

Méthodes de dépôt de couches minces

Les couches minces sont généralement obtenues par des techniques de dépôt physiques ou chimiques à partir de phase vapeur:

2.1 Le dépôt physique en phase vapeur PVD:

Pour toutes les méthodes physiques en phase vapeur, le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte sous forme solide. Il est chauffé ou bombardé, on a donc des atomes qui s'évaporent, et qui se condensent sur le substrat, sans réaction chimique, pour former une couche mince dont l'épaisseur augmente au cours du temps. Les techniques qui appartiennent à l'ensemble des procédés PVD sont:

- L'évaporation par effet joule
- L'évaporation à l'aide du faisceau d'électrons (EB PVD, electron beam physical vapor deposition);
- La pulvérisation cathodique;
- L'ablation laser (PLD, pulsed laser deposition),

Dans les procédés PVD les vapeurs avant d'atteindre les substrats, peuvent se trouver dans un milieu:

- Passif, qui ne réagit pas avec les espèces (vide, gaz neutre)
- Actif (gaz réactif, plasma).

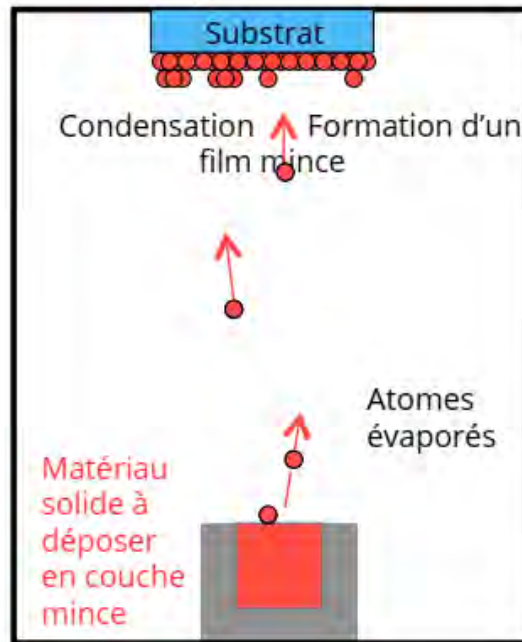


FIGURE 2.1 – Principe de PVD.

2.1.1 Dépôt par évaporation

2.1.1.1 Historique

Les premiers films évaporés ont été réalisés par une explosion d'un métal sous vide par Faraday en 1857. Le dépôt de couches minces métalliques par effet de Joule a été découvert en 1887 par Nahrwold. Les applications industrielles des techniques d'évaporation ont été exploitées après la seconde Guerre mondiale.

2.1.1.2 Principe de la technique d'évaporation

Un schéma de principe d'évaporation est montré sur la figure 2.6. Une source solide est chauffée et éventuellement fondue et les atomes s'évaporent de sa surface, les vapeurs diffusent dans le vide au-dessus de la source, une fraction de la masse totale évaporée va se déposer sur la surface du substrat.

Il est évident qu'un dépôt condensé sur une surface plane n'a pas une épaisseur homogène. Pour la rendre homogène, il faudrait utiliser plusieurs sources ou appliquer un mouvement oscillatoire au substrat. La vitesse d'évaporation augmente avec la différence entre la pression de vapeur de la source et la pression ambiante. C'est pourquoi

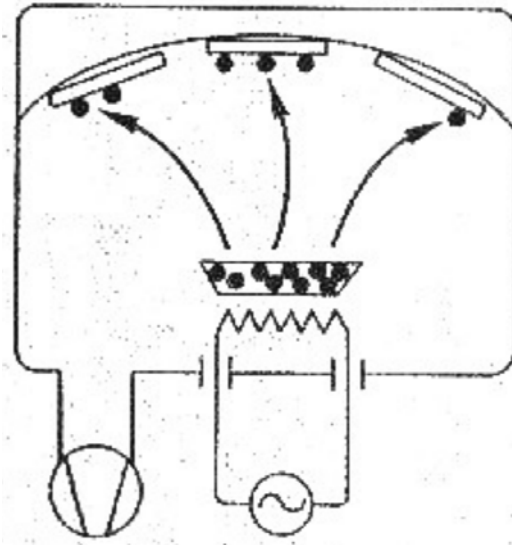


FIGURE 2.2 – Principe de l'évaporation.

le dépôt a lieu dans une enceinte sous vide, sous pression typique de 10^{-4} Pa mais pour obtenir les dépôts très purs on applique parfois un vide de 10^{-7} - 10^{-8} Pa. Ce vide est atteint avec un système de pompe à diffusion ou une pompe turbomoléculaire et une pompe mécanique.

2.1.1.3 Sources de vapeurs

Les méthodes d'évaporation peuvent être classées selon les méthodes de chauffage de la source :

- Le chauffage par effet Joule;
- Le chauffage par bombardement électronique (EBPVD)
- Le chauffage par arc électrique.

* *Evaporation par effet Joule*: Elle consiste à chauffer par effet Joule un matériau qui va se déposer sur un substrat; On fait passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire, ou un creuset, ou "bateau". Le matériau évaporé contenu dans la nacelle ou déposé sur le filament va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute de l'enceinte sous vide.

Le chauffage par effet Joule est réalisé avec une source qui est typiquement un matériau en forme de granules. Ce matériau est mis dans un élément chauffant tel

qu'un fil, en forme de crochet ou de spirale, ou dans un « bateau », formé d'une tôle métallique (Figure 2.3). pour l'évaporation à des températures au-dessous de 1000°C, on utilise des bateaux en W, Mo, Ta ou en céramique composite BN+50%TiB2. Le courant qui traverse l'élément chauffant est de l'ordre de $I = 20$ à 500 A. Le chauffage par effet Joule s'applique facilement pour évaporer les éléments. Dans les alliages, chaque élément a sa propre pression de vapeur p^* . Par conséquent, à une température donnée, la vitesse d'évaporation, suivant la loi de Raoult, est plus grande pour un élément dont p^* est plus importante. par conséquent la composition chimique d'un dépôt peut être différente de celle de la source.

