



**HAL**  
open science

## Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur

Yan Mei Jiang

► **To cite this version:**

Yan Mei Jiang. Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1992. Français. NNT: . tel-00002739

**HAL Id: tel-00002739**

**<https://theses.hal.science/tel-00002739v1>**

Submitted on 16 Apr 2003

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY  
n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD  
CENTRE D'ORSAY

# THÈSE

présentée  
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

par

**Yan-mei JIANG**

---

SUJET : Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur

Soutenue le 4 décembre 1992 devant la commission d'examen :

MM.	J.-M. Philibert	Président
	L. Dumoulin	Rapporteur
	P. Sudraud	Rapporteur
	J.-P. Torre	
	P. Garoche	



## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Philibert, qui m'a fait l'honneur de m'accueillir à l'Université de Paris-Sud, et qui a bien voulu être le président de mon jury.

Je remercie également Messieurs Louis Dumoulin, Pierre Sudraud, et Jean-Pierre Torre d'avoir accepté de faire partie du jury.

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, sous la direction de Monsieur Pierre Garoche qui a suivi pas à pas le déroulement de ce travail. Je suis heureuse de lui témoigner ici mon attachement et ma reconnaissance pour l'efficacité et la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé ce travail. Il a toujours su proposer les choix techniques et scientifiques adaptés à la résolution des problèmes que j'ai rencontrés au cours de ce travail. Je l'en remercie sincèrement. J'ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je voudrais remercier Monsieur François Pesty. Il m'a fait profiter avec enthousiasme de son expérience. Il m'a initié aux techniques d'interfaçage rapide et de programmation. Il m'a aidé pour la rédaction et la correction de ce mémoire. Sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et sa compétence m'ont apporté un encadrement déterminant dans toutes les phases de ce travail. Je l'en remercie sincèrement. Qu'il trouve ici l'expression de ma très grande amitié.

Je voudrais remercier Monsieur Albert Boix sans lequel nous n'aurions pu mettre en œuvre le dispositif haute tension.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Annie Vaurez pour sa collaboration très efficace ainsi que l'intérêt qu'elle a manifesté pour mon travail.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont participé à la réalisation du montage expérimental : Messieurs Bernard Boisset, Robert Philippe et Bernard Le Bourhis. Je remercie également Monsieur Jean-Pierre Le Pivert.

Ma reconnaissance va aussi aux membres du groupe pour les discussions enrichissantes, leurs suggestions et leurs conseils et surtout pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer autour de moi. Je n'oublierai pas le temps que nous avons passé ensemble.

J'ai eu à demander les services de beaucoup d'autres personnes au laboratoire. Mes remerciements vont également à M. P. Jodry et aux personnels administratifs du laboratoire pour l'accueil qu'ils m'ont toujours réservé.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mesdames Marie-Christine Myoupo et Yvette Dufour.

Enfin, merci à toute ma famille pour sa patience, ses encouragements et pour les sacrifices auxquels elle a consenti pendant ces années de recherches pour prendre soin de ma fille.

## A COMPUTER-CONTROLLED SPUTTERING DEVICE

### Abstract

The sputtering technique is one of the most used methods for thin film deposition. This method presents a lot of advantages, but it is delicate to put into operation in the case of thin films of alloys because it is very difficult to control the chemical composition. In order to solve this problem we have designed and realized a triode-multitarget-sputtering device controlled by computer.

This equipment is capable of depositing a thin film with a chemical composition defined to better than 0.4%. It allows us to control the chemical composition of a single atomic monolayer. The device consists of four parts : control of plasma, control of the deposition rate, fast sequencing of target polarization, and calculation as well as analysis and correction of sputtering yield.

The deposition rate is obtained by measuring a 16 MHz quartz resonance frequency, thanks to a counting chain connected to the computer. By using a digital vernier device, on the one hand we have increased the reading rate, in order to value and subtract the temperature drift of the quartz, on the other hand we have improved the resolution (10 picograms per second) which allows us to detect one thousandth of an atomic layer in a counting time of 100 milliseconds. This has been used to perform a dynamic adjustment of the chemical composition during the sputtering process, by controlling the target polarization with the computer.

This equipment has been used for manufacturing bolometric thin films covering a very large temperature range.



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>13</b>
---------------------------	-----------

## **Chapitre I - La pulvérisation cathodique**

<u>Introduction.....</u>	17
--------------------------	----

<u>I.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces .....</u>	17
--	----

I.1.1 Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD") .....	18
--	----

I.1.2 Dépôt en phase vapeur physique ("PVD") .....	21
--	----

I.1.2.1 L'évaporation .....	21
-----------------------------	----

I.1.2.2 L'ablation laser .....	22
--------------------------------	----

I.1.2.3 La pulvérisation cathodique .....	23
---	----

<u>I.2 Méthodes de pulvérisation cathodique .....</u>	23
---	----

I.2.1 La pulvérisation cathodique "diode" en courant continu .....	24
--	----

I.2.1.1 Description du dispositif .....	24
---	----

I.2.1.2 La décharge luminescente .....	25
--	----

I.2.1.2.1 La décharge obscure .....	25
-------------------------------------	----

I.2.1.2.2 La décharge Thompson.....	26
-------------------------------------	----

I.2.1.2.3 La décharge luminescente normale .....	26
--	----

I.2.1.2.4 La décharge luminescente anormale .....	27
---	----

I.2.1.2.5 La décharge luminescente d'arc.....	28
---	----

I.2.1.3 Les différentes zones de la décharge luminescente.....	28
--	----

I.2.1.4 Géométrie des électrodes.....	31
---------------------------------------	----

I.2.1.5 Description d'un plasma froid .....	32
---	----

I.2.1.6 Les limites du dispositif "diode" .....	34
---	----

I.2.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence.....	34
--	----

I.2.3 La pulvérisation cathodique "triode" .....	35
--	----



<u>I.3 Description des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique</u> .....	37
I.3.1 Création du plasma - Interaction entre l'électron et la molécule du gaz.....	37
I.3.1.1 Libre parcours moyen $\lambda$ .....	38
I.3.1.2 Flux d'atomes sur la surface .....	42
I.3.1.3 Distribution des grandeurs physiques dans un plasma froid .....	43
I.3.1.4 Collision élastique .....	43
I.3.1.5 Collision inélastique.....	44
I.3.1.6 L'ionisation.....	45
I.3.1.7 L'excitation.....	46
I.3.1.8 Relation entre l'énergie de l'électron et la probabilité d'ionisation.....	47
I.3.2. L'interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible .....	48
I.3.2.1 L'énergie transférée.....	50
I.3.2.2 L'énergie de l'ion $E_i$ est inférieure à l'énergie seuil du solide $E_s$ .....	50
I.3.2.3 L'énergie de l'ion $E_i$ est presque égale à l'énergie seuil du solide $E_s$ .....	50
I.3.2.3.1 Déplacement en surface .....	50
I.3.2.3.2 Déplacement en volume .....	51
I.3.2.4 Rendement de la pulvérisation cathodique .....	54

## **Chapitre II - Mesure haute résolution du taux de dépôt en présence d'un plasma froid**

<u>Introduction</u> .....	59
<u>II.1 Les différentes méthodes de la mesure de l'épaisseur d'un film mince</u> .....	59
II.1.1 Mesure directe de l'épaisseur du film.....	60
II.1.2 Mesure de l'épaisseur en fonction des propriétés physiques .....	61
II.1.3 Mesure de l'épaisseur en fonction de la masse.....	61
<u>II.2 Dispositif piézo-électrique de la mesure du taux de dépôt</u> .....	62
II.2.1 Les propriétés physiques du quartz.....	62
II.2.2 Les propriétés piézo-électriques du quartz .....	64
II.2.3 Les propriétés élastiques du quartz (fréquence de résonance).....	66

II.2.4 Les modes de vibration du quartz .....	66
II.2.5 Évolution avec la température des propriétés physiques du quartz.....	68
<b><u>II.3 Mesure du taux de dépôt</u></b> .....	<b>69</b>
II.3.1 Technique de mesure de la fréquence.....	70
II.3.2 Technique de mesure de la période .....	72
II.3.3 Technique d'adaptation d'impédance ("Z-match" ).....	73
II.3.4 Réalisation conventionnelle de mesure du taux de dépôt avec une balance à quartz.....	75
<b><u>II.4 Description de notre dispositif de mesure du taux de dépôt</u></b> .....	<b>76</b>
II.4.1 Oscillateur à quartz.....	76
II.4.2 Circuit trigger de Schmitt .....	78
II.4.3 Générateur de la porte de comptage .....	79
II.4.4 La chaîne de comptage et la gestion de la porte.....	79
II.4.5 Résolution et stabilité thermique .....	81
<b><u>Conclusion</u></b> .....	<b>83</b>

## **Chapitre III - Dispositif de pulvérisation cathodique assistée par ordinateur**

<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>87</b>
<b><u>III.1 Le bâti ultra-vide</u></b> .....	<b>88</b>
III.1.1 Le choix de l'ultravide .....	88
III.1.2 Description du bâti.....	88
III.1.3 Dispositif de pompage et d'étuvage.....	90
III.1.4 Dispositif d'injection du gaz.....	92
<b><u>III.2 Le générateur du plasma</u></b> .....	<b>92</b>
III.2.1 Le filament et son alimentation.....	94

III.2.1.1 Le filament .....	94
III.2.1.2 Le montage du filament .....	94
III.2.1.3 La durée de la vie du filament de tungstène.....	95
III.2.1.4 L'alimentation du filament .....	99
III.2.2 L'anode et son alimentation .....	100
III.2.2.1 L'anode .....	100
III.2.2.2 L'alimentation anodique .....	101
III.2.2.2.1 Amorçage du plasma .....	102
III.2.2.2.2 Régulation de tension et régulation de courant .....	104
III.2.3 L'analyse du gaz formant le plasma .....	104
III.2.4 Le confinement du plasma .....	106
<b><u>III.3 La polarisation de la cible</u></b> .....	<b>107</b>
III.3.1 La platine porte-cible et son alimentation cible .....	107
III.3.1.1 La platine porte-cible .....	107
III.3.1.2 L'alimentation cible .....	107
<b><u>III.4 Dispositif multicible</u></b> .....	<b>111</b>
<b>Chapitre IV - Contrôle par ordinateur de la composition chimique d'un film mince</b>	
<b><u>Introduction</u></b> .....	<b>115</b>
<b><u>IV.1 Principe du contrôle de la composition chimique</u></b> .....	<b>115</b>
IV.1.1 Les paramètres du plasma.....	118
IV.1.2 Le rendement de pulvérisation cathodique .....	118
<b><u>IV.2 Principe de l'asservissement du taux de dépôt</u></b> .....	<b>119</b>
IV.2.1 Cycle élémentaire du dépôt.....	119
IV.2.2 L'analyse du taux de dépôt.....	121
IV.2.3 Les dérives du quartz .....	122
<b><u>IV.3 Contrôle et asservissement de la composition chimique</u></b> .....	<b>123</b>

IV.3.1 Le calcul du rendement .....	125
IV.3.2 L'analyse du dépôt d'un film d'alliage AuGe .....	127
IV.3.2.1 La programmation des cibles.....	129
IV.3.2.2 Le mécanisme d'asservissement.....	130
IV.3.2.3 Le rendement de pulvérisation cathodique.....	132
IV.3.3 Contrôle de la composition chimique des films .....	133
<b><u>IV.4 Le dispositif de vernier digital</u></b> .....	<b>135</b>
IV.4.1 Le principe du vernier digital.....	135
IV.4.2 Les résultats obtenus par le vernier digital.....	139
IV.4.3 Le contrôle des fluctuations à court terme.....	140
IV.4.4 La programmation du courant cible .....	141
<b><u>IV.5 Homogénéité spatiale du film et distribution angulaire des atomes neutres éjectés de la cible</u></b> .....	<b>141</b>
IV.5.1 Détermination géométrique du gradient de composition chimique.....	142
IV.5.2 Mesure directe de la distribution angulaire .....	144
IV.5.3 Détermination du gradient de composition chimique .....	146
<b><u>Conclusion</u></b> .....	<b>147</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>149</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>151</b>
<b>Annexe</b> .....	<b>155</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>157</b>



## **INTRODUCTION**

Ces dernières années ont vu le développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la micro-électronique et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations techniques. Parmi toutes ces innovations, les méthodes de dépôt assisté par plasma sont parmi les plus fécondes, qu'il s'agisse d'une simple pulvérisation cathodique ou de processus plus complexes utilisant par exemple un plasma réactif. Notre travail de thèse se situe précisément dans cette perspective. Il vise à montrer qu'une bonne connaissance des mécanismes complexes régissant le processus de pulvérisation cathodique, l'utilisation des moyens rapides de traitement informatisé du signal en temps réel, et la mise au point d'un détecteur performant de taux de dépôt, permettent d'envisager une métallurgie fine des films minces, en particulier dans le domaine de la réalisation de films minces d'alliages.

En effet, la pulvérisation cathodique d'alliages offre de nombreuses perspectives. D'une part elle permet d'étendre le domaine de composition des alliages au delà des limites imposées par les règles de la thermodynamique à l'équilibre, grâce au désordre atomique introduit par le processus de pulvérisation. D'autre part elle procure une excellente adhésion du film sur son substrat et donne finalement accès à des transformations à température ambiante qui sont rendues possibles par l'originalité des transferts de charge et d'énergie au sein d'un plasma froid.

Cependant, la complexité des mécanismes de pulvérisation cathodique, d'érosion des cibles et la maîtrise des processus d'échange d'énergie dans un plasma froid, rend difficile le contrôle précis de la composition chimique du film déposé. C'est pour tenter de mieux comprendre et de maîtriser ces mécanismes complexes que nous avons entrepris cette étude d'un dispositif de pulvérisation cathodique. Une analyse systématique des fluctuations de la composition chimique d'un film mince déposé par pulvérisation cathodique a été entreprise. Les mécanismes dominants ont été identifiés et quantifiés. Pour chacun d'eux un processus de correction a été imaginé, testé puis mis en œuvre. Cette analyse a ainsi permis de concevoir et de réaliser un dispositif de pulvérisation cathodique à courant continu, triode, ultravide, multicible, et asservi par un ordinateur qui permet de déposer des films minces dont la composition chimique est définie à mieux que quatre pour mille. Ce dispositif a été utilisé pour développer un nouveau type de matériau thermométrique film mince, qui permet d'envisager la réalisation d'une matrice de détecteurs bolométriques de très haute sensibilité.

Au chapitre I nous présenterons les différentes méthodes de dépôt ainsi que leurs avantages respectifs. Nous rappellerons brièvement les caractéristiques d'un plasma froid ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie entre les différents bains thermiques. Une attention particulière sera portée à la description des collisions ions/cible ainsi qu'à leur conséquence sur les rendements de pulvérisation cathodique et sur la distribution angulaire des atomes neutres éjectés de la cible.

Le chapitre II rappellera les propriétés piézo-électriques des quartz et montrera qu'un accroissement significatif de la sensibilité peut être obtenu en augmentant la fréquence de résonance du dispositif.

Au chapitre III, nous décrirons le bâti ultra-vide que nous avons développé en soulignant les aspects qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle de la composition chimique et son asservissement.

Dans le chapitre IV, nous présenterons d'abord le principe utilisé pour le contrôle de la composition chimique. Nous décrirons ensuite les résultats obtenus ainsi que son application à la réalisation d'un film bolométrique de très grande sensibilité. Finalement nous présenterons un dispositif de vernier digital qui permet de mesurer rapidement de très faibles valeurs du taux de dépôt. Cet outil nous a permis de suivre les fluctuations temporelles et spatiales du taux de dépôt et d'en comprendre les origines. C'est la lecture de cet outil d'analyse et le pilotage séquentiel de la durée de polarisation des cibles par un ordinateur qui constitue l'articulation centrale de ce nouveau dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur.

## **Chapitre I**

# **LA PULVÉRISATION CATHODIQUE**





# Chapitre I

## La pulvérisation cathodique

### **Introduction**

Dans ce chapitre nous décrivons d'abord des diverses méthodes utilisées pour la fabrication de films minces sous vide. Nous décrivons ensuite plus particulièrement le principe de la pulvérisation cathodique en soulignant les avantages et les difficultés rencontrées dans sa mise en œuvre. Nous montrerons que malgré leurs nombreux avantages, les méthodes de dépôt en phase vapeur chimique [1] ne conviennent pas à nos applications. Nous présenterons ensuite les méthodes d'évaporation en montrant qu'elles ne permettent pas la fabrication de films hors d'équilibre. Finalement nous présenterons les différents dispositifs de pulvérisation cathodique en montrant que le dispositif triode à courant continu est bien adapté à notre application. Une attention particulière sera portée au mécanisme de la décharge lumineuse afin de bien comprendre les conditions qui permettent l'obtention d'un plasma stable. Nous rappellerons ensuite les mécanismes de transfert d'énergie entre les différents bains thermiques et la notion de libre parcours moyen dans un plasma froid. Ces phénomènes ainsi que les mécanismes de transfert d'énergie à l'interface plasma/cible permettront de préciser les conditions nécessaires au contrôle de la distribution angulaire des atomes éjectés de la cible.

### **I.1 Méthodes générales de dépôt de couches minces**

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micrométrique ou submicrométrique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [1] et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [2]. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-1[3].

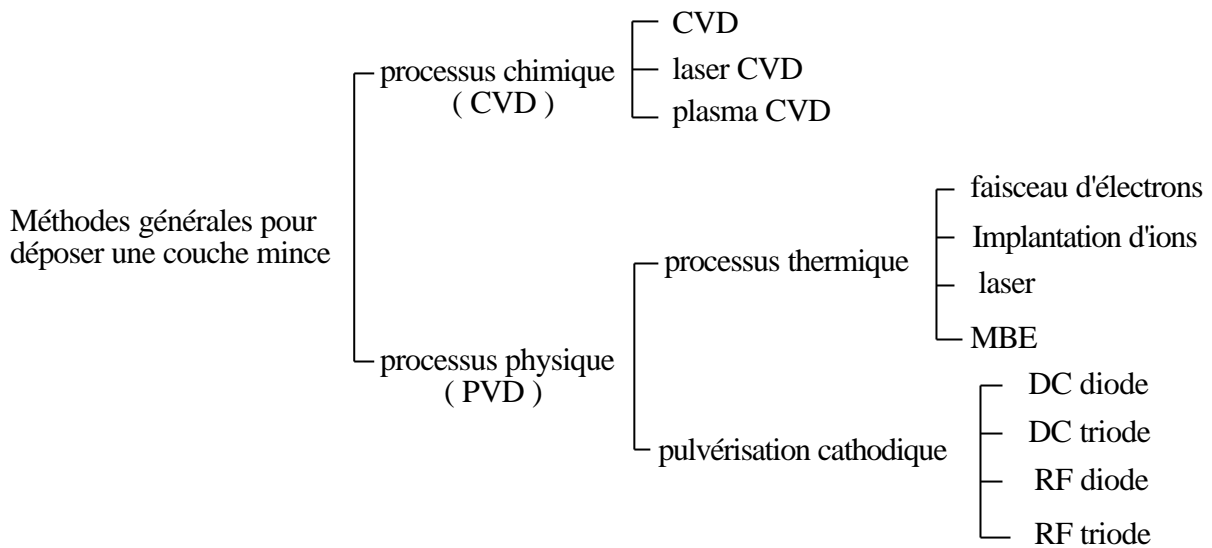


Figure I-1 Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide

### I.1.1 Dépôt en phase vapeur chimique ("CVD")

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [4]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low-Pressure Chemical Vapor Deposition [5]). Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I-2, dans le cas de la paroi chaude.

