

Précurseurs « métalloorganiques » et dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse

Lydie Valade* directeur de recherche, **Francis Teyssandier**** directeur de recherche

Summary : *Metal-organic precursors and chemical vapor deposition*

Chemical vapor deposited thin films can be prepared by using metal-organic precursors, specifically designed to undergo decomposition at lower temperatures than conventional precursors. The chemical and process related concepts used for the design of the molecules, and the behavior of these molecules in terms of reactivity both in the gas phase and at the surface of the parts to be coated are illustrated by means of various examples.

Mots clés : *Chimie de coordination, précurseurs métalloorganiques, MOCVD, dépôt chimique en phase vapeur, films minces.*

Key-words : *Coordination chemistry, metal-organic precursors, MOCVD, chemical vapor deposition, thin films.*

La nécessité de réunir dans un même matériau des propriétés souvent antinomiques a conduit à la création de matériaux composites dont les différents constituants assurent des fonctions spécifiques. La réalisation de couches minces sur des pièces massives engendre ainsi une forme de matériau composite constitué d'une partie volumique assurant généralement les propriétés de structure et d'une partie superficielle destinée à conférer des propriétés de surface particulières, optimiser les interactions avec l'environnement ou établir les résistances convenables aux sollicitations de pièces mécaniques en cours d'utilisation.

Différentes techniques d'élaboration de revêtements sous forme de couches minces sont disponibles. On distingue traditionnellement entre les procédés de dépôt physique à partir d'une phase gazeuse (PVD, pour physical vapor deposition [1]), qui sont en fait des processus d'évaporation-condensation, et les procédés de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD, pour chemical vapor deposition, est le sigle proposé par J. Blocher [2] et adopté de manière internationale) dans lesquels des réactions chimiques interviennent. D'une manière générale, la mise en œuvre d'un processus d'activation physique [3-6] a pour but de rendre les espèces plus réactives et d'obtenir ainsi des vitesses de dépôt plus élevées à des températures plus faibles. La conséquence est dans la majorité des cas la formation de matériaux hors équilibre thermodynamique et fortement désorganisés. Actuellement, de nombreux procédés tels que la CVD assistée plasma [3] ou la pulvérisation réactive [4] ne ressortissent plus à cette classification, en rai-

son de la mixité des processus physico-chimiques qui y sont impliqués.

Le procédé CVD purement thermiquement activé, traité dans cet article, est un procédé plus souple, de mise en œuvre relativement aisée et qui permet de revêtir des surfaces concaves ou l'intérieur de cavités. Il consiste à chauffer suffisamment la pièce à revêtir pour que des réactions chimiques engendrent à partir de réactifs gazeux les films solides souhaités en tous points de la pièce. Selon les domaines d'application concernés (électronique, mécanique, optique, corrosion...), les films sont constitués de métaux ou de céramiques (carbures, nitrures, borures, siliciures...) déposés sur des substrats divers (silicium, quartz, verre, aciers...). Le procédé CVD a déjà été décrit par le passé dans *L'Actualité Chimique* [7, 8] et nous invitons le lecteur à se reporter à ces articles ainsi qu'aux références suivantes [9, 10] pour plus de détails sur le procédé.

La voie métalloorganique

L'une des limitations pour la mise en œuvre de la CVD thermiquement activée est le niveau de température élevé nécessaire pour que les cinétiques réactionnelles soient compatibles avec une application industrielle. Ainsi, les températures supérieures à 800 °C qui sont requises par l'usage de précurseurs gazeux classiques (halogénures de métaux de transition, méthane, diazote...) ne permettent pas de traiter les matériaux thermiquement sensibles (aciers, verres, polymères...). Cette contrainte est en partie levée par l'utilisation de molécules précurseurs dont la plus grande labilité des liaisons (concept de chimie douce) [11] permet d'abaisser de manière très significative la température de réaction (gamme typique de température de dépôt : 150 à 600 °C). On parle de procédé OMCVD (pour organometallic chemical vapor deposition) lorsque les composés précurseurs sont essentiellement organométalliques (composés à liaisons

* Laboratoire de chimie de coordination (CNRS - UPR 8241), 205, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4.
Tél : 05.61.33.31.38. Fax : 05.61.55.30.03.
E-mail : valade@lcc-toulouse.fr

** Institut de Science et du Génie des Matériaux et des Procédés (CNRS - UPR 8521), Université de Perpignan, avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex. Tél : 04.68.66.21.01. Fax : 04.68.66.17.26.
E-mail : fteyssa@univ-perp.fr

métal-carbone) et de manière plus générale de MOCVD (pour metal-organic chemical vapor deposition) pour tout type de composé comprenant une liaison métal-non métal (par exemple les composés à liaisons métal-azote ou métal-oxygène). C'est de cette forme particulière du procédé CVD utilisant des précurseurs métalloorganiques et de la chimie qui lui est associée que nous traiterons dans cet article.

Dans le domaine de la CVD, les composés métalloorganiques offrent les avantages suivants par rapport aux précurseurs classiques :

- i) la plupart d'entre eux se décomposent à des températures relativement basses (150-600 °C),
- ii) ils permettent d'apporter l'ensemble des atomes nécessaires à la formation du film dans une seule molécule,
- iii) ils peuvent être purifiés aisément selon leur nature par sublimation, recristallisation ou distillation.

La connaissance des différentes voies de synthèse et des mécanismes associés est précieuse pour prévoir les modes de décomposition probables des molécules. Ce point est particulièrement important en MOCVD où les molécules précurseurs sont constituées des atomes nécessaires à la formation du revêtement, éventuellement déjà liés entre eux (cette condition n'est cependant pas nécessaire) de manière similaire à celle du matériau final et de ligands qui doivent être labiles afin d'éviter les problèmes de contamination. La conception des molécules, par le choix des liaisons et des ligands, correspond à une approche d'ingénierie moléculaire qui permet de satisfaire, en plus des critères généraux, des critères spécifiques imposés par les contraintes du procédé tels qu'ajuster la volatilité et/ou le point de fusion d'un précurseur.

