

## Chapitre I : Généralité sur les techniques de dépôts sous vide

Un matériau est classé en 4 types :

- Nanoparticules « pas de dimension 0D »
- Nanofils, nanotubes, « unidimensionnel 1D »
- Couches minces « bidimensionnel 2D »
- Couches massives de 3 directions « 3D »

Ainsi, il est formé aux états suivantes : solide, liquide, plasma et gazeux

**Exemple:** Eau prend les états solide, liquide et gazeux

### I. Propriétés de la matière

- **Matière** : tout ce qui a une masse et qui occupe un espace.
- **Propriétés** : servent à déduire la matière.

Propriétés de la matière						
Physiques						Chimiques
● Observées sans change la matière						
▪ Forme	▪ Couleur	▪ Etat	▪ Viscosité	▪ Magnétisme	▪ Point de fusion S-- L	
▪ Point d'ébullition	▪ Masse volumique	▪ Dureté				

### I.1. Principales propriétés des matériaux

Nous avons plusieurs types de propriétés des matériaux selon leur utilisation. Les principales propriétés des matériaux se regroupent en trois.

#### i. Propriétés mécaniques

- Modules d'élasticité
- Ecrouissage, ductilité
- Viscosité, vitesse de fluage, amortissement
- Charge à la rupture, résistance à la fatigue.

développement des moteurs d'avion

#### ii. Propriétés physiques

- Conductibilité électrique, aimantation
- Conductibilité thermique, chaleur spécifique
- Température et chaleur latente de transformation
- Energie de surface, de liaison
- Transparence

développement des ordinateurs

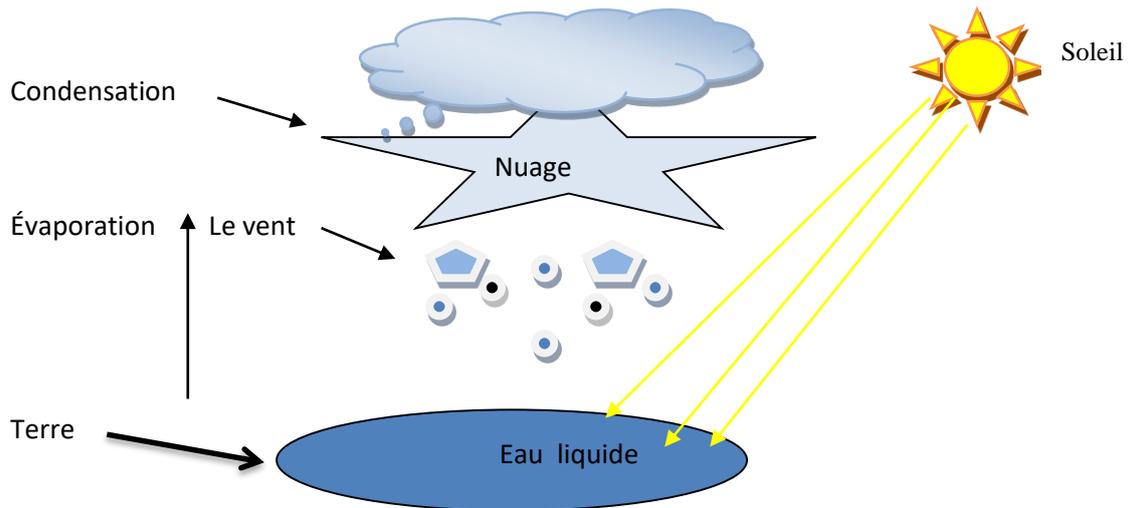
#### iii. Propriétés chimiques

- Résistance à la corrosion, à l'oxydation
- Stabilité chimique
- Diagrammes d'équilibre

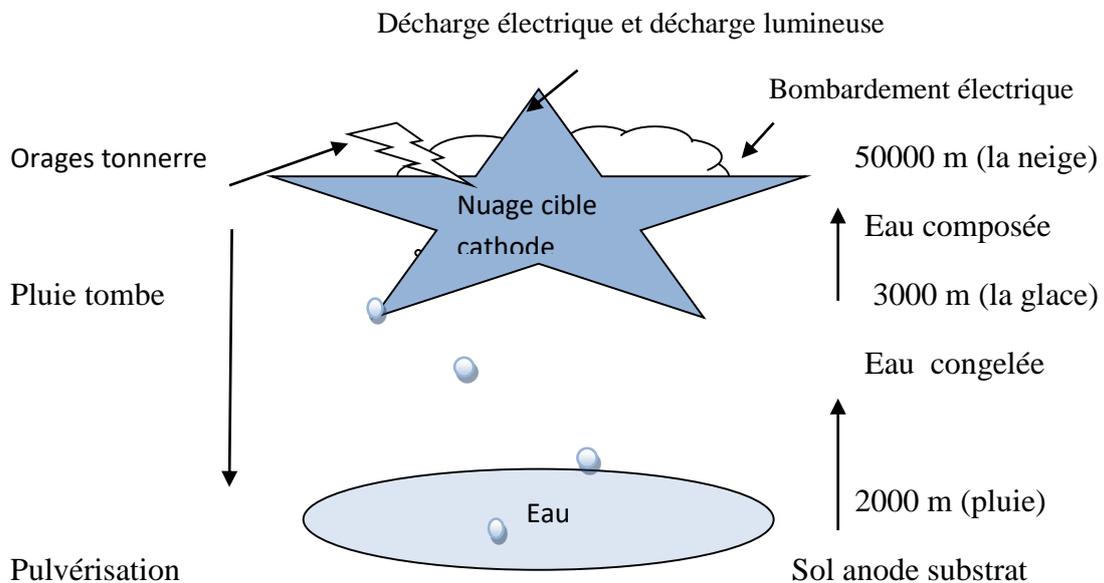
Le choix d'un matériau déposé pour une application donnée est la conséquence de propriétés adaptées dans les domaines de recherche, les performances technologiques et économiques, en même temps que des caractéristiques comme disponibilité, reproductibilité, fiabilité, possibilité de recyclage, cout, aspect, bonne caractérisation.

D'après la nature, nous devons expliquer le cycle naturel de l'eau, voir les figures I.1 et I.2.

- ✚ D'où viennent les nuages ?
- ✚ Comment les nuages se forment ?

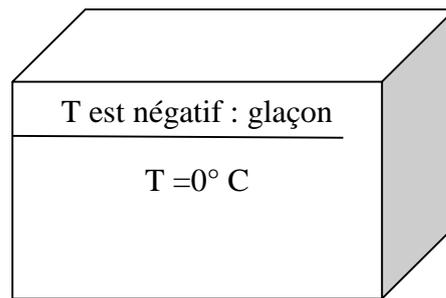


**Figure I.1:** Evaporation thermique naturelle.



**Figure I.2:** Pulvérisation

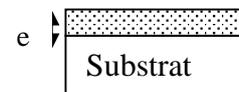
### Exemple industriel : Réfrigérateur



## I.2. Couches minces

Les couches minces déposées sous vide présentent des épaisseurs variant de 50 Å à 1 µm. Elles se cantonnent des formes suivantes :

- Corps simples,
- Quelques corps composés
- Alliages.



Cette différence explique des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. Pour cette raison, les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs. Avec l'aire totale de grains cristallins est supérieure à celle de deux faces d'une couche mince. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince dépendent de sa morphologie interne. Elle possède des propriétés différentes :

- Réflexion optique ou l'absorption peuvent être maîtrisées de manière très précise, de la même pour la conductivité électrique.
- La dureté des surfaces peut être multipliée par rapport au matériau de base.
- La friction peut être largement diminuée ou la pièce peut être tout simplement élus jolie à regarder.
- La dimension de l'épaisseur petite de la couche mince va changer leur propriété par rapport à celles du massif.
- Les effets quantiques de la taille et de l'interaction aux interfaces couche-substrat jouent le rôle important.
- La nature du substrat, si une couche mince disposée sur un substrat de verre n'aura pas les mêmes caractéristiques qu'une couche déposée sur un substrat métallique, voir la figure I.3.
- En fin, les multicouches peuvent combiner des structures mécaniques complexes avec des propriétés électroniques comme la microélectronique et les nanotechnologies.



Figure I.3 : Dépôts différents obtenus par deux substrats différents

### **I.2.1. Dépôt sous vide**

C'est une technique de fabrication de couche mince. Nous cherchons à déposer une couche de métal sur une lame du substrat solide « verre ou silicium ou métal ».

#### **⊕ Qu'est-ce que c'est le vide ?**

**Vide** : qui ne contient rien de perceptible, ou il n'y a ni solide ni liquide. Autrement dit, c'est un espace qui n'est pas occupé la matière « empty vacuum ».

### **I.2.1.Principe d'élaboration du dépôt**

A très basse pression, les molécules de vapeur d'un métal se déplacent avec très peu de risque de collision avec d'autres molécules. Le gaz métallique se trouve projeté sur le substrat sans être freiné par les phénomènes de diffusion et sans risque d'oxydation.

La couche obtenue est très pure et très régulière. Le métal est chauffé au-dessus de sa température de fusion, mais loin de sa température d'ébullition sous pression normale. Ensuite, le métal à déposer est placé dans un creuset en Tungstène ( $T_f > 3400^\circ\text{C}$ ), lui-même placé sous la lame de substrat solide. Le tout est recouvert d'une cloche de verre à joint étanche, capable de résister aux grandes différences de pression à l'aide d'une pompe turbo moléculaire (pompe à vide) qui permet d'atteindre des pressions infinies (de l'ordre de centième de Pascal). En fin, nous circulons un courant électrique très intense dans le creuset (de la centaine d'ampères variables selon la température désirée) pour chauffer le creuset par l'effet de Joule. Le métal fond, se vaporise et se dépose sur la lame de substrat qui met à une température moins élevée.

D'où, le dépôt de couches minces sous vide aujourd'hui est une technologie clé de multiples applications industrielles suivantes :

- Le traitement de verre,
- L'optique de précision
- L'ophtalmologie
- Le dépôt décoratif
- Les outils et les semi-conducteurs.
- Production des téléphones portables, les disques compacts et les écrans plats

### **I.3. Méthodes générales de dépôt de couches minces.**

Avant de faire le dépôt, nous devons choisir le substrat, la technique de fabrication sous vide et les outils de pompes (primaire, secondaire) pour préparer le matériau désiré qui dépend de l'épaisseur et d'arrangement cristallin des atomes (cristallin, amorphe), voir le tableau I.1.

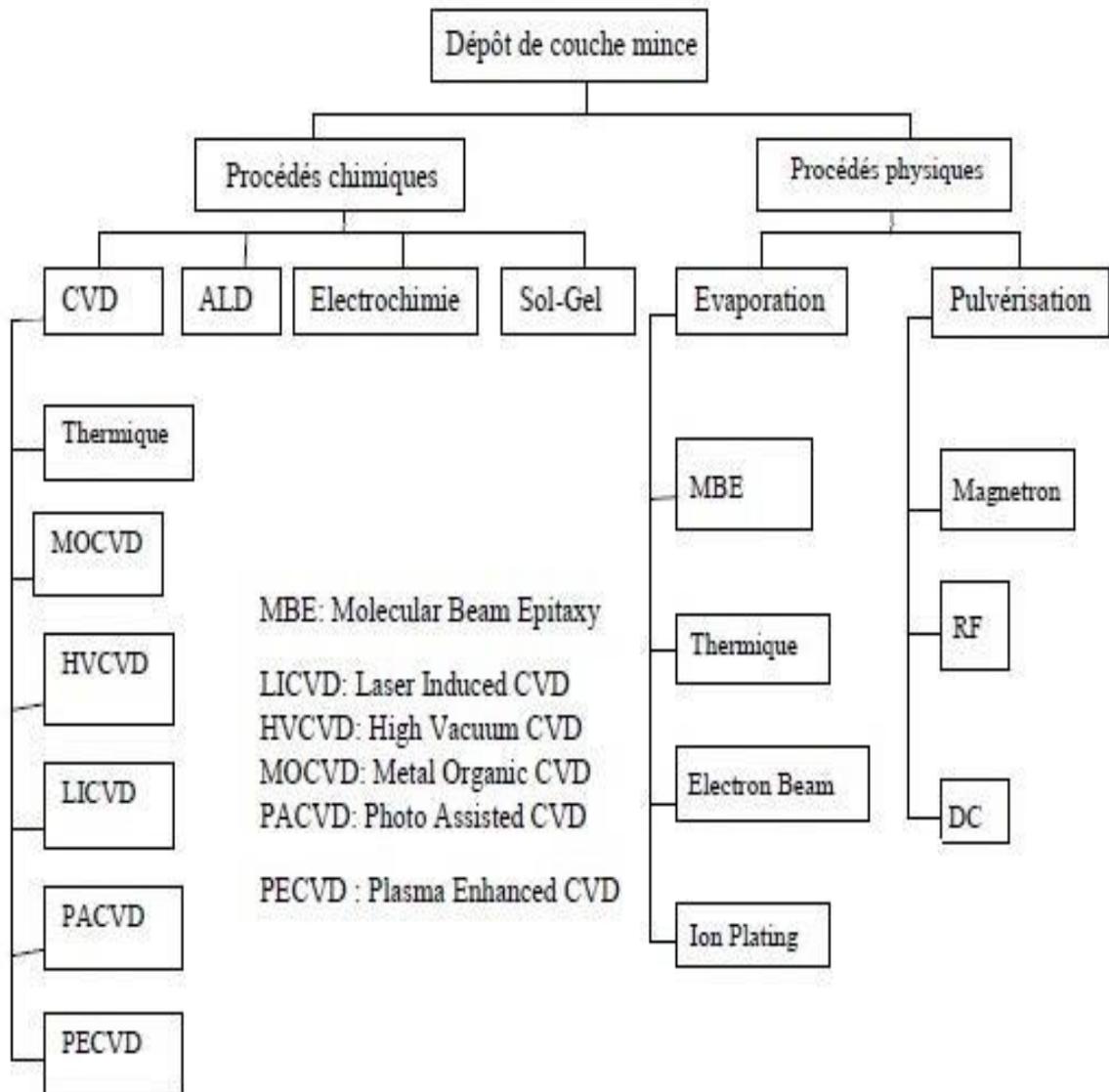
Étapes du Dépôt				
1	Préparation du Substrat	2	Technique de fabrication Sous vide	
3	Création du vide par pompage primaire, secondaire	4	Control	* Epaisseur * Arrangement cristallin des atomes
			cristallin	amorphe

**Tableau I.1** : Etapes du dépôt

Pour cela, nous distinguons deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide à partir de précurseurs gazeux qui est utilisée industriellement, à cause de leur meilleur rendement « vitesse dépôt plus grande ». Parmi ces méthodes, électrolyse donne très bons résultats.
2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) est un ensemble des méthodes de dépôt sous vide qui sont utilisées en recherche, telles que la pulvérisation ou l'évaporation.

Figure suivante représente la classification des méthodes.



**Figure I.4 :** Techniques et procédés de dépôt de couches minces

Dans l'expérience, la préparation des matériaux en couches minces, il faut d'ajuster la croissance, la structure et la morphologie des couches pour obtenir des dépôts continus avec des interfaces les plus planes possibles. En revanche, certaines techniques conduisent à réaliser des dépôts amorphes, poly cristallins ou monocristallins.

### I.3.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Au début des années 1970, les premiers revêtements CVD étaient appliqués aux outils de coupe qui nécessite des températures plus élevées.

#### I.3.1.1. Principe de fonctionnement

Le CVD est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeux réagissent pour former une couche déposée sur un substrat dans une enceinte.

La couche est obtenue par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Alors, l'élévation de T est nécessaire pour maintenir la réaction chimique, le processus thermodynamique et cinétique, le phénomène de transport.

Tout système de CVD comporte trois parties :

- 1) Un système d'alimentation en vapeur de précurseurs
- 2) Le réacteur de CVD est alimenté par  Four  
Système de chauffage du substrat.
- 3) Un système de traitement des effluents gazeux.

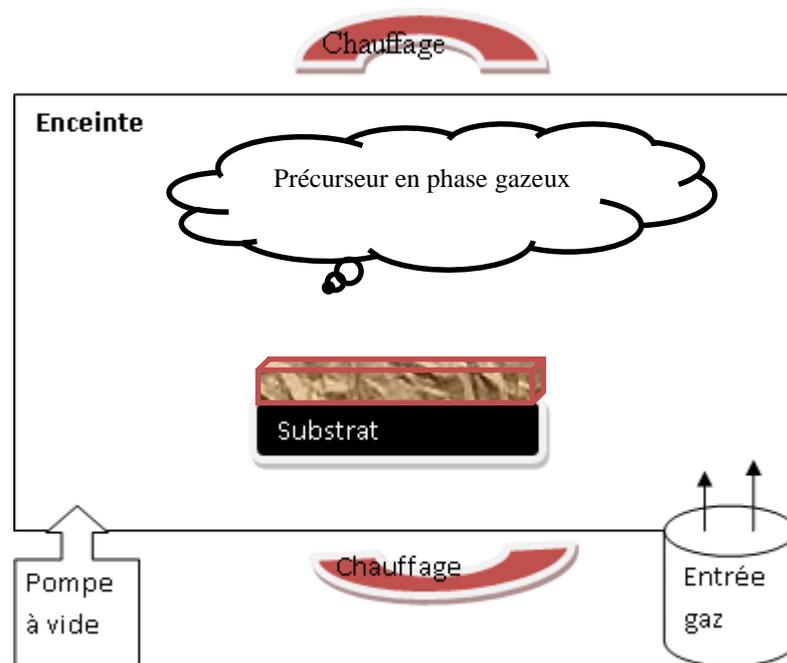
Il existe deux types de réacteurs :

- Réacteur à paroi chaude : il est chauffé directement et d'opérer à plus faible pression (à peu près 75 mTorr) pour lesquelles des dépôts se produisent bien sur les substrats.

Réacteur à paroi froide : le substrat seul est chauffé, et se produit à pression atmosphérique (LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition).

▪

Le principe de cette méthode est présenté dans la figure I.5 dans le cas de la paroi chaude pour produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté.

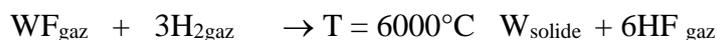


**Figure I.5 :** Schéma de principe du dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à paroi chaude.

Ensuite, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseur en phase gazeuse qui réagissent et /ou se décomposent à la surface pour générer le dépôt désiré dans la chambre à vide de type de réaction : monocristallins, poly cristallins, amorphes, épitaxies comme le Silicium, le Tungstène, des matériaux à haute permittivité électrique.

**Exemple :**

Dépôt de tungstène W par CVD : Ce dépôt est très réfractaire peut s'élaborer à l'aide de l'équation suivante :



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H<sub>2</sub>, une couche de Tungstène peut être élaboré avec CVD, Nous pouvons déposer des matériaux métalliques diélectriques et composites d'une part et d'autre part, nous pouvons activer la réaction chimique à l'aide d'un plasma comme (PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ou CVD Plasma, voir les figures I.6 et I.7.

**a) Avantages de CVD**

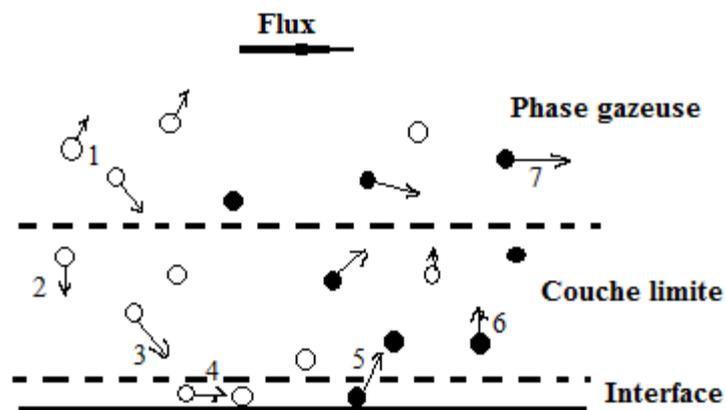
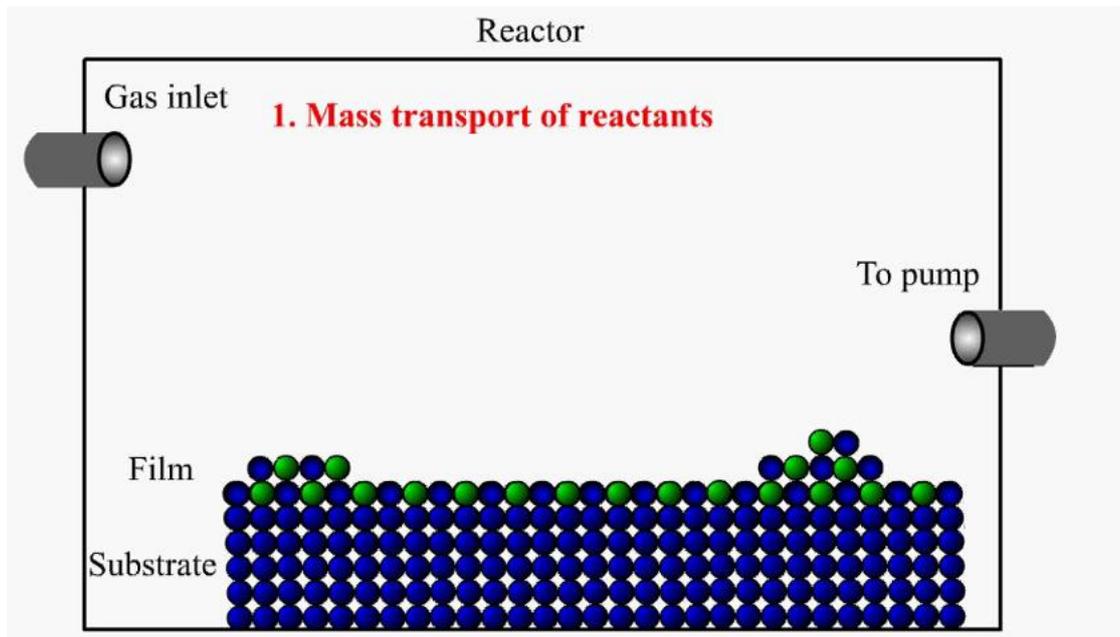
- Elle est facile d'obtenir un grand nombre d'éléments ou de composés chimiques
- Elle donne une bonne qualité des couches
- Excellent recouvrement des marches et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production.

**b) Inconvénient de CVD**

- ❖ Les couches sont peu denses, elles sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (Hydrogène, fluor, Chlore...).
- ❖ Tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD
- ❖ Le procédé de dépôt relativement lourd.
- ❖ En fortes températures de dépôt engendrent des contraintes résiduelles importantes pendant la phase de refroidissement qui dépendent des caractéristiques mécaniques du substrat et de la couche déposée.

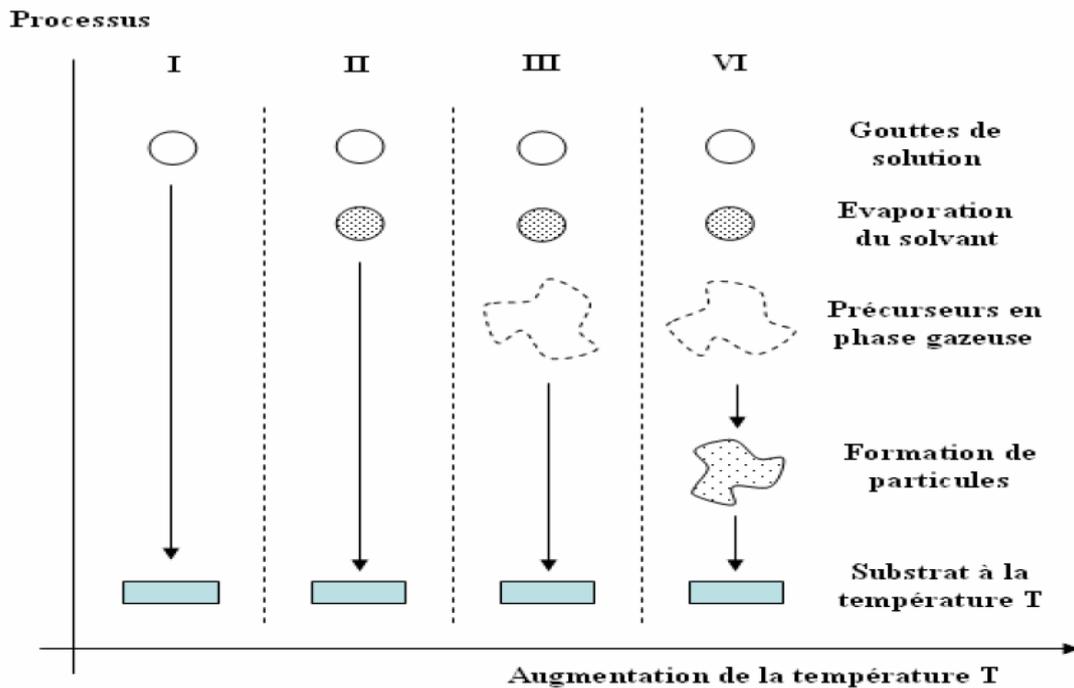
**c) Variantes du CVD**

- ✚ APCVD : Atmospheric pressue « à pression atmosphérique »
- ✚ MPCVD: Microwave Plasma-assited
- ✚ PECVD: Plasma-Enhanced “ T faible augmente le taux de réaction »
- ✚ MOCVD: Metal organic “métallo -organique”.



- (1) Convection du réactif gazeux (flux dynamique).
- (2) Diffusion du réactif vers le substrat.
- (3) Adsorption du réactif sur le substrat.
- (4) Réaction chimique de l'espèce adsorbée.
- (5) Désorption des produits gazeux de la réaction.
- (6) Diffusion de ses produits à travers la couche limite.
- (7) Evacuation des gaz du système.

**Figure I.6 :** Etapes de la cinétique du procédé CVD



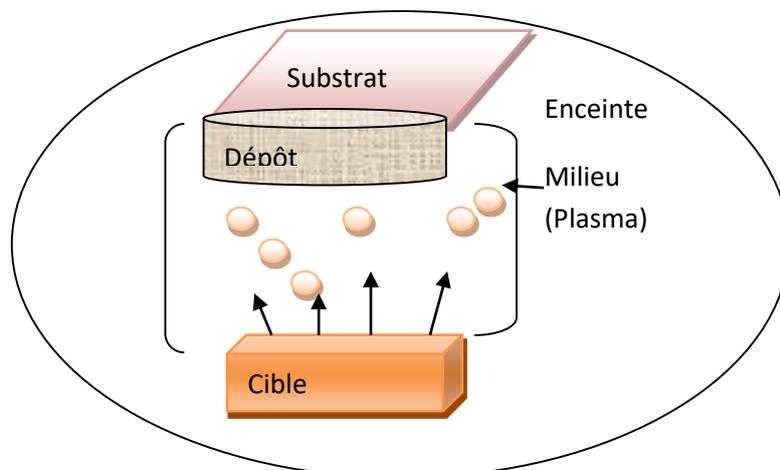
**Figure I.7 :** Différents processus pouvant intervenir en CVD selon la température de dépôt.

### I.3.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

Le premier revêtement PVD a été introduit au milieu des années quatre-vingt. Ce procédé regroupe l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique.

Nous pouvons distinguer les phénomènes suivants :

- ◆ Création de la ou les espèces à déposer (atomes, molécules).
- ◆ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- ◆ La croissance de la couche qui vient adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif), voir la figure I.8. Sachant que la technique de l'évaporation par résistance est la plus ancienne.



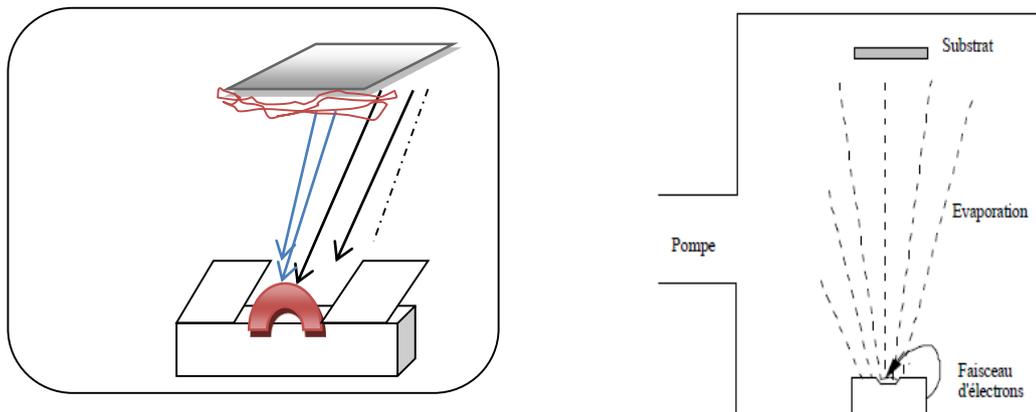
**Figure I.8 :** Principe du procédé PVD.

### I.3.2.1. Principe de l'évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer ou évaporer sous vide le matériau à déposer dans un creuset sous une haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir (couche fermée).

Il existe plusieurs techniques pour chauffer le matériau ou le mode d'évaporation de cible.

- a. **Chauffage** : on fait passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire, ou creuset, ou bateau par effet Joule.
- b. **Bombardement électronique** : est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau à l'aide d'un faisceau d'électron intense et énergétique d'ordre 5 à 10 KeV ou faisceau laser, voir la figure I.9.



**Figure I.9** : Dépôt par bombardement électronique

#### c. Quelques critères

Le chauffage à résistance et à induction permet l'obtention de revêtements à une vitesse de dépôt élevée. Cette vitesse dépend de

- La température
- La distance entre le creuset et le substrat
- Coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat
- Elle n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma.

#### d. Avantages

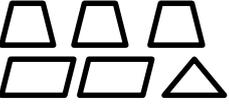
- Les couches sont denses
- Le control de processus est facile.
- Il n'y a pas de pollution.

#### e. Inconvénient

- ◆ Difficile de déposer des matériaux très réfractaires
- ◆ Les couches peuvent être contaminées.

**Exemple : influence de Ts**

Le tableau I.2 montre la morphologie de quelques structures des couches minces déposées qui est défini par le rapport entre la température du substrat Ts et la température de fusion Tf du matériau déposé.

Rapport	Structure de la couche	Aspect ou Morphologie
1) $T_s < 310^{-1} T_f$	Poreuse aux grains fins	
2) $T_s < 510^{-1} T_f$	Colonnaire	
3) $T_s < 710^{-1} T_f$	Grains rugueux	

**Tableau I.2 :** Quelques structures des couches minces déposées par évaporation thermique

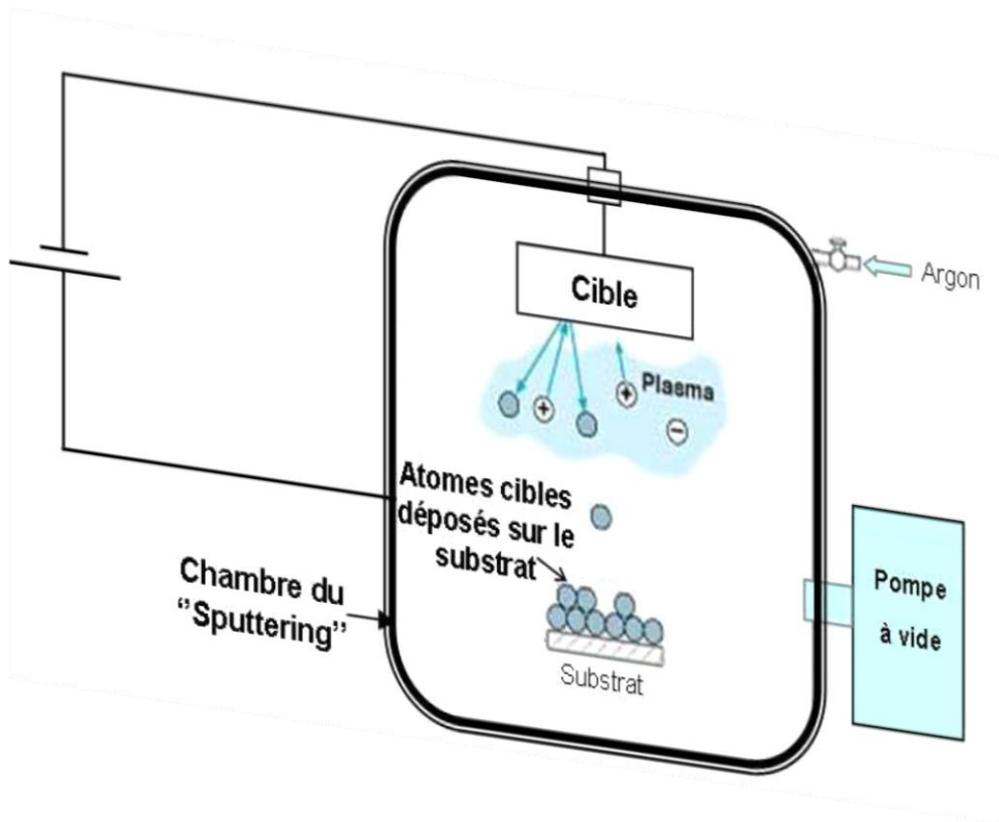
**I.3.2.2. Pulvérisation cathodique**

Pourquoi pulvériser ?

- ◆ Pour produire une vapeur d'atomes métalliques
- ◆ Pour condenser les atomes pulvérisés sur la surface du substrat.
- ◆ Pour former une couche par les atomes de vapeur.

**a) Principe de Pulvérisation cathodique**

Nous bombardons une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (Argon) à fin de pulvériser les atomes de la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposés sur le substrat « anode ». En choisissant la pression suffisante de 10 à 500 mTorr, puis en appliquant une tension de quelques KV entre l'anode et la cathode qui entraine une décharge auto-entretenu grâce à l'émission des électrons secondaires, voir la figure I.10.



**Figure I.10 :** Schéma de la technique de pulvérisation cathodique « Sputtering ».

### b) Définition du Plasma

Le plasma est formé des ions  $Ar^+$  et des électrons. Lorsque la pulvérisation de la cible devient négative, les ions  $Ar^+$  y sont accélérés et y sont arrachés un ou plusieurs atomes. Ces atomes pulvérisés se déposent sur le substrat et ils permettent la croissance de la couche mince voir le tableau I.3.

Il existe deux types de pulvérisation :

- i. **Simple :** l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre ; soit le vide  $\approx 10^{-6}$ Torr, soit d'injecter un gaz argon (plasma).
- ii. **Réactif :** injecter quelques pourcentages d'un gaz actif «  $O_2$ ,  $N_2$  ».

### c) Avantages

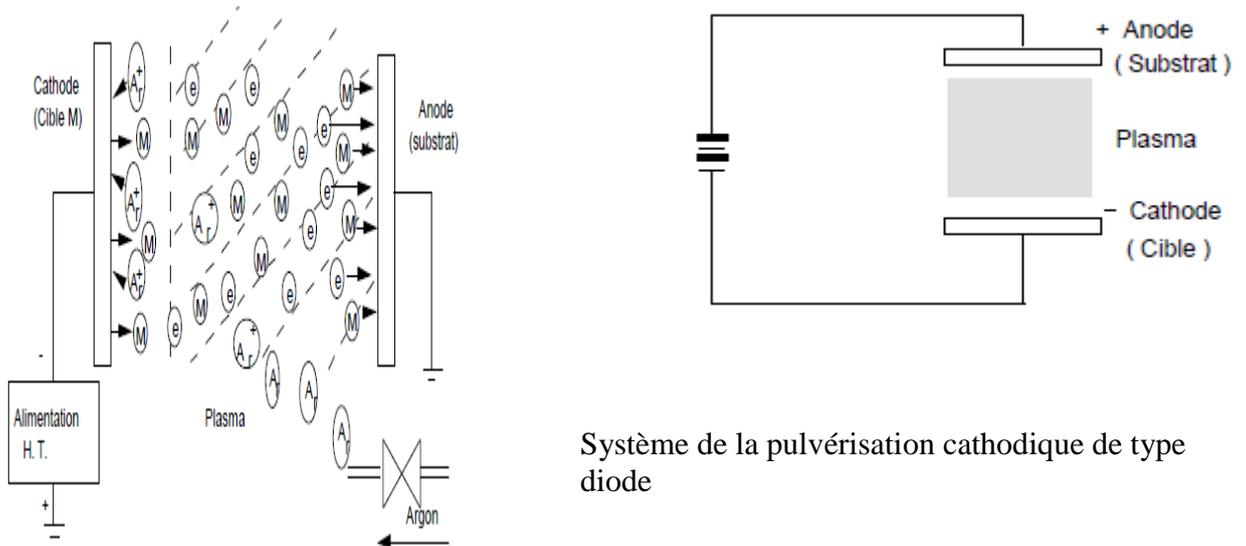
- ⊕ Sa capacité à synthétiser rapidement un grand nombre d'échantillons de caractéristiques variables, comme la magnétorésistance géant qui donne des multicouches à épaisseur variable.

- o + o + - o o + - o + - o + - o + o - o - + o - + o - + o - + o - + o o - + o + - o + - o - + o - + o + - +	Plasma
o Atomes neutres - Electrons négatifs + Ions positifs	
Neutres :	Masse $M_n = 6,6 \cdot 10^{-23}$ g Température $T_n = 20^\circ \text{C} = 293 \text{ K} \cong 1/40 \text{ eV}$ vitesse moyenne $\bar{c}_n = 400 \text{ m/s}$
Ions :	Masse $M_i = 6,6 \cdot 10^{-23}$ g Température $T_i = 500 \text{ K} \sim 0,04 \text{ eV}$ vitesse moyenne $\bar{c}_i = 520 \text{ m/s}$
Electrons :	Masse $M_e = 9,1 \cdot 10^{-28}$ g Température $T_e = 23200 \text{ K} \sim 2 \text{ eV}$ vitesse moyenne $\bar{c}_e = 950 \text{ km/s}$
Vitesse moyenne des particules $\bar{c} = \left( \frac{8k_B T}{\pi M} \right)^{1/2}$	

**Tableau I.3:** Plasma et ses paramètres.

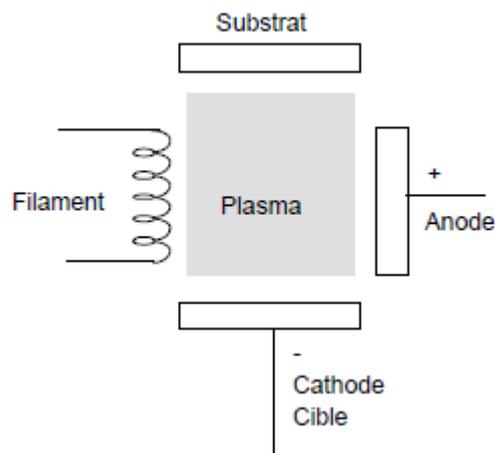
En revanche, nous distinguons plusieurs procédés.

- **Procédé diode** : voir la figure I.11
- **Procédé triode** : qui inclue une source auxiliaire d'électrons et permet de travailler avec des pressions de gaz plus faibles (0.1mTorr), voir la figure I.12
- **Procédé magnétron** : pour cela des aimants permanents distribués autour de la chambre à vide permettent de créer confinement magnétique du plasma et ainsi d'augmenter le rendement d'ionisation des électrons qui effectuent des trajectoires hélicoïdales.
- **Procédé radio fréquence** : ici, nous appliquons une tension radiofréquence qui permet de pulvériser des isolants entrainements aux procédés précédents.



Système de la pulvérisation cathodique de type diode

**Figure I.11 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode



**Figure I.12:** Système de la pulvérisation cathodique de type triode.