{Re}.

L'exemple ci-dessus montre que très souvent, la cinétique de surface n'est pas seule à déterminer la vitesse de dépôt dans un processus C.V.D. en régime dynamique. Les études cinétiques effectuées à partir des compositions initiales en réactifs et quelquefois dans des conditions de transfert mal définies sont donc des modèles très simplifiés. De plus en plus, les pressions partielles des différentes espèces chimiques, y compris les espèces intermédiaires les plus importantes, sont connues à l'interface gaz-solide, ce qui permet d'appliquer les modèles adsorption/réaction de surface. Les premiers exemples de telles études ont été fournies par H.E. Carlton et coll. (17, 27, 35). Elles nécessitent en général un nombre important de données expérimentales car les constantes cinétiques ne sont pas mesurables directement.

Dans la plupart des systèmes C.V.D., différents mécanismes physico-chimiques de dépôt peuvent intervenir. On peut passer d'un mécanisme à un autre en modifiant les conditions expérimentales. Les conditions de dépôt à l'interface gaz-solide (en excluant les dépôts à nucléation homogène) peuvent être très différentes, ce qui entraîne des modifications importantes de la structure et des propriétés du solide obtenu.

D. Relations entre mécanisme et structure

Les procédés de vapodéposition aussi bien physiques que chimiques permettent d'obtenir une grande variété de structures : dépôt amorphe, polycristaux, monocristaux, whiskers, films épitaxiques. Étant donnée la relative complexité des systèmes C.V.D., les études théoriques des mécanismes de nucléation et de croissance ont été le plus souvent effectuées sur des procédés P.V.D. qui ne comportent qu'une espèce atomique. Elles ont mis en évidence deux paramètres principaux : la sursaturation et la température ; la sursaturation se rapporte à la concentration en atomes adsorbés, la température influe sur leur mobilité. D'une façon générale, les effets que l'on peut attendre de la sursaturation et de la température sur la structure des matériaux obtenus par P.V.D. sont représentés sur la figure 9.

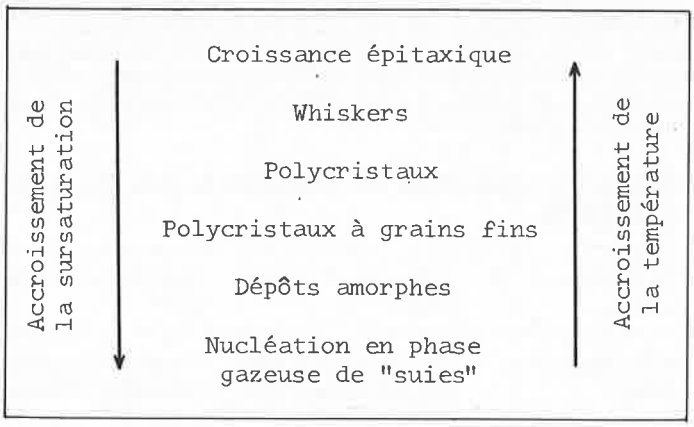

Figure 9. Influence de la température et de la sursaturation sur la structure des solides condensés.

En P.V.D., la sursaturation décroît lorsque la température croît ; il en est de même en général en C.V.D. mais une influence inverse ne peut être exclue dans le cas des réactions de dépôt endothermiques. Pour le dépôt d'un corps simple, la sursaturation est définie, comme en P.V.D., par le rapport de la pression de vapeur réelle du monomère à la pression de vapeur en équilibre avec le solide. Plus généralement, il est commode de considérer la sursaturation comme l'écart à l'équilibre du système chimique.

Les effets qualitatifs de la température, de l'intensité du flux et de la composition initiale du mélange gazeux sur la structure des dépôts C.V.D. sont connus expérimentalement. Par exemple, la figure 10

met en évidence la limite du domaine de croissance monocristalline du silicium déposé à partir d'hydrogène et de mélanges gazeux SiH_4 – HCl en proportion variable (39). Les conditions qui permettent d'obtenir des vitesses de dépôt plus grandes que cette limite conduisent au silicium polycristallin.

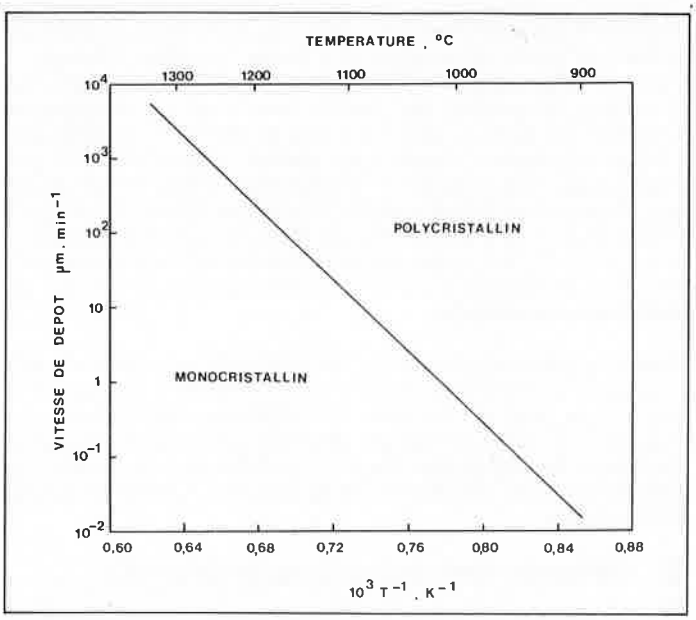

Figure 10. Limite entre les croissances monocristalline et polycristalline de Si à partir de mélanges SiH_4, HCl, H_2 (d'après J. Bloem, réf. 39).

L'approche quantitative de l'influence de l'écart à l'équilibre a été peu étudiée, car il faut calculer la composition interfaciale de la phase gazeuse hors-équilibre. Ce calcul a été fait dans le cas du dépôt de bore à partir de BCl_3 – H_2 (29, 40). La figure 11 montre l'influence de la température et du nombre de Reynolds sur le degré de sursaturation de la phase gazeuse H_2, BCl_3, $HBCl_2$, HCl ($\Sigma_t > 1$) ou l'équilibre de cette même phase gazeuse avec le bore déposé (domaine limité par $\Sigma_t = 1$). La sursaturation est également fonction de la composition initiale du mélange réactif. Les mêmes tendances générales sont obtenues pour la sursaturation en monomère B. Cette étude montre que la structure du bore obtenu est directement prévisible, à température donnée, par la connaissance des conditions interfaciales d'équilibre ou d'écart à l'équilibre entre la phase vapeur et le solide déposé.