L'étude de précurseurs métalloorganiques de dépôts CVD céramiques ou métalliques fait appel à une méthodologie spécifique dont les phases schématisées sur la *figure 1* relèvent de disciplines variées et complémentaires : chimie de coordination, chimie du solide, génie des procédés... La conception et le choix des molécules précurseurs seront illustrés dans cet article en relation avec leur utilisation en MOCVD.

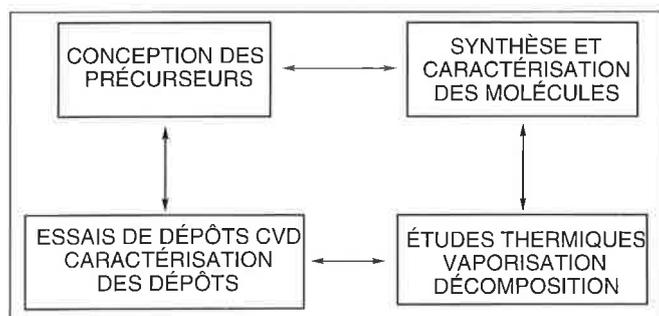


Figure 1 - Méthodologie d'étude de précurseurs moléculaires pour la MOCVD.

Le dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse

Dans le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse, les différents éléments nécessaires à la constitution du revêtement sont apportés sous la forme de molécules gazeuses sur la surface à revêtir. Cette surface doit être por-

tée à température suffisamment élevée pour que les réactions chimiques nécessaires à la formation du revêtement se développent avec des cinétiques satisfaisantes. On distingue deux familles de réacteurs : i) les réacteurs à parois chaudes, qui sont en fait constitués d'un four dans lequel les parois du réacteur et les pièces à revêtir sont toutes à la température de dépôt, et ii) les réacteurs à parois froides dans lesquels seules les pièces à revêtir sont chauffées par induction ou par effet Joule. Tous les paramètres d'élaboration importants dans le procédé CVD, le sont également dans le procédé MOCVD : température de substrat, pression totale, composition de la phase gazeuse initiale, débit des gaz. Les principaux processus physico-chimiques qui interviennent dans le procédé peuvent être identifiés à partir du schéma représenté dans la *figure 2*.

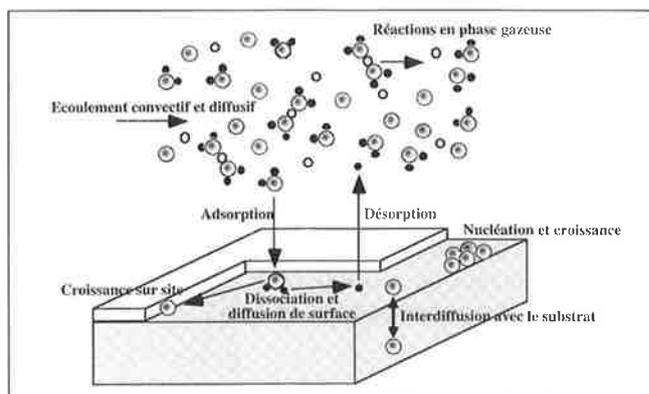


Figure 2 - Schéma des principaux phénomènes intervenant en CVD.

Le transport des molécules depuis l'entrée du réacteur jusqu'à la surface s'effectue par convection et diffusion couplées avec les transferts thermiques s'il existe des gradients de température (réacteurs à parois froides). Les écoulements sont laminaires, et du fait des vitesses modérées des gaz, les fluides sont considérés comme incompressibles. Selon la nature du réacteur utilisé (parois froides ou parois chaudes), le mélange gazeux réactif peut avoir un temps de séjour et une température suffisants pour que des réactions en phase homogène se développent, engendrant ainsi des espèces gazeuses différentes de celles introduites à l'entrée du réacteur. Sur la surface, les molécules gazeuses s'adsorbent et se dissocient en libérant les ligands qui se désorbent. Les atomes ou groupes d'atomes qui y demeurent peuvent diffuser pour engendrer de nouveaux germes de croissance, ou atteindre des sites de moindre potentiel et contribuer à la croissance d'un cristal. Enfin, pendant les premiers instants du dépôt lorsque les molécules arrivent sur la surface du matériau support, il peut y avoir interdiffusion entre ces nouveaux atomes et les atomes du substrat.

Bien que les phénomènes physico-chimiques rencontrés dans le procédé MOCVD soient identiques à ceux du procédé CVD, la démarche de l'expérimentaliste est sensiblement différente. En effet, dans le procédé à haute température, chaque espèce moléculaire introduite dans le réacteur n'apporte qu'un des éléments nécessaires au dépôt, toutes les molécules étant supposées se dissocier totalement après adsorption. En revanche, aux plus faibles températures mises en œuvre en MOCVD, les liaisons les plus fortes entre

atomes de la molécule de départ pourront subsister dans le matériau adsorbé. Il convient donc de bien concevoir la structure de ces molécules pour favoriser les liaisons désirées et éviter l'incorporation d'éléments non souhaités.

Relations entre la structure des molécules et le procédé MOCVD

La décomposition de la molécule est une étape requise pour réaliser le revêtement dans le procédé CVD. Idéalement, cette décomposition ne doit se produire que sur la surface en croissance. Dans la pratique, la phase gazeuse est chauffée soit par le réacteur (procédé à parois chaudes), soit par la pièce à revêtir (procédé à parois froides) et peut donc être l'objet de réactions en phase homogène. Dans le procédé MOCVD, du fait de la faible stabilité thermique des précurseurs, cette décomposition peut même intervenir dès l'étape de vaporisation du précurseur. Le processus de décomposition doit donc être dirigé par le chimiste qui construit le précurseur MOCVD en fonction de la stabilité des ligands de telle sorte que certaines liaisons soient brisées de manière privilégiée et d'autres soient conservées. Le choix de l'architecture des molécules et son influence sur les différentes étapes du procédé MOCVD sont détaillés et illustrés dans les paragraphes qui suivent.

