

IV.2 DEPOTS PHYSIQUES EN PHASE VAPEUR (PHYSICAL VAPOUR DEPOSITION, PVD)

IV.2.1 INTRODUCTION

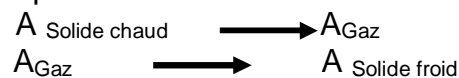
La réalisation des couches minces repose sur un certain nombre de variétés de techniques sous vide, classées en deux grandes familles en fonction du processus qui est utilisé : chimiques ou physiques :

- **Les méthodes physiques** : les procédés de dépôts PVD regroupent principalement l'évaporation et la pulvérisation cathodique sous toutes formes ;
- **Les méthodes chimiques** : les techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition).

PVD (*physical vapour deposition* = PVD) est un processus de dépôt en phase vapeur où les espèces à déposer sont des atomes, des molécules ou une combinaison des deux. Une distinction possible serait le fait que pour le PVD les évaporateurs sont montés dans le four de dépôt, tandis que pour le CVD ils sont montés à l'extérieur du four. Nous rencontrons les procédés CVD et PVD dans notre environnement quotidien. Le PVD produit le givre sur nos fenêtres et le CVD le dépôt de suie dans nos cheminées. On peut aussi utiliser le PVD pour embuer les lunettes en vue de nettoyage.

Dans les procédés PVD on utilise l'évaporation, la sublimation ou la pulvérisation par bombardement ionique pour transformer la matière à déposer en phase vapeur. Ces vapeurs sont ensuite condensées sur les surfaces qu'on veut pourvoir d'un revêtement.

Le procédé peut se résumer par la formule:



L'absence d'une réaction chimique a donné la désignation: déposition par voie physique. On peut considérer que le PVD comme le transport de la matière d'un corps chaud vers un corps froid. Les trois principaux sous-processus PVD, l'évaporation, la pulvérisation, et le placage ionique, sont décrits ci-dessous

IV.2.2 ÉVAPORATION

IV.2.2.1 Principe d'évaporation

a) Dépôts par évaporation

Cette technique consiste à évaporer un matériau par chauffage d'une charge située dans un creuset, par la suite les particules évaporées de la charge seront transférées vers un substrat et condensées à la surface de ce dernier. Le principe de l'évaporation est montré à la figure 1.

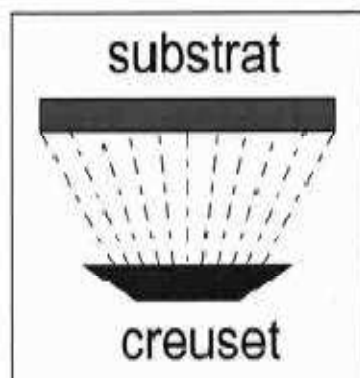


Figure 1. Schéma de principe de l'évaporation

Le principe de l'évaporation est relativement simple. Le matériau du revêtement (appelé source) est chauffé à basse pression ($<10^{-3}$ Pa) au-dessus de son point d'ébullition, l'envoi d'atomes ou de molécules à travers un cône en ligne droite jusqu'au substrat, où ceux-ci se condensent pour former un film mince. Les inconvénients de l'évaporation sont généralement une mauvaise adhérence du revêtement et une difficulté à revêtir des formes complexes. Pour évaporer le matériau source, différentes méthodes de chauffage sont utilisées comme chauffage par résistance, faisceau d'électrons, laser pulsé ou arc cathodique (où la source est la cathode).

b. Évaporation réactive

Des composés tels que les carbures réfractaires, les nitrures et les oxydes ont des points d'ébullition extrêmement élevés et se dissocient généralement pendant l'évaporation. La condensation des fragments moléculaires sur le substrat dépend de nombreux facteurs et la stoechiométrie du dépôt peut être différente de celle de la source. À minimiser ce problème, le processus appelé évaporation réactive est utilisé lorsque l'élément non métallique du revêtement (carbone, azote, ou de l'oxygène) est introduit dans la phase gazeuse et une source de métal pur est utilisée. Par exemple, TiN est déposé lorsqu'une cible en titane est évaporée dans une atmosphère d'azote ou d'ammoniac. De même, pour produire un carbure, l'évaporation se produit dans une atmosphère d'hydrocarbures. Comme avec CVD, la réaction doit avoir une énergie de formation libre négative ($-\Delta G^\circ$) pour continuer. Heureusement, c'est généralement le cas.

c. Évaporation du plasma

Dans certains cas, le taux de dépôt peut être augmenté par l'action d'un plasma dans un processus appelé évaporation réactive activée (ARE). Le plasma améliore les réactions et modifie la croissance cinétique du gisement.