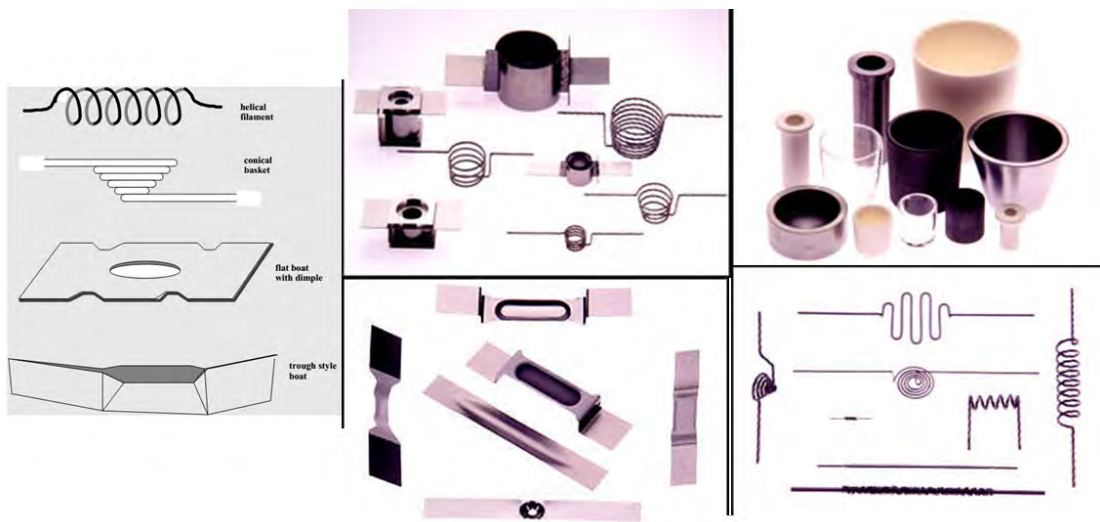


FIGURE 2.3 – Sources de vapeurs.

* *Evaporation par canon à électron* : Elle consiste à chauffer par canon à électrons un matériau qui va se vaporiser et déposer sur un substrat; Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau. On obtient alors un résultat similaire. Ces deux possibilités sont réalisées sous vide poussé.

Le chauffage par bombardement électronique (EBPVD) présente les avantages suivants :

- L'importante densité de puissance qui résulte de la focalisation facile du faisceau d'électrons sur une petite surface (A_e) et qui donne une grande vitesse d'évaporation ;

-
- L'élimination du risque de contamination de la source par le récipient qui reste refroidi à l'eau.

Les électrons dans les installations EBPVD peuvent être générés par deux moyens:

- canons thermiques ;
- canons à plasma.

2.1.2 La Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le principe de la pulvérisation cathodique est de créer un plasma entre 2 électrodes à partir d'un gaz neutre (Argon) sous vide (Figure 2.4). Le matériau à déposer se situe sur une des électrodes (cathode) et le substrat sur l'autre électrode (Anode). La cible sur laquelle se trouve le matériau à déposer est portée à un potentiel négatif et est bombardée par les ions positifs Ar^+ du plasma. Les ions Ar^+ arrachent des atomes de la surface du matériau qui vont se déposer sur le substrat qui se situe sur l'anode. Le matériau à déposer peut être un métal (Al, Cr, Cu, etc.), un alliage (Ti 10% / W 90%) ou un matériau isolant (SiO_2 , Al_2O_3 , etc.). La pulvérisation d'isolants nécessite l'utilisation d'une polarisation RF (13.56 MHz) afin d'entretenir le plasma dans l'enceinte et de permettre aux ions Ar^+ d'arracher les atomes de la cible.

La surface du substrat peut donc être nettoyée par bombardement avec les ions Ar^+ en mode RF afin d'éliminer la couche d'oxyde natif. Le dépôt de couches d'oxyde (TiO_2 , Al_2O_3 , etc.) ou de nitrure (AlN , TiN , TaN , etc.) peut être mis en œuvre en injectant dans l'enceinte sous vide (en complément de l'Argon) soit de l'oxygène (O_2), soit de l'azote (N_2) en utilisant les cibles de Titane (Ti), Aluminium (Al), Tantale (Ta). Dans ce cas de figure, la pulvérisation est appelée pulvérisation réactive.

2.1.2.1 Mécanismes de pulvérisation cathodique

- Le plasma est nécessaire pour rendre le gaz conducteur, et les ions générés peuvent ensuite être accélérés pour atteindre la cible.
 - La pression de travail plus élevée que dans l'évaporation: 1-100 mTorr.
 - Mieux au dépôt d'alliages et de composés de l'évaporation.
- Le plasma contient \approx un nombre égal d'ions d'argon positifs et d'électrons ainsi que des atomes d'argon neutres.

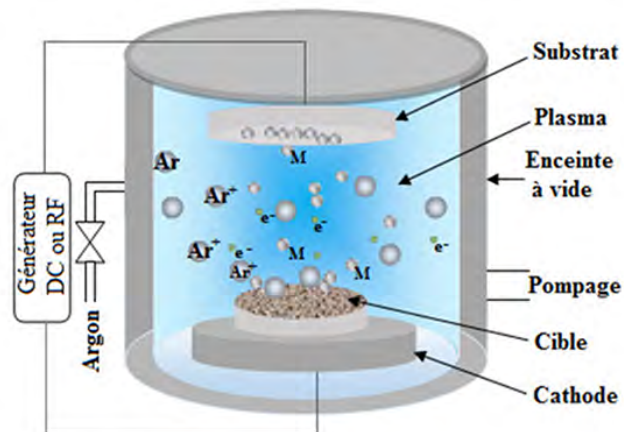


FIGURE 2.4 – Principe de la Pulvérisation.

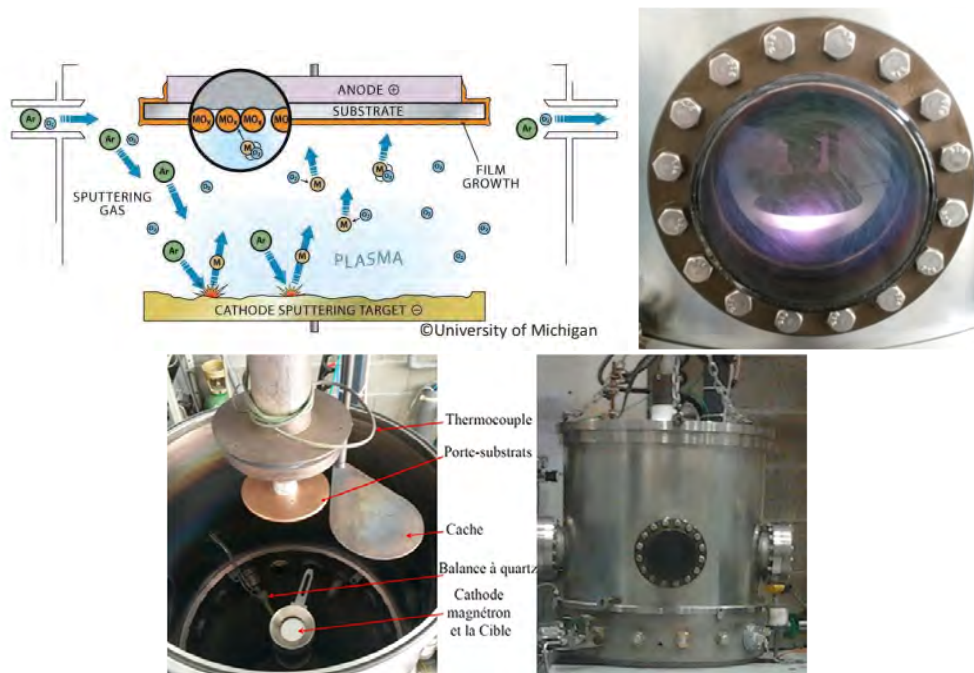


FIGURE 2.5 – Principe de la Pulvérisation.