A titre d'exemple, le dépôt d'un film de tungstène très réfractaire peut se faire à l'aide d'une méthode décrite par 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 obtenue. Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites comme nous le montrons dans les tableaux (I-1) et (I-2).

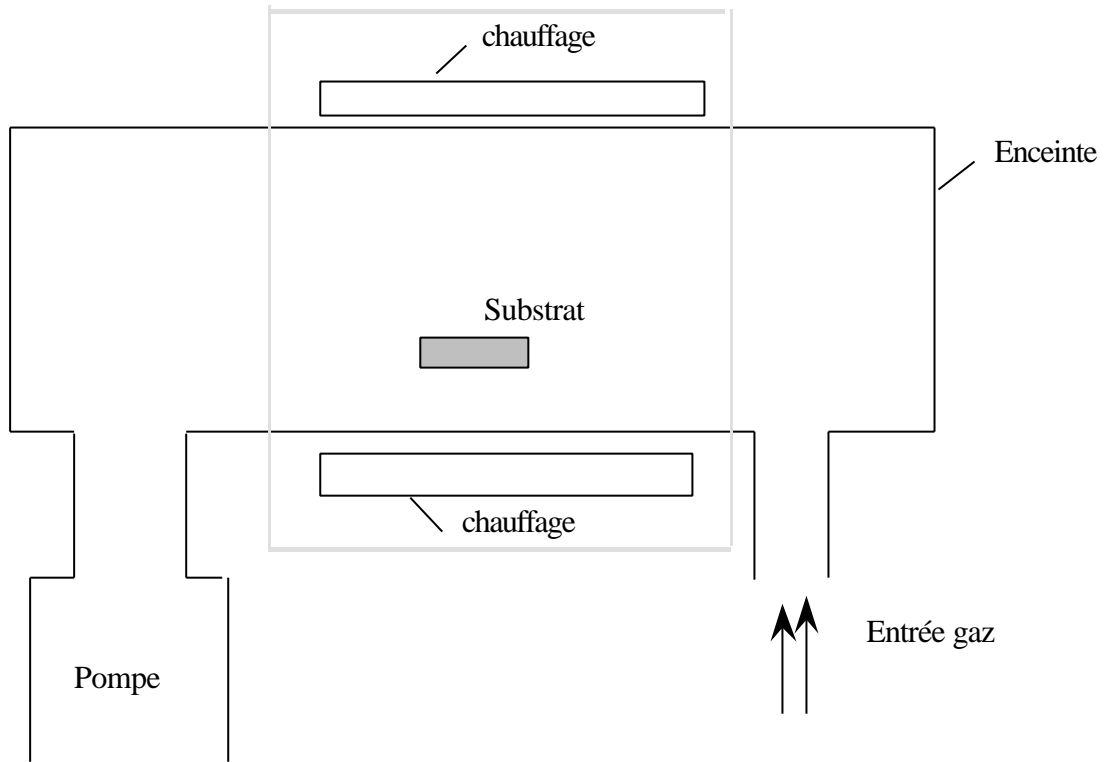


Figure I-2 Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à parois chaudes

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [6].

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
Al	$3 \text{ AlCl} \leftrightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$	
Cu	$\text{CuCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeCl}_3$	500 — 1000
Au	$3 \text{ AuCl}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{AuCl}_6$ décomposition d'AuCl par chauffage	
Ge	$2 \text{ GeI}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$ décomposition de $\text{GeH}_4$ par chauffage	450 400 — 1100
Ti	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ décomposition de $\text{TiI}_4$ par chauffage	1100 — 1400 1200 — 1500
W	$\text{WF}_6 + \text{H}_2$ $\text{WCl}_6 + \text{H}_2$ décomposition de $\text{W}(\text{CO})_6$ par chauff.	400—700 600 — 700 350 — 600

Tableau (I-1) Matériaux métalliques et diélectriques obtenus par CVD

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	900 — 1050
	$\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$	1000 — 1500
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	800 — 1300
MoSi	$\text{Mo} + \text{SiCl}_2$	1100 — 1300
WB	$\text{WCl}_3 + \text{BBr}_3$	1400 — 1600
SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$	1900 — 2000
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	900—1100
	$\text{TiCl}_4 + \text{C} + \text{H}_2$	900—1100

Tableau (I-2) Matériaux composites obtenus par CVD

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [7], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface. Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses, ils 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, et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde. C'est pourquoi ce type de procédé n'a pas été retenu pour fabriquer notre couche mince bolométrique.

### I.1.2 Dépôt en phase vapeur physique ("PVD")

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

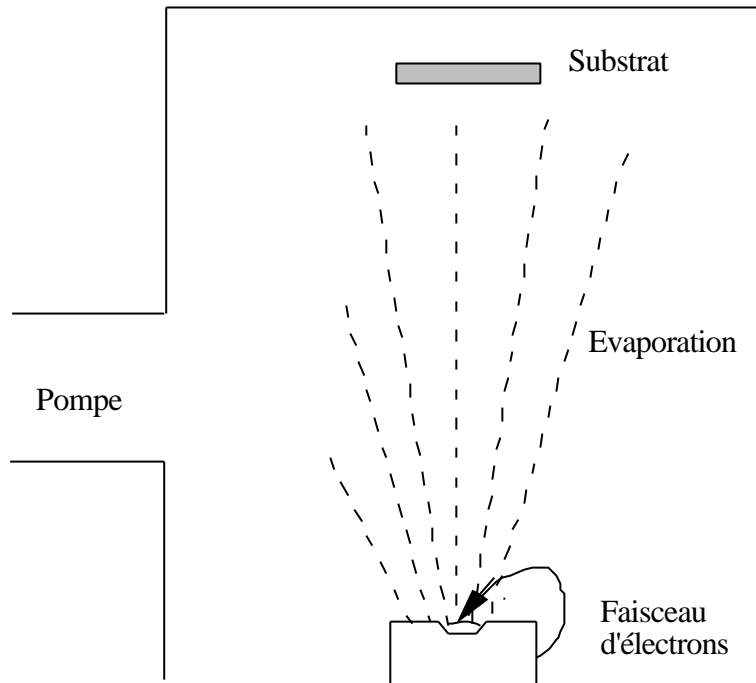
#### I.1.2.1 L'évaporation

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [5] ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation de matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation de matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I-3.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [8].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à  $10^{-6}$  torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant elle ne convient pas à

la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.



*Figure I-3 Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons*

### I.1.2.2 L'ablation laser

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [9] et rapidement appliquée par d'autres groupes. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser eximère ou laser YAG. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une " plume " de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

### I.1.2.3 La pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [4].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de  $10^{-6}$  torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène  $O_2$  ou de l'azote  $N_2$ . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. 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, triode à courant continu, ou haute fréquence. Nous décrirons ces méthodes de pulvérisation cathodique dans le paragraphe suivant.

## **I.2 Méthodes de pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présenté dans la figure I-4 :



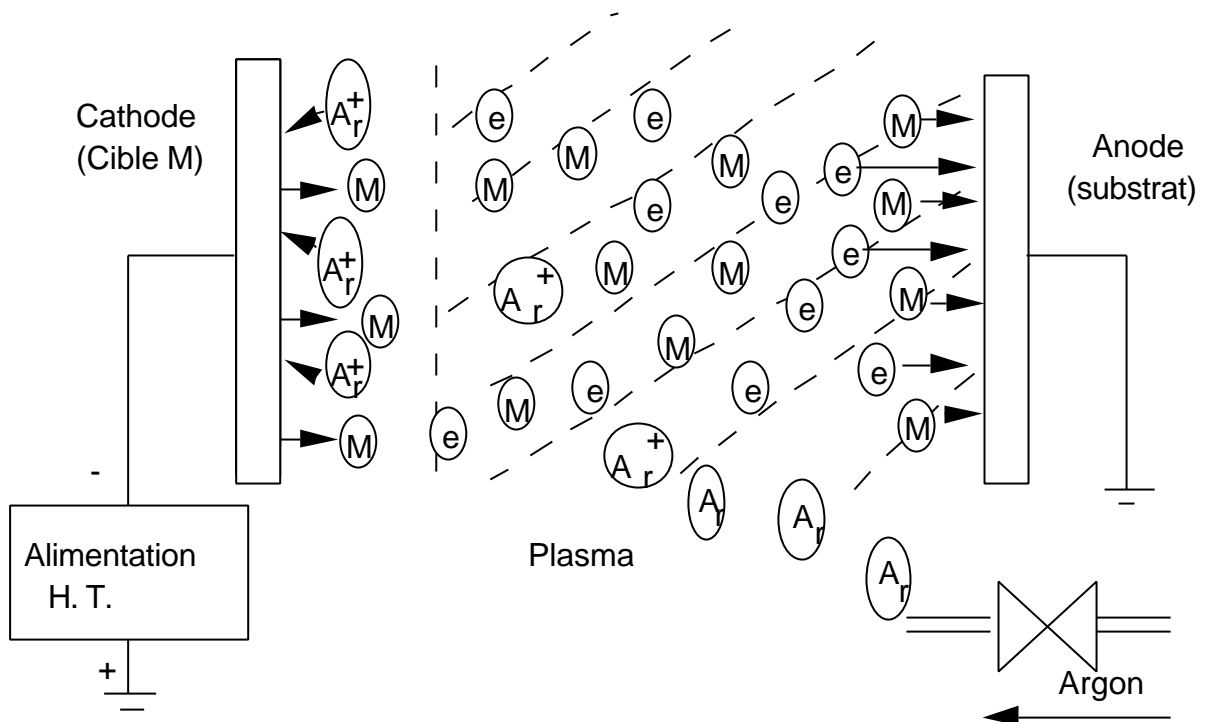


Figure I-4 Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode

Ces particules sont généralement les ions d'argon  $Ar^+$  du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. Afin de bien comprendre la décharge luminescente, nous allons analyser les mécanismes mis en jeu dans la pulvérisation cathodique diode car il s'agit de la méthode la plus simple mais aussi la plus ancienne pour créer une décharge luminescente.

## I.2.1 La pulvérisation cathodique diode en courant continu

### I.2.1.1 Description du dispositif

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode [10] est décrit sur la figure I-5. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à  $10^{-3}$  torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distante de quelques centimètres. La cathode froide, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée

au pôle négatif d'un générateur de tension de quelques kilovolts. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse.

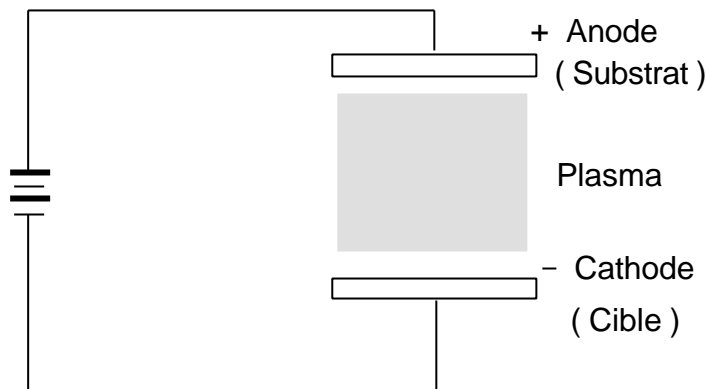


Figure I-5 Le système de pulvérisation de type "diode"

#### I.2.1.2. La décharge lumineuse [6]

Après avoir fait le vide dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ  $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$  torr en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur. Il apparaît une décharge lumineuse entre les électrodes lorsque une haute tension est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires. Quelle est l'origine de cette décharge lumineuse ? Nous l'expliquerons en présentant la courbe courant-tension entre ces deux électrodes décrite sur la figure I-6.

##### I.2.1.2.1 La décharge obscure

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules. Donc la densité de courant reste constante dans la gamme de  $10^{-16}$  à  $10^{-14}$  ampère/cm<sup>2</sup>. Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence. C'est la zone AB de la figure I-6. Cette zone s'appelle la décharge obscure.

## I.2.1.2.2 La décharge Thompson

Quand la tension appliquée est supérieure à 600 volts, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît car la collision entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique, ce qui provoque de nouvelles ionisations. C'est la zone BC de la figure I-6.

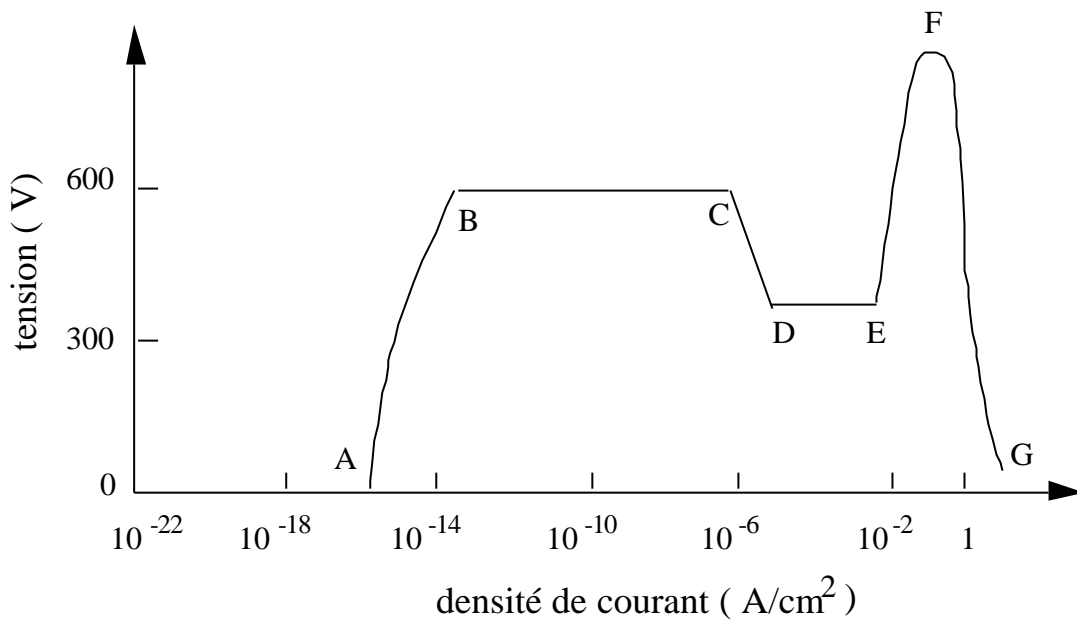


Figure I-6 La courbe tension-courant entre les deux électrodes lors d'une décharge lumineuse dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode

## I.2.1.2.3 La décharge lumineuse normale.

Au-delà du point C, le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone de transition CD, suivie de la zone DE où il apparaît une décharge lumineuse normale. L'émission d'électrons et d'ions est provoquée par la collision des électrons sur les atomes neutres. A ce moment, la décharge lumineuse se maintient même avec une tension très faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité du courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge lumineuse normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité du courant peut être quelques dizaines de fois plus grande que celle d'une cathode plate et lisse.

La zone cathodique est le siège d'une très forte concentration en ions positifs qui se déplacent, toutes choses égales par ailleurs, beaucoup moins vite que les électrons. Partout

ailleurs, les deux densités spatiales positive et négative ont le même ordre de grandeur et se neutralisent respectivement sauf au voisinage de l'anode où il y a une concentration d'électrons. Ainsi, chaque électrode est entourée d'une sorte de "gaine" d'ions de signe contraire à celui de sa charge. A l'intérieur de cette gaine (où les charges d'espace sont d'un seul signe), les conditions sont très semblables à celles qui existent dans une diode ordinaire à cathode émettrice.

Dans la zone DE, l'intensité du courant est encore faible car la chute cathodique reste constante tant que la gaine cathodique luminescente ne recouvre pas complètement la surface de la cathode. Afin de disposer d'un fort courant anodique, la pulvérisation cathodique fonctionne dans la zone EF où l'on observe le régime de la décharge luminescente anormale.

#### I.2.1.2.4 La décharge luminescente anormale.

Dans le régime de la décharge anormale (zone EF), la surface de la cathode est complètement recouverte. Dans cette zone, si l'on augmente le courant au-delà du point E, la tension augmente. La chute de potentiel de la cathode dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz parce que dans la décharge luminescente normale, quand le courant s'accroît au-delà d'une certaine valeur, la luminescence remplit toute la région de la cathode. Si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre, ceci diminue la distance entre la cathode et les couches d'ions  $d_n$  (voir le paragraphe I.2.1.3). En conséquence il faut augmenter la chute de potentiel de la cathode pour que les ions aient une plus grande énergie de bombardement de la cathode. Ceci produit beaucoup d'électrons secondaires ce qui augmente le courant. Pour un gaz et un matériau donné, la tension d'allumage  $V$  ne dépend que du produit de la pression du gaz  $P$  et la distance  $D$  entre les deux électrodes :  $V = PD$ . Cette relation s'appelle la loi de Paschen comme indiqué sur la figure I-7.

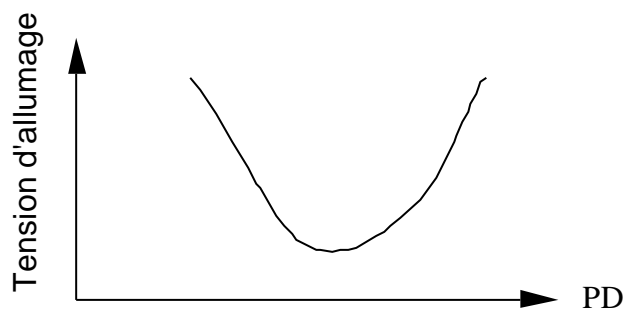


Figure I-7 Courbe de Paschen

Sur la figure I-7, on trouve que la tension d'allumage passe par une valeur minimum. Si la pression est trop basse ou si la distance entre les électrodes est trop petite, les électrons secondaires ne peuvent pas provoquer de collision ionisante avant de rejoindre l'anode. Si la pression est trop haute ou si la distance entre les électrodes est trop grande, les ions produits par choc peuvent perdre leur énergie à cause des collisions inélastiques. Ces ions ont alors une énergie trop faible pour provoquer l'ionisation d'électrons secondaires au contact de la cathode. Dans la plupart des dispositifs de pulvérisation cathodique, il vaut mieux que le produit PD soit à droite de la tension minimum d'allumage. Dans les dispositifs où la distance entre les électrodes est petite, il faut augmenter la pression afin de provoquer le démarrage de la décharge luminescente.