IV.2.2 PULVÉRISATION

La pulvérisation cathodique est un processus important en couches minces largement utilisé industries des semi-conducteurs et des revêtements durs et pour la décoration et la bijouterie revêtements. Excellents revêtements de composés réfractaires et de métaux peut être facilement produit avec un bon contrôle de l'adhérence et de la composition.

Les dépôts par pulvérisation ou « sputtering » sont obtenus par bombardement ionique au cours duquel un transfert de moment se produit entre des ions projectiles et les espèces de la cible comme exposé dans la figure 2. Les vapeurs au cours de cette technique sont générées par les collisions élastiques entre les ions qui bombardent la surface de la cible et les atomes qui la constituent. En fait, un atome sort de la cible après une cascade de collisions sur une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible. L'enceinte d'installation de pulvérisation est évacuée et remplie par un gaz plasmagène. Une décharge électrique crée le plasma et les ions négatifs sont accélérés vers la cathode ou cible, polarisée sous un potentiel négatif.

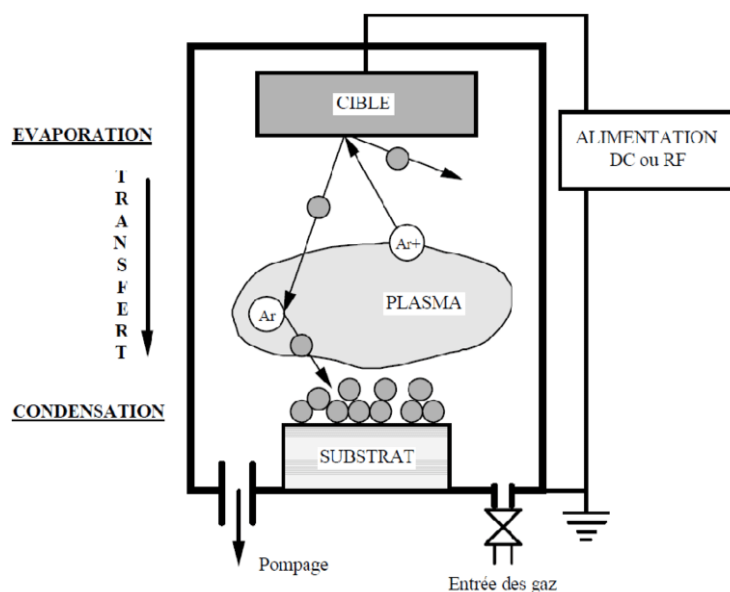


Figure 2 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux de toutes les variétés, sauf pour les matériaux diélectriques où il faut utiliser un système à courant alternatif ou radio fréquence (RF). La pulvérisation se déroule de telle façon que les couches d'atomes sont éjectées les unes après les autres. Lors de la pulvérisation d'une cible céramique, la composante la plus volatile est éjectée plus facilement. C'est pourquoi les oxydes et les nitrures deviennent souvent déficitaires en oxygène ou en azote. Pour avoir une pulvérisation réactive, on ajoute au gaz neutre (l'argon) un gaz réactif tel que l'azote ou l'oxygène. La pulvérisation réactive présente les avantages suivants :

- ❖ Utilisation de cibles métalliques (Ti, Ta, Cr...) pour obtenir des dépôts d'oxydes, de nitrures, de carbures etc
- ❖ Utilisation de systèmes de pulvérisation à courant alternatif ou RF pour obtenir des dépôts diélectriques,
- ❖ La possibilité de préparer des multicouches avec des dépôts métalliques et diélectriques.

IV.2.3. Procédé diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans le gaz introduit entre deux électrodes : une cathode (cible) et une anode (porte-substrat).

- Le procédé diode D.C

Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en oeuvre. Son inconvénient majeur est la formation d'impuretés au niveau des couches déposées même à pression élevée vu qu'il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma (contamination des couches par le milieu). Dans le cas de pulvérisation d'un matériau conducteur, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Par conséquent, elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma. Ce qui réduit considérablement l'efficacité de la pulvérisation de ce type de matériau.

- Le procédé diode R.F

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à haute fréquence remplace le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des ions pulvérisant ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, pour ne pas s'y accumuler [1].

On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Ce procédé mène à des revêtements plus denses avec une surface plus lisse que le procédé D.C tout en éliminant la croissance colonnaire des couches.

IV.2.4 Mécanismes physiques de formation d'une couche mince

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance

Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms. Ces derniers se déplacent sur la surface jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec le substrat.

Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux; créant ainsi des nucleus appelés aussi «clusters» ou îlots qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres.

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite la saturation.

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires, comme étant :

- . De type îles (appelé Volmer-Weber):

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance

est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

- . De type couche (appelé Frank-Van der Merwe):

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

- . De type mixte (appelé Stranski-Krastanov):

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

La figure 3 présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue [7].