- Le processus de pulvérisation cathodique peut être exécuté en mode DC ou RF (un isolant doit être exécuté en mode RF)

2.1.2.2 Paramètres de dépôt:

- Pression de travail
- Puissance
- Pour la pulvérisation DC, tension varie de 2 à 5kV.
- Température du substrat (20-700°C)
- Distance cible-substrat

Une large gamme de produits industriels utilise la pulvérisation cathodique: LCD (affichage à cristaux liquide), disques durs d'ordinateurs, revêtements durs pour outils de coupe, métaux sur plastiques.



FIGURE 2.6 – Cibles de pulvérisation

2.1.2.3 Le procédé de pulvérisation

- L'énergie de chaque ion incident est comprise entre 3-10KeV. L'énergie des atomes pulvérisés est de 3-10eV.
- Le processus de pulvérisation cathodique est très inefficace du point de vue énergétique, une grande partie (95%) de l'énergie mise en jeu est dissipée sous forme d'un échauffement de la cible et à la création des électrons secondaires.
- Les processus de pulvérisation cathodique à vitesse élevée nécessitent des techniques de refroidissement efficaces pour éviter les dommages causés par une surchauffe (problème sérieux).
- Les espèces pulvérisées, en général, sont neutres.

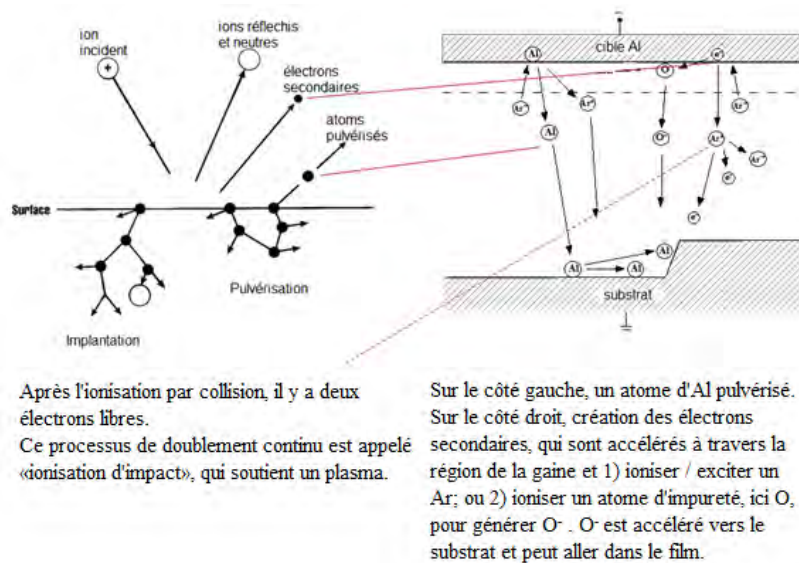


FIGURE 2.7 – Mécanisme de pulvérisation

- Les énergies des atomes pulvérisés sont plus élevées que celles qui sont évaporées thermiquement, ce qui conduit souvent à une meilleure qualité de film.
- Le nombre moyen d'atomes éjectés du matériau cible par ion incident est appelé rendement de pulvérisation.
- Le rendement de pulvérisation cathodique est faible, le taux de dépôt par pulvérisation est inférieur par rapport à celui d'évaporation thermique dans des conditions normales.

2.1.2.4 Rendement de la pulvérisation

Le rendement de la pulvérisation S est le nombre moyen d'atomes éjectés du matériau cible par ion incident, il dépend de: (a) l'énergie des ions incidents; (b) des masses des ions et des atomes de la cible; (c) l'énergie de liaison des atomes dans la cible; et (d) l'angle d'incidence des ions.

$$S = \alpha \frac{M_c \cdot m_i}{(M_c + m_i)^2} \frac{E_m}{U_M} \quad (2.1)$$

- M_c masse de l'atome de la cible
- m_i masse de l'ion de bombardement
- E_m énergie cinétique de l'ion incident

- U_M énergie de liaison des atomes de la cible

- α dépend de l'angle d'incidence.

- Le rendement plus élevé, le taux de dépôt par pulvérisation cathodique plus élevé.

- Le rendement est plutôt insensible à la température de la cible sauf à des températures très élevées où il apparaît une augmentation rapide due à l'évaporation thermique qui l'accompagne.

2.1.2.5 Avantages et inconvénients de dépôt par pulvérisation :

Avantages:

- Capable de déposer une grande variété de matériaux: métaux, semiconducteurs, isolants, alliages et composites.

- Reproduction de la composition de la cible dans les films déposés.

- Capable de faire le nettoyage in-situ avant le dépôt en inversant le potentiel sur les électrodes.

- Meilleure qualité de film par rapport à celle déposé par l'évaporation..

- Reproductibilité de dépôt – même taux de dépôt pour les mêmes paramètres de dépôt , contrôle facile de l'épaisseur du film avec le temps.

- Peut utiliser des cibles de grande surface pour une épaisseur uniforme sur de grands substrats.

- Un matériau cible est suffisant pour faire de nombreux dépôts.

Inconvénients:

- Dommages du substrat dus au bombardement ionique ou aux UV générés par le plasma.

- Des pressions plus élevées de 1 à 100 mtorr ($<10^{-5}$ torr dans l'évaporation), plus de contaminations à moins d'utiliser des gaz ultra-propres et des cibles ultra-propres.

- Taux de dépôt de certains matériaux reste assez faible.

- Certains matériaux se dégradent en raison du bombardement ionique.

- Une grande partie de l'énergie (95%) mise en jeu est dissipée sous forme d'un échauffement du matériau cible.

2.1.2.6 Types de systèmes de pulvérisation cathodique

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, ou haute fréquence RF. Nous décrivons ces méthodes de pulvérisation cathodique dans le paragraphe suivant.

- Pulvérisation DC.
- Pulvérisation RF.
- Pulvérisation réactive.
- Pulvérisation magnétron.

2.1.2.6.1 Pulvérisation réactive C'est une technique de pulvérisation dans laquelle un gaz réactif est introduit dans l'enceinte à vide (figure 2.8), le matériau pulvérisé réagit chimiquement avec le gaz, et le composé résultant se dépose sur le substrat.

Un mélange de gaz inertes et réactifs peut être utilisé pour la pulvérisation cathodique réactive.