Pour déposer un film uniforme, la pulvérisation cathodique doit être réalisée dans une condition de décharge luminescente anormale pour que la surface de la cathode puisse être couverte complètement afin de couvrir le substrat uniformément. C'est l'ensemble de ces contraintes qui nous a amené à développer un dispositif original d'alimentation anodique à régulation du courant.

#### 1.2.1.2.5 La décharge luminescente d'arc.

Si l'on travaille en régime de décharge luminescente anormale, une augmentation du courant risque de transformer la décharge luminescente anormale en décharge luminescente d'arc. La tension entre les deux électrodes s'abaisse alors brutalement et le courant augmente rapidement comme s'il y avait un court-circuit entre les deux électrodes. En effet, la décharge d'arc provoque l'émission d'une grande quantité d'électrons à la surface de la cathode. Ceux-ci provoquent à la fois des ionisations et des recombinaisons dans les couches ioniques, ce qui fait disparaître la chute de potentiel de la cathode: c'est le court-circuit. La décharge se concentre alors dans la zone entourant la cathode. Cette brutale augmentation de courant peut être à l'origine de la destruction de la cathode et du circuit d'alimentation électrique. Le contrôle du courant par un dispositif électronique doit donc être conçu de manière à supporter ce régime de court-circuit. Comme nous le verrons dans le chapitre III c'est l'une des difficultés que nous avons rencontrée dans la réalisation de l'alimentation anodique.

#### 1.2.1.3 Les différentes zones de la décharge luminescente

Les différentes zones de la décharge luminescente sont décrites dans la figure I-8(a).

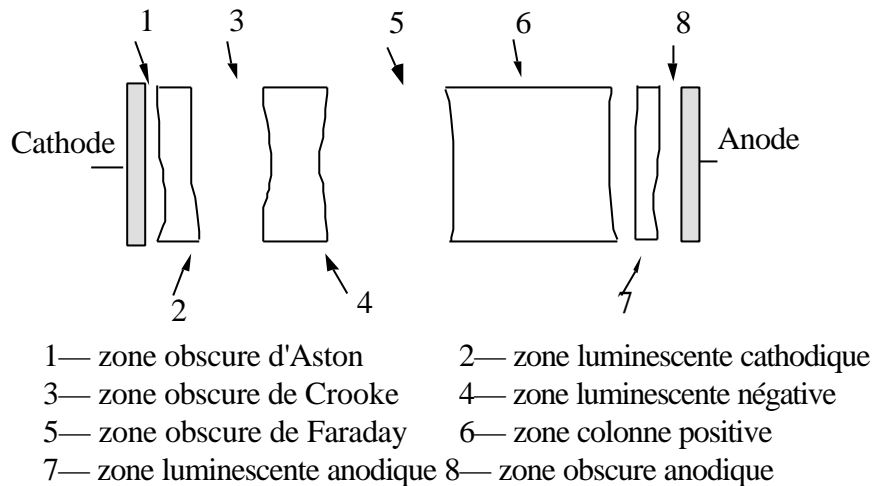


Figure I-8 (a) Les différentes zones de la décharge lumineuse

La formation de ces zones peut être expliquée de la manière suivante : au début, la tension appliquée entre les deux électrodes est faible, les quelques électrons émis par la cathode provoquent l'ionisation des atomes. Donc tout près de la zone cathodique se forme une zone obscure d'Aston. Dans un système diode où il n'y a pas de filament pour émettre des électrons, la zone d'Aston est large et dans un système à cathode chaude, comme celui que nous utiliserons, cette zone est étroite. A droite de la zone obscure d'Aston se situe une zone brillante. C'est la zone lumineuse de la cathode car les électrons accélérés provoquent l'excitation des atomes et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la "luminescence cathodique". Si les électrons sont encore accélérés par un champ électrique, ils provoquent l'ionisation par le choc inélastique sur les atomes neutres. Dans cette zone, les ions positifs qui viennent de la zone lumineuse négative et qui possèdent une faible vitesse, peuvent se recombiner avec les électrons en provoquant la luminescence.

Après avoir traversé la zone lumineuse, les électrons sont accélérés. Ils ont donc des difficultés à se recombiner avec les ions, et donc ils traversent une zone sans luminescence : c'est là l'origine de la zone obscure de Crooke. Quand ces électrons quittent celle-ci, ils ont acquis une énergie suffisante pour provoquer des ionisations.

Par suite de la valeur élevée de leur masse, les ions se déplacent lentement vers la cathode. Ils forment une charge d'espace qui s'accumule dans cette zone. C'est pourquoi c'est dans cette région que s'effectue la plus grande partie de la chute de potentiel. Parce que la densité des ions est très forte, les électrons vont perdre une grande partie de leur énergie par suite des chocs inélastiques avec les ions. Dans cette zone, il y a donc une grande probabilité de recombinaison des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative. Après avoir traversé la zone lumineuse négative, la plupart des électrons ont perdu leur énergie et seule une faible proportion d'entre eux peut sortir de cette zone.

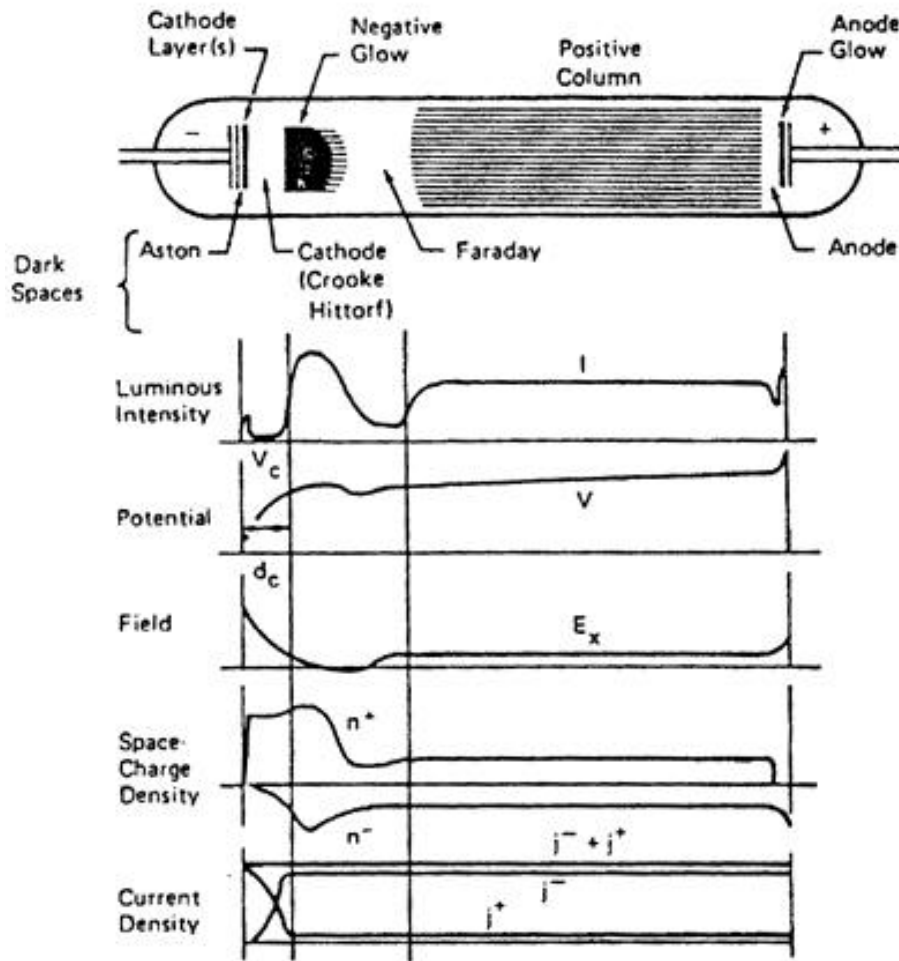


Figure I-8 (b) L'évolution des paramètres entre les deux électrodes

Ces électrons sont accélérés progressivement après avoir passé la zone obscure de Faraday et provoquent l'ionisation par choc avec les atomes. Parce que cette quantité d'électrons est très faible, ces ions ne peuvent former une charge d'espace dense, donc le reste de la décharge est quasiment équipotentielle. L'évolution du potentiel est présentée sur la figure I-8 (b).

Une présentation simplifiée du principe de la décharge lumineuse entre deux électrodes est présentée sur la figure I-9. C'est donc dans la zone obscure de Crooke que les ions, formés dans le plasma par choc avec les électrons, sont accélérés. En fait, comme nous le verrons plus loin, seule une très faible proportion des atomes d'argon est ionisée: environ un pour dix mille. Ces ions bombardent la cathode avec une énergie de plusieurs kilo-électron-volts (keV) provoquant l'éjection des atomes de la cathode. Si l'on désire modifier la direction incidente des ions bombardant la cathode, il faudra donc agir à son voisinage, dans la zone de Crooke.

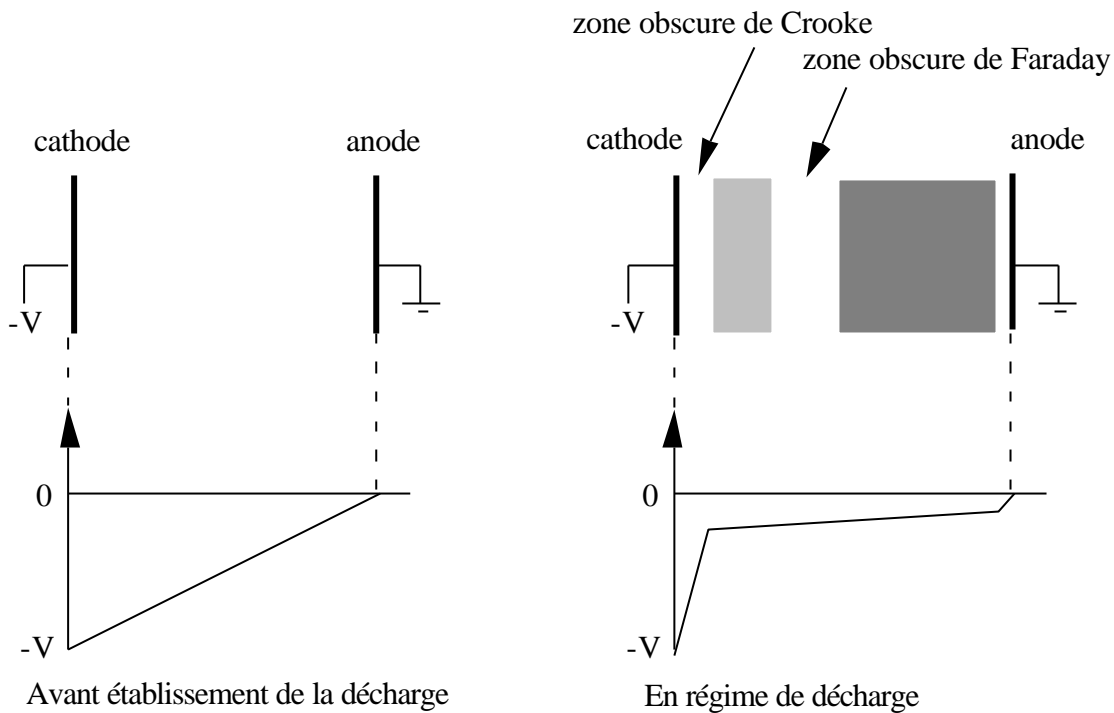


Figure I-9 Principe de la décharge lumineuse entre les deux électrodes

#### I.2.1.4 Géométrie des électrodes

La distance entre les électrodes doit être optimisée. En effet, si la distance est trop grande, la décharge est concentrée au centre de ces deux électrodes ; cela provoque le bombardement exclusif du centre de la cathode. Si la distance est trop petite, la décharge est dispersée, ce qui provoque un bombardement sélectif du bord de la cathode ; dans ces deux cas, l'homogénéité du film est mauvaise. En général, cette distance doit être comprise entre quelques centimètres et quelques dizaines de centimètres. Dans tous les cas, il faut prévoir le refroidissement de la cathode car la dissipation d'énergie résultant de l'impact des ions peut provoquer la fusion de celle-ci [6].

On peut placer l'enceinte dans un champ magnétique. Ce champ tend alors à localiser le plasma par suite de l'action de la force de Lorentz sur les particules chargées. On peut ainsi augmenter la densité du plasma au voisinage de la cible, ce qui permet d'accroître l'efficacité du dispositif. C'est ainsi que la pulvérisation cathodique est utilisée pour la fabrication de films minces. Comme nous le verrons par la suite c'est cette propriété que nous avons tenté d'utiliser pour étudier la distribution spatiale du taux de dépôt dans notre dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur.



### I.2.1.5 Description d'un plasma froid

L'effet d'une décharge électrique dans un gaz est la production d'un gaz ionisé, ou "plasma", contenant des ions, des électrons et des particules neutres. Le plus souvent ces particules sont dans des états excités, avec des densités respectives  $N_i$ ,  $N_e$  et  $N_n$  [11]. L'ensemble est électriquement neutre, c'est-à-dire que la densité des ions  $N_i$  est égale à la densité des électrons  $N_e$ , comme indiqué dans la figure I-10.

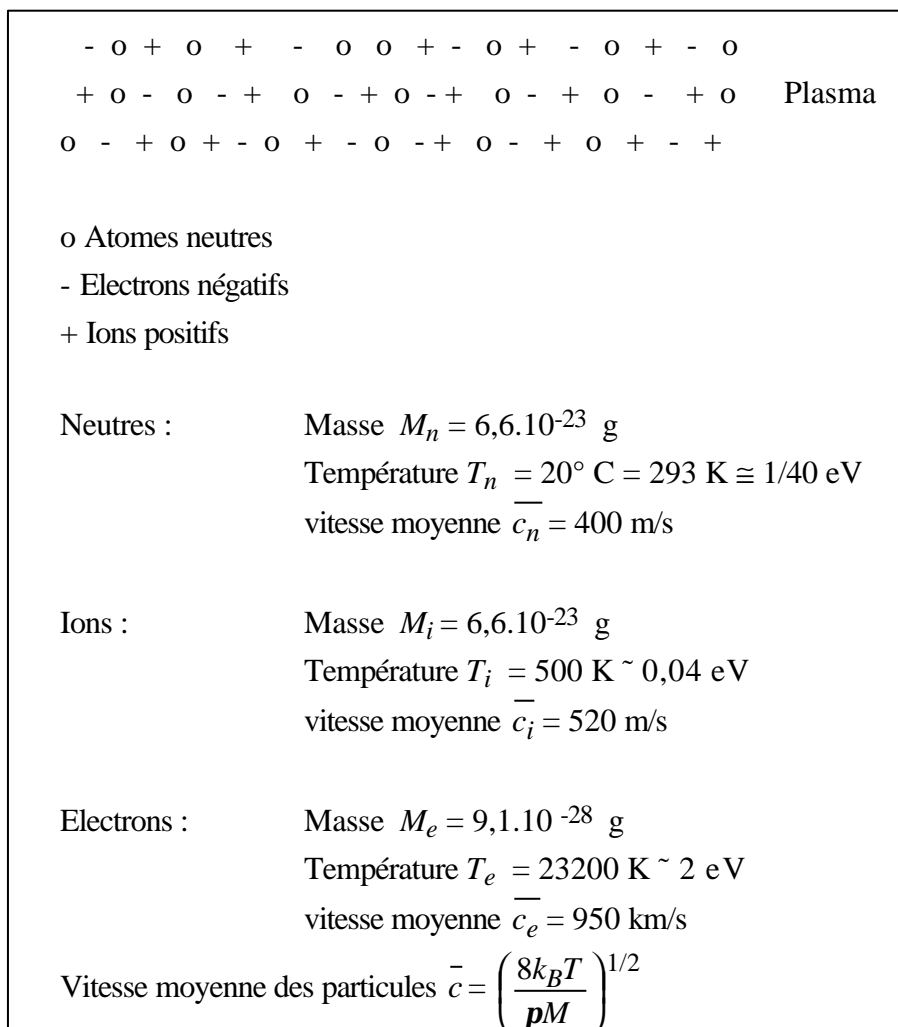


Figure I-10 Le plasma et ses paramètres [12]

La neutralité électrique, qui résulte des forces électrostatiques liant les espèces chargées, est réalisée en moyenne sur une échelle appelé la "longueur de Debye"  $D_e$ . Que représente cette longueur ? Considérons une charge  $q$  au sein du plasma. Sur une distance égale à la longueur de Debye  $D_e$ , elle se trouve entourée d'un certain nombre de charges de signes opposés qui tendent à neutraliser son champ coulombien : c'est l'effet d'écran de

Debye, observé dans les électrolytes [11]. On peut montrer qu'il devient effectif sur la longueur  $D_e$ , définie par la formule suivante :

$$D_e = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{N_e q_e^2}} \quad (\text{I-1})$$

où :

$\epsilon_0$  est la constante diélectrique du vide

$k_B$  est la constante de Boltzman:  $1,38 \cdot 10^{-38}$  J/K,

$T_e$  est la température d'électron ( $T_e = 23200$  K  $\sim 2$  eV),

$N_e$  est la densité des électrons (en  $\text{cm}^{-3}$ ),  $q_e$  est la charge de l'électron (en coulombs).

Son ordre de grandeur se calcule par la formule pratique :

$$D_e = 6.9 \sqrt{\frac{T_e(\text{K})}{N_e(\text{cm}^{-3})}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{eV})}{N_e(\text{cm}^{-3})}}$$

Pour une pression de  $7,5 \cdot 10^{-4}$  torr, la densité d'électron  $N_e$  est égale à  $2,6 \cdot 10^9/\text{cm}^3$ , avec  $D_e = 0.2$  mm.

La neutralité électrique n'existe donc qu'à une échelle d'observation supérieure à  $D_e$ . Un calcul simple montre d'ailleurs que pour séparer un électron d'un ion sur une distance égale à  $D_e$ , l'énergie dépensée contre la force de rappel électrostatique est de l'ordre de l'énergie thermique  $k_B T_e$ . C'est-à-dire que l'agitation thermique des électrons ne peut provoquer la séparation des charges que sur une distance inférieure à  $D_e$ . En revanche, bien que les particules de chacune des espèces soient à l'équilibre thermo-dynamique, les espèces différentes ne sont pas à l'équilibre thermodynamique entre elles, mais dans un état stationnaire pour lequel les trois espèces de particules ont des températures  $T_e$ ,  $T_i$  et  $T_n$  différentes [13,14]:

$$T_e = 23200 \text{ K}$$

$$T_i = 500 \text{ K}$$

$$T_n = 293 \text{ K}$$

Ces valeurs typiques de la température ont été calculées d'après la formule ci-dessous.

$$\frac{1}{2} M_j V_j^2 = \frac{3}{2} k_B T_j \quad (j = i, e, n) \quad (\text{I-2})$$

où:  $M_j$  est la masse de l'espèce  $j$ ,

$T_j$  est la température absolue de l'espèce  $j$ ,

$V_j$  est la vitesse de l'espèce  $j$ .