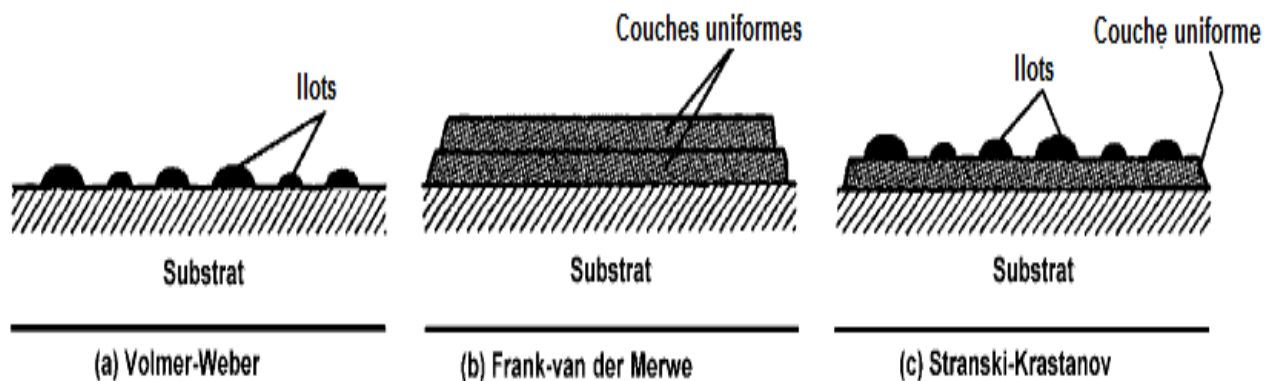


Figure 3. Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

IV.3. DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR CVD

IV.3.1 INTRODUCTION

Le dépôt de vapeur chimique (CVD) est un procédé polyvalent qui permet de déposer des couches de presque tous les métaux, ainsi que des éléments non métalliques, tels que le carbone et le silicium. Les composés tels que les carbures, les nitrures, les oxydes, intermétalliques, et bien d'autres encore peuvent être déposés.

Parmi les applications de Cette technologie on peut citer :

- Les procédés de fabrication de semi-conducteurs et autres composants électroniques
- Revêtements sur les outils, les roulements et autres pièces d'usure
- Produits optiques, optoélectroniques et résistants à la corrosion
- Pièces monolithiques, poudres ultrafines et fibres à haute résistance

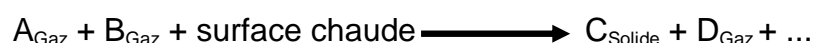
La CVD est une méthode de synthèse de matériau sur une surface à partir de constituants qui sont amenés par la phase gazeuse. Le CVD est utilisé comme méthode pour la synthèse de nouveaux matériaux, notamment dans le domaine des nitrures et carbures.

Pour comprendre un dépôt CVD, il faut connaître les réactions chimiques qui ont lieu dans le réacteur et leur importance. La gestion et l'optimisation du procédé par les variables telles que températures de la surface et de la phase gazeuse, la pression et les flux de gaz nécessitent une relation connue entre celles-ci et la composition.

IV.3.2 Principes du dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur peut être défini comme le dépôt d'un solide sur une surface chauffée suite à une réaction chimique en phase vapeur. Il appartient à la classe des processus de transfert de vapeur qui est atomisé à la nature, c'est-à-dire que les espèces déposées sont des atomes ou des molécules ou une combinaison.

Dans le CVD on utilise une ou plusieurs vapeurs (deux étant de loin la variante dominante) qui réagissent entre elles sur une surface pour former un composé défini et des produits de réaction volatils:



Les nombreuses réactions chimiques utilisées dans les CVD comprennent la décomposition thermique (pyrolyse), la réduction, hydrolyse, disproportionnement, oxydation, carburation et nitruration. Ces réactions peuvent avoir lieu soit

individuellement, soit en combinaison. Une réaction de CVD est contrôlée par ces facteurs :

- Considérations thermodynamiques, de transport de masse et cinétique
- Chimie de la réaction
- Paramètres de traitement de la température, de la pression et de l'activité chimique

Dans la plupart des cas, une analyse théorique de ces facteurs est une étape préliminaire recommandée. Une telle analyse permet de prévoir le déroulement de la réaction, la composition du dépôt qui en résulte (son stoechiométrie), et l'arrangement géométrique de ses atomes).

IV.3.3 Procédés et équipements de CVD

Comme toutes les réactions chimiques, les réactions de CVD nécessitent une énergie d'activation pour se dérouler. Cette énergie peut être fournie, en pratique, par plusieurs méthodes. L'activation thermique est le procédé original, et c'est toujours la principale méthode pour la vapeur chimique le dépôt de métaux et de céramiques.

IV.3.3.1 Dans la CVD thermique, la réaction est activée par une température élevée, généralement supérieure à 900 °C (1650 °F). Une réaction typique de l'appareil de CVD thermique se compose de trois éléments interdépendants : le système d'alimentation en gaz réactif, le dépôt ou réacteur ; et le système d'échappement. Un quatrième composant souvent utilisé est une commande de processus en boucle fermée qui est maintenant disponible en version PC.

IV.3.3.2 La CVD au plasma est une méthode qui fonctionne à des températures plus basses que la CVD thermique. La réaction est activée par un plasma à des températures comprises entre 300 et 700 °C (570 à 1290 °F). Le processus a été mis au point parce que La température élevés de déposition de la CVD thermique empêche l'utilisation de nombreux substrats, tels que les métaux à bas point de fusion, les matériaux qui subissent une transformation de phase à l'état solide dans la gamme des températures de dépôt ; les polymères et autres. En outre, les écarts importants dans la dilatation thermique d'un substrat et d'un revêtement génèrent des contraintes qui peuvent conduire à des fissures et délaminage ou écaillage pendant le refroidissement. Dans le procédé de dépôt en phase vapeur par plasma, les contraintes dues à la dilatation thermique sont réduit.

IV.3.3.3 Dépôt CVD à radiation laser (LCVD) : L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses (photolyse), soit pour

chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface. Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique). La photolyse permet un chauffage minimal du substrat. De plus l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse.

IV.3.3.4 Dépôt à basse pression (LPCVD) : La technique LPCVD consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600 ° C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et la type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques.

IV.3.4 Avantages et limites de la CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD présent plusieurs avantages importants qui peuvent être résumés comme suit:

- Il ne se limite pas à un dépôt en visibilité directe qui est une caractéristique générale de la pulvérisation, de l'évaporation et d'autres processus PVD.
- Le taux de dépôt est élevé et des revêtements épais peuvent être facilement obtenus (dans certains cas des centimètres d'épaisseur) et processus est généralement compétitif et, dans certains cas, plus économique que les procédés PVD.
- L'équipement CVD ne nécessite normalement pas de vide ultra-élevé et peut généralement être adapté à de nombreuses variantes de processus.

Sa souplesse est telle qu'il permet de nombreux changements de composition lors du dépôt et de la codéposition des éléments ou des composés est facilement obtenu. Il a plusieurs inconvénients, un des principaux étant qu'il est le plus polyvalent à des températures de 600 ° C et plus; de nombreux substrats ne sont pas thermiquement stables à ces les températures. Cependant, le développement de plasma-CVD et métallo-organique CVD compense partiellement ce problème. Un autre inconvénient est la exigence d'avoir des précurseurs chimiques à haute

IV.3.5 LES APPLICATIONS

Une des raisons importantes de la popularité grandissante des dépôts à partir d'une phase vapeur est leur capacité de synthétiser des matériaux qu'on ne peut pas synthétiser autrement. Il s'agit des phases qui nécessiteraient des trempes

impossibles ou une suppression de précipitations qui ne peut être réalisée dans des procédés de synthèse employant la diffusion.

Dans un dépôt à partir d'une phase gazeuse, on dépose atome après atome, et selon le coefficient et la température qui déterminera le degré de diffusion superficielle ou de recristallisation on peut obtenir – en principe – toute nanostructure désirée. Par exemple, tous les matériaux peuvent être déposés sous forme amorphe par PVD.

Le tableau 1 résume les domaines d'applications des revêtements les plus importants à partir de la phase vapeur

| Branche | Applications | Procédés utilisés |
|-------------------|---|--|
| Microélectronique | Tous les matériaux actifs | Evaporation, pulvérisation cathodique, implantation ionique, plasmapolymérisation, CVD |
| Electronique | Capacités, résonances, transistors, thyristors, écrans d'affichage (CL et RC), quartzs | Evaporation, pulvérisation cathodique |
| Automobile | Voir figure 15.18 | CVD, pulvérisation cathodique, évaporation, plasmapolymérisation |
| Maison | Vitres, robinetterie, poignées de porte, plonges, gadgets | CVD, pulvérisation cathodique, plaquage ionique |
| Usinage | Outils, éléments de machines | CVD atmosphérique, CVD vice fin, pulvérisation cathodique, plaquage ionique |
| Communication | Fibres optiques, DEL, miroirs laser, lentilles, photodiode, rouleaux de reprographie, | CVD, évaporation, pulvérisation cathodique |
| Médecine | Electrodes, implants | Pulvérisation cathodique |
| Vie quotidienne | Habillement horloger, cadrans, objet d'écriture, lunettes, montures de lunettes, enjoliveurs. | Pulvérisation cathodique |
| Alimentaire | Outils, emballage | Plaquage ionique, plasmapolymérisation, évaporation |