Exemples:

- Oxydes: Al_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 + (O)
- Nitrures: TaN, TiN, Si_3N_4 + (N_2 , NH_3)
- Carbures: TiC, WC, SiC, + (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8).

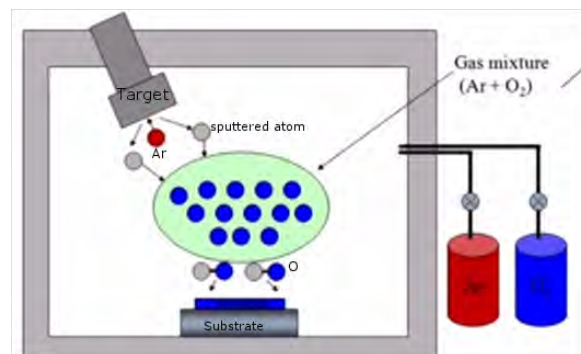


FIGURE 2.8 – Pulvérisation réactive

2.1.2.6.2 La pulvérisation à courant continu DC - Le système le plus simple et le plus utilisé pour les matériaux conducteurs tels que les métaux, il est facile à contrôler (figure 2.9)

, - Le système est simple, mais la vitesse de dépôt est faible.

- Dans le système de pulvérisation DC, les atomes de gaz d'argon sont ionisés par une forte différence de potentiel et sont accélérés jusqu'à la cible.

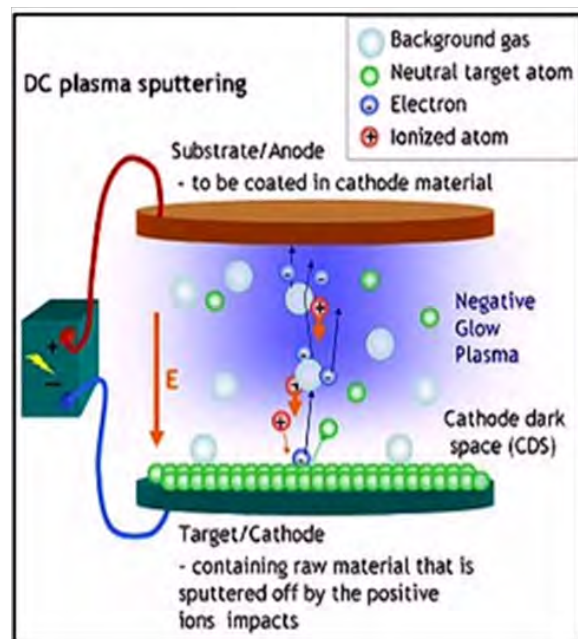


FIGURE 2.9 – Pulvérisation DC

2.1.2.6.3 pulvérisation RF Cette technique consiste à alimenter le système à diode par un courant alternatif à la fréquence radio (figure 2.10) .

L'alimentation est une source de tension pic-à-pic de plus de 1000 V et d'une fréquence souvent fixée à 13,56 MHz. C'est la valeur standard, mais cela dépend ou peut varier d'un matériau à l'autre, d'une cible à l'autre, d'une source à l'autre, d'un substrat à l'autre.

Le plasma est créé dans ce système par le couplage capacitif.

2.1.2.6.4 Les avantages - Fonctionne bien avec les matériaux isolants.

- Haute efficacité, peut fonctionner à une basse pression d'argon, généralement 1 à 15 mTorr,

2.1.2.6.5 Les inconvénients: - Le coût élevé des alimentations

- Des pertes d'énergie r.f dans le système

- Le manque d'uniformité du plasma sur les surfaces à géométrie complexe.

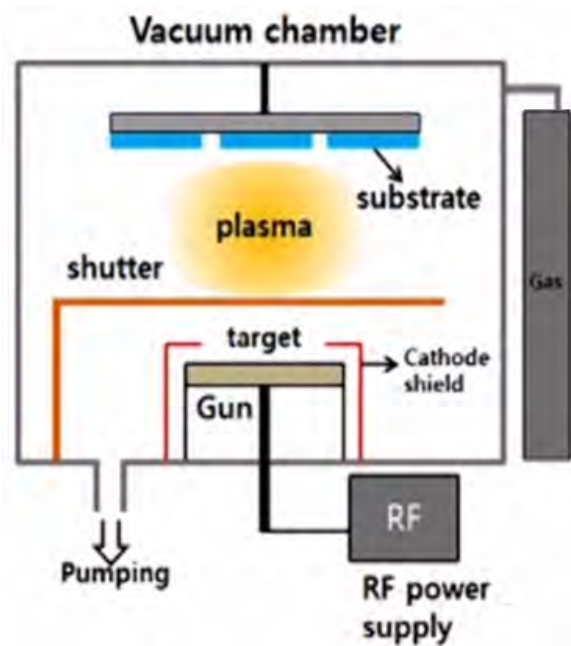


FIGURE 2.10 – Pulvérisation RF

2.1.2.6.6 La pulvérisation magnétron. La pulvérisation DC a deux problèmes majeurs;

- Faible taux de dépôt. - Le bombardement électronique du substrat est considérable et peut provoquer une surchauffe et des dommages structurels.

Le développement de la pulvérisation magnétron traite ces deux problèmes simultanément.

En utilisant des aimants derrière la cathode (cible), un champ magnétique perpendiculaire à champ électrique est généré, les électrons sont emprisonnés aux abords de

la cible (figure 2.11).

En même temps, lorsque les mêmes électrons sont piégés dans le champ magnétique, ils augmentent leur probabilité d'ioniser les atomes de gaz.

L'augmentation des ions disponibles augmente considérablement la vitesse à laquelle le matériau cible est érodé puis déposé sur le substrat.

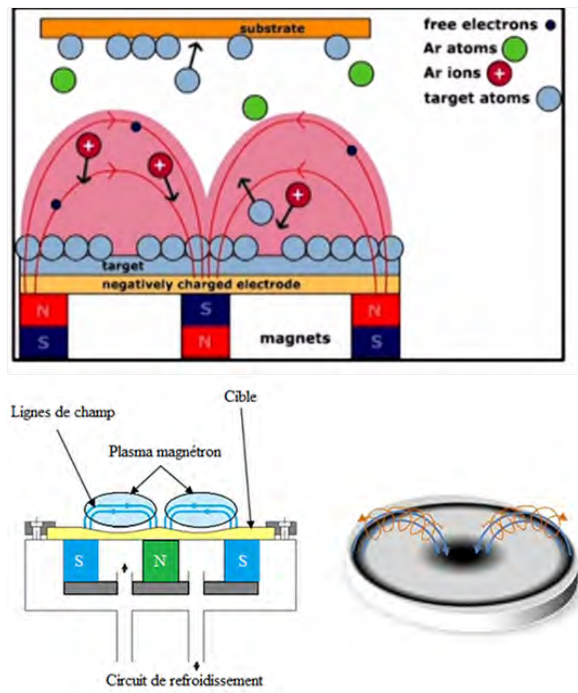


FIGURE 2.11 – Pulvérisation magnétron

2.1.3 L'implantation ionique:

Un processus sous vide dans lequel un faisceau d'ions du matériau à déposer est dirigé vers la surface de la cible et injecté dans celui-ci. Les ions perdent de l'énergie dans les collisions avec les atomes cibles et viennent se reposer dans la couche superficielle du matériau.