Critères de conception des molécules

Critères moléculaires

L'utilisation de la voie métalloorganique encourage la conception de précurseurs unimoléculaires qui contiennent déjà le type de liaison attendu dans le dépôt (*prevenient precursors*). De tels précurseurs dans le cas de dépôts de phases céramiques binaires de type MX se présentent souvent sous la forme schématisée dans la figure 3. Bien que la liaison M-X ne soit pas requise pour la formation du dépôt, elle est énergétiquement favorable et contribue donc à l'abaissement de la température d'élaboration.



M = métal ou élément de groupe principal
 X = hétéroatome C, N, Si ...
 L = ligands et R = substituants

Figure 3 - Formule générale de précurseur unimoléculaire de phases binaires de type MX.

Des ligands et des substituants très variés σ ou π liés sont rencontrés dans les précurseurs unimoléculaires de dépôts céramiques (figure 4). Leur choix résulte le plus souvent d'hypothèses de mécanismes de décomposition intramoléculaire conduisant à la formation de sous-produits réputés stables. Les énergies de liaison des différents éléments et groupements qui constituent les molécules sont des indications précieuses pour prévoir les mécanismes de décomposition. En effet, les molécules sont construites de telle sorte

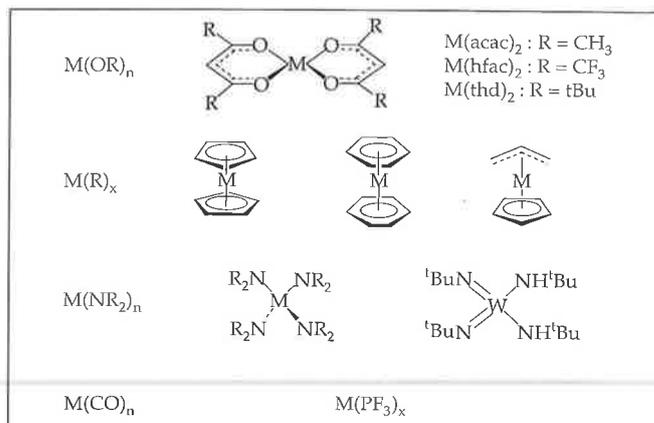


Figure 4 - Quelques exemples de précurseurs pour le procédé MOCVD.

que l'énergie de liaison métal-hétéroatome M-X soit plus grande que les énergies de liaison métal-ligand M-L et hétéroatome-substituant X-R (voir figure 3). Par exemple, le composé $CpTiCl_2N(SiMe_3)_2$ a été conçu pour que la liaison Ti-N soit conservée après élimination des ligands et substituants par combinaison du chlore et des groupements triméthylsilyles selon le schéma 1. La présence de chlorure de triméthylsilyle et de cyclopentadiène a effectivement été confirmée expérimentalement, soit dans les effluents gazeux lors de l'analyse thermique du composé, soit dans les condensats de sortie de réacteur lors des expériences de CVD [12].

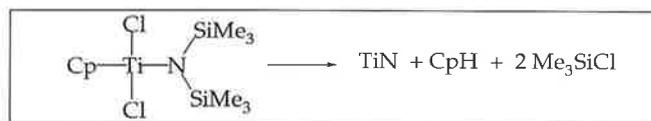


Schéma 1.

Comme pour les éléments non métalliques, l'énergie de liaison métal-hétéroatome décroît avec la multiplicité de la liaison selon la séquence $M \equiv X > M = X > M - X$. Ainsi, le complexe organoimido de tungstène $(tBuN)_2W(NHtBu)_2$ (figure 4) contenant deux doubles liaisons W=N a été utilisé avec succès pour réaliser des dépôts de nitrure de tungstène alors qu'avec des dérivés alkylamido, l'azote est entraîné hors du réacteur sous forme d'amine (*vide infra*) [13].

La formation de certaines phases peut être favorisée par la conception de précurseurs unimoléculaires. Ainsi, la préexistence de certaines liaisons dans la molécule de départ peut orienter l'accès à des phases de stoechiométrie prédéfinie. Par exemple, Aylett et Tannahill [14] déposent selon le schéma 2 une phase basse température $\beta\text{-FeSi}_2$ difficile à obtenir par une autre voie.

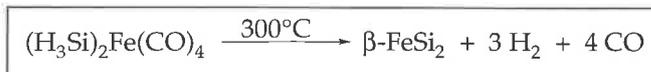


Schéma 2.

Critères liés au procédé

Les critères permettant de sélectionner les précurseurs potentiels de céramiques dépendent en premier lieu du procédé auquel ils sont appliqués (CVD, sol-gel, pyrolyse) [15]. Pour être susceptibles d'être utilisés comme précur-

seurs CVD, les composés métalloorganiques doivent posséder un certain nombre de propriétés qui sont réunies dans le *tableau I*.

Tableau I - Critères généraux utilisés pour la conception et la sélection de précurseurs moléculaires en MOCVD.

| | |
|-------------------------------|--|
| Propriétés physico-chimiques | bonne volatilité haute pureté liquide plutôt que solide bonne stabilité durant le stockage stable chimiquement vis-à-vis de l'oxydation et de l'hydrolyse à température ambiante |
| Propriétés thermiques | bonne stabilité thermique durant la vaporisation et le transport en phase gazeuse décomposition conduisant au matériau désiré sans contamination |
| Sécurité et industrialisation | non toxique non pyrophorique non corrosif disponible en grande quantité à faible coût |

Lors de la construction atomique menant à la conception d'un précurseur, le choix des substituants des éléments à déposer doit prendre en compte ces propriétés. Ce choix peut, à titre d'exemple, être motivé par l'utilisation d'un précurseur liquide plutôt que solide pour que sa vaporisation soit plus facile à mettre en œuvre. Il est donc intéressant pour une même famille de précurseurs d'abaisser la température de fusion sans trop modifier les autres propriétés par le choix de substituants appropriés. Les exemples rassemblés dans le *tableau II* montrent que la substitution d'un hydrogène du groupe cyclopentadiényle par un groupement méthyle induit un abaissement très significatif de la température de fusion du composé. Ce phénomène, attribuable à une diminution des forces d'interactions intermoléculaires en phase condensée, peut s'expliquer par l'augmentation de l'encombrement stérique et l'abaissement de la symétrie de la molécule [16].