Comme l'indique la formule (I-2), la température  $T_j$  de l'espèce  $j$  de masse  $M_j$  est déterminée par la règle de l'équipartition de l'énergie.

#### I.2.1.6 Les limites du dispositif "diode"

Le système de pulvérisation cathodique DC diode présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est lié à la nécessité d'utiliser une valeur élevée de la pression ( $10^{-1}$  ou  $10^{-2}$  torr ) pour entretenir une décharge stable [10]. En effet aux pressions élevées, on observe dans les films déposés la présence en quantité non négligeable d'impuretés, en provenance principalement :

- du gaz de bombardement, par exemple de l'argon occlus dans les couches,
- de l'atmosphère résiduelle ; par exemple de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou des molécules organiques, qui ne peuvent être totalement éliminés du fait de la faible dynamique de pompage dans la gamme de pression considérée.

La présence d'impuretés dans l'enceinte se fait d'autant plus ressentir au niveau des couches que, par suite du phénomène de rétrodiffusion des particules pulvérisées, les vitesses de dépôt sont relativement faibles : toujours inférieures à quelques micromètres par heure. Cet ancien procédé est donc peu performant.

#### I.2.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence [4,12]

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation diode DC, mais on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (1 kV crête à crête). On peut ainsi maintenir la décharge jusqu'à une pression inférieure à  $10^{-3}$  torr. Si l'on ajoute un champ magnétique continu au champ électrique haute fréquence, on peut maintenir une décharge stable jusqu'à quelques  $10^{-4}$  torr .

Ceci est un avantage considérable car le libre parcours moyen des molécules gazeuses est d'environ 50 cm (voir le paragraphe I.3.1.1). La plupart des atomes éjectés de la cible ne rencontreront pas les molécules du gaz résiduel. L'avantage essentiel du procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [22], car dans des systèmes à courant continu les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation. Pour éviter cela, on choisit d'utiliser un plasma haute fréquence. Dans le cas du système triode, on applique une

tension haute fréquence à la cible. On élimine de cette manière, d'une alternance à l'autre, les charges qui ont tendance à s'y accumuler.

Considérons par exemple une plaquette de saphir placée sur un conducteur porté à un potentiel haute fréquence. Lorsque ce conducteur est porté à un potentiel négatif par rapport au plasma, il attire les ions qui pulvérisent le saphir jusqu'à ce que les charges positives ainsi apportées créent un potentiel égal et opposé au potentiel du conducteur. La pulvérisation s'arrête alors puisque l'attraction des ions est compensée par le potentiel des charges à la surface du saphir. Si maintenant, nous inversons la polarité du conducteur, celui-ci va attirer les électrons présents dans le plasma. Ces électrons en s'accumulant sur la cible vont neutraliser la charge positive, autorisant ainsi de nouveau l'attraction des ions au cours de l'alternance suivante.

Une des applications les plus fréquentes de cette méthode est la réalisation de films multicouches isolant-conducteur avec des machines équipées de plusieurs cibles haute fréquence. Ces machines sont utilisées pour la réalisation de condensateurs en couches minces. Les vitesses de dépôt obtenues grâce à ce procédé sont directement proportionnelles à la puissance appliquée sur la cible ; le courant ionique est lui aussi directement proportionnel à la puissance dissipée dans la cible. Ces procédés nécessitent l'utilisation de générateurs haute fréquence de puissance, de dispositifs d'adaptation d'impédance de cible, et de toute la technologie propre aux ondes haute fréquence. Par suite, ils sont relativement lourds à mettre en œuvre. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un système fonctionnant en courant continu puisque notre projet ne concerne pas la pulvérisation de matériaux strictement isolants.

### I.2.3 La pulvérisation cathodique triode

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure I-11, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz, un sur dix mille, se trouvant entre ces deux électrodes.

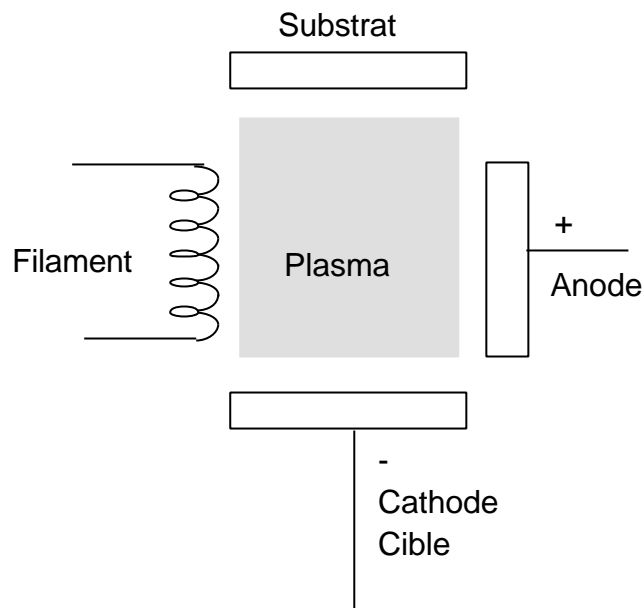


Figure I-11 Schéma de principe du système triode

La cathode est un filament de tungstène chauffé par effet Joule à une température de l'ordre de 2500 °C. La densité  $J_e$  du courant d'électrons éjectés de la surface du filament est donnée par la formule ( I-3 ) :

$$J_e = AT^2 \exp\left(-\frac{E_x}{k_B T}\right) \quad (\text{A/m}^2) \quad (\text{I-3})$$

où :  $A$  est la constante d'éjection

$T$  est la température absolue (kelvins)

$E_x = q_e V$  est le travail de sortie du matériau éjectant les électrons (eV)

Un champ magnétique superposé au champ électrique permet d'allonger les trajectoires électroniques en les spiralant et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation par choc. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte. L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine générant le champ magnétique, est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Le potentiel de la cible n'ayant aucune influence sur le maintien de la décharge, on pourra se contenter de tensions faibles (500 à 1500 volts ou moins), ce qui annule les risques de claquage. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait que l'on pourra déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenter sous n'importe quelle forme.

Dans le système triode, la décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC diode : de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  torr, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma. De plus, ce système présente une très grande souplesse d'utilisation : la cible, indépendante du plasma, est bombardée à des énergies faibles, ce qui n'est pas le cas dans le système diode.

### I.3 Description des mécanismes mis en jeu lors de la pulvérisation cathodique

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, le mécanisme de notre système de pulvérisation cathodique triode DC est le suivant : une cathode chaude émet des électrons grâce à un filament de tungstène qui supporte une très haute température de  $2500^{\circ}\text{C}$ . Ces électrons sont accélérés par un champ électrique créé par une anode de +150 volts. En voyageant vers l'anode, ces électrons percutent des atomes du gaz d'argon de l'enceinte. Le gaz d'argon est ionisé et crée le plasma par le choc des électrons. Des ions positifs du plasma du gaz d'argon  $\text{Ar}^+$ , qui sont des particules énergétiques vont bombarder la surface de la cible mise à un potentiel de -1500 volts par rapport à celui du plasma. Des atomes de la cible sont éjectés dans toutes les directions sous vide et déposés sur un substrat. Parmi ces processus, nous voulons décrire ici le mécanisme de création du plasma et comment les ions d'argon  $\text{Ar}^+$  bombardent la surface de la cible car ce sont des processus très importants pour la pulvérisation cathodique.

#### I.3.1 Création du plasma-interaction entre l'électron et la molécule du gaz

D'après la loi d'Avogadro [12], il existe 35 molécules gazeuses dans un volume de  $1\ \mu\text{m}$  cube à  $10^{-3}$  torr et  $0^{\circ}\text{C}$  comme indiqué sur la figure I-12 :

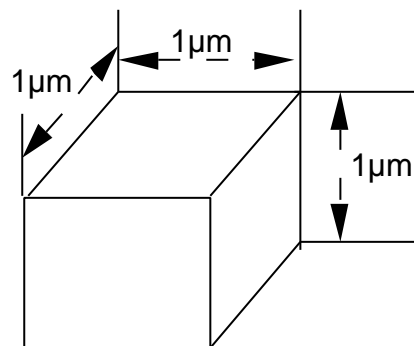


Figure I-12  $1\ \mu\text{m}$  cube contient 35 molécules gazeuses à la pression de  $10^{-3}$  torr.

Donc notre enceinte de 17 litres environ, on peut dénombrer  $2,3 \cdot 10^{16}$  molécules à  $7,5 \cdot 10^{-4}$  torr et  $20^\circ\text{C}$ . La vitesse moyenne des molécules d'argon à  $20^\circ\text{C}$  est d'environ 400 m/s, celle des ions d'argon est de 520 m/s et celle des électrons est de 950 km/s (voir paragraphe I.2.1.6). On voit ici que la vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions, et donc que la température des électrons est beaucoup plus élevée que celle des ions, comme cela est indiqué par la formule (I-2).

Les électrons émis par le filament et accélérés dans le champ électrique créé par l'anode ont une certaine probabilité d'entrer en collision avec les molécules d'argon constituant le gaz de basse pression contenu dans l'enceinte. Quatre processus conduisent à des échanges d'énergie entre les électrons et les molécules gazeuses d'argon : ionisation, recombinaison, excitation et relaxation. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la formation des ions, c'est à dire l'ionisation et l'excitation, puisque seules ces particules chargées sont sensibles à l'action du champ électrique de la cible qu'elles bombardent.

Avant de décrire le mécanisme de collisions entre l'électron et la molécule du gaz, nous présentons d'abord un rappel sur la notion de libre parcours moyen dans un plasma.

### I.3.1.1 Libre parcours moyen $\lambda$

Le tableau (I-3) présente les vitesses moyennes calculées en utilisant la formule (I-2) pour une série de gaz :

Gaz	He	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>g</sub>
Vitesse moyenne à $15^\circ\text{C}$ , en m/s	1200	1700	570	450	430	380	450	360	170

*Tableau (I-3) Vitesses moyennes pour différents gaz*

Ce tableau montre que les vitesses moyennes pour la plupart de gaz sont plus grandes que la vitesse de son (environ 340 m/s). Mais pourquoi en réalité les molécules de gaz ne se dispersent-elles pas aussi rapidement que l'indique la vitesse moyenne calculée ? Par exemple, quand on ouvre une bouteille d'éther, son odeur n'est pas transférée immédiatement quelques mètres plus loin. Il faut attendre un certain temps pour constater le transfert [15]. Cette contradiction a été résolue historiquement par Clausius en introduisant le concept de libre parcours. Le libre parcours est la distance parcourue par un atome d'un gaz entre deux collisions avec les atomes de ce même gaz. Comme après chaque choc, la direction de son mouvement peut être changée, sa trajectoire est chaotique comme l'indique la figure I-13.

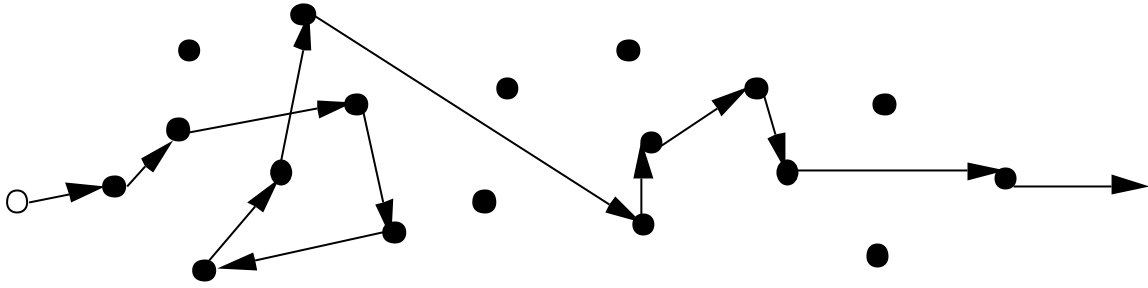


Figure I-13 Trajectoire en ligne brisée décrivant le libre parcours d'une molécule.

Le processus de collision est aléatoire. Une valeur moyenne de ce libre parcours est calculée, il s'agit du libre parcours moyen. La formule (I-4) en donne l'expression pour les molécules d'un gaz de diamètre  $d$  à pression  $P$  et à température  $T$ .

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p d^2 P} = 2,331 * 10^{-20} \frac{T}{d^2 P} (\text{encm}) \quad (\text{I-4})$$

$k_B$  est la constante de Boltzman  $1,38 \cdot 10^{-38}$  J/k,

$T$  est la température absolue (en kelvins)

$P$  est la pression (en torr)

$d$  est le diamètre de molécule (en cm)

En effet, supposons que la diamètre de la molécule soit égal à  $d$ . Prenons la direction du mouvement du centre d'une molécule choisie comme axe, prenons  $d$  comme rayon, on construit alors le cylindre de longueur  $v$ , où  $v$  est la vitesse de la molécule comme présenté sur la figure I-14.

Les molécules dont le centre se trouve dans le cylindre doivent être percutées pendant l'unité de temps. Le nombre moyen de collision d'une molécule avec les autres molécules pendant l'unité de temps s'appelle la probabilité de collision,  $y'$  (où  $n$  est la densité de molécule) :

$$y' = n p d^2 v$$



L'on considère ici que les autres molécules ne bougent pas, et on néglige la distribution de la vitesse des molécules. Si l'on en tient compte, on trouve alors que la probabilité de collision  $\mathbf{y}$  s'écrit :

$$\mathbf{y} = \sqrt{2} n p d^2 v$$

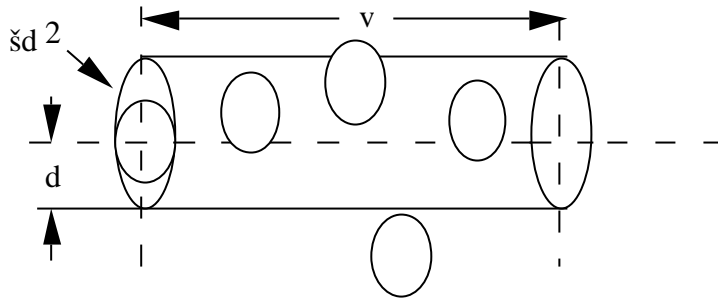


Figure I-14 Schéma simple pour calculer le nombre de collisions entre des molécules identiques.

La longueur du cylindre  $v$  divisée par la probabilité de collision  $\mathbf{y}$  dans le cylindre est la distance moyenne entre les chocs, c'est-à-dire le libre parcours moyen  $\mathbf{l}$  :

$$\lambda = \frac{v}{\mathbf{y}} = \frac{v}{\sqrt{2} n p d^2 v} = \frac{1}{\sqrt{2} n p d^2}$$

En posant  $P = nk_B T$ , on retrouve la formule (I-4).

Si la pression s'abaisse, la densité du gaz diminue, c'est-à-dire que la probabilité pour un atome de rencontrer les atomes du gaz résiduel diminue, alors le libre parcours moyen s'allonge. Par contre si la pression s'élève, le libre parcours moyen diminue.

Par exemple, pour une molécule d'argon dont le diamètre  $d$  est égal à  $3,68 \cdot 10^{-8}$  cm, pour une pression de  $P=10^{-3}$  torr et pour une température  $T=300$  K, nous obtenons une valeur de  $\mathbf{l}$  égale à 5,1 cm. Le tableau (I-4) ci-dessous nous montre l'évolution du libre parcours moyen avec la pression.

Pression (torr)	lpm $\lambda$ (cm)
10 <sup>-3</sup>	5
10 <sup>-2</sup>	0,5
10 <sup>-1</sup>	0,05
1	0,005

Tableau (I-4) l'évolution du libre parcours moyen avec la pression.

On voit clairement que dans la gamme de pression que nous utilisons ( $P= 10^{-3}$  torr), le libre parcours moyen sera de l'ordre de la moitié de la distance cible/substrat.

La formule (I-4) donne la valeur du libre parcours moyen entre deux chocs pour les molécules d'un gaz. Quand le libre parcours moyen est plus grand que la dimension de l'enceinte  $L$ , cette formule indique que la molécule percute  $L/\lambda$  fois la paroi avant de rencontrer une autre molécule. Par exemple, si la distance de l'enceinte  $L$  est égale à 10 centimètres et la pression de l'enceinte est égale à  $10^{-6}$  torr, le libre parcours moyen est de 5000 centimètres d'après la formule (I-4). Cela veut dire que cette molécule frappe 500 fois la paroi avant de rencontrer une autre molécule.

La notion de libre parcours moyen pour un gaz est bien plus simple que pour un plasma froid parce que les espèces en présence ions, électrons, atomes ont à la fois des sections efficaces de collision et des vitesses différentes. De plus, ce gaz de particule est chargé et les effets d'écran de Debye jouent un rôle considérable. Par exemple, le libre parcours moyen pour un ion d'argon  $\text{Ar}^+$  entre deux chocs avec les molécules du gaz est donné par la formule :

$$l_i = \frac{1}{n_p d^2} = \sqrt{2} l \quad (\text{I-5})$$

où  $l$  est le libre parcours moyen pour une molécule d'argon. Supposons que le diamètre de l'ion et celui de la molécule soit tous deux égal à  $d$ . La vitesse des ions est plus grande que celle des molécules à cause de l'effet du champ électrique. La molécule ne bouge pas par rapport aux ions. Donc la formule dérivée de la figure (I- 4) est rigoureuse pour les ions.

Quant aux électrons, leur vitesse est beaucoup plus grande que celle des molécules à cause de l'effet de champs électriques et de leurs faibles masses. On peut donc considérer que les molécules ne bougent pas par rapport aux électrons. On pose que diamètre de l'électron est  $\frac{d}{2}$ , plus petit que  $d$  : le diamètre d'un ion ou d'une molécule. Le libre parcours moyen pour un électron percutant une molécule du gaz est donc :

$$I_e = \frac{1}{nP \left(\frac{d}{2}\right)^2} = 4 \sqrt{2} I \quad (\text{I-6})$$

Le tableau (I-5) présente le libre parcours moyen d'une molécule, d'un ion et d'un électron pour une famille de gaz à la température de 25°C et pour une pression de 1 torr.

Gaz	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>	air	Hg
$\lambda$ (10 <sup>-3</sup> cm)	14,72	9,31	10,45	5,40	5,3	3,34	5,09	3,8
$\lambda_i$ (10 <sup>-3</sup> cm)	20,9	10,32	14,8	7,67	7,52	4,75	7,22	5,4
$\lambda_e$ (10 <sup>-3</sup> cm)	84	53	59,2	30,2	30,2	18,9	28,8	21,6

Tableau (I-5) Libre parcours moyen des molécules, ions et électrons pour une famille de gaz.