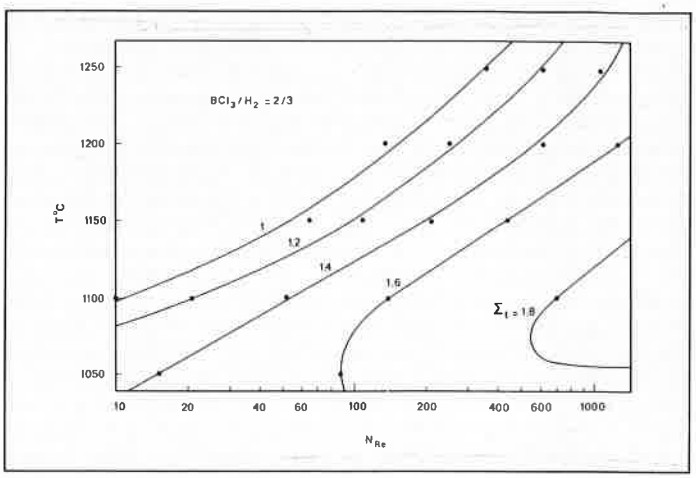

Figure 11. Domaine d'équilibre avec B solide et courbes d'isosursaturation de la phase gazeuse H_2, BCl_3, HCl, $HBCl_2$ en fonction de la température et du nombre de Reynolds.

La structure du solide déposé peut en outre être déterminée par d'autres facteurs tels que la présence d'impuretés ou une modification du solide au cours du dépôt (suivant la durée du dépôt, il peut, se produire un changement de phase ou une recristallisation).

En général, une étude plus appronfondie des mécanismes physicochimiques C.V.D. et de leurs influences sur la structure du solide déposé demanderait une meilleure connaissance de l'évolution de la phase gazeuse, en particulier des gradients de température et de composition. Plusieurs techniques de détection *in situ* des espèces chimiques ont été mises en œuvre récemment, quelquefois associées à la mesure de la température au point de prélèvement.

E. Analyses in situ de la phase gazeuse

Jusqu'à une période récente, des informations sur le rendement dans l'utilisation des réactifs ou la formation de produits volatils stables ont été obtenues par l'analyse de la phase gazeuse évacuée du réacteur et ramenée aux conditions ambiantes. Depuis quelques années, différentes techniques ont été appliquées à la C.V.D. pour mesurer les concentrations *in situ* dans la phase en cours de vapodéposition. Ce sont :

- la spectrométrie de masse ;
- la spectroscopie Raman ou de fluorescence;
- la chromatographie en phase gazeuse.

Tableau II. Comparaison des techniques de détection in situ de la composition de la phase vapeur, (d'après T.O. Sedgwick, référence 41).

Techniques de détection	Méthode de prélèvement	Identification des espèces	Durée du prélèvement (secondes)	Pression minimale détectable (atm)	Pertubations et causes d'erreurs
Spectrométrie de masse	Extraction à travers un capillaire, détente à 10^{-5} atm	Fragments ioniques, utilisation d'étalons	< 1	10^{-6} – 10^{-5}	Fragments similaires, obturation du capillaire
Spectroscopie Raman	Diffusion de la lumière par la phase vapeur *in situ*	Spectres de vibration, utilisation d'étalons	100 – 1 000	10^{-5} – 10^{-4}	Recouvrement de spectres, dépôts sur les fenêtres
Spectroscopie de fluorescence	Diffusion de la lumière *in situ*	Spectres de fluorescence, utilisation d'étalons	1 – 10	10^{-8} – 10^{-7}	Recouvrement de spectres, dépôts sur les fenêtres
Chromatographie	Extraction à travers un capillaire, détente à 10^{-2} atm, recompression	Utilisation d'étalons	100 – 200	10^{-4} – 10^{-3}	Ne s'applique qu'aux espèces stables, obturation du capillaire, perturbation de l'écoulement

Le tableau 2 donne une comparaison de quelques propriétés des différentes techniques d'après T.O. Sedgwick (41).

La spectrométrie de masse a été utilisée par V.S. Ban dans l'étude des composés III-V (42, 43), du silicium à partir de mélanges $SiCl_xH_y + H_2$ (44) et aussi du transport chimique en tube fermé de CdS et ZnS (45). Elle a également été utilisée par Sin-Shong Lin dans l'étude des dépôts de Al_2O_3 et de l'interaction entre HCl et Si ou SiO_2 (46, 47) et par J.P. Duchemin dans l'étude des processus de dépôt de Si (16).
La spectroscopie Raman et de fluorescence a été utilisée par T.O. Sedgwick et coll. pour l'étude du dépôt de silicium (à partir de mélanges $SiCl_4$ ou $SiH_2Cl_2 + H_2$ (48, 49) et aussi du dépôt de tungstène (50).
La chromatographie en phase gazeuse a été utilisée par G. Cochet et coll. (51) dans l'étude du dépôt de Si_3N_4 à partir de mélanges $SiH_4 + NH_3 + H_2$ et par J.P. Duchemin (16) dans l'étude du dépôt de silicium.

Les résultats obtenus par ces auteurs concernent quatre aspects de la composition *in situ* de la phase gazeuse :

- la comparaison avec la composition théorique à l'équilibre (16, 42-44).
- la détection d'espèces intermédiaires qui peuvent jouer un rôle important dans le mécanisme de dépôt (16, 48) ;
- l'intervention de réactions homogènes en phase gazeuse (49, 51) ;
- l'étude des processus de transfert dans la couche limite (16).

La plupart des études fondamentales dont il a été question ci-dessus concernent des procédés C.V.D. « classiques », le plus souvent en réacteur ouvert. Certains développements actuels concernent la mise au point de procédés moins classiques permettant :

- d'augmenter le rendement ou la vitesse de dépôt ;
- de diminuer la température de dépôt ;
- d'atteindre une qualité particulière pour un dépôt de nature chimique donnée.