Tableau II - Comparaison entre les températures de fusion de quelques métallocènes d'après réf. [17].

| Composé | Température de fusion (°C) : R=H | R=CH ₃ (°C) |
|--|----------------------------------|------------------------|
| (η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ V | 168 | 27 |
| (η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Cr | 172 | 35 |
| (η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Fe | 173 | 38 |
| (η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Co | 174 | 35 |
| (η^5 -RC ₅ H ₄) ₂ Ni | 171 | 37 |

Vaporisation de la molécule

Volatilité

Les molécules précurseur du dépôt étant apportées sur la surface à revêtir sous forme gazeuse, la vaporisation de ces précurseurs, qui sont liquides ou solides à la température ambiante, est une étape nécessaire qui requiert une volatilité suffisante. En effet, pour que la molécule soit utilisable en

CVD, il faut qu'elle présente une tension de vapeur d'au moins 10 Pa à la température de vaporisation. La température de vaporisation ne pouvant être trop grande pour des problèmes de stabilité thermique, comme nous le verrons ci-dessous, il convient d'empêcher le plus possible les associations fortes en phase condensée entre les ligands et les substituants des éléments. Ainsi, les interactions intermoléculaires de type liaison hydrogène, celles favorisant la formation de liaisons covalentes (oligomérisation, polymérisation), les associations de type ionique (sels) ont une influence sur les températures de fusion (*vide supra*) et abaissent considérablement la volatilité. Les molécules seront donc de préférence des monomères indépendants en phase condensée pour être mobiles et volatiles.

Les complexes de métaux de transition les plus volatils sont typiquement monomères et contiennent souvent des ligands fluorés [10]. Par exemple, parmi les complexes β -dicétonates utilisés comme précurseurs de films minces d'oxydes supraconducteurs de type YBaCuO, les complexes de métaux de basse coordination comme l'acétylacétonate de cuivre Cu(acac)₂ (*figure 4*) sont monomères et volatils et le remplacement des substituants méthyles par des trifluorométhyles, Cu(hfac)₂, diminue les interactions de type liaison hydrogène et accroît la volatilité. Les éléments de coordination plus élevée que le cuivre s'associent, le plus souvent, en oligomères pour compléter leur sphère de coordination : le complexe du baryum à ligand thd (*figure 4*) est tétramère et s'écrit [Ba(thd)₂]₄ [18]. Pour empêcher l'oligomérisation qui diminue la volatilité, des ligands présentant un encombrement stérique plus important ou multidentés ont été utilisés [10].

Compétition vaporisation - décomposition

La faible stabilité thermique des précurseurs métalloorganiques, qui est la propriété recherchée pour élaborer des revêtements à température modérée, peut être un handicap pour la reproductibilité des expériences de dépôt et donc la maîtrise du procédé. En effet, pour atteindre une tension de vapeur suffisamment élevée, il faut chauffer le précurseur dans sa forme condensée, et sans un contrôle précis de ce processus, la décomposition thermique de la molécule peut être en compétition avec sa vaporisation. Ce n'est plus alors l'intégralité de la molécule qui est vaporisée, mais les seuls produits de décomposition vaporisables à la température considérée. Les produits de décomposition non vaporisables demeurent alors dans le creuset d'évaporation, se polymérisent et modifient la nature et la vitesse de vaporisation des espèces résiduelles. On conçoit que, dans ces conditions, la composition de la phase gazeuse soit mal contrôlée et puisse évoluer en fonction des processus de décomposition en phase condensée. A titre d'illustration, les conditions de vaporisation de Cp₂V, molécule précurseur solide du carbure de vanadium, sont présentées dans la *figure 5*. Au-dessous de 123 °C, le processus de vaporisation est une sublimation pure et la vitesse de dépôt est linéaire avec le temps jusqu'à épuisement du précurseur. Au-dessus de 123 °C, la molécule se décompose dans le creuset de vaporisation et ce sont des molécules produit de décomposition, telles que CpH, CpV, qui sont entraînées dans la phase gazeuse. Dans ce cas, les

proportions des espèces vaporisées peuvent évoluer au cours du temps, et le processus de dépôt est interrompu prématurément lorsque tout le précurseur est décomposé.

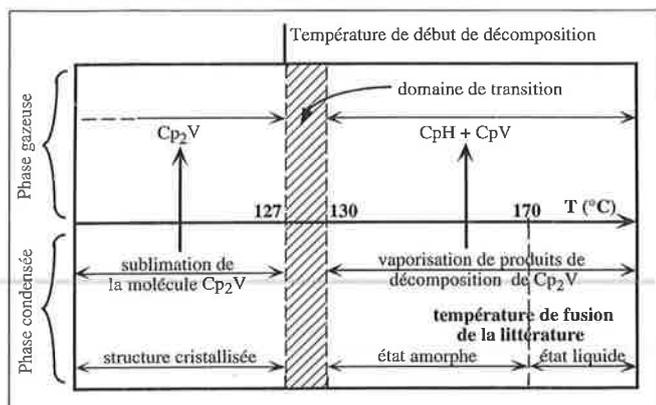


Figure 5 - Schéma résumant le comportement thermique de Cp_2V d'après [19].