La profondeur de pénétration ionique dépend de l'espèce ionique, de l'énergie ionique et du matériau cible.

Pour les aciers, l'ion généralement utilisé est l'azote, qui durcit la surface en formant des précipités de nitrure et des solutions solides. Les dommages introduits par le processus d'implantation ont également introduit une contrainte résiduelle en compression qui améliore les performances de fatigue.

Un implantateur ionique comprend quatre dispositifs principaux schématisés sur la figure 2.12 :

- **Source d'ions:** où l'on forme un plasma en bombardant une vapeur atomique avec des électrons, un champ électrique permet d'extraire les ions de la source, elle fonctionne à haute tension (30 kV) et convertit les atomes dopants électriquement neutres dans la phase gazeuse en ions plasma.

Quelques sources: Arsine, Phosphine, Diborane, ... Le solide peut être pulvérisé dans des sources d'ions spéciales.

- **Spectromètre de masse:** un analyseur magnétique qui permet de dévier et séparer les ions en fonction du rapport masse/charge électrique et sélectionner précisément les ions que l'on veut implanter, les ions sélectionnés traversent une ouverture.

- **Accélérateur:** Un tube d'accélération permettant d'accélérer des monochargés jusqu'à des énergies de 200 keV ou 500 keV.

- **Système de balayage:** un système de plaques de déviation électrostatiques verticales et horizontales permettant au faisceau d'ions focalisé sur la cible de balayer toute sa surface.

Le traitement d'implantation s'effectue sous vide, à des pressions résiduelles de typiquement 10^{-4} mbar, dans la source, et 10^{-6} à 10^{-4} mbar, dans la chambre d'implantation. Les principales applications nécessitent des fluences élevées, supérieures à 10^{17}

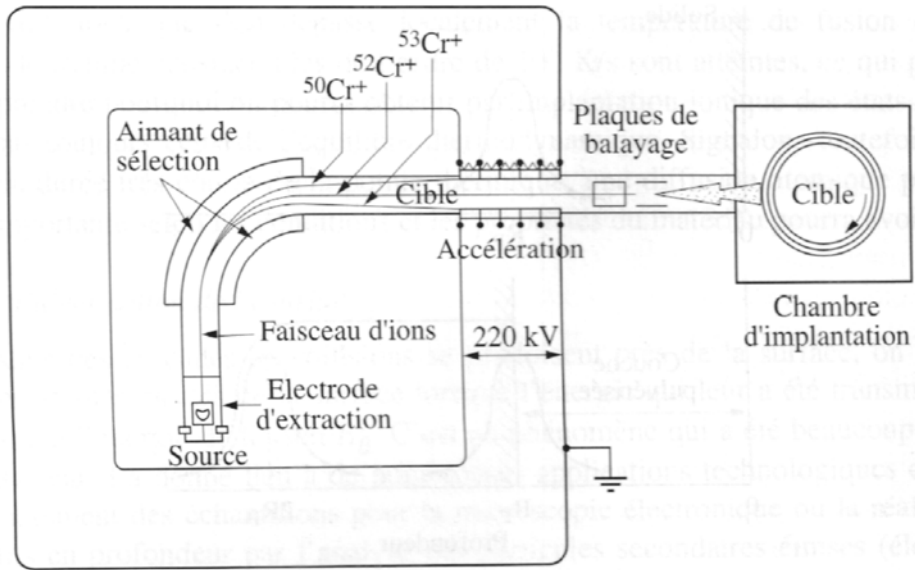


FIGURE 2.12 – Schéma d'un implantateur ionique.

ions/cm² pour l'azote par exemple, et pour réduire les temps de traitement, des sources à fort débit ont été développées. Un inconvénient majeur est alors une augmentation de température des pièces pouvant atteindre 100 à 150 °C avec des ions de 50 à 100 keV et qui doit être maîtrisée par un système de refroidissement efficace. Avec une densité de courant de 10 μA/cm², une implantation d'ions azote à une fluence de 2*10¹⁷ c⁻²,

dans un acier sur une surface de 100 cm^2 , durera 54 minutes. Le coût du traitement est encore élevé et les applications ont concerné des pièces critiques ou à haute valeur ajoutée, l'utilisation de l'implantation ionique à grande échelle a été appliquée par exemple au traitement des prothèses orthopédiques en alliage de titane.

Les paramètres à régler sur la machine sont:

- L'énergie des ions (de 0 à 200 keV).
- Le courant de faisceau fourni par l'implanteur qui dépend des caractéristiques de la machine et de l'espèce implantée.
- La dose par unité de surface en ion/cm^2 qui est proportionnelle à la durée et au courant d'implantation.

Les paramètres des surfaces traitées sont:

- La profondeur d'implantation R_p qui est directement liée à l'énergie des ions et à leur masse atomique, ainsi qu'à celle des atomes de la cible.
- La concentration, définie en atome/cm^3 qui est directement liée à la dose.

2.1.3.1 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique :

Avantages:

- L'implantation ionique est un traitement à basse température. Pour des pièces de précision, elle ne provoque pas de déformation thermique.
- Il n'y a pas de variation dimensionnelle. On peut l'appliquer directement sur des pièces finies.
- L'implantation ionique permet d'implanter n'importe quelle espèce dans n'importe quel matériau. Elle permet de dépasser la solubilité limite et d'introduire des éléments nonmiscibles dans le substrat.
- Ce n'est pas un dépôt, il n'y a donc pas de surépaisseur ni de risque de délamination.
- Enfin, l'implantation ionique est un procédé très simple: il n'y a que quelques paramètres, tous facilement reproductibles et contrôlables par un courant ou une tension.

Inconvénients:

- Nécessite un équipement de pompage coûteux
- Les surfaces à traiter doivent être externes ou en vue directe du faisceau.
- Les épaisseurs traitées sont faibles ($<1\mu\text{m}$).

2.1.4 Ion plating

La technique d'ion plating a commencé dans les années 1960 et la technique a été brevetée aux U.S.A. en 1974. Initialement, une polarisation négative du substrat avait été ajoutée à l'un des procédés d'évaporation ou de pulvérisation. Aujourd'hui, les sources indépendantes d'ions permettent de bombarder des revêtements pendant ou après le dépôt dans un procédé de dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD).