II. Nouveaux procédés de dépôt

Un premier groupe de procédés nouveaux utilise les méthodes des physiques conventionnelles de dépôt mais associées à une phase gazeuse à plusieurs constituants ; ce qui les rapproche de la C.V.D. Parmi eux, une technique s'intègre tout à fait au groupe des techniques C.V.D., il s'agit de la C.V.D. assitée par plasma.

A. C.V.D. assistée par plasma (PACVD)

Cette technique dont les avantages ont été résumés par différents auteurs (52, 53) commence à jouer un rôle important dans l'élaboration de matériaux ou de composants électroniques, particulièrement pour la formation ou l'attaque superficielle des films minces.

Le rôle du plasma est de mettre en jeu des espèces actives chimiquement, telles que des ions et des radicaux libres. Ces espèces sont produites dans la phase gazeuse par des collisions électron-molécule ou sur la surface du solide lors de l'impact d'ions, d'électrons ou de photons produits dans le plasma. Le plasma utilisé pour les applications électroniques est produit par un champ de haute fréquence appliqué à travers la phase vapeur. La densité électronique est de 10^{10} à 10^{11} électrons/cm^3, la température électronique est supérieure à 10^4K mais la température du gaz reste comprise entre 25 et 350°C. La pression totale est le plus souvent inférieure à 10 torrs afin de maintenir la température du gaz relativement basse. Dans ces conditions, les processus chimiques sont gouvernés par les cinétiques de réaction (54, 55). Du fait de la complexité des processus dans les plasmas, on ne trouve pratiquement pas d'études de réactions élémentaires intervenant dans un mécanisme de C.V.D. assisté par plasma. L'identification des espèces transitoires formées dans le plasma est une première étape importante. Elle a été effectuée par spectroscopie d'émission par K.K. Yee pour différents systèmes (56). Par exemple, les espèces observées dans le domaine 2 000 – 6 800 Å pour un mélange $TiCl_4/C_2H_2$/He sont : TiCl, CH, CH^+, C_2, HCl^+, Cl_2^+, Ti, C, Cl.
Les géométries de réacteurs P.A.C.V.D. peuvent être très variées ; cependant, on distingue deux types généraux :

- les réacteurs cylindriques qui comportent le plus souvent des électrodes externes (57) ;
- les réacteurs plans à électrodes internes (58-60).

Les réacteurs plans offrent un certain nombre d'avantages dont un meilleur contrôle de la température et de la densité d'espèces réactives, la distance électrode-suscepteur étant constante (59). Les figures 12 et 13 présentent deux exemples de réacteurs plans :

- le réacteur de la figure 12 est utilisé par J.R. Hollahan et coll. pour le dépôt de Si_3N_4 à partir de mélanges gazeux $SiH_4 + N_2$ (ou NH_3) et pour l'attaque superficielle de Si, SiO_2 ou Si_3N_4 par des mélanges CF_4/O_2 (59) ;
- le réacteur de la figure 13 est utilisé par B. Bourdon et coll. pour le dépôt du silicium amorphe dopé, à partir de mélanges SiH_4, AsH_3, Ar. Le support des substrats peut être porté à différents potentiels, ce qui permet de modifier la vitesse de dépôt ainsi que sa composition (60).

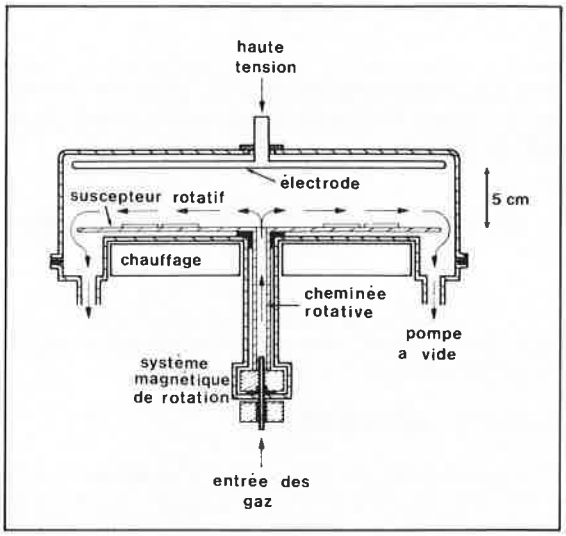

Figure 12. Section verticale du réacteur plan de dépôt C.V.D. assisté par plasma, utilisé par J.R. Hollahan et coll. (59).

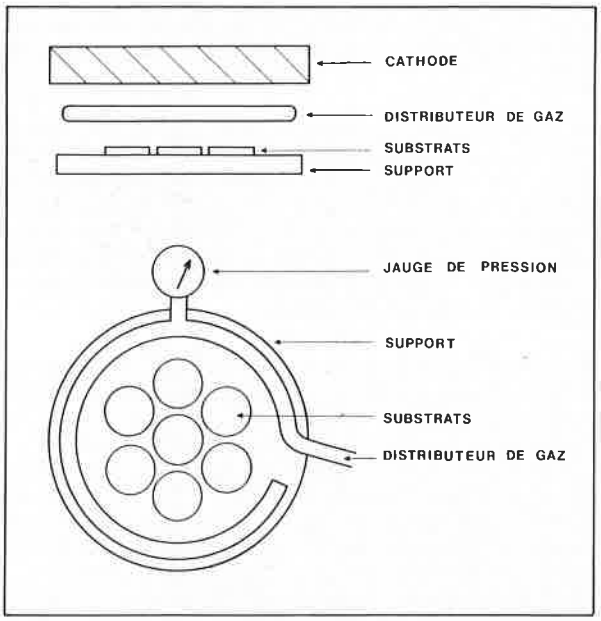

Figure 13. Sections verticale et horizontale du réacteur plan de dépôt C.V.D. assisté par plasma, utilisé par B. Bourdon et coll. (60).

On peut noter que dans ces exemples de dépôt, la température du substrat n'excède pas 300 °C. La technique P.A.C.V.D. a permis également un abaissement de température important pour la fabrication de fibres optiques en silice dopée, à partir de mélanges $SiCl_4 + O_2$ + dopants ($Ge O_2$, B_2O_3, F). Simultanément, la nucléation homogène génératrice de suies, inhérente aux autres procédés, est évitée (61-66). La figure 14 est une vue schématique de l'appareil employé par le groupe des Laboratoires de recherches Philips. Le plasma et la zone de dépôt peuvent être déplacés à grande vitesse, ce qui permet de déposer un grand nombre (> 2 000) de couches successives très fines et d'approcher ainsi le profil d'indice de réfraction désiré.