Transport en phase gazeuse et réactivité de la molécule

La molécule précurseur étant vaporisée, elle est alors transportée en phase gazeuse jusqu'à la surface à revêtir. Durant son transport, elle peut également se décomposer ou réagir avec d'autres molécules gazeuses. Les réactions en phase homogène sont favorisées par des températures, des temps de séjour, et des pressions élevés. Leurs influences seront donc sensibles surtout dans les réacteurs à parois chaudes (ces phénomènes peuvent cependant être également significatifs dans des réacteurs à parois froides) où elles vont engendrer une variété de nouvelles molécules aux structures et réactivités très diverses qui seront en compétition sur la surface. Les mécanismes réactionnels qui sont rencontrés avec les petites molécules inorganiques sont essentiellement des dissociations unimoléculaires et des réactions bimoléculaires de déplacement, d'association ou de métathèse. Les précurseurs organométalliques sont constitués d'un plus grand nombre d'atomes ce qui entraîne en particulier une plus grande variété de mécanismes de décomposition intramoléculaire : bêta-élimination, états de transition à 3, 4, 5 ou 6 centres. Plusieurs mécanismes sont généralement en compétition, la nature de la réaction favorisée dépendant des paramètres expérimentaux (pression, température). Il est donc important de bien connaître ces mécanismes.

Des mécanismes de décomposition de complexes à ligands alkyles ont pu être expliqués. En particulier, Linney et Russell [20] ont pu montrer grâce à l'utilisation de la technique de pyrolyse en phase gazeuse sous laser IR que le mécanisme de décomposition du diéthylzinc utilisé comme source de zinc ne se produit pas par rupture homolytique de la liaison Zn-C, mais suivant un mécanisme de double bêta-activation de l'hydrogène des méthyles représenté sur le schéma 3.

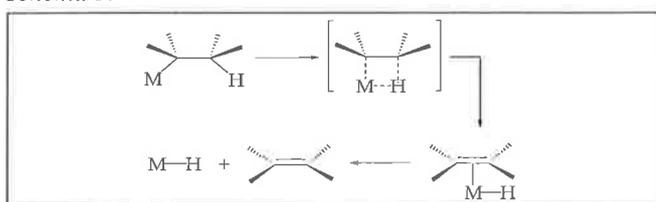


Schéma 3.

Des activations d'atomes d'hydrogène à plus longue distance et des activations de groupements méthyles ont aussi été évoquées pour expliquer la décomposition de composés organoimido de métaux de transition. La nature des sous-produits de décomposition accompagnant la formation de nitrure de tungstène à partir de $(tBuN)_2W(NHtBu)_2$ permet en effet de proposer ces types d'activation pour des mécanismes réactionnels en phase homogène ou sur la surface (schéma 4). Ces réactions produisent de l'isobutène et de l'acétonitrile dont l'évacuation sans réaction hors du réacteur explique la faible contamination des films par du carbone non lié [13].

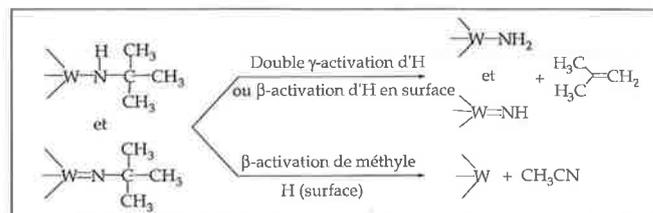


Schéma 4.

Dans les ligands cyclopentadiényles, souvent présents dans les précurseurs de MOCVD, la déshydrogénation résultant de l'activation des atomes d'hydrogène, ne se produit que dans certaines conditions de température de dépôt. Lors des dépôts de cuivre à 330 °C suivant le schéma 5, le ligand cyclopentadiényle est retrouvé dans la phase gazeuse sous la forme de cyclopentadiène et de dihydrofulvalène (DHF) et les dépôts sont faiblement pollués par le carbone [21].

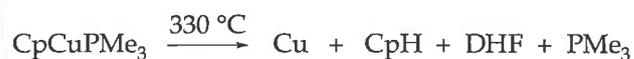


Schéma 5.

En revanche, à plus haute température ($\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$), il a été montré dans des composés du vanadium, [22, 23], que le cyclopentadiényle subit une déshydrogénation produisant des espèces $(C_5H_{5-n})VH_n$. Le cycle déstabilisé se rompt et les fragments réactifs CH_x produits se décomposent et introduisent dans le dépôt du carbone en excès par rapport à la quantité nécessaire pour former le carbure de vanadium V_4C_3 (schéma 6). Il est à noter que le mélange $V_4C_3 + C$ ainsi obtenu est hors équilibre.

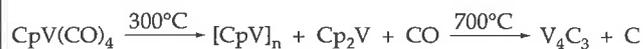


Schéma 6.

Le problème du carbone en excès dans les dépôts obtenus par MOCVD est un problème constant qui résulte de la décomposition des groupements hydrocarbonés présents dans les molécules utilisées comme précurseurs. L'ajout d'hydrogène à la phase gazeuse est souvent le moyen utilisé pour saturer les fragments de décomposition et les stabiliser en phase gazeuse. Dans le cas de l'utilisation de composés cyclopentadiényles, il est également possible de stabiliser le ligand en phase gazeuse par substitution d'un atome

d'hydrogène par des groupements alkyles ou silyles. Nous avons déjà vu dans le paragraphe « Critères liés au procédé » que ce type de substitution engendre l'abaissement de la température de fusion du composé. La présence de substituants à fort encombrement stérique sur le cycle est, de plus, connue pour son effet protecteur vis-à-vis des attaques chimiques de l'atome métallique, spécialement pour les métaux de transition des premières colonnes. De fait, lors des expériences de dépôt utilisant le bis(tertiobutylcyclopentadiényle)vanadium, $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{V}$, l'obtention de carbure de vanadium exempt de carbone excédentaire peut s'expliquer par le mécanisme proposé dans le schéma 7 qui suppose que l'espèce réactive résultant de la décomposition du précurseur est $\text{V} = \text{CH}_2$ [24].