2.1.4.1 Principe

Le procédé classique d'ion plating est associé à une des techniques d'évaporation ou de pulvérisation (Figure 2.13) et fait partie de la famille des procédés PEPVD. Le principe d'IP est similaire à celui de la pulvérisation, si la cible devient un substrat. Typiquement, un substrat, éloigné de la cible d'une distance de 20-30 cm est mis à un potentiel négatif (de 2kV à 5kV). Le plasma est alors créé par la décharge d'une diode à courant continu dans un gaz neutre (typiquement l'Ar sous une pression de quelques Pa). Les cations sont attirés par le potentiel négatif et ils arrivent au substrat en ayant 30 à 50% de l'énergie du champ électrique appliqué.

2.2 Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Le principe CVD consiste à élaborer sur un substrat une couche mince (de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur) à partir de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Ces réactions sont activées soit par une énergie thermique (système le plus classique) à pression atmosphérique (APCVD), soit par une assistance de type plasma (PACVD) radiofréquences r.f ou micro-ondes, ou de type laser(LACVD).

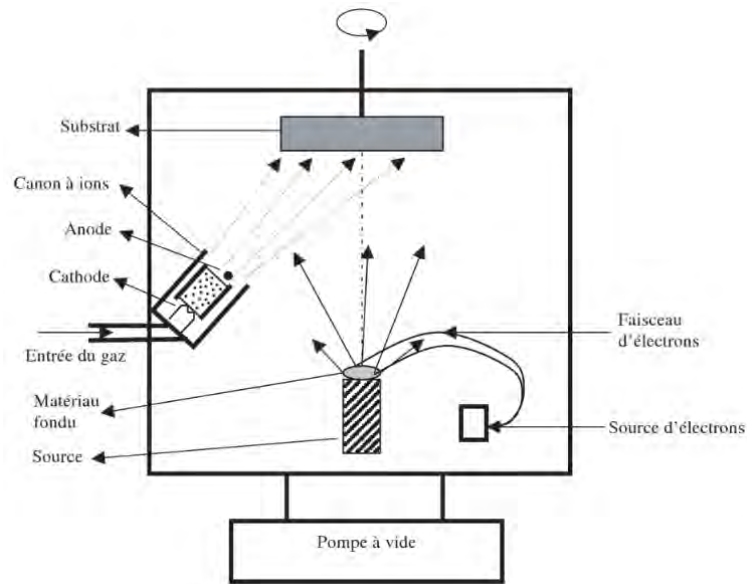


FIGURE 2.13 – Procédé d'ion plating.

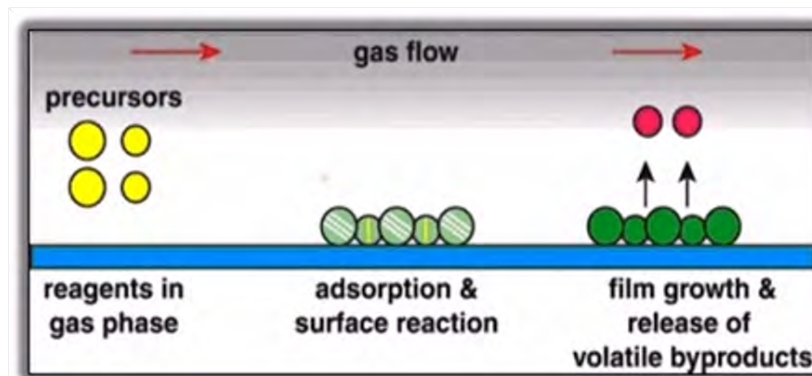


FIGURE 2.14 – Processus de dépôt CVD

2.2.1 Description des phénomènes dans les procédés CVD :

Les principaux phénomènes physiques du procédé CVD qui régissent la croissance des films minces sont:

2.2.1.1 Phénomène de transport de matière en phase gazeuse:

- Convection libre et forcée des réactants gazeux,
- Diffusion des espèces gazeuses vers la zone de dépôt.

2.2.1.2 Les processus réactionnels :

- Les réactions en phases homogène (réaction des espèces en phase gazeuse).
- Adsorption des réactifs à la surface du substrat,
- Diffusion des réactifs à la surface du substrat
- Réactions chimiques hétérogènes, germination et croissance du film.

2.2.1.3 Évacuation des produits volatils de la réactions:

- Désorption des sous-produits volatils de la réaction .
- Diffusion et transport des sous-produits par convection forcée en dehors de la région de dépôt.

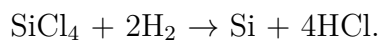
2.2.2 Systèmes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

Il est courant de distinguer deux catégories de réacteurs: Les réacteurs isothermes dits " à parois chaudes " (hot wall) et les réacteurs à parois froides.

2.2.2.1 Les réacteurs à parois froides (cold wall reactors):

Système à pression atmosphérique, le dépôt est réalisé par un chauffage inductif ou un chauffage par infrarouge où seul le substrat est chauffé, une lampe à halogène sert de source de chaleur et sa radiation est focalisée grâce aux miroirs elliptique. L'avantage de ce type de réacteur est leur grande productivité de pièces de grande taille (Réacteurs multiplaques utilisés en micro-électronique).

Ce Système est utilisé pour le dépôt de silicium épitaxial.



2.2.2.2 Les réacteurs isothermes à parois chauds (hot wall reactors):

Système à parois chaudes à basse pression, utilisé pour le dépôt de films polycristallins et amorphes, tels que le poly-silicium et le dioxyde de silicium. Son inconvénient est la formation de dépôt sur les parois du four.

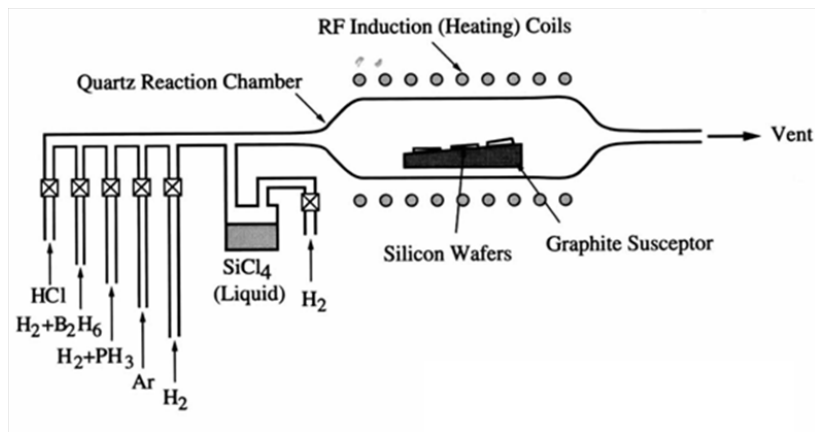


FIGURE 2.15 – Système à parois froides (cold wall reactor).