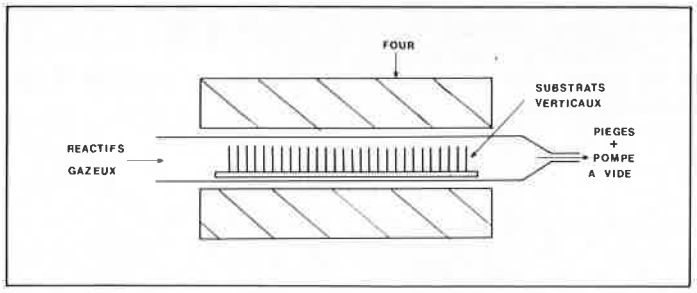

Figure 14. Vue schématique du réacteur de dépôt de couches multiples de silice dopée (Laboratoires de recherches Philips, Aix-la-Chapelle (61-66)).

B. C.V.D. effectuée à partir d'espèces gazeuses nouvelles

La recherche ou l'utilisation d'espèces gazeuses organiques ou inorganiques inhabituelles est une autre voie importante dans la mise au point de procédés nouveaux.

1. Espèces gazeuses organométalliques

L'utilisation d'organométalliques dans certains systèmes C.V.D. n'est pas une idée nouvelle ; par exemple des dépôts de cuivre, de cobalt et de nickel ont été obtenus à partir des acétylacétonates entre 250 et 450 °C (3). Des oxydes de nombreux métaux ont été déposés par oxydation des alkyls métalliques MR_x, par décomposition ou hydrolyse des alkoxydes $M(OR)_x$ (3, 67-71). Des films de silice sont obtenus facilement par décomposition entre 600 et 900 °C d'alkoxysilanes, très souvent le tétra-éthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$, (3, 72-77). La formation des nitrures de titane zirconium ou niobum par décomposition des dialkylamides de ces métaux a également été rapportée (78).

Récemment, J. Spitz et coll. (79, 80) ont décrit un procédé original pour déposer des couches transparentes conductrices de sesquioxyde d'indium In_2O_3 dopé par SnO_2. L'acétylacétonate d'indium (associé pour le dopage au dibutyl diacétate d'étain) en solution dans l'acétylacétone est mis en suspension dans l'air par un atomiseur à ultrasons et projeté vers un substrat maintenu à température constante, 420 à 480 °C (fig. 15). Le dépôt résulte d'une oxydation complète par l'air au contact du substrat.

Les propriétés de ces couches, résistivité, transmission dans le visible, réflection dans l'infrarouge, sont au moins égales à celles obtenues par les procédés plus classiques. Ce dernier point est particulièrement important car l'utilisation d'organométalliques permet également un abaissement de température important par rapport aux méthodes C.V.D. avec constituants inorganiques ; par contre, la pureté du solide déposé peut être limitée par l'incorporation de résidus organiques ou d'impuretés contenues par les organométalliques de départ. Dans la recherche de composés organométalliques convenant le mieux à la C.V.D. basse température, il est intéressant de choisir des molécules dans lesquelles un seul type de liaison est thermiquement instable, ou des molécules telles que les radicaux libérés par la réaction se recombinent facilement en formant des molécules stables à la température de dépôt. Si la décomposition ou la réaction de ces

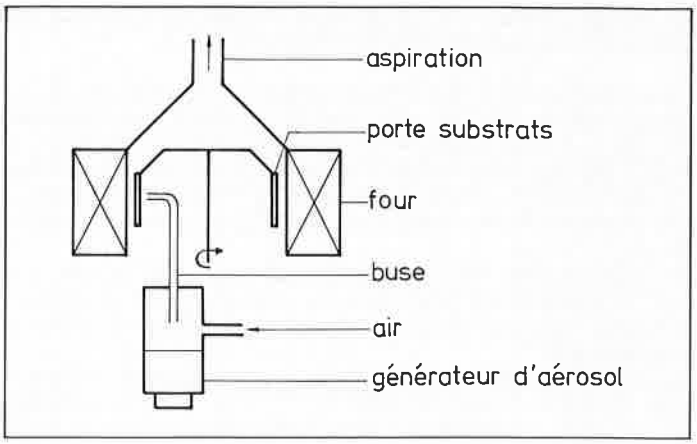

Figure 15. Représentation schématique du procédé Pyrosol (pyrolyse d'un aérosol), (d'après G. Blandenet et coll., réf. 80).

molécules s'effectue à la surface du dépôt, il est nécessaire que les différentes entités libérées se désorbent facilement.

Les composés de coordination d'éléments au degré d'oxydation zéro, où les coordinats sont thermiquement plus stables que le complexe d'addition, font partie du premier groupe. R. Morancho et G. Constant ont ainsi utilisé le complexe tris (2.2′ - bipyridine) titane pour réaliser des dépôts de titane à des températures inférieures à 500 °C (la 2.2′-bipyridine ne se pyrolyse que faiblement : à partir de 800 °C sous 10^{-4} torr) ; cependant leurs dépôts renferment des quantités variables de carbone, azote et hydrogène attribuées à la présence de 2.2′ - bipyridine incomplètement éliminée. Les couches déposées sont amorphes et très difficilement attaquées par l'acide fluorhydrique (81).

Pour les applications électroniques ou optoélectroniques, il est nécessaire de déposer des couches suffisamment pures. Y. Marfaing (82) faisant le point dans *L'actualité chimique* sur la conversion photovoltaïque a montré l'intérêt de perfectionner les méthodes de production des couches minces Ga As structure MIS et des hétérojonctions Ga As n/Ga Al As p par C.V.D. organométalliques.

La C.V.D. de Ga As à partir du mélange réactif
$Ga(CH_3)_3 - AsH_3 - H_2$
a été introduite par H. M. Manasevit (83). Le procédé a été ensuite étudié par de nombreux auteurs (84-90). Y. Seki et coll. (91) ont obtenu des couches épitaxiques Ga As contenant moins de carbone en utilisant le triéthylgallium $(C_2H_5)_3$ Ga. La seule difficulté notée par tous les auteurs est de n'utiliser que des réactifs de pureté déterminée. Par contre, les avantages par rapport à la méthode de croissance conventionnelle dans le système $As Cl_3 - Ga - H_2$ sont :

- une seule température à contrôler, celle du substrat ;
- température de dépôt modérée 650-750 °C ;
- atmosphère non corrosive, ce qui supprime l'incorporation d'impuretés prises aux parois du réacteur ;
- très bon contrôle du rapport As/Ga dans la phase gazeuse initiale ;
- bon contrôle de la morphologie et de la structure.