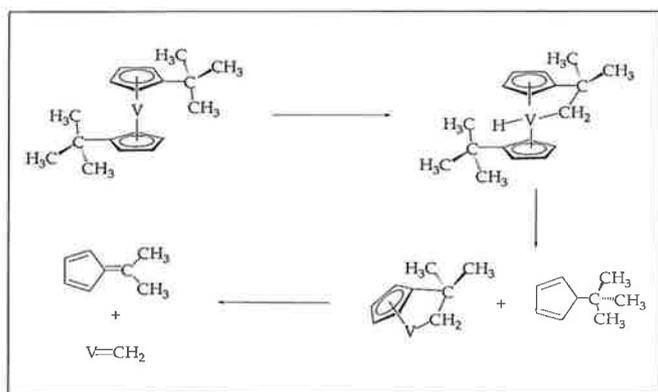


Schéma 7.

Les hypothèses sur les mécanismes de décomposition des molécules sont difficiles à vérifier sur le plan expérimental et l'on se contente, le plus souvent, de vérifier les mécanismes probables par l'analyse des fragments présents dans la phase gazeuse. Bien que les mécanismes de décomposition par ionisation électronique soient différents des mécanismes de pyrolyse, l'ionisation électronique sous tensions variables et l'analyse des ions formés par spectrométrie de masse peuvent fournir des renseignements sur les différents fragments susceptibles de se former en phase gazeuse. Un

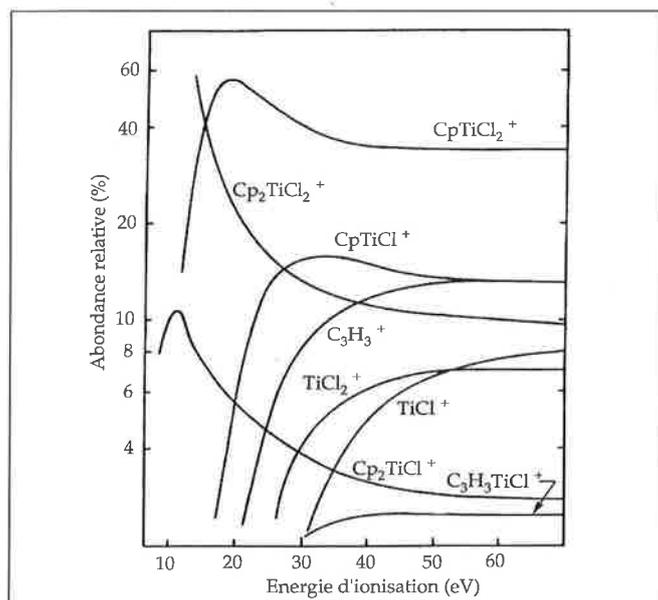


Figure 6 - Clastogramme logarithmique pour les ions positifs issus de la décomposition par ionisation de Cp_2TiCl_2 d'après [25].

schéma de fragmentation détaillé est proposé dans la bibliographie pour le dichlorotitanocène à partir de l'observation des transitions métastables et d'un clastogramme (figure 6).

Les réactions unimoléculaires initiales révélées par les transitions métastables indiquent la compétition entre la perte d'un groupement Cp et la perte de Cl bien que l'abondance de $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_2^+$ suggère l'élimination préférentielle du groupement cyclopentadiényle. Les ions les plus abondants sont formés suivant le schéma 8 [25].

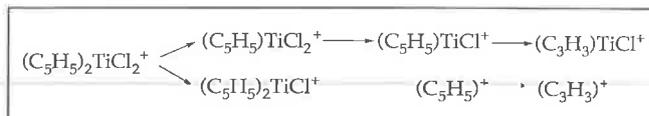


Schéma 8.

Enfin, mentionnons que la réactivité élevée de certaines molécules en phase gazeuse peut conduire à des phénomènes de germination en phase homogène. Ils résultent le plus souvent de recombinaison de radicaux issus de prédécomposition ou de formation d'adduits produits par des réactions de type acide-base de Lewis [26]. Dans le cas de la formation de films de $[\text{ZnSe}]_n$ à partir de diméthylzinc et d'hydrogène sélénié, des phénomènes de germination ont été observés et l'ajout de triazine ou de triéthylamine permet de bloquer les préreactions en phase homogène (schéma 9 a) par la formation préférentielle d'un adduit plus stable, $\text{Me}_2\text{Zn.L}$ (schéma 9 b) [27].

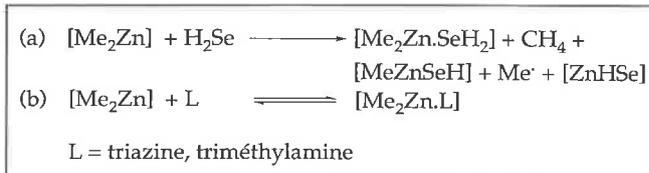


Schéma 9.

Réaction de la molécule en surface et influence de coprécurseurs

Les différentes molécules formées au cours de la vaporisation et du transport arrivent sur la surface où elles vont s'adsorber. Dans les réacteurs à parois froides, elles doivent dans un premier temps s'accommoder thermiquement. L'accroissement d'énergie interne qui en résulte peut être transformé, soit en énergie cinétique favorisant la désorption, soit converti en énergie de rotation et de vibration qui induisent la décomposition de la molécule.

L'étape d'adsorption et d'adaptation à la surface peut être rapprochée de celle observée pour les complexes de métaux de transition précurseurs de catalyseurs supportés. Les mécanismes de chimie de surface, observés dans ce cas, montrent des dissociations de ligands et la formation de liaisons métal-métal ou métal-oxygène quand il s'agit d'un support de type silice. L'utilisation de diverses techniques et en particulier de l'EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) a permis par exemple d'expliquer le mécanisme de formation de l'hydruure de zirconium supporté sur silice à partir du tétranéopentylzirconium [28]. Les divers modes d'association de l'étain sur une surface métallique supportée (figure 7) sont un autre exemple de modèles d'adsorption très comparables à ceux de la CVD.

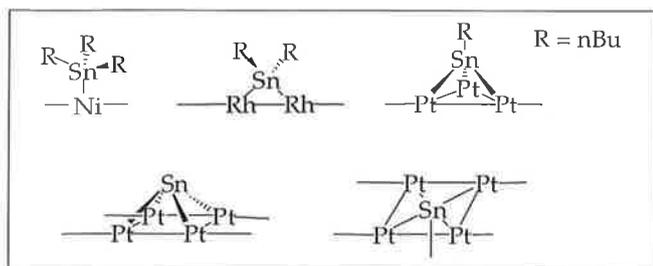


Figure 7 - Structures observées pour des complexes organométalliques de l'étain supportés sur métaux [28].

En MOCVD, l'adsorption et la décomposition de la molécule à la surface du substrat doivent se produire avec élimination des substituants et si possible, dans le cas de précurseurs unimoléculaires, conservation de la liaison M-X de départ. Cette liaison privilégiée dans la molécule est toutefois souvent détruite, ce qui oblige l'introduction de précurseurs additionnels ou coprécurseurs pour obtenir le revêtement souhaité. Ainsi, bien que la liaison Ti-N soit courte et donc relativement forte dans le composé $CpTiCl_2N(SiMe_3)_2$ (1,883(6) Å, proche d'une liaison multiple), ce précurseur conduit à des dépôts de carbonitride de titane pauvres en azote du fait de la rupture de cette liaison [12]. Un autre exemple de rupture de la liaison Ti-N est fourni par les complexes homoleptiques à ligand amido utilisés comme précurseurs de nitrures [29] (schéma 10). Comme dans le cas précédent, c'est le carbonitride qui est formé, et il est nécessaire d'ajouter de l'ammoniac pour obtenir majoritairement le nitrure.

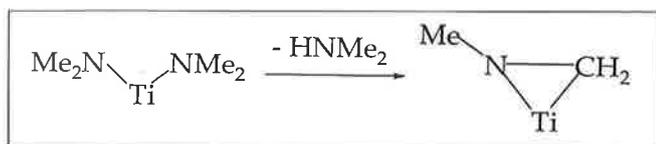


Schéma 10.

En présence d'ammoniac, le composé subit une réaction de transamination qui inhibe la formation de la liaison métal-carbone et favorise la formation de nitrure de titane comme le montre le schéma 11 établi par Rhul *et al.* [30].

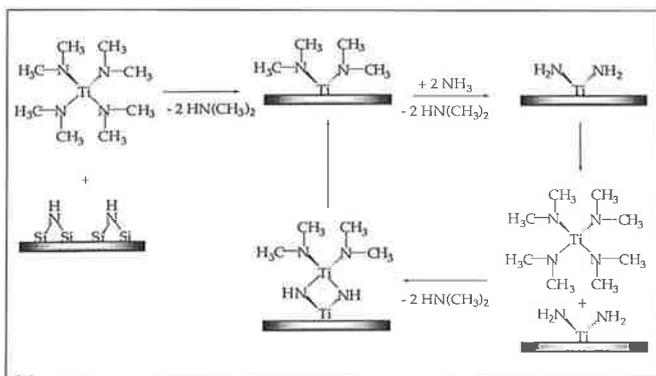


Schéma 11.

Une autre voie intéressante pour le contrôle des matériaux déposés est l'introduction de molécules additionnelles pour influencer sur les mécanismes de surface. Nous avons mentionné plus haut que l'ajout d'hydrogène était utilisé pour éviter la réaction à la surface des substrats de fragments

de décomposition de ligands carbonés et en particulier du cyclopentadiényle. Un autre exemple est celui du blocage de l'adsorption de ligands susceptibles, comme le cyclopentadiényle, d'introduire du carbone en excès. Gueroudji *et al.* ont montré que la décomposition du bis-(benzène) chrome conduit à des dépôts de carbure de chrome. Dans des conditions de dépôt similaires, l'ajout d'hexachlorobenzène à la phase gazeuse permet de bloquer l'adsorption dissociative du benzène sur la surface et d'orienter le dépôt vers la formation de chrome pur [31].

Conclusion

Le procédé CVD est connu de longue date et largement utilisé dans l'industrie. Le traitement de pièces thermiquement sensibles requiert l'usage de précurseurs moins stables thermiquement que les molécules inorganiques traditionnelles : les composés métalloorganiques. La structure moléculaire de ces composés (nature des ligands, des substituants, énergie de liaisons) est conçue suivant plusieurs critères et de manière à orienter ou favoriser la rupture sélective de certaines liaisons ainsi que l'élimination des ligands indésirables. C'est cette démarche d'ingénierie moléculaire que nous avons tenté d'illustrer dans cet article, au moyen de plusieurs exemples. Cette démarche demeure cependant, pour une grande part, fondée sur la culture des spécialistes de la synthèse. Les mécanismes réactionnels, surtout en surface, sont pour la plupart encore méconnus ou trop souvent hypothétiques et seulement vérifiés *a posteriori* (*i.e.* par l'analyse des sous-produits). Des progrès essentiels pour la maîtrise de la composition et de la microstructure des revêtements déposés sont donc attendus de la connaissance des mécanismes réactionnels, grâce à une démarche conjointe théorique et expérimentale.