### I.3.1.2 Flux d'atomes sur la surface

Le flux d'atomes du gaz sur la surface de l'enceinte à une pression de 0,75 mtorr et à une température de 20 °C est de 2,7.10<sup>17</sup> particules par centimètre carré et par seconde [12] :

$$\text{flux} = \frac{n\bar{c}}{4} = \frac{\bar{c}PV}{4k_B T} \quad (\text{I-7})$$

où  $n$  est la densité du gaz et  $\bar{c}$  est la vitesse moyenne des molécules.

Cette formule nous montre que pour une pression de 10<sup>-6</sup> torr et un coefficient de collage de 100 %, le flux d'atomes déposé sur une surface correspond à une couche atomique par seconde. Dans notre dispositif de pulvérisation cathodique, nous envisageons des vitesses de dépôt de l'ordre de 1 à 0,1 Ångström par seconde. On voit alors que le vide résiduel doit être inférieur à 10<sup>-8</sup> torr si nous ne voulons pas polluer les couches déposées. Comme nous le verrons au chapitre II, ceci impliquera la mise en place d'un dispositif ultravide.

### I.3.1.3 Distribution des grandeurs physiques dans un plasma froid

De même qu'il y a une distribution de la vitesse des atomes, il y a aussi une distribution du libre parcours moyen entre les collisions. Cet aspect de la distribution des paramètres physiques qui décrivent un plasma joue en fait un rôle très important dans notre dispositif. En effet, il existe une distribution de l'énergie des particules qui percutent le substrat et la queue haute énergie de cette distribution est responsable d'un bombardement du substrat. Ce bombardement réalise d'une part une véritable implantation, qui est responsable de l'excellente adhésion de la couche sur son substrat, et d'autre part elle contribue à réaliser un désordre atomique qui permet d'obtenir des compositions chimiques stables bien que hors de l'équilibre thermodynamique.

### I.3.1.4 Collision élastique

Il existe deux genres de collisions : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Les collisions élastiques ne jouent aucun rôle dans le domaine de la pulvérisation cathodique. Par contre, les collisions inélastiques [16] donnent naissance à des réactions conduisant à la création d'atomes excités : les ions.

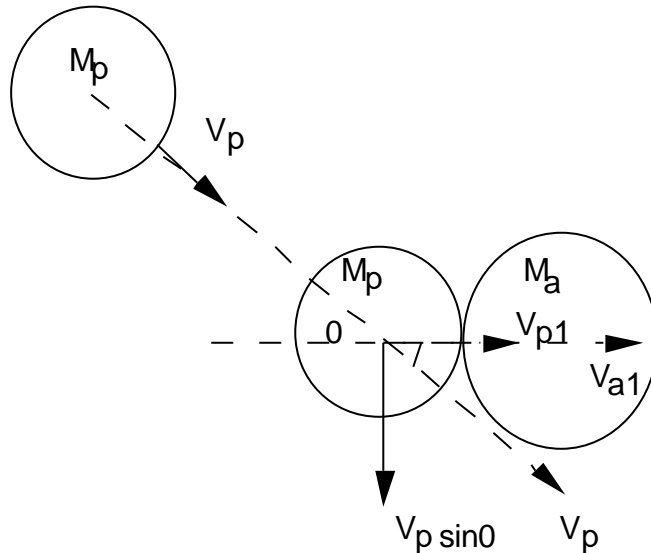


Figure I- 15 Collision élastique

Il convient de remarquer que par suite de l'écart très important entre la masse de l'électron et celle de l'ion, le transfert d'énergie entre le champ électrique et l'ensemble des particules est médié par les électrons. Nous devons donc analyser le transfert d'énergie entre des particules de masse très différentes [12], figure I-15. Dans ce cas, si l'on considère une

particule chargée de masse  $M_p$  et de vitesse  $V_p$ , percutant un atome de masse  $M_a$  et de vitesse  $V_a=0$ , et si  $\theta$  est l'angle entre les trajectoires, alors la conservation de l'impulsion implique :

$$M_p V_p \cos \mathbf{q} = M_p V_{p1} + M_a V_{a1} \quad (\text{I-8})$$

La conservation de l'énergie d'un choc élastique s'écrit typiquement :

$$\frac{1}{2} M_p V_p^2 = \frac{1}{2} M_p (V_{p1}^2 + V_p^2 \sin^2 \mathbf{q}) + \frac{1}{2} M_a V_{a1}^2 \quad (\text{I-9})$$

En combinant les formules (I-8) et (I-9), on peut calculer l'expression de l'énergie transférée  $e_f$  :

$$e_f = \frac{E_a}{E_p} = \frac{\frac{1}{2} M_a V_{a1}^2}{\frac{1}{2} M_p V_p^2} = 4 \frac{M_p M_a}{(M_p + M_a)^2} \cos^2 \mathbf{q} \quad (\text{I-10})$$

On voit bien que si les deux masses sont égales,  $M_p=M_a$ , l'énergie transférée  $e_f$  est égale à 1, ( $\cos^2 \mathbf{q} = 1$ ). Elle est par contre très faible lorsque les masses sont très différentes comme dans le cas d'une collision électron/atome. Les processus élastiques ne sont donc pas responsables des transferts d'énergie dans un plasma froid.

### I.3.1.5 Collision inélastique

Dans le cas d'un choc inélastique, une particule chargée de masse  $M_p$  et de vitesse  $V_p$  percute un atome de masse  $M_a$  et de vitesse  $V_a=0$  ; la conservation de l'impulsion est la même que la formule (I-8) :

La conservation de l'énergie au cours d'un choc inélastique s'écrit :

$$\frac{1}{2} M_p V_p^2 = \frac{1}{2} M_p (V_{p1}^2 + V_p^2 \sin^2 \mathbf{q}) + \frac{1}{2} M_a V_{a1}^2 + ?U \quad (\text{I-9}')$$

où  $?U$  est l'énergie gagnée par la molécule pendant le choc.

En combinant les formules (I-8) et (I-9'), on peut calculer l'expression de l'énergie transférée  $e_f'$  :

$$e_f' = \frac{E_a}{E_p} = \frac{M_a V_{a1}^2}{M_p} \left( \frac{2 M_a V_{a1}}{\frac{M_a}{M_p} (M_a + M_p) V_{a1}^2 + 2DU} \right)^2 \quad (\text{I-11})$$

Quand  $\gamma U$  est égal à 0, la formule (I-11) se ramène à la formule (I-10).

On voit ici que l'énergie transférée peut être importante même si les masses sont très différentes. C'est la raison du rôle essentiel joué par les transferts d'énergie inélastique dans les plasmas froids.

### I.3.1.6 L'ionisation

Si un électron est accéléré entre deux points dont les potentiels diffèrent de  $y$  volts, cet électron possède une énergie de  $y$  électrons-volts. Pendant le choc avec une ou plusieurs molécules du gaz d'argon, cet électron peut perdre son énergie potentielle et gagner une quantité d'énergie cinétique équivalente. Le choc peut provoquer des ionisations, des excitations, des transitions Auger ou des transitions résonantes. Quand cette énergie est très petite, le choc entre cet électron et une molécule du gaz d'argon provoque seulement des transitions Auger et des transitions résonantes. Quand l'énergie de l'électron est assez grande, typiquement de l'ordre de 16 eV pour l'argon, l'atome d'argon est ionisé suivant le processus indiqué sur la figure I-16 (A). Les deux électrons produits par la première collision peuvent alors être accélérés par le champ électrique, grâce à l'anode portée à un potentiel de 150 volts, jusqu'à ce que ces deux électrons provoquent à leur tour une nouvelle ionisation. C'est par cette multiplication des chocs que le plasma et la décharge luminescente sont maintenus. Bien entendu, pendant l'intervalle de temps qui sépare le premier choc du choc suivant, une faible proportion des ions  $A_r^+$  peuvent absorber un électron et se recombiner en des atomes neutres d'argon. La durée de vie des ions varie avec la nature des processus de recombinaison.

La formule (I-12) implique l'ionisation simple comme montré dans la figure I-16-(A) ci-dessous :

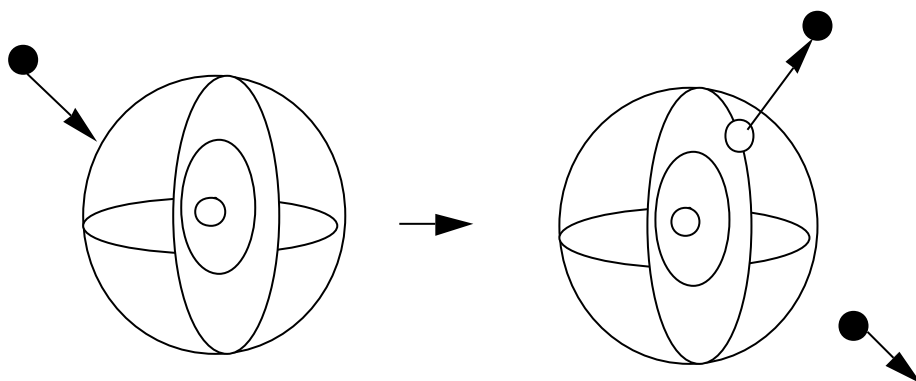


Figure I-16 ( A ) Processus d'ionisation simple



De même la formule (I-13) implique l'ionisation double comme montré dans la figure I-16 ( B ) ci-dessous :

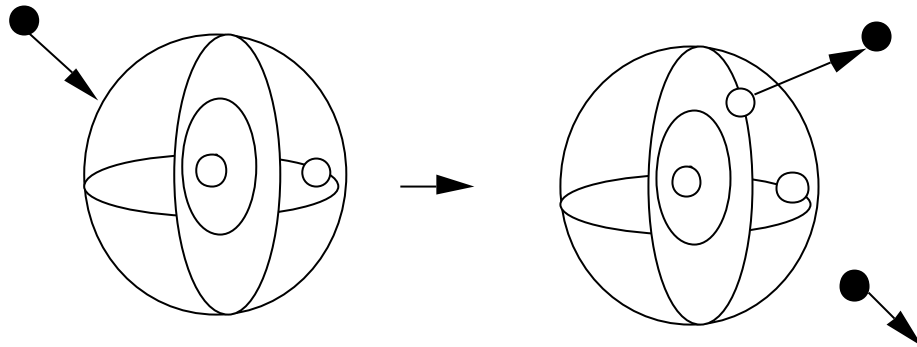


Figure I-16 ( B ) Processus d'ionisation double

### I.3.1.7 L'excitation

Quand l'énergie de l'électron est inférieure à 11.56 eV, l'atome d'argon ne peut pas être ionisé. Mais il peut être excité sur un niveau Auger, comme indiqué sur la figure I-17, c'est le processus d'excitation :

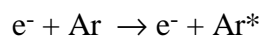
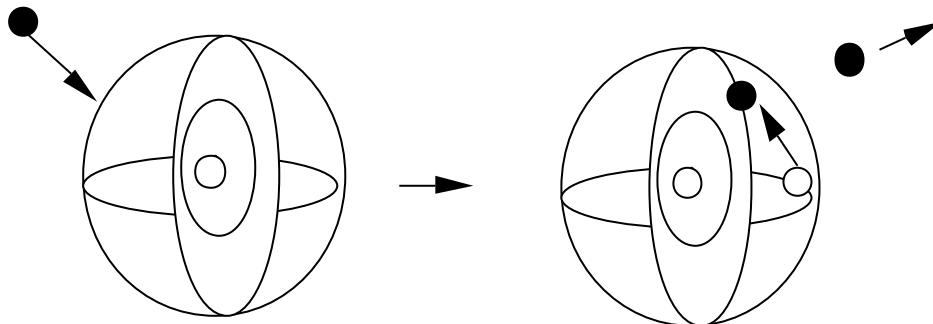


Figure I-17 Processus d'excitation

L'atome d'argon excité  $\text{Ar}^{*}$  n'est pas stable, il va retourner à son état fondamental en émettant de la lumière ( $1 \text{ eV} = 12345 \text{ \AA}$ ), comme indiqué sur la figure I-18.

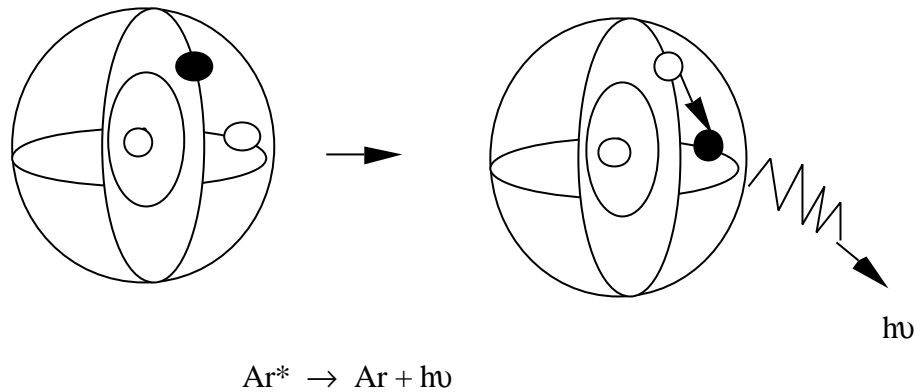


Figure I-18 Relaxation

C'est pourquoi l'on observe une lueur associée au plasma. C'est le processus de relaxation. On voit donc ici que le processus d'excitation est inverse de celui de la relaxation. La caractéristique fondamentale de la décharge luminescente est bien liée au processus d'ionisation, mais seul un atome sur dix mille peut être ionisé. L'ensemble du gaz est électriquement neutre. La densité de courant est de l'ordre de  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

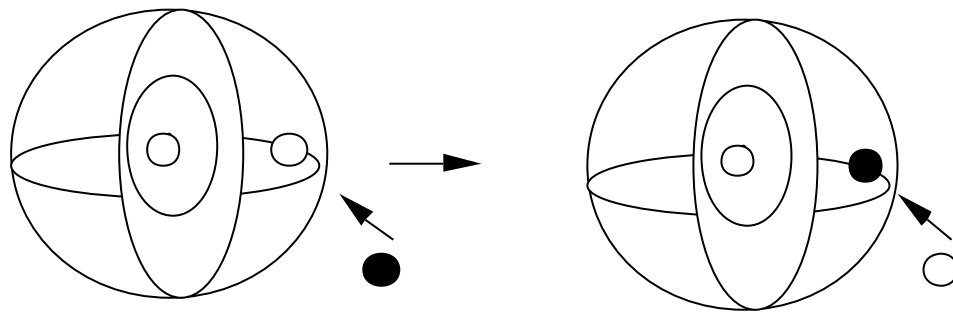


Figure I-19 Recombinaison

### I.3.1.8 Relation entre l'énergie de l'électron et la probabilité d'ionisation

Comme nous l'avons vu précédemment, la probabilité d'ionisation est seulement d'un sur dix mille, c'est à dire que même si l'énergie de l'électron est assez grande, chaque collision ne provoque pas forcément une ionisation. En fait seule une petite partie de toutes les collisions peut provoquer l'ionisation. Le taux d'ionisation dépend de la densité d'électrons  $N_e$ , de la densité d'atomes dans le niveau fondamental  $N_n$ , de la vitesse électronique  $V_e$ , de la section efficace de formation d'un ion d'argon une fois ionisé  $S_n^+$ , et de la section efficace de formation d'un ion d'argon deux fois ionisé  $S_n^{++}$ .



Les expressions correspondant aux formules (I-12) et (I-13) s'écrivent alors respectivement :

$$\frac{dN_{n^+}}{dt} = N_e N_n \langle V_e S_{n^+} \rangle$$

$$\frac{dN_{n^{++}}}{dt} = N_e N_n \langle V_e S_{n^{++}} \rangle$$

où:

- $\frac{dN_{n^+}}{dt}$  et  $\frac{dN_{n^{++}}}{dt}$  sont les taux de réaction conduisant à la formation d'ion argon une fois ionisé  $Ar^+$  et deux fois ionisé  $Ar^{++}$  respectivement ;
- $N_e$  et  $N_n$  sont respectivement la densité électronique et celle des atomes d'argon dans le niveau fondamental ;
- $V_e$  est la vitesse électronique ;
- $S_{n^+}$  et  $S_{n^{++}}$  sont respectivement la section efficace de formation d'un ion argon une fois ionisé  $Ar^+$  et celle d'un ion argon deux fois ionisé  $Ar^{++}$  ;
- $\langle V_e S_{n^+} \rangle$  et  $\langle V_e S_{n^{++}} \rangle$  sont respectivement le moyen de  $V_e S_{n^+}$  et celle de  $V_e S_{n^{++}}$ .

Nous définirons le nombre de collisions qui provoquent l'ionisation divisé par le nombre total de collisions comme la probabilité d'ionisation. La probabilité d'ionisation augmente au début avec l'augmentation de l'énergie d'électron, mais elle diminue lorsque l'énergie est très grande. En général, plus l'énergie est grande, plus le mécanisme d'ionisation est activé. Mais quand l'énergie est très grande, la vitesse de l'électron est trop élevée pour échanger son énergie avec la molécule car l'électron ne reste pas assez longtemps au voisinage de la molécule. La probabilité d'ionisation diminue donc.

### I.3.2 L'interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible

Les ions d'argon sont accélérés par le champ électrique de la cible portée à un potentiel de -1 à -2 kilovolts. En voyageant vers la cible, ces ions énergétiques bombardent la surface de la cible. Bien entendu, une faible proportion des ions d'argon peut redevenir neutre par choc avec un électron (recombinaison), peut s'ioniser de nouveau et devenir un ion d'argon deux fois ionisé  $Ar^{++}$ . Parmi ces processus, le premier joue un rôle très important pendant la pulvérisation cathodique. Nous discuterons ici l'interaction entre l'ion d'argon et la surface de la cible.

L'interaction entre l'ion et la surface de la cible est rendue complexe par la présence de plusieurs processus concurrents. Dans une décharge luminescente basse pression, quand

un ion du plasma, qui a une énergie incidente  $E_i$ , bombarde la surface de la cible, les effets cinématiques de l'interaction présentent les cinq aspects suivants :

- 1 émission d'électrons secondaires injectés dans le plasma,
- 2 réflexion des ions et des atomes neutres,
- 3 éjection des atomes de la cible,
- 4 implantation d'ions argon dans la cible,
- 5 changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion du

matériau de la cible et des modifications de la structure et de la composition ; ces dernières peuvent se produire sur une épaisseur de matière comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres, comme indiqué sur la figure I-20.