La plupart des études citées précédemment concernent la morphologie du dépôt ainsi que ses propriétés électriques. Le processus du dépôt chimique de Ga As à partir de $Ga(CH_3)_3 - AsH_3 - H_2$ a été plus particulièrement étudié par A.L. Lin et coll. (92). Entre 725 et 825 °C, la vitesse de dépôt est contrôlée par le transfert en phase gazeuse; à température inférieure à 725 °C, elle est limitée par la cinétique de surface et à température supérieure à 825 °C par la décomposition de Ga As.

La croissance des couches d'arséniures mixtes $Al_x Ga_{1-x} As$ à partir des chlorures en phase vapeur n'a jamais été satisfaisante. Très peu de travaux sur la croissance de ces couches à partir des organométalliques ont été reportés (93). Récemment, G.B. Stringfellow et H.T. Hall (94) ont montré que le procédé de dépôt aux environs de 700 °C, à partir des organométalliques $Ga(C_2H_5)_3$, $Al(CH_3)_3$, $As H_3$ conduit à des couches hautement compensées ; ceci est dû à l'incorporation

de carbone (> 1 000 ppm) provenant de $Al(CH_3)_3$. L'addition de HCl à $Al(CH_3)_3$ a permis le clivage des liaisons Al — C dans la phase gazeuse (réacteur à paroi chaude), ce qui évite l'incorporation de quantités importantes de carbone; cependant le rendement photoélectrique doit être amélioré. Une voie de recherche semble être le remplacement du triméthylaluminium par un autre composé ayant moins tendance à former Al_4C_3 par décomposition.

Un autre exemple d'utilisation de composés organométalliques est la formation de carbure de silicium qui a trouvé un grand nombre d'applications par ses propriétés mécaniques (95). Mais des produits de qualité (composition et pureté) beaucoup mieux définie sont nécessaires pour certaines applications électroniques potentielles. Récemment, W. Von Muench et E. Pettenpaul ont montré dans quelles conditions et avec quel méthylchlorosilane, un dépôt polycristallin SiC-β, de composition (Si/C) et dopage (Al ou B) donnés, peut être obtenu. Ce SiC polycristallin, dopé ou non, est destiné à l'élaboration de cristaux de carbure de silicium par la technique P.V.D. de sublimation (96).

2. Espèces gazeuses inorganiques

Complexe gazeux,

Dans deux articles généraux, H. Schäfer (97, 98) a montré que la connaissance des molécules gazeuses complexes s'est accrue considérablement durant les dernières années. Les dimères tels que Al_2Cl_6, Na_2Cl_2, Fe_2Cl_6 sont connus depuis longtemps ; mais il existe aussi des hétérocomplexes 1 : 1 tels que :
Li Cs Cl_2,
K Fe Cl_3, K Sn Cl_3, Tl Pb Cl_3,
Na Fe Cl_4, K La Cl_4, K Th Cl_5, Tl U Cl_5, Hg Al Cl_5, Sn In Cl_5,
Al Bi Cl_6, Al Ga Cl_6, Al U Cl_8, In U Cl_8, Th U Cl_8
ainsi que des hétérocomplexes 1 : 2 et 1 : 3, en particulier entre un métal M et les halogénures d'aluminium :
M Al_2Cl_8 (M = Mg, Ca, Cr, Mn, Co, Ni, Pd, Pt, Cd)
U Al_2Cl_{10}, Nd Al_3Cl_{12}, Cr Al_3Cl_{12}

D'autres agents complexants sont Fe_2Cl_6, Ga_2Cl_6, In_2Cl_6. De plus des complexes similaires sont produits avec des fluorures, bromures, iodures et même parfois des hydroxydes.
Les complexes volatils sont utilisés dans la croissance cristalline par transport chimique. Ils offrent également de nouvelles possibilités pour les dépôts chimiques à partir de la phase vapeur. On peut citer comme une transition entre le transport chimique et la C.V.D. le dépôt de cristaux Pd_2Al à partir de la phase gazeuse (99) :
350 °C : $Pd + I_2 + Al_2I_6 \rightarrow Pd\,Al_2I_8$ (g)
600 °C : $2\,Pd\,Al_2I_8$ (g) $\rightarrow \langle Pd_2Al\rangle + 3/2\,Al_2I_6 + 7/2\,I_2$
Comme l'a montré H. Schäfer, ces molécules complexes n'existent pratiquement plus aux températures élevées. Par exemple, la formation de Ni Al_2Cl_8 peut être négligée au-delà de 1 200 K (97). Aux températures moyennement élevées, elles peuvent jouer un rôle dans certains processus C.V.D. Considérons la chromaluminisation des alliages par pack-cémentation qui est réalisée entre 1 100 et 1 400 K (100, 101). Le traitement s'effectue par chauffage des pièces au sein d'une masse réactive essentiellement constituée de poudres préalliées ultrafines de chrome-aluminium, d'un diluant réfractaire et d'une source d'halogénures, souvent NH_4Cl. A la température de traitement, la phase gazeuse est en général considérée en équilibre avec le cément. Une étude thermodynamique où n'interviennent que les halogénures simples de chrome et d'aluminium montre que les pressions partielles en halogénures de Cr sont faibles, même en considérant l'activité du chrome égale à 1 dans le cément, à cause de la plus grande stabilité des halogénures d'aluminium. La mobilité du chrome est alors extrêmement réduite, ce qui a permis de conclure qu'une diffusion simultanée de Cr et Al dans le substrat ne peut être effectuée. Le traitement est alors une aluminisation pure où le chrome ne sert qu'à ajuster l'activité de Al dans le cément (102). En considérant l'existence des complexes gazeux volatils Cr Al_2Cl_8 et Cr Al_3Cl_{12} la chromaluminisation, apport de Cr et Al dans une même opération de cémentation, peut être justifiée théoriquement, surtout aux températures moyennement élevées.

Sous halogénures

Le dépôt de nombreux métaux par décomposition thermique des halogénures métalliques, plus particulièrement les iodures, est une méthode C.V.D. connue. Récemment plusieurs auteurs ont étudié la décomposition des sous-halogénures, particulièrement les chlorures (103-105) et les fluorures (106-109).
La figure 16 montre un schéma de principe de l'appareillage utilisé par J.Y. Caradec et coll. (105) pour l'étude des interactions chlore-tantale, dans la gamme de pression 10^{-3} à 2 torrs, et des dépôts de tantale sur divers substrats : Mo, W, acier inoxydable. Le chlore attaque le tantale à haute température (~ 1 200 °C) pour former $TaCl_4$ qui subit à plus basse température (400-900 °C) une dismutation suivant la réaction :
$5\,TaCl_4 \rightarrow 4\,TaCl_5 + \langle Ta\rangle$

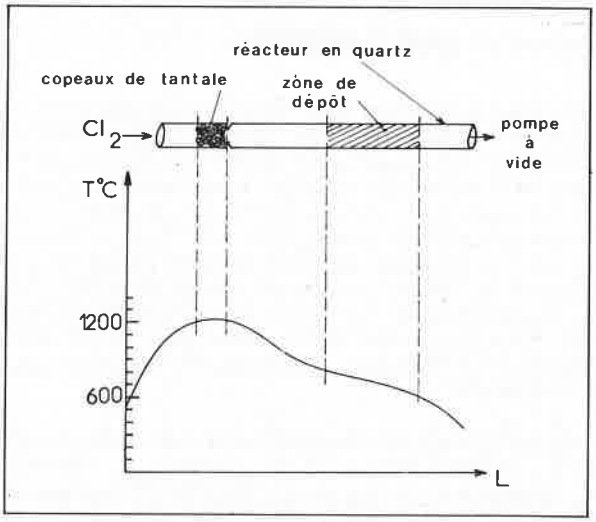

Figure 16. Schéma de principe du dépôt de tantale par dismutation de $TaCl_4$ (d'après J.Y. Caradec et coll., réf. 105).

Par cette voie, le dépôt de tantale peut être effectué à température assez basse (~ 600 °C). Les mêmes auteurs ont également utilisé la dismutation des sous-fluorures Ta F_4 et Ta F_3 dans le même domaine de températures (109).
G. Dejachy et coll. (108) ont obtenu des dépôts de tungstène par dismutation de WF_5 lui-même formé par la réaction suivante :
$5\,WF_6 + \langle W\rangle \rightarrow 6\,WF_5$
Cette réaction a lieu à la surface d'un fil de tungstène chauffé par effet Joule et situé près du substrat.
Les procédés de dépôt par dismutation des sous-halogénures offrent l'avantage, par rapport aux systèmes réduisant les halogénures par H_2, d'opérer avec un substrat à température relativement basse et d'éviter à la fois les halogénures d'hydrogène et l'hydrogène, ce dernier pouvant se dissoudre dans le métal déposé.

C. C.V.D. basse pression

La décomposition thermique de sous-halogénures métalliques est un cas particulier de C.V.D. effectuée à basse pression ; en effet, une pression suffisamment basse est nécessaire pour obtenir la ou les réactions chimiques désirées. Dans d'autres exemples, les réactions chimiques ne dépendent pas de la pression, mais l'utilisation d'une pression faible présente plusieurs avantages qui sont particulièrement mis à profit dans la technologie des semi-conducteurs à température moyenne (600-1 000 °C), c'est-à-dire du silicium polycristallin (600-650 °C), du silicium polycristallin dopé par O_2 (600-650 °C), de Si_3N_4 (750-900 °C) et SiO_2 (850-950 °C). Ces avantages sont :
- l'utilisation des réacteurs à paroi chaude sans problèmes de nucléation homogène ;
- la minimisation des effets du transfert de masse en phase gazeuse dans les conditions où la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction de surface et le transfert. Les pressions utilisées sont suffisamment réduites (souvent < 1 torr) pour que la nature de l'écoulement gazeux corresponde à la transition entre les régimes laminaires et moléculaire.

Il est alors possible d'utiliser des réacteurs tels que celui schématisé

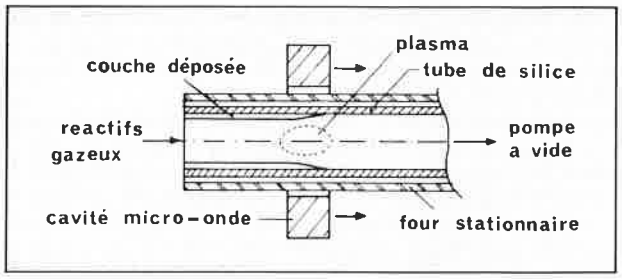

Figure 17. Section d'un réacteur tubulaire de dépôt basse pression (d'après plusieurs auteurs, réf. 110-114).

figure 17, qui permet d'effectuer simultanément un dépôt sur 100 à 150 substrats positionnés verticalement. Pour obtenir une vitesse de dépôt uniforme sur chaque substrat, et constante quelle que soit la position du substrat dans le four, il est nécessaire d'opérer à des pressions et des températures suffisamment basses. Il est possible d'augmenter la vitesse de dépôt en opérant à température plus élevée, mais il faut alors compenser l'effet de la consommation en réactif tout au long du four en utilisant un gradient de température (76, 110-114).

Finalement, dans la technologie du silicium à température moyenne, le procédé C.V.D. basse pression en réacteur à paroi chaude permet une économie totale supérieure à 80 % par rapport à la technique C.V.D. à pression normale en réacteur à paroi froide (115).

Conclusion et bibliographie

Les procédés de dépôts chimiques à partir de la phase vapeur ont un très large domaine d'applications ; il n'était pas possible de toutes les décrire. Cependant il faut signaler celles qui ont déjà pris une grande importance dans la technologie moderne : le silicium épitaxique, les films de silicium polycristallin et amorphe, les films isolants de silice et de nitrure de silicium, les composés III-V et II-IV ; les couches de tungstène orienté et les pièces de forme en métal réfractaire ; les multiples formes de carbone pyrolytique surtout employées dans l'enrobage des combustibles nucléaires ; les couches de diffusion protectrices contre la corrosion sèche ; les filaments (B, SiC, B_4C) pour renforcements de matériaux composites ; les revêtements durs sur carbures cémentés...

Dans les exemples ci-dessus, la connaissance des relations qui existent entre les processus de dépôt, la nature du matériau (structure, composition, pureté) et les propriétés physiques ou chimiques finales, sont déjà approfondies. Les progrès attendus de ces produits et de beaucoup d'autres où les connaissances sont moins avancées justifient l'importance actuelle des études fondamentales et de la recherche de procédés nouveaux en C.V.D.

Bibliographie

(1) S. Audisio, *L'actualité chimique*, 1978, **7** (septembre), 25.
(2) C.F. Powell, I.E. Campbell et B.W. Gonser, Vapor Plating, John Wiley and Sons, N.Y., 1955.
(3) C.F. Powell, J.H. Oxley et J.M. Blocher Jr., Vapor Deposition, John Wiley and Sons, N.Y., 1966.
(4) Proceedings of the Conference on Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Alloys, and Compounds ; Gatlinburg, Tenn., 12-14 Sept. 1967, American Nuclear Society, Hinsdale, Illinois, 1967.
(5) Proceedings of the Second International Conference on C.V.D., Edited by J.M. Blocher Jr. and J.C. Withers, The Electrochemical Society Inc., Princeton, N.J., 1970.
(6) Proceedings of the Third International Conference on C.V.D., Edited by F.A. Glaski, American Nuclear Society, Hinsdale, Illinois, 1972.
(7) Proceedings of the Fourth International Conference on C.V.D., Edited by G.F. Wakefield and J.M. Blocher Jr., The Electrochemical Society, Princeton, N.J., 1973.
(8) Proceedings of the Fifth International Conference on C.V.D., Edited by J.M. Blocher Jr., H.E. Hintermann and L.H. Hall, The Electrochemical Society, Princeton, N.J., 1975.
(9) Proceedings of the Sixth International Conference on C.V.D., Edited by L.F. Donaghey, P. Rai-Choudhury and R.N. Tauber, The Electrochemical Society, Princeton, N.J., 1977.
(10) C. Bernard, Y. Deniel, A. Jacquot, P. Vay et M. Ducarroir, *J. Less Common Metals*, 1975, **40,** 165.
(11) R.F. Lever, *I.B.M. J. Res. Develop.*, 1964, **8,** 460.
(12) L.P. Hunt et E. Sirtl, dans référence 5, 3.
(13) L.P. Hunt et E. Sirtl, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119,** 1741.
(14) E. Sirtl, L.P. Hunt et D.H. Sawyer, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, **121,** 919.
(15) V.S. Ban et S.L. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122,** 1382.
(16) J.P. Duchemin, *Thèse,* Université de Caen, 1976.
(17) H.E. Carlton, J.H. Oxley, E.H. Hall et J.M. Blocher, Jr., dans référence 5, 209.
(18) C.P. Talley, Texaco Experiment, Inc., Tech. Report, ML-TDR-64-88, Part III, Aug. 1965, 174.
(19) M. Ducarroir, M. Jaymes, C. Bernard et Y. Deniel, *J. Less Common Metals,* 1975, **40,** 173.
(20) J.M. Harris, H.C. Gatos et A.F. Witt, dans référence 5, 799.
(21) M. Ducarroir et C. Bernard, dans référence 8, 72.
(22) H. Mellottee et G. Cochet, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 1976, **13,** 31.
(23) C.W. Wan et K.E. Spear, dans référence 9, 47.
(24) J. Thébault, R. Naslain, P. Hagenmuller et C. Bernard, *J. Less Common Metals,* 1978, **58,** 7.
(25) J. Thébault, R. Naslain et C. Bernard, dans référence 9, 285 ; et *J. Less Common Metals,* 1978, **57,** 1.
(26) C.W. Manke et L.F. Donaghey, dans référence 9, 151.
(27) H.E. Carlton et J.H. Oxley, *A.I. Ch. E. Journal,* 1967, **13,** 571.
(28) G. Wahl et P. Batzies, dans référence 7, 425.
(29) L. Vandenbulcke et G. Vuillard, dans référence 9, 3 ; et *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124,** 1931.
(30) L. Vandenbulcke et G. Vuillard, à publier.
(31) E.M. Sparrow, *Phys. Fluids,* 1959, **2,** 319.
(32) J.R. Lloyd et E.M. Sparrow, *Int. J. Heat Mass Transfer,* 1970, **13,** 434.
(33) R. Takahashi, Y. Koga et K. Sugawara, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119,** 1406.
(34) R. Takahashi, K. Sugawara, Y. Nakazawa et Y. Koga, dans référence 5, 695.
(35) H.E. Carlton et J.H. Oxley, *A.I. Ch. E. Journal,* 1967, **13,** 86.
(36) K. Klosse et P. Ullersma, *J. Crystal Growth,* 1973, **18,** 167.
(37) J. Cueilleron et Y. Roux, *Ann. Chim. (Paris),* 1972, **7,** 175.
(38) J. Cueilleron et Y. Roux, *Ann. Chim. (Paris),* 1972, **7,** 235.
(39) J. Bloem, Proceedings of the Second International Symposium on Silicon Materials Science and Technology, The Electrochem. Soc., Princeton, N.J., 1973, 180.
(40) L. Vandenbulcke et G. Vuillard, dans référence 9, 318 ; et *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124,** 1937.
(41) T.O. Sedgwick, dans référence 9, 59.
(42) V.S. Ban, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118,** 1473.
(43) V.S. Ban, *J. Crystal Growth,* 1972, **17,** 19.
(44) V.S. Ban et S.L. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122,** 1382.
(45) V.S. Ban et E.A.D. White, *J. Crystal Growth,* 1976, **33,** 365.
(46) Sin-Shong Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122,** 1405.
(47) Sin-Shong Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123,** 512.
(48) T.O. Sedgwick, J.E. Smith Jr., R. Ghez et M.E. Cowher, *J. Crystal Growth,* 1975, **31,** 264.
(49) T.O. Sedgwick, G.V. Arbach et R. Ghez, dans référence 9, 79.
(50) J.E. Smith Jr. et T.O. Sedgwick, *Thin Solid Films,* 1977, **40,** 1.
(51) G. Cochet, H. Mellottee et R. Delbourgo, dans référence 8, 43 ; et *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125,** 487.
(52) A.R. Reinberg, *Electrochem. Soc. Abstr.*, 1976, **76-1,** 142.
(53) R.G. Poulsen, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1977, **14,** 266.
(54) A.T. Bell, « Fundamentals of Plasma Chemistry », dans Techniques and Applications of Plasma Chemistry, éd. J.R. Hollahan et A.T. Bell, John Wiley and Sons, N.Y., 1974.
(55) A.T. Bell, dans référence 9, 205.
(56) K.K. Yee, dans référence 8, 283.
(57) J.A. Bondur, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1976, **13,** 1023.
(58) R.S. Rosler, W.C. Benzing et J. Baldo, *Solid State Technol.*, 1976, **19,** 45.