Références

- [1] Reichelt K., Jiang X., The preparation of thin films by physical vapour deposition methods, *Thin Solid Films*, **1990**, *191*, p. 91-126.
- [2] Blocher J.M., Integrating factors in chemical vapor deposition, dans : *Vapor Deposition*, Powell C.F., Oxley J.H., Blocher J.M. Eds.; John Wiley & Sons, New-York, London, Sydney, **1967**, p. 3-17.
- [3] Randhawa H., Review of plasma-assisted deposition processes, *Thin Solid Films*, **1991**, *196*, p. 329-349.
- [4] Schiller S., Heisig V., Beister G., Steinfeldt K., Strumpfel I., Korndorfer C.H.R., Sieber W., Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. plasmatron sputtering, *Thin Solid Films*, **1984**, *118*, p. 255-270.
- [5] Mattox D.M., Fundamentals of ion plating, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1973**, *10* (1), p. 47-52.
- [6] Pivin J.C., An overview of ion sputtering physics and practical implications, *J. Mater. Sci.*, **1983**, *18*, p. 1267-1290.
- [7] Vandenbulcke L., Vuillard G., Derniers développements en CVD : dépôts chimiques à partir de la phase vapeur, *L'Act. Chim.*, **1978**, *8*, p. 19-29.
- [8] Audisio S., Les dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, *L'Act. Chim.*, **1978**, *9*, p. 25-33.
- [9] Jensen K.F., Chemical vapor deposition, *Adv. Chem. Ser.*, **1989**, *221*, p. 199-263.
- [10] Hampden-Smith M.J., Kodas T.T., Ludviksson A., Chemical vapor deposition, *Chem. Adv. Mater.*, **1998**, *Chap. 5*, p. 143-206.

- [11] Livage J., Brec R., Catherine Y., Cot L., Figlarz M., Portier J., Rouxel J., Tournoux M., The renewal of inorganic synthesis in solid-state chemistry, *Ann. Chim. (Paris)*, **1989**, *14* (5), p. 353-360.
- [12] Valade L., Danjoy C., Chansou B., Rivière E., Pellegatta J.L., Choukroun R., Cassoux P., Evaluation of the simultaneous use of Cp_2VMe_2 and $\text{CpTiCl}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ as precursors to ceramic thin films containing titanium and vanadium. Towards titanium and vanadium carbonitride, *Appl. Organomet. Chem.*, **1998**, *12*, p. 173-187.
- [13] Chiu H.T., Chuang S.H., Tungsten nitride thin films prepared by MOCVD, *J. Mater. Res.*, **1993**, *8* (6), p. 1353-1360.
- [14] Aylett B.J., Tannahill A.A., Chemical vapor deposition of metal silicides from organometallic compounds with silicon-metal bonds, *Vacuum*, **1985**, *35* (10), p. 435-439.
- [15] *Transformation of Organometallic Compounds into Common and Exotic Materials : Design and Activation*, R.M.Laine Ed., The design activation and transformation of organometallics into common and exotic materials, NATO ASI Series E, Martinus Nihoff Publishers, **1988**, 141.
- [16] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Chimie inorganique*, De Boeck Université, **1996**.
- [17] Maury F., Proc. of the X Euro. Conf. on CVD, Venice, Italy, Battiston G. Ed, Colloque C5, *Journal de Physique Supplément n° 5*, Recent trends in the selection of metal-organic precursors for MOCVD process, **1995**, p. 449-463.
- [18] Gleizes A., Sans-Lenain S., Medus D., Structure cristalline du bis(2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionato)baryum, *C. R. Séances Acad. Sci.*, **1991**, *313*, p. 761-766.
- [19] Poirier L., Teyssandier F., Danjoy C., Valade L., Sibieude F., Reynes A., Jauberteau J.L., Thermal behavior of vanadocene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1996**, *36*, p. 121-136.
- [20] Linney R.E., Russel D.K., Infrared laser pyrolysis of diethylzinc : first evidence for beta-hydride elimination, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3* (6), p. 587-590.
- [21] Hampden-Smith M.J., Kodas T.T., Paffett M., Farr J.D., Shin H.K., Chemical vapor deposition of copper (I) trimethylphosphine compounds, *Chem. Mater.*, **1990**, *2*, p. 636-639.
- [22] Brown G.M., Maya L., Cyclopentadienylvanadium carbonyl derivatives as precursors to vanadium carbide, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, p. 2007-2010.
- [23] Rasuvaev G.A., Mar'in V.P., Korneva S.P., Vyshinskaya L.I., Cherkasov V.K., Druzhkov O.N., Thermal decomposition reactions of biscyclopentadienyl derivatives of vanadium, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **1976**, *231* (3), p. 626-629.
- [24] Derraz Y., Cyr-athis O., Choukroun R., Valade L., Cassoux P., Dahan F., Teyssandier F., Tertiobutyl-substituted vanadocene, $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)\text{V}$: a precursor for OMCVD of pure vanadium carbide, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5* (11), p. 1775-1778.
- [25] Dillard J.G., Kiser R.W., The formation of gaseous ions from dicyclopentadienyl-titanium dichloride and dicyclopentadienylzirconium dichloride upon electron impact, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, *16*, p. 265-273.
- [26] O'Brien P., Precursors for inorganic materials, dans : *Inorganic Materials*, Bruce D.W., O'Hare D. Eds., John Wiley & Sons, **1996**, p. 523-572.
- [27] Wright P.J., Cockayne B., Parbrook P.J., Jones A.C., O'Brien P., MOCVD layer growth of zinc selenide and zinc sulfide/zinc selenide multiple layers using nitrogen containing adducts of dimethylzinc, *J. Cryst. Growth*, **1990**, *104* (3), p. 601-609.
- [28] Lefebvre F., Candy J.-P., De Malmann A., Dufaud V., Niccolai G., Santini C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse, *L'Act. Chim.*, **1996**, *7*, p. 47-54.
- [29] Hoffman D.M., Chemical vapour deposition of nitride thin films, *Polyhedron*, **1994**, *13* (8), p. 1169-1179.
- [30] Rhul G., Rehmet R., Knizova M., Merica R., Veprek S., In situ XPS studies of the deposition of TiN_xC_y films from tetrakis(dimethylamido)titanium(IV) and bis[N,N'-bis(terbutyl)ethylenediamido]titanium(IV), *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, p. 2712-2720.
- [31] Maury F., Gueroudji L., Vahlas C., Abisset S., Pelletier L., Proc. of the XIV Intern. Conf. on CVD and EURO CVD XI, Paris, France, Allendorf M.D., Bernard C. Eds, Carbon free Cr metal thin films deposition at low temperature by MOCVD, **1997**, p. 944-951.