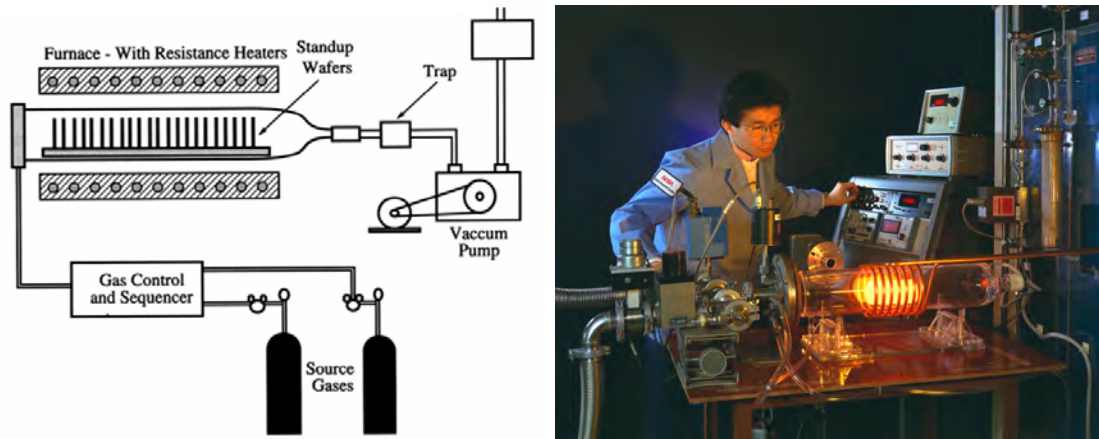


FIGURE 2.16 – Système à parois chaudes.

2.2.3 Types de réactions CVD

- **Décomposition thermique** $AB(g) \rightarrow A(s) + B(g)$

Dépôt de Si à partir de Silane à 650°C: $SiH_4(g) \rightarrow Si(s) + 2H_2(g)$

$Ni(CO)_4(g) \rightarrow Ni(s) + 4CO(g)$ (180°C)

- **Réduction (en utilisant H₂)** $AX(g) + H_2(g) \rightarrow A(s) + HX(g)$

Dépôt de W à 300°C: $WF_6(g) + 3H_2(g) \rightarrow W(s) + 6HF(g)$

$SiCl_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow Si(s) + 4HCl$ (1200°C)

- **Oxydation (en utilisant O₂)** $AX(g) + O_2(g) \rightarrow AO(s) + [O]X(g)$

Dépôt de SiO₂ à partir de silane et d'oxygène à 450 °C (température inférieure à

l'oxydation thermique): $\text{SiH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ $2\text{AlCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$ (1000°C) (O est plus électronégatif que Cl)

- **Formation de composés (en utilisant NH_3 ou H_2O)**

$\text{AX}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{AN}(\text{s}) + \text{HX}(\text{g})$ or $\text{AX}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{AO}(\text{s}) + \text{HX}(\text{g})$ Déposer un film résistant à l'usure (BN) à 1100°C : $\text{BF}_3(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{BN}(\text{s}) + 3\text{HF}(\text{g})$
 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{s}) + 3\text{CH}_4$ (650 – 750°C)

2.2.3.1 Sources CVD et substrats

- **Types de sources**

- Les gaz
- Liquides volatils
- Solides sublimables
- Combinaison

- **Les matériaux de source devraient être:**

- Stable à température ambiante
- Suffisamment volatile
- Pression partielle suffisamment élevée pour obtenir de bons taux de croissance
- Température de réaction < point de fusion du substrat
- Produire l'élément désiré sur le substrat avec des sous-produits facilement démontables
- Faible toxicité

- **Substrats**

- o Nécessité de considérer l'adsorption et les réactions de surface
- o Par exemple, WF_6 dépose sur Si mais pas sur SiO_2

2.2.3.2 Avantages et inconvénients de CVD (par rapport au dépôt physique en phase vapeur)

Avantages:

- Des taux de croissance élevés sont possibles, une bonne reproductibilité.
- Peut déposer des matériaux difficiles à évaporer.
- Peut faire pousser des films épitaxiaux.

Inconvénients:

- Températures de processus élevées.
- Processus complexes, gaz toxiques et corrosifs.
- Le film peut ne pas être pur (incorporation d'hydrogène ...).

2.2.3.3 Les différents types de dépôt CVD

Les procédés CVD peuvent être classés selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions du procédé :

- Classification selon la d'énergie d'activation:
 - CVD thermique rapide
 - CVD activé par filament chaud (HWCVD)
 - CVD assisté par photo (PHCVD)
 - CVD assisté par laser (LCVD)
 - CVD assisté par plasma (PECVD)
 - CVD assisté par plasma à haute densité (HDPCVD).
- Classification selon la pression totale:
 - CVD à pression atmosphérique (APCVD)
 - CVD à basse pression (LPCVD)
 - CVD à très basse pression ou ultra-vide (UHVCVD)
- Classification selon les précurseurs:
 - CVD organométalliques (MOCVD)
 - CVD à injection directe de liquide (DLICVD)

2.2.4 Dépôt électrochimique

Le dépôt par voie électrochimique appelé aussi électrodépôt permet de déposer sur des substrats de forme complexe des épaisseurs uniformes de films minces à moindre

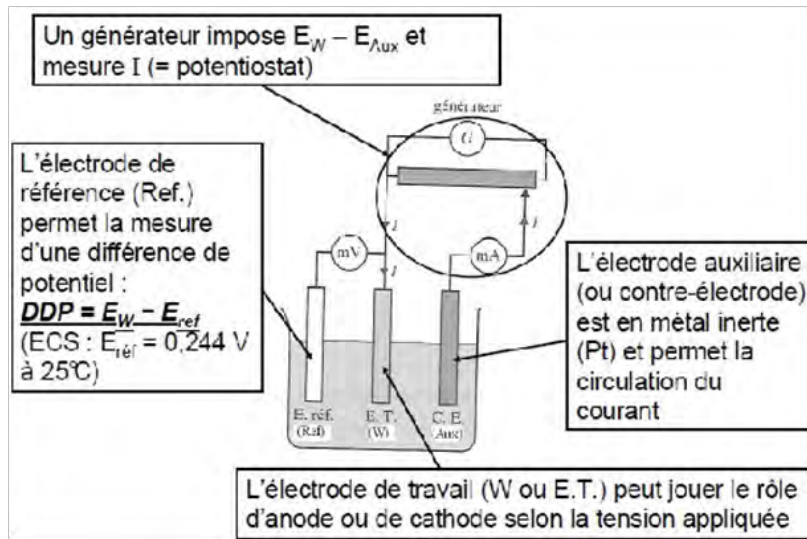


FIGURE 2.17 – Electrochimique

coût. Cette technique permet de réduire des espèces en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat conducteur positionné au niveau de la cathode.