(59) J.R. Hollahan, M.T. Wauk et R.S. Rosler, dans référence 9, 224.
(60) B. Bourdon, G. Sifre et I. Solomon, dans référence 9, 220.
(61) D. Küppers, H. Lydtin et L. Rehder, 1974, Gr. N° 2 444 100.
(62) J. Koenings, D. Küppers, H. Lydtin et H. Wilson, dans référence 8, 270.
(63) P. Geittner, D. Küppers et H. Lydtin, *Appl. Phys. Letters*, 1976, **28,** 645.
(64) D. Küppers, J. Koenings et H. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, 1976, **123,** 1079.
(65) D. Küppers, J. Koenings et H. Wilson, dans référence 9, 208.
(66) D. Küppers et H. Lydtin, dans référence 9, 461.
(67) K.S. Mazdiasni, C.T. Lynch et J.S. Smith, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1965, **48,** 372.
(68) K.S. Mazdiasni, C.T. Lynch et J.S. Smith, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, **49,** 286.
(69) M. Balog, M. Schieber, S. Patai et M. Michman, *J. Crystal Growth*, 1972, **17,** 298.
(70) K.J. Sladek et W.W. Gilbert, dans référence 6, 215.
(71) R.L. Hough, dans référence 6, 232.
(72) E.L. Jordan, *J. Electrochem. Soc.*, 1961, **108,** 478.
(73) J. Klerer, *J. Electrochem. Soc.*, 1961, **108,** 1070.
(74) S.W. Ing. Jr. et W. Davern, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **122,** 284.
(75) G.W. Heunish, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114,** 642.
(76) J. Oroshnik et J. Kraitchman, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115,** 649.
(77) K. Sugawara, T. Yoshimi et H. Sakai, dans référence 8, 407.
(78) K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi et S. Motojima, dans référence 8, 147.
(79) J. Spitz et J.C. Viguie, Brevet fr. N° 70 38 371.
(80) G. Blandenet, Y. Lagarde et J. Spitz, dans référence 8, 190.
(81) R. Morancho et G. Constant, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1977, **287,** 77.
(82) Y. Marfaing, *L'actualité chimique*, 1978, **1,** 7.
(83) H.M. Manasevit, *Appl. Phys. Letters*, 1968, **12,** 1566.
(84) H.M. Manasevit et W.I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116,** 1725.
(85) P. Rai-Choudhury, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116,** 1745.
(86) H.M. Manasevit et A.C. Thorsen, *Metal Trans.*, 1970, **1,** 623.
(87) S. Ito, T. Shinohara et Y. Seki, *J. Electrochem. Soc.*, 1973, **120,** 1419.
(88) A.C. Thorsen, H.M. Manasevit et R.H. Harada, *Solid State Electron.*, 1974, **17,** 855.
(89) V. Gottschalch, W.H. Petzke et E. Butter, *Krist. und Tech.*, 1974, **9,** 209.
(90) S.J. Bass, *J. Crystal Growth*, 1975, **31,** 172.
(91) Y. Seki, K. Tanno, K. Iida et E. Ichiki, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122,** 1108.
(92) A.L. Lin, V. Dao et L.F. Donaghey, dans référence 9, 264.
(93) H.M. Manasevit, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118,** 647.
(94) G.B. Stringfellow et H.T. Hall Jr., *J. Crystal Growth*, 1978, **43,** 47.
(95) G. Verspui, dans référence 9, 366.
(96) W. Von Muench et E. Pettenpaul, *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125,** 294.
(97) H. Schäfer, dans référence 8, 3.
(98) H. Schäfer, *J. Crystal Growth*, 1975, **31,** 31.
(99) H. Schäfer et M. Trenkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1971, **382,** 249.
(100) P. Galmiche, *Metals and Materials*, 1968, **2,** 241 ; et *Aeronaut, et Astronaut.*, 1969, **8,** 31.
(101) P. Galmiche, *Aéronaut. et Astronaut.*, 1973, **41,** 33.
(102) P.N. Walsh, dans référence 7, 147.
(103) J.Y. Caradec, J.L. Philippart, B. Weber, A. Pentenero et A. Cassuto, brevet fr. N° 75 136 15, déposé par l'ANVAR.
(104) J.Y. Caradec, J.L. Philippart, B. Weber et A. Cassuto, *Surface Science*, 1976, **54,** 593.
(105) J. Y. Caradec, J. L. Philippart, G. Piquard, B. Weber M. Bargues et G. Metais, *Le Vide*, 1976, **182,** 69.
(106) G. Dejachy et J. Gillardeau, Brevet fr. N° 72 39 334 et 73 39 715.
(107) Y. Macheteau, *J. Crystal Growth*, 1975, **28,** 93.
(108) G. Dejachy, J. Gillardeau, P. Rigny et J. Oudar, dans référence 8, 178.
(109) J.L. Philippart, J.Y. Caradec, B. Weber et A. Cassuto, dans référence 9, 169 ; et *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **121,** 162.
(110) E. Tanikawa, O. Takayama et K. Maeda, dans référence 7, 261.
(111) J. Chruma et P. Hilton, U.S. Patent N° 3 900 597, 1975.
(112) R. Rosler, *Solid State Technol.*, 1977, **20,** 63.
(113) R.J. Gieske, J.J. McMullen et L.F. Donaghey, dans référence 9, 183.
(114) R.E. Logar, M.T. Wauk et R.S. Rosler, dans référence 9, 195.
(115) M.L. Hammond, dans référence 9, 144.