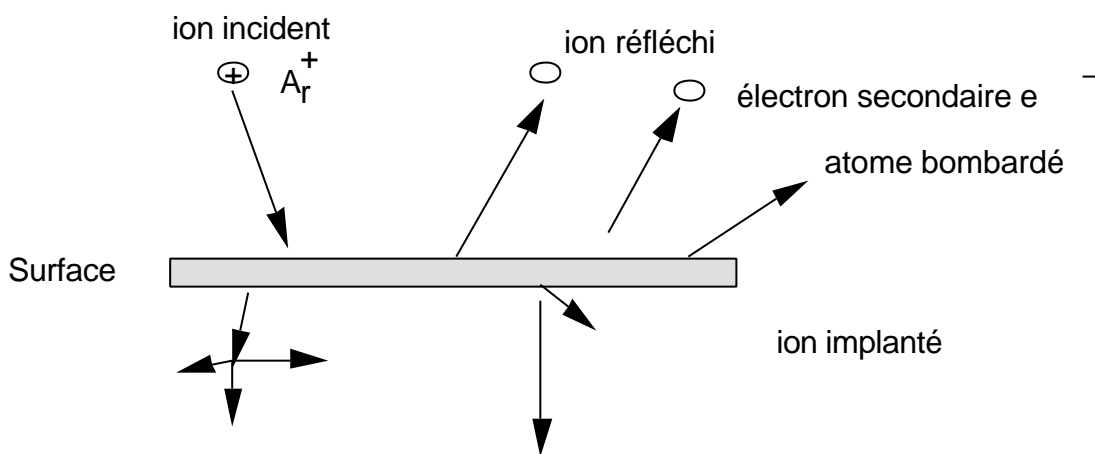


Figure I-20 L'interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible

Parmi ces cinq aspects, nous ne voulons considérer que ceux qui sont attachés aux cascades de collisions atomiques et plus particulièrement à la pulvérisation qui résulte de l'impact des ions. Les ions déclenchent des cascades de collisions atomiques dans le volume de la cible. C'est-à-dire que dès que l'ion extrait du plasma possède une énergie très supérieure à l'énergie de cohésion  $E_c$ , seuil de déplacement atomique dans le volume du solide, il provoque des déplacements atomiques. Ces déplacements provoquent à leur tour une cascade de collisions en chaîne. Ces cascades de collisions perturbent le réseau cristallin; de plus elles provoquent l'éjection hors de la cible d'atomes initialement localisés dans les toutes premières couches atomiques de la surface de la cible. Ce bombardement provoque l'éjection des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat. C'est bien entendu ce mécanisme qui est utilisé dans notre dispositif de pulvérisation cathodique. Nous nous intéresserons d'abord au mécanisme de transfert de l'énergie.

### I.3.2.1 L'énergie transférée

Nous avons déjà vu que le mécanisme d'éjection des atomes est dû au transfert de la quantité de mouvement  $P$  ( impulsion ) des ions incidents aux atomes de la cible.

$$P = mv = \sqrt{2mE} \quad (\text{I-10})$$

$$\text{où } E = \frac{1}{2}mv^2$$

Que se passe-t-il à la surface de la cible ? Cela dépend de l'énergie de l'ion incident  $E_i$  et de l'énergie de cohésion du solide  $E_s$  [17]. On peut identifier trois domaines d'énergie : premièrement quand l'énergie de l'ion incident  $E_i$  est inférieure à l'énergie seuil du solide  $E_s$ , deuxièmement quand l'énergie de l'ion incident  $E_i$  est presque égale à l'énergie seuil du solide  $E_s$  et en fin quand l'énergie de l'ion incident  $E_i$  est supérieure à l'énergie seuil du solide  $E_s$ .

### I.3.2.2 L'énergie de l'ion incident $E_i$ est inférieure à l'énergie seuil du solide $E_s$ .

Quand l'énergie d'ion incident  $E_i$  est inférieure à l'énergie seuil  $E_s$ , l'énergie d'ion  $E_i$  n'est pas assez grande pour éjecter les atomes du solide. C'est un domaine où l'interaction entre l'ion et la cible conduit à des échanges électroniques par transitions résonantes et transitions Auger (H.D.Hagstrum, 1954 ). Il n'y a pas d'éjection d'atomes hors de la cible et de ce point de vue ce régime n'est pas utilisé en pulvérisation cathodique.

### I.3.2.3. L'énergie d'ion $E_i$ est presque égale à l'énergie seuil du solide $E_s$

Quand l'énergie d'ion  $E_i$  est presque égale à l'énergie seuil du solide  $E_s$ , cette énergie est juste assez grande pour provoquer l'activité d'une cascade de collision. On peut considérer deux types de déplacements atomiques :

#### I.3.2.3.1 Déplacement en surface

Nous étudions ici le déplacement d'un atome de la surface et son éjection directe dans le vide. Dans ce cas, l'énergie d'ion  $E_i$  doit être supérieure à une énergie  $E_l$  qui est l'énergie de liaison d'un atome à la surface de la cible,  $E_l$  est de l'ordre de 5 à 10 eV ordre de grandeur de l'énergie de sublimation comme indiqué sur la figure I-21. Il s'agit d'une sorte de sublimation associée à l'impact d'ion.

$$\frac{1}{2} e_f E_{i1} \approx E_l$$

donc  $E_{i1} \approx \frac{2E_l}{e_f}$

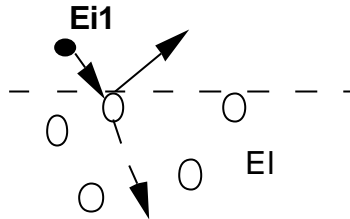


Figure I-21 Déplacement d'un atome en surface

### I.3.2.3.2 Déplacement des atomes en volume

Nous considérons ici le déplacement d'un atome hors de son site atomique dans le volume du solide. Dans ce cas, l'énergie de l'ion incident  $E_i$  doit être supérieure à l'énergie de déplacement  $E_d$ . La valeur de cette énergie est comprise entre 25 et 100 eV.

Il convient ainsi de remarquer qu'il existe deux mécanismes de collision pour les déplacements en volume[18], qui conduisent à des énergies seuils de pulvérisation de valeurs différentes. Le premier mécanisme (voir la figure I-22) résulte du rebondissement du projectile incident sur un atome  $u$  du volume de la cible, qui conduit à l'éjection d'un atome  $v$  de la surface par le projectile incident. Après rebondissement sur un atome  $u$  de surface de la cible, le projectile conserve une énergie moyenne qui est transmise à l'atome  $v$ .

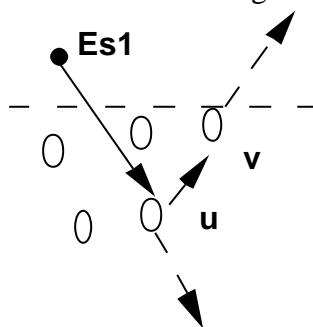


Figure I-22 L'éjection d'un atome de surface par le projectile lui-même après rebond sur un atome du volume de collision.

Dans ce cas on peut évaluer l'énergie seuil pour ce mécanisme de collision. L'énergie perdue  $\langle E_u \rangle_q$  par la particule incidente lors du choc sur la particule  $u$  est donnée par :

$$\langle E_u \rangle_q = \frac{1}{2} e_f E_{s1}$$

La condition d'éjection de l'atome  $v$  par l'atome incident après rebond s'écrit donc :

$$\langle E_v \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} e_f (E_{s1} - \langle E_u \rangle_{\mathbf{q}})^2 E_l$$

Donc, on en déduit une énergie seuil  $E_{s1}$  pour ce mécanisme d'éjection d'un atome de surface après rebond sur un atome du volume.

$$E_{s1} \geq \frac{E_l}{\frac{1}{2} e_f \left( 1 - \frac{1}{2} e_f \right)} \quad (\text{I-14})$$

$e_f$  est la fonction de transfert d'énergie (définie par la formule I-10) qui dépend fortement du rapport des masses.

Dans le deuxième mécanisme de déplacement en volume, l'ion incident provoque l'éjection en volume d'un premier atome  $u$ , celui-ci éjecte à son tour un autre atome  $v$  de la surface, comme indiqué dans la figure I-23.

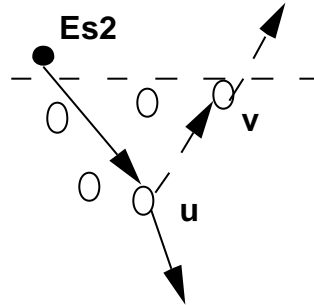


Figure I-23 L'ion incident provoque l'éjection en volume d'un premier atome  $u$ , celui-ci éjecte à son tour un autre atome  $v$ .

Au cours de sa collision avec le premier atome  $u$ , le projectile lui transmet une énergie moyennée sur l'angle incidence  $\mathbf{q}$ .

$$\langle E_u \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} e_f E_{s2}$$

On appelle l'énergie  $E_d$  l'énergie de déplacement en volume. Dans ce domaine d'énergie, l'éjection d'un atome du solide hors de la cible résulte de la réflexion d'une partie de

la quantité de mouvement d'ion primaire incident. Pour que l'atome  $u$  soit déplacé, il faut que cette énergie moyenne aie une énergie de déplacement  $E_d$ .

$$\langle E_u \rangle_{\mathbf{q}} \geq E_d$$

supposons  $E_u = \langle E_u \rangle_{\mathbf{q}} - E_d$

$E_u$  est l'énergie cinétique de l'atome  $u$  après son déplacement. L'atome  $u$  transmettra donc à l'atome  $v$  une énergie (figure I-23) :

$$\langle E_v \rangle_{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} e_f E_u$$

Pour que l'atome  $v$  soit éjecté, il faut alors que

$$\langle E_v \rangle_{\mathbf{q}} \geq E_l$$

soit : 
$$\frac{1}{2} e_f \left( \frac{1}{2} e_f E_{s2} - E_d \right) \geq E_l$$

$$E_{s2} \geq \frac{2}{e_f} \left( \frac{2E_l}{e_f} + E_d \right) \quad (\text{I-15})$$

Si l'ion incident est plus léger que les atomes de la cible, les deux mécanismes sont possibles, mais seul le premier mécanisme est réellement efficace à incidence normale.

Le deuxième mécanisme devient en pratique le seul efficace si les masses sont voisines ou si la masse de l'ion incident est supérieure à la masse de l'atome de la cible. La différence entre les énergies caractéristiques des deux mécanismes de pulvérisation est très grande parce que l'énergie de déplacement  $E_d$  d'un site en volume est toujours beaucoup plus élevée que l'énergie de liaison  $E_l$  en surface de la cible. Comme nous le verrons au chapitre IV, le rôle respectif de ces deux mécanismes doit être pris en compte si l'on désire étudier la distribution angulaire des atomes éjectés de la cible.

### I.3.2.4 Rendement de pulvérisation cathodique.

Quand l'énergie de l'ion est supérieure à l'énergie seuil du solide, elle est assez grande pour éjecter les atomes de la cible vers le substrat. Dans ce cas, on définit un rendement de pulvérisation  $S$  comme étant le nombre moyen d'atomes du solide éjectés dans le vide par impact des ions primaires. Par exemple, quand un ion primaire éjecte en moyenne un atome de la cible, on dit que  $S$  est égal à un. En général,  $S$  est égal au rapport du nombre d'atomes éjectés au nombre d'ions incidents. Pour le calculer, nous avons utilisé l'approche proposée par Sigmund [18,19] :

$$S = \frac{3}{4p^2} \frac{\mathbf{a}(m_2(m_1, \mathbf{q}))}{C_0} \frac{S_n(E)}{E_1} \quad (\text{I-16})$$

avec :

$$S_n(E) = C_m \frac{r_1 - m}{(1 - m)} E^{1-2m} \quad (\text{I-17})$$

où  $m$  est un paramètre ajusté sur la fonction d'écran du potentiel d'interaction des deux atomes, tel que  $0 < m < \frac{1}{2}$  à basse et moyenne énergie, selon la nature des partenaires.  $C_0$  et  $C_m$  sont deux coefficients tabulés [17] qui dépendent du rapport des masses et de l'incidence  $\mathbf{q}$  du bombardement. Théoriquement quand  $\mathbf{q}$  est égal à  $60-70^\circ$ , le rendement est maximum.

Le rendement de pulvérisation est une caractéristique du couple entre l'ion et la cible. Il dépend de nombreux paramètres : il change avec l'énergie de l'ion incident, la nature de celui-ci, l'orientation de sa trajectoire par rapport à la cible, la nature de la cible, l'état cristallographique de celle-ci, sa température, la masse des partenaires, le champ magnétique et la pression. Comme nous l'avons vu, si les partenaires ont des masses très différentes, le rendement de pulvérisation  $S$  ne change pas avec l'angle d'incidence et  $S$  devient quasiment indépendant de l'énergie de bombardement, et la distribution angulaire des atomes neutre reste très proche d'une loi de Lambert en cosinus. C'est par exemple le cas pour les couples argon/cuivre ou argon/or.

Si les partenaires ont des masses voisines,  $S$  varie avec l'énergie de l'ion et avec l'angle d'incidence. Le rendement de pulvérisation continue à croître fortement avec l'énergie du bombardement. Quand l'énergie de l'ion est très supérieure à l'énergie seuil du solide, le rendement  $S$  va diminuer, parce que dans ce cas l'ion s'enfonce dans la cible.

L'énergie de cohésion en volume est plus grande. L'éjection est alors plus difficile et la probabilité de l'éjection hors du solide diminue. Comme nous le verrons par la suite, la réalisation de films présentant une bonne homogénéité de la composition chimique dans le plan

du film, implique une bonne maîtrise de la distribution angulaire des atomes neutres éjectés de la cible. Cette maîtrise implique à son tour une bonne compréhension des mécanismes de collision. Ce sera en particulier le cas du couple Au/Ge pulvérisé avec un plasma argon.





## **Chapitre II**

**MESURE HAUTE RÉOLUTION  
DU TAUX DE DÉPÔT EN  
PRÉSENCE D'UN PLASMA FROID**



## Chapitre II

# Mesure haute résolution du taux de dépôt en présence d'un plasma froid

### **Introduction**

Le dispositif de pulvérisation cathodique que nous avons développé est basé sur un contrôle continu des conditions de pulvérisation. Ce contrôle a été rendu possible par la mise au point d'un équipement original de mesure du taux de dépôt. Cet équipement est constitué de quatre balances à quartz résonant à une fréquence de 16 MHz. Cette fréquence, quatre fois plus élevée que celle des dispositifs commerciaux habituels, permet d'obtenir un accroissement très significatif de la résolution. Ces quatre balances à quartz ont été disposées autour du substrat afin de déterminer la distribution spatiale des atomes neutres déposés. On suppose qu'il y a autant d'atomes déposés sur la surface du quartz que sur le substrat car les atomes sont éjectés de manière grossièrement uniforme. Cette hypothèse sera vérifiée au chapitre IV. Le taux de dépôt est obtenu par une mesure directe de la fréquence de résonance du quartz grâce à un ensemble de quatre chaînes de comptage reliés à un ordinateur. Cette méthode directe permet d'obtenir une précision élevée : un centième de couche atomique en un temps de comptage d'une seconde. Le principe de la mesure et les schémas de fonctionnement de ce dispositif seront présentés au cours de ce chapitre. Nous voulons d'abord donner une brève description des différentes méthodes de mesure d'épaisseur, puis rappeler ensuite le principe des résonateurs piézo-électriques.

### **II.1 Les différentes méthodes de la mesure de l'épaisseur d'un film mince**

Les méthodes utilisées pour mesurer l'épaisseur des films minces peuvent être classées en trois catégories. Elles sont présentées sur la figure II-1. La première est basée sur la mesure directe de l'épaisseur, la deuxième utilise la variation d'une propriété physique avec l'épaisseur du film et la troisième met en jeu la détermination de la masse ou du nombre d'atomes.

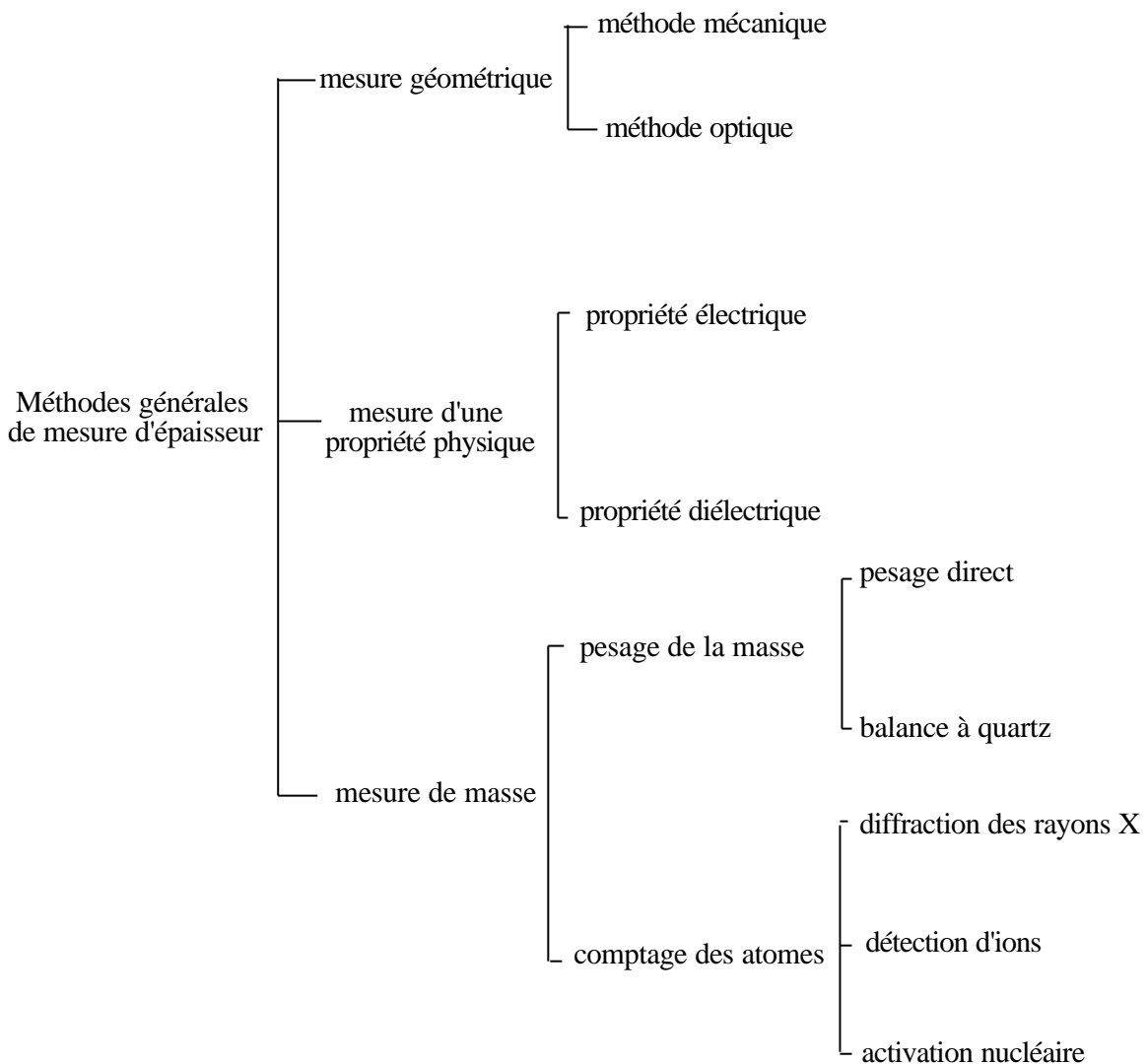


Figure II-1 Méthodes générales de mesure d'épaisseur

### II.1.1 Mesure directe de l'épaisseur du film

Parmi les dispositifs utilisant la mesure directe de l'épaisseur, les méthodes mécaniques et les méthodes optiques sont les plus couramment utilisées.