La réaction électrochimique mise en jeu lors d'un dépôt électrochimique est la réduction de l'ion métallique au niveau de la cathode :



Pour réaliser cette réaction, il faut appliquer un potentiel à la cathode inférieur à sa valeur d'équilibre en présence du couple rédox (Mz^{+} / M). La différence entre le potentiel appliqué, E , et sa valeur à l'équilibre, E_{eq} , est appelé la surtension et notée :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.2)$$

Cette surtension dépend de plusieurs paramètres liés au processus d'électrodépôt, tels que la nature de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et la nature du métal déposé. Par ailleurs, la vitesse d'électrodépôt est directement dépendante de la densité de courant qui traverse la cellule électrochimique qui est fonction de la surtension. La masse du métal déposée durant un temps, t , en négligeant les réactions parasites, est calculée par la loi de Faraday exprimée par la relation suivante :

$$Q = ne.F = I.t \quad (2.3)$$

$$n(M) = ne/z = Q/z.F = I.t/z.F \quad (2.4)$$

avec Q la quantité d'électricité, F la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), n le nombre de mole d'électrons échangés, I le courant imposé, t le temps du dépôt et z le nombre d'électrons échangé lors de la réaction redox. Les caractéristiques de l'électrodépôt métallique sont gouvernées par différents paramètres, qu'on peut diviser en deux classes :

- Les paramètres imposés par les conditions initiales, tels que la nature et la préparation des électrodes, la composition de l'électrolyte, la configuration du montage, les paramètres électriques, la température ...
- Les paramètres imposés par l'évolution temporelle du système, souvent leur rôle est complexe.

2.2.4.1 Avantages et inconvénients de l'électrodépôt

Avantages:

- Traitement à basse température
- Haute dureté
- Faible frottement
- Applicable à une large gamme de substrats métalliques.
- Couches épaisses possibles

Inconvénients:

- Mauvaise uniformité de l'épaisseur sur les composants complexes
- La fragilisation à l'hydrogène
- Ne s'applique pas aux substrats isolants
- Préoccupations environnementales possibles avec les bains de placage

2.2.5 Projection thermique

La projection thermique est un procédé permettant de déposer des revêtements métalliques et non métalliques sur des matériaux, principalement des aciers, afin d'améliorer les propriétés anti-usure et anticorrosives des pièces produites pour différentes applications.

Le principe

Le principe fondamental de la projection thermique consiste à envoyer un matériau sous forme de poudre ou fil pour recouvrir la surface d'un substrat. Pour cela, une source de chaleur est nécessaire pour fondre les particules du matériau et un moyen pour accélérer ces particules à une vitesse très élevée (vitesse sonique ou supersonique). Ces particules frappent le substrat et ainsi le revêtement est formé lorsque des millions de particules sont déposées les unes par-dessus les autres.



FIGURE 2.18 – Principe de la projection thermique

2.2.5.1 Projection thermique à flamme:

Le procédé de projection à été développé par l'ingénieur suisse Schoop au début de XX^e siècle. Initialement, la projection par flamme était appliquée surtout pour le dépôt de zinc contre la corrosion et, fut appelée « métalisation ». C'est la projection qui utilise l'énergie calorifique de la combustion de gaz.

2.2.5.2 Projection thermique par arc électrique:

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire émerger un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat.

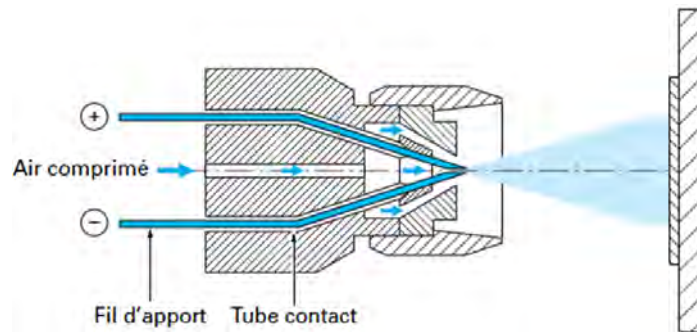


FIGURE 2.19 – Principe de fonctionnement d'un pistolet arc électrique

2.2.5.3 Projection thermique plasma souffle:

La source thermique est un arc électrique éclatant entre une cathode et une anode dans un plasma gazeux donnant naissance à un flux gazeux à une très haute température et l'échappement se fait à une vitesse très grande. C'est à l'intérieur de ce jet de plasma à haute énergie que l'on injecte le matériau sous forme de poudre véhiculée par un gaz porteur. Les particules sont fondues et transportées par ce jet de gaz sur le substrat

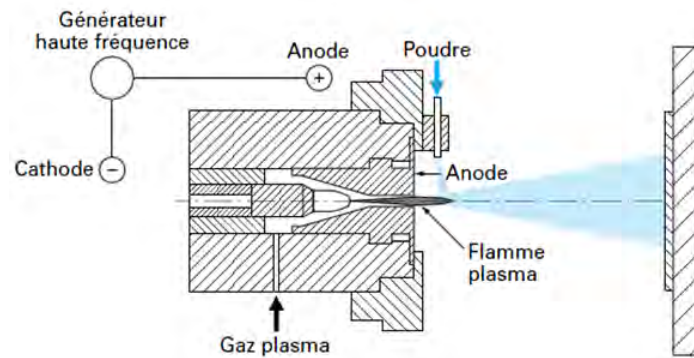


FIGURE 2.20 – Principe de fonctionnement d'une torche plasma

2.2.5.4 Exemples d'utilisation de la projection thermique

- Les moteurs d'avion doivent opérer à la plus haute température possible de manière à maximiser leur efficacité énergétique. Grâce à certains revêtements obtenus par

projection thermique, la taille et le poids des moteurs d'avions ont pu être considérablement réduits au cours des dernières années.

- La fabrication de cartes électroniques rendue plus rapide, moins gourmande en produits chimiques et moins énergivore. Un procédé de projection thermique spécifique permet de déposer rapidement à faible coût des traces de cuivre directement sur une carte électronique.

- Grâce aux revêtements par projection thermique : Les véhicules et les armes militaires peuvent être protégés contre la corrosion.

- Les équipements présents dans les centrales nucléaires nécessitent moins de maintenance.

- Les bouilloires au charbon dans les centrales thermiques sont moins polluantes.

- La durée de vie des structures navales est augmentée

- Plusieurs équipements industriels fonctionnent mieux et ont une durée de vie utile allongée.

- Les aubes de turbines hydroélectriques sont plus résistantes à la corrosion, l'érosion et la cavitation.