Les méthodes de mesure mécanique utilisent un stylet [1] qui se déplace à la surface de la couche. Bien qu'il s'agisse d'une mesure directe, la précision n'est pas très bonne sur des couches de faibles épaisseurs et les mesures *in situ*, indispensable à notre dispositif, sont impossibles.

Les méthodes optiques [2] quant à elles sont basées sur les variations du coefficient de transmission ou de réflexion des films avec leurs épaisseurs ou sur des phénomènes d'interférence ; elles ne peuvent être mises en œuvre que pour des matériaux optiquement transparents.

### II.1.2 Mesure de l'épaisseur en fonction des propriétés physiques

La deuxième famille de méthodes utilisées pour la mesure d'un film mince tire profit de la variation d'une propriété physique avec l'épaisseur du film. La plus facile à mettre en œuvre dans le cas d'un film métallique est celle qui relie la variation de résistance électrique d'un film mince avec l'épaisseur du film. Cette méthode permet de suivre l'évolution d'un film sur une très large gamme d'épaisseur. Elle peut être très sensible. Son utilisation n'a pu être envisagée pour notre dispositif parce que, comme nous le verrons au chapitre IV, la résistance électrique d'un alliage peut varier très fortement avec la composition chimique et le taux de désordre, ce qui perturbe très significativement la mesure de l'épaisseur.

Dans le cas d'un film isolant, la mesure de la capacité électrique peut fournir une indication très précise sur l'épaisseur du film, mais cette méthode est difficile à utiliser in situ pour la détermination d'un taux de dépôt.

### II.1.3 Mesure de l'épaisseur en fonction de la masse

Finalement la dernière famille de méthodes utilise le comptage des atomes ou la mesure de la masse déposée. Parmi les nombreuses méthodes permettant le comptage des atomes, on peut citer les détecteurs à ionisation, l'activation nucléaire ou l'absorption des rayons X. Ces méthodes sont très sensibles mais elles sont très difficiles à mettre en œuvre in situ, sauf pour les détecteurs à ionisation qui restent cependant délicats à utiliser en présence d'un plasma. Récemment, les méthodes d'absorption optique utilisant un laser ont permis une analyse très précise de la composition chimique d'un plasma, mais leur mise en œuvre et leur calibration restent relativement délicates.

En ce qui concerne la mesure de la masse déposée, les balances à quartz ont l'avantage de fournir une information qui est reliée assez directement à la valeur de la masse déposée. Leur précision et leur sensibilité sont moyennes mais elles sont particulièrement bien adaptées à la mesure in situ. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de les utiliser afin de déterminer le taux de dépôt dans notre dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur.

Une étude systématique du fonctionnement de la balance à quartz est présentée dans ce chapitre. Elle nous a permis d'améliorer ce dispositif de mesure du taux de dépôt dans deux domaines où ses performances étaient insuffisantes pour notre application, celui de la sensibilité et celui de la vitesse de mesure.

## II.2 Dispositif piézo-électrique de la mesure du taux de dépôt

Avant de décrire en détail les méthodes de mesure de la masse déposée avec une balance à quartz, nous voulons présenter d'abord des propriétés physiques du quartz et la relation entre modes de vibration et axes cristallographiques. Nous rappellerons ensuite succinctement les propriétés piézo-électriques qui décrivent les couplages entre les propriétés mécaniques et les propriétés diélectriques. Finalement nous donnerons une description des différents résonateurs à quartz et de leurs avantages respectifs.

### II.2.1 Les propriétés physiques du quartz

Un quartz est un cristal transparent de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Il possède la forme naturelle d'un prisme hexagonal aux extrémités pyramidales. La figure II-2 présente un monocristal de quartz qui montre sa symétrie hexagonale. Au-dessous de  $537^\circ\text{C}$ , le quartz possède des propriétés diélectriques, élastiques et piézo-électriques qui déterminent sa fréquence de résonance [3,4].

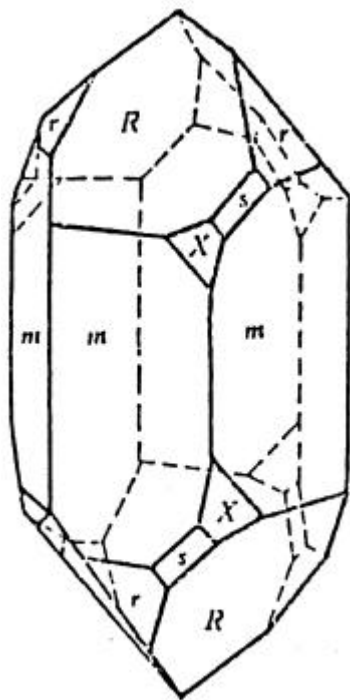


Figure II-2 Un cristal de quartz

La figure II-3 présente les différents plans de coupe du cristal, conférant à celui-ci différentes propriétés piézo-électriques. En effet, la piézo-électricité met en relation le tenseur élastique du quartz avec son tenseur diélectrique. Il existe donc de très nombreux couplages entre les différents modes de vibration et leur réponse diélectrique.

Certaines directions cristallographiques lorsqu'elles sont couplées à une forme géométrique bien définie permettent de réaliser des dispositifs résonants dans une gamme de fréquence déterminée. A titre d'exemple, le tableau (II-1) présente une liste des coupes du quartz permettant de couvrir les gammes de fréquence de 1 kHz à 350 MHz. La fréquence de résonance est alors essentiellement déterminée par la propriété physique du cristal. Elle peut donc être très stable et ajustée par la modification des dimensions mécaniques du résonateur.

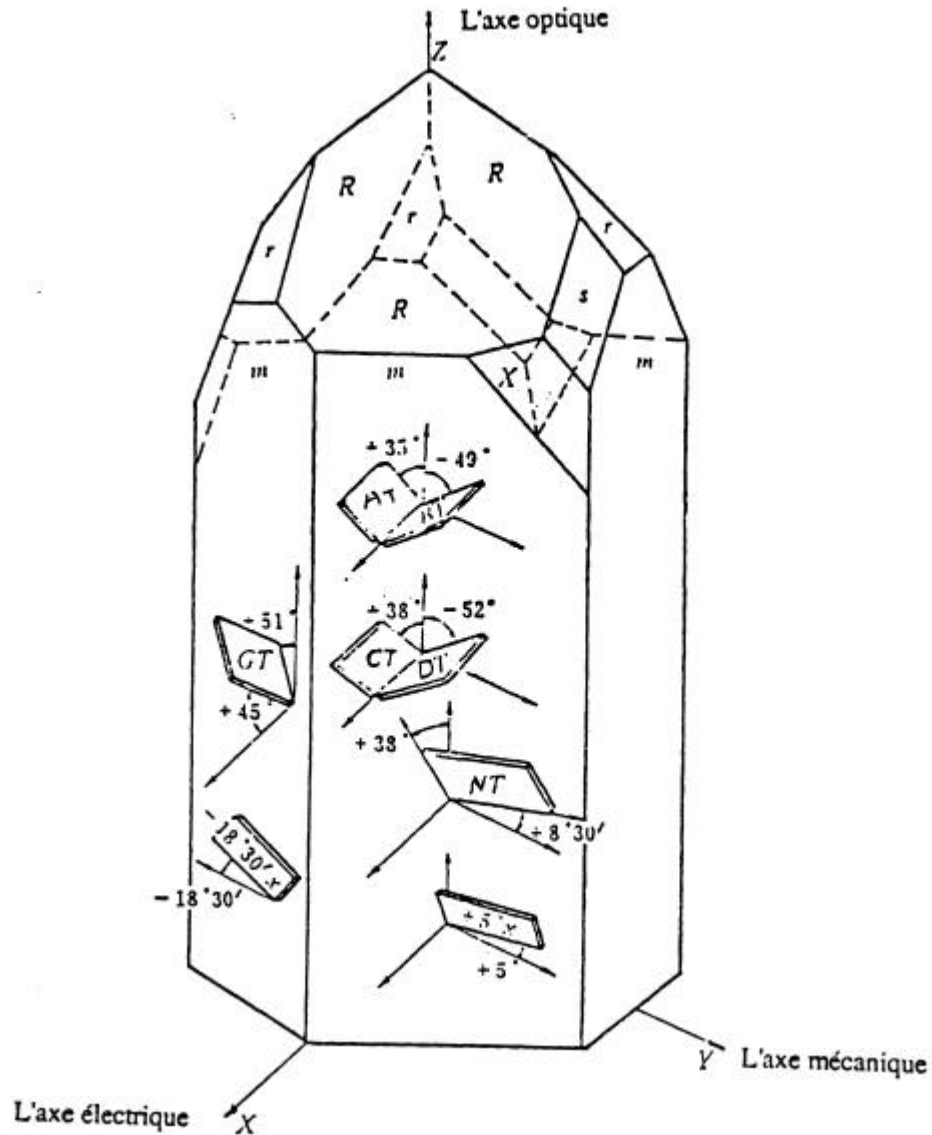


Figure II-3 Différentes orientations pour la coupe du cristal



Type de coupe	Forme	Mode de vibration	constante N (kHz.mm)	Gamme de fréquence utilisée
+ 5°x	tige fine	flexion	5774	2 — 50 kHz
+ 5°x	lamme mince	flexion	5600	1 — 10 kHz
AT (35°15')	disque/rectangle	cisaillement d'épaisseur	1660	0,8 — 30 MHz
AT (35°28')	disque/rectangle	cisaillement d'épaisseur	1660n *	15 — 350MHz
BT	disque/rectangle	cisaillement d'épaisseur	2560	3 — 30MHz
CT	rectangle	cisaillement de surface	2075	100—250kHz
DT	rectangle	cisaillement de surface	4560	250—600kHz
NT	lamme mince	flexion	5600	10—100kHz
SC	disque	cisaillement d'épaisseur	1815n *	5 — 100MHz

\* n est l'ordre de l'harmonique. Pour la fréquence fondamentale, n = 1.

*Tableau (II-1) Différentes orientations pour la coupe du cristal et ses propriétés de résonances*

### II.2.2 Les propriétés piézo-électriques du quartz

Nous voulons ici rappeler le mécanisme qui permet de construire un circuit résonant en utilisant les propriétés piézo-électriques du quartz. En effet lorsqu'une contrainte est appliquée sur l'axe mécanique du quartz, comme indiqué sur la figure II-3, des charges opposées  $\pm q$  apparaissent sur les deux surfaces opposées, perpendiculairement à l'axe électrique. La polarisation électrique est modifiée parce que la déformation du quartz provoque une séparation des charges positives et négatives par rapport à leur centre de gravité, comme indiqué sur la figure II-4 (a). L'intensité de la polarisation est directement proportionnelle à la déformation provoquée par cette contrainte. Si la contrainte est inversée, des charges de signe opposé apparaissent. En revanche, si un champ électrique est appliqué sur l'axe électrique du quartz, le quartz va s'allonger ou se comprimer suivant l'axe mécanique. Cette déformation est directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique. La raison pour laquelle un quartz peut osciller dans un oscillateur à quartz est la suivante : quand une

tension sinusoïdale est appliquée sur les électrodes d'un quartz, elle provoque une vibration mécanique par suite du couplage entre champ électrique et déformation comme indiqué sur la figure II-4 (c). La vibration mécanique provoque à son tour une oscillation électrique par suite du couplage entre déformation et champ électrique comme indiqué sur la figure II-4 (b). Grâce à un circuit d'excitation électrique, l'oscillation du quartz est entretenue.

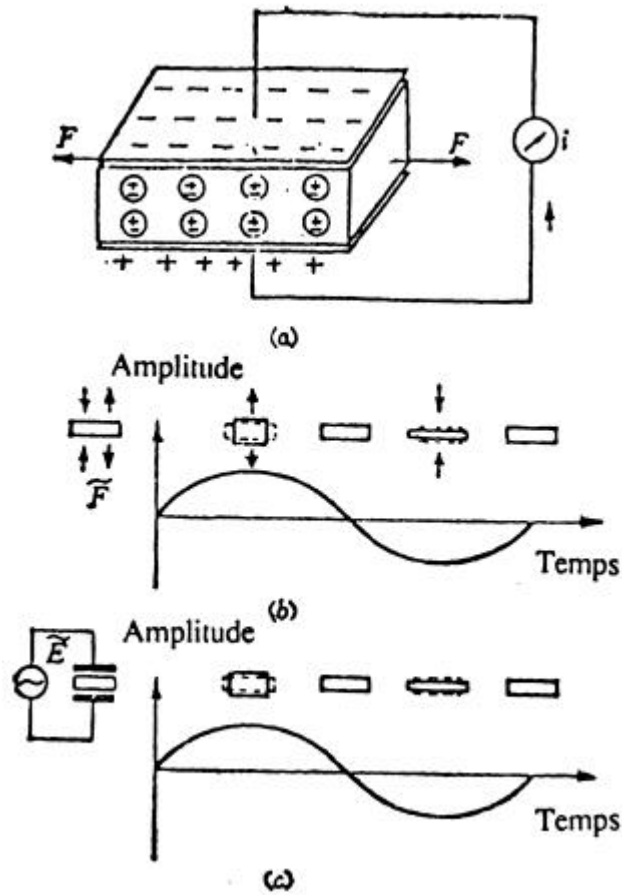


Figure II-4 Propriété piézo-électrique du quartz

(a) Propriété piézo-électrique

(b) couplage entre champ électrique et déformation

(c) couplage entre déformation et champ électrique

### II.2.3 Les propriétés élastiques du quartz (fréquence de résonance)

Un cristal de quartz possède des propriétés élastiques qui déterminent sa fréquence propre de résonance. Lorsque la fréquence d'excitation du champ électrique appliquée sur des électrodes placées à la surface du quartz est voisine de celle du quartz, le quartz entre en résonance. Le circuit équivalent du quartz qui décrit ce phénomène de résonance est présenté sur la figure II-5 [5].

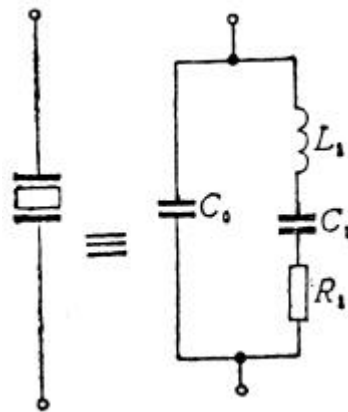


Figure II-5 Circuit équivalent du quartz

Ce circuit comprend une résistance  $R_1$  en série avec une inductance  $L_1$  et une capacité  $C_1$ , cet ensemble se trouve placé en parallèle avec la capacité des électrodes excitatrices  $C_0$ . La branche  $R_1, L_1, C_1$  en série représente le schéma équivalent électrique du quartz. Celui-ci décrit le phénomène de vibration mécanique du cristal. La résonance en série de la capacité  $C_1$  et de l'inductance  $L_1$  manifeste une faible impédance et la fréquence de résonance du quartz n'est déterminée que par les propriétés de vibration mécanique du quartz. La capacité  $C_0$  en parallèle provient de la capacité électrostatique entre les électrodes déposées. Au-dessus de la fréquence de résonance série, l'inductance  $L_1$  est supérieure à la réactance capacitive  $C_1$ . Ce circuit forme donc un résonateur parallèle. Dans ce cas, l'impédance du quartz est élevée et la fréquence de résonance est déterminée à la fois par le cristal et par les éléments extérieurs du circuit.

### II.2.4. Les modes de vibration du quartz

Les phénomènes de vibration sont très fréquents dans la nature. Un phénomène de vibration résonante met en jeu un objet vibrant et une excitation périodique. L'excitation fournit l'énergie nécessaire et la fréquence de résonance est déterminée par les propriétés physiques de l'objet vibrant. Lorsque la fréquence de l'excitation extérieure est voisine de la fréquence propre de l'objet vibrant, il entre en résonance. Sa fréquence propre de résonance

dépend de sa forme, des constantes élastiques et de la densité du matériau. Dans un matériau piézo-électrique comme le quartz, plusieurs modes de vibrations sont possibles. Trois de ces modes de vibrations sont présentés sur les figures ci-dessous : le mode de compression dans la figure II-6, le mode de flexion dans la figure II-7 et le mode de cisaillement dans la figure II-8[6].

Les résonateurs à quartz utilisés habituellement pour la mesure du taux de dépôt présentent une fréquence de quartz de quelques mégahertz. Ceci nous conduit, suivant les descriptions données dans le tableau (II-1), à sélectionner les coupes AT, BT et SC qui vibrent toutes suivant un mode de cisaillement. Cependant, comme nous le verrons ci-dessous, les contraintes d'une bonne stabilité de la fréquence de résonance avec la température limiteront ce choix.

Les ondes acoustiques de surface ont permis de développer des balances à quartz de très haute sensibilité [ $7.10^{-11}$ ], cependant leur utilisation implique la transmission d'un signal à très haute fréquence, 200 MHz, dans l'encainte, et la maîtrise de techniques lithographiques pour réaliser l'excitation des ondes de surface. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un phénomène de résonance en volume.

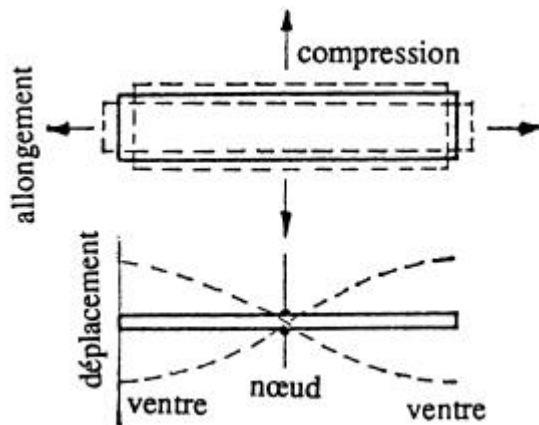


Figure II-6 Vibration de compression de flexion

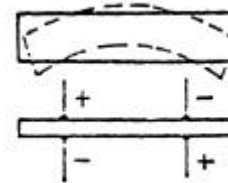


Figure II-7 Vibration

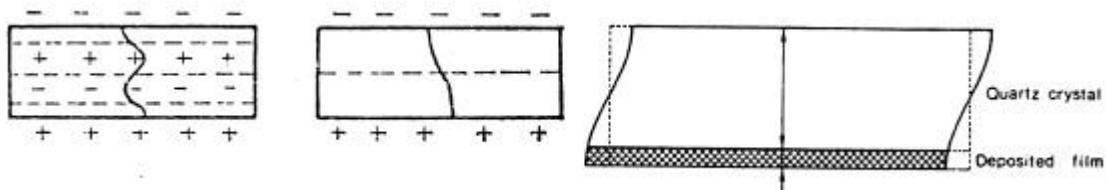


Figure II-8 Vibration de cisaillement

II.2.5. L'évolution avec la température des propriétés physiques du quartz

Les propriétés élastiques et piézo-électriques du quartz évoluent avec la température. Au-dessous de 537 °C, un quartz manifeste des propriétés piézo-électriques, mais tout dépend de sa coupe. La figure II-9 illustre les variations de la fréquence de résonance avec la température et le choix de la coupe. On voit clairement que parmi les coupes qui correspondent à notre gamme de fréquence de résonance, seule la coupe AT possède une fréquence de résonance qui dépend très peu de la température autour de la température ambiante. En fait, comme le montre clairement la figure II-10, cette propriété dépend de manière très critique de la direction exacte de la coupe.

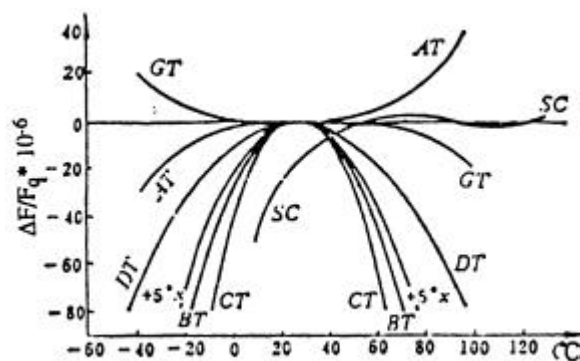


Figure II-9 Variations de la fréquence avec la température et le choix de la coupe.

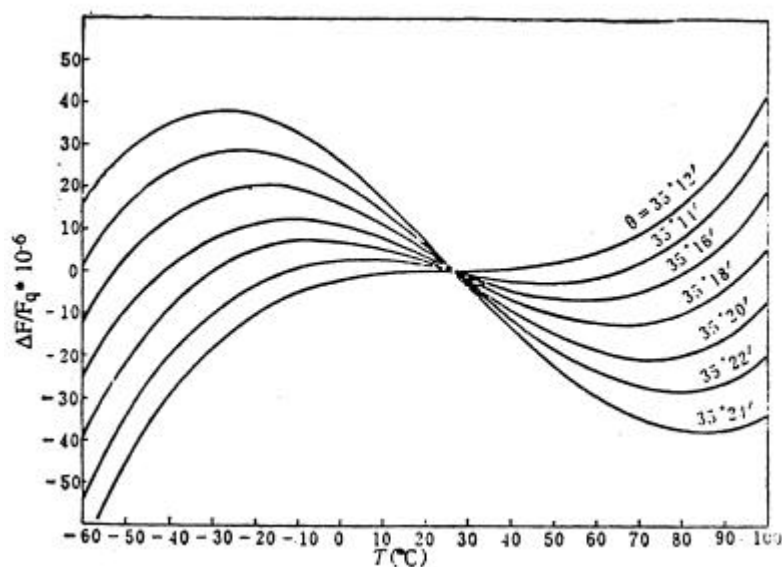


Figure II-10 Variation de l'écart relatif de fréquence (en ppm) en fonction la température (en  $^{\circ}\text{C}$ ), pour différents angles de la coupe AT

Supposons que notre quartz ait une fréquence de résonance  $F_q$  de 4 MHz pour une coupe AT avec un angle de  $35^{\circ}14'$  (figure II-10). Lorsque la température varie de 25 à 70°C, on observera une variation  $DF_{Th}$  de sa fréquence de résonance de 40 hertz, associée aux évolutions des propriétés physiques du quartz avec la température. Comme nous le verrons par la suite, cette dérive thermique de la balance à quartz deviendra l'une des causes principales d'erreur lorsque nous aurons augmenté la sensibilité du dispositif.

### II.3 Mesure du taux de dépôt

Il existe plusieurs modes opératoires pour mesurer le taux de dépôt en utilisant un oscillateur à quartz dans un dispositif de dépôt sous vide[11-18] : le premier utilise une technique de mesure de la fréquence ; le deuxième une mesure de période ; finalement le troisième utilise un modèle d'adaptation d'impédance acoustique ("Z-match").

Ces trois types de dispositif utilisent la variation de la fréquence de résonance  $dF$  du quartz avec la masse déposée  $dM$  sur la surface du quartz. Cette variation peut s'écrire :

$$dF = -K dM \quad (\text{II-1})$$

Où  $K$  est une constante,  $dF$  est la variation de fréquence provoquée par la masse déposée sur la surface du quartz,  $dM$  est la masse déposée. Le signe moins signifie que la fréquence du quartz diminue lorsque la masse déposée sur la surface du quartz augmente.

En effet, nous allons déterminer la relation entre la fréquence de résonance propre  $F_q$  et l'épaisseur  $L_q$  d'une lame de quartz. La fréquence  $F_q$ , la vitesse  $V_q$  de l'onde acoustique et la longueur d'onde  $I_q$  sont reliées par la formule (II-2) :

$$F_q = \frac{V_q}{I_q} \quad (\text{II-2})$$

La condition de résonance en mode fondamental est décrite par la formule (II-3) :

$$I_q = 2 L_q \quad (\text{II-3})$$

Les formules (II-2) et (II-3) indiquent que la fréquence de résonance  $F_q$  est reliée aux dimensions du quartz, ici l'épaisseur  $L_q$  de la lame vibrant en mode de cisaillement de volume. La formule (II-3) indique simplement que le déphasage de l'onde acoustique est égal à  $2\pi$  lors d'un aller-retour à travers l'épaisseur de la lame.

La vitesse  $V_q$  est fixée par les propriétés du quartz :

$$V_q = \sqrt{\frac{C}{\mathbf{r}}} \quad (\text{II-4})$$

- $C$  est le coefficient élastique du quartz caractéristique de la coupe, donc du mode de vibration ;
- $\mathbf{r}$  est la densité du quartz ( $\mathbf{r} = 2,648 \text{ g/cm}^3$ ).

On en déduit la formule (II-5) qui décrit la relation entre la fréquence de résonance du quartz et l'épaisseur de la lame du quartz :

$$F_q = \frac{1}{dL_q} \sqrt{\frac{C}{\mathbf{r}}} \quad (\text{II-5})$$

$$F_q = \frac{N}{L_q} \quad (\text{II-6})$$

On a coutume de définir un coefficient  $N$ , constante de résonance de la coupe. Dans le cas d'un quartz coupé en AT, cette constante est égale à :  $N = 1660 \text{ kHz.mm}$ . Elle permet de déterminer la fréquence de résonance de la lame mince en fonction de l'épaisseur.

### II.3.1 Technique de mesure de la fréquence

Le quartz seul résonne à sa fréquence propre qui est égale à  $F_q = \frac{N}{L_q}$ . Lorsqu'un film mince d'épaisseur  $L_f$  est déposé sur la surface  $S$  du quartz, on suppose que la surface déposée est exactement égale à celle du quartz, et l'on considère que l'épaisseur de la couche déposée est suffisamment faible pour négliger la différence entre ses propriétés élastiques et celle du quartz. Dans ce cas, la fréquence de résonance du quartz  $F$  est modifiée de la façon suivante :

$$F = \frac{N}{L} = \frac{N}{L_f + L_q} \quad (\text{II-7})$$

En différentiant par rapport à  $L_f$ , nous obtenons la formule (II-8) :

$$dF = - \frac{NdL_f}{(L_f + L_q)^2} = \frac{-F^2 dL_f}{N} \quad (\text{II-8})$$

Comme par ailleurs la variation d'épaisseur  $dL_f$  du film est seulement reliée à la variation de la masse et à la densité du matériau  $r$ , nous avons :

$$dL_f = \frac{dM_f}{r_f S} \quad (\text{II-9})$$

On peut alors écrire la variation de la fréquence de résonance  $dF = F_q - F$  entre le quartz seul et le quartz recouvert d'une couche d'épaisseur, en combinant les expressions (II-8) et (II-9), d'où l'expression de  $\frac{dF}{dM_f}$  donnée par la formule (II-10) :

$$\frac{dF}{dM_f} = - \frac{(F_q - dF)^2}{Nr_f S} = - \frac{(F_q^2 - 2F_q dF + dF^2)}{Nr_f S} \quad (\text{II-10})$$

Ici le produit  $Nr_f S$  est une constante. Si l'on veut que la relation  $\frac{dF}{dM_f}$  soit linéaire, on doit

négliger les termes en  $dF$  et  $dF^2$ . Pour que cette approximation soit justifiée, il faut que le changement de fréquence  $dF$  soit très petit : il ne doit pas excéder environ 2 % de la fréquence propre du quartz ( $\frac{dF}{F_q} = \frac{M_f}{M_q} \ll 2\%$ ). Autrement dit, la masse déposée sur la

surface du quartz ne peut pas dépasser 2 % de la masse initiale du quartz.

Dans le cadre de l'approximation linéaire, on obtient donc :  $dF = - K dM_f$ . Cette expression est identique à la formule (II-1), présentée au début de ce chapitre; mais maintenant la constante  $K$  peut s'exprimer en fonction des propriétés physiques du résonateur :

$$K = \frac{F_q^2}{Nr_f S}$$

Dans ce qui suit, à l'exemple de R. Mueller & W. White [13], nous supposons  $K=1$  pour simplifier les expressions.

Dans ce modèle, on peut chercher à exprimer  $L_f$  en fonction du changement de fréquence. Pour cela on calcule le rapport des masses suivant les formules (II-1) et (II-10) :

$$\frac{M_f}{M_q} = \frac{L_f r_f S}{L_q r_q S} = - \frac{F_q - F}{F_q} \quad (\text{II-11})$$



Nous en déduisons la valeur de  $\mathbf{DF} = F_q - F$  :

$$\mathbf{DF} = - \frac{F_q L_f \mathbf{r}_f}{L_q \mathbf{r}_q} \quad (\text{II-12})$$

Nous pouvons exprimer  $\mathbf{DF}$  en fonction de  $N$  en utilisant la formule (II-7) :

$$\mathbf{DF} = - N \frac{\mathbf{r}_f L_f}{\mathbf{r}_q L_q^2} \quad (\text{II-13})$$

Soit :

$$L_f = - \frac{L_q^2 \mathbf{r}_q}{\mathbf{r}_f N} \Delta F = - N \frac{\mathbf{r}_q \mathbf{DF}}{\mathbf{r}_f F_q^2} \quad (\text{II-14})$$

La formule (II-14) est obtenue dans le cadre des approximations introduites précédemment. Cette technique indique que pour de petites masses  $M_f$  déposées sur la surface du quartz ( $M_f/M_q < 2\%$ ), la diminution de fréquence est linéairement proportionnelle à la masse déposée. Cette dérivation théorique est basée sur l'argument que les propriétés élastiques du film ne contribuent pas à la fréquence de résonance du quartz tant que le film est entièrement localisé sur un ventre de la vibration acoustique. La couche déposée ne subit alors pas de déformation de cisaillement [9]. Cette approximation n'est bien sûr valide que lorsque l'épaisseur du film est très inférieure à celle du quartz.

La technique de mesure de la fréquence considère donc que la diminution de fréquence est indépendante de toutes les propriétés du matériau déposé, à l'exception de sa masse.

### II.3.2 Technique de mesure de la période

Behrmdt [14] a montré qu'une meilleure approximation est réalisée en utilisant une mesure de la période  $T$  de l'oscillation du quartz. Elle est linéairement proportionnelle au changement de masse déposée sur la surface du quartz  $dM_f$ .

En effet, en exprimant la période  $T$  sous la forme :  $T = \frac{1}{F} = \frac{L}{N}$ , où  $L$  est l'épaisseur du quartz, sa différentielle  $dT$  peut s'écrire simplement :

$$dT = \frac{dL}{N} = \frac{dM_f}{N \mathbf{r}_f S} \quad (\text{II-15})$$

si bien que sa dérivée  $\frac{dT}{dM_f}$  est constante :

Soit :

$$\frac{dT}{dM_f} = \frac{1}{Nr_f S} = \text{constante} = K_I \quad (\text{II-16})$$

Cela permet d'écrire le rapport des masses du film  $M_f$  et du quartz  $M_q$  en fonction de la période effectivement mesurée  $T$  :

$$\frac{M_f}{M_q} = \frac{L_f r_f S}{L_q r_q S} = \frac{T_q - T}{T_q} \quad (\text{II-17})$$

et d'en déduire l'épaisseur  $L_f$  du film :

$$L_f = N \frac{r_q}{r_f} (T_q - T) \quad (\text{II-18})$$

c'est-à-dire :

$$L_f = -N \frac{r_q}{r_f} \frac{DF}{F F_q} \quad (\text{II-19})$$

Les formules (II-18) et (II-19) résument la technique de mesure de la période. Cette technique implique que pour un petit changement de masse déposée sur la surface du quartz, la fréquence de résonance  $F$  de celui-ci est très voisine de la fréquence propre  $F_q$ . Si l'on suppose que  $F = F_q$ , alors la formule (II-19) est équivalente à la formule (II-14). Cela veut dire que pour des dépôts de faible épaisseur, la mesure de période est équivalente à la méthode de mesure de fréquence. En réalité la méthode de période est limitée par l'approximation que nous avons faite en négligeant les propriétés élastiques de la couche déposée. Ceci limite en pratique l'utilisation de cette méthode à moins de 10% de la masse du quartz.

### II.3.3 Technique d'adaptation d'impédance ("Z-match")

En fait une description correcte de la relation entre la masse déposée et le changement de fréquence du quartz doit prendre en compte les problèmes de propagation de l'onde acoustique à travers l'interface entre deux matériaux [10,11] qui possèdent des propriétés élastiques différentes. Une solution a été proposée [10], qui prend aussi en considération la propagation de l'onde acoustique dans la couche déposée. Chaque matériau

est caractérisé par une impédance acoustique propre,  $Z$ . Celle-ci dépend de la densité  $\rho$  du matériau, et de la vitesse de propagation  $V$  du mode de cisaillement (voir la formule II-4) :

$$V = \sqrt{\frac{C}{\mathbf{r}}} \quad (\text{II-20})$$

Pour le quartz et le matériau déposé, les impédances acoustiques s'expriment respectivement par les formules (II-21) et (II-22) :

$$Z_q = \mathbf{r}_q V_q = \sqrt{\mathbf{r}_q C_q} \quad (\text{II-21})$$

$$Z_f = \mathbf{r}_f V_f = \sqrt{\mathbf{r}_f C_f} \quad (\text{II-22})$$

Le rapport  $Z_q/Z_f$  des deux impédances acoustiques définit l'accord des deux impédances (technique du "Z-match")  $Z = \frac{Z_q}{Z_f}$ . Dans la méthode d'adaptation d'impédance,

on prend le composé quartz-film comme un résonateur acoustique à une dimension. Les propriétés élastiques du film déposé participent alors activement au changement de la fréquence de résonance de la balance à quartz. On peut alors exprimer les rapports des masses et l'épaisseur déposée en fonction des impédances acoustiques suivant les formules (II-23) et (II-24) :

$$\frac{M_f}{M_q} = - \frac{Z_f F_q}{Z_q \mathbf{p}F} \arctan \left( \frac{Z_q}{Z_f} \tan \left( \frac{\mathbf{p}F}{F_q} \right) \right) \quad (\text{II-23})$$

$$L_f = \frac{N \mathbf{r}_q}{\mathbf{p} \mathbf{r}_f F Z} \arctan \left( Z \tan \left( \frac{\mathbf{p}(F_q - F)}{F_q} \right) \right) \quad (\text{II-24})$$

Les formules (II-23) et (II-24) peuvent décrire la masse déposée en fonction de la fréquence, qui peut atteindre 70 % de la masse du quartz ( $\frac{M_f}{M_q} < 70\%$ )[10]. Ce résultat

indique que des matériaux ayant des impédances acoustiques différentes obéissent à des relations différentes entre la fréquence du quartz et la masse déposée.

Si l'on réalise l'adaptation d'impédance acoustique  $Z = Z_q/Z_f = 1$ , la formule (II-24) devient alors la formule classique (II-17) de la méthode de mesure de période :

$$\frac{M_f}{M_q} = - \frac{F_q}{\mathbf{p}F} \arctan \left( \tan \frac{\mathbf{p}F}{F_q} \right) = - \frac{F_q}{\mathbf{p}F} \left( \frac{\mathbf{p}F}{F_q} - \mathbf{p} \right) = \frac{F_q - F}{F}$$

Expérimentalement, il est possible de mesurer directement pendant le dépôt l'impédance acoustique  $Z$ . Il suffit pour cela de déterminer la fréquence fondamentale et sa troisième harmonique. Dans notre cas cette possibilité a été exclue, car l'utilisation d'un résonateur à 16 MHz aurait nécessité la mesure d'une troisième harmonique à 48 MHz bien au delà des possibilités de notre chaîne de comptage TTL. Cependant notre dispositif est orienté vers le dépôt de film de faible épaisseur et notre résonateur n'a été utilisé que pour comparer des masses déposées. Dans ce cas la relation entre variation de fréquence et masses déposées peut toujours être modélisée localement par une expression linéaire.

### II.3.4 Réalisation conventionnelle de la mesure du taux de dépôt avec une balance à quartz

En général le changement de fréquence du quartz,  $DF$  est déterminé en faisant la différence de fréquence entre un quartz  $F$  et la fréquence  $F_{réf}$  d'un deuxième oscillateur appelé oscillateur de référence :  $DF = F_{réf} - F$ . Cette différence de fréquence  $DF$  est ajustée à zéro au début du cycle de mesure. Théoriquement, la fréquence de référence  $F_{réf}$  ne change pas, et la fréquence du quartz  $F$  varie avec la masse déposée sur la surface du quartz. Mais en réalité la fréquence d'un quartz change aussi avec la température, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre. Ce phénomène est lié à la variation des propriétés élastiques du quartz avec la température (voir les figures II-9 et II-10). Dans ce cas le changement de fréquence du quartz dépend non seulement de la masse déposée sur la surface du quartz, mais aussi de sa température. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour s'affranchir des dérives thermiques des quartz [7,19-22]. Elles consistent à introduire un élément qui corrige automatiquement la dérive thermique en mesurant la température au voisinage du circuit oscillant. Cette mesure peut être directe, en utilisant un thermocouple [19], ou bien indirecte en plaçant l'oscillateur de référence au voisinage du résonateur de manière à soustraire leurs dérives thermiques supposées identiques [20].

Dans notre dispositif, nous avons préféré utiliser un processus séquentiel de dépôt qui permet d'enregistrer la dérive du quartz entre deux périodes de dépôt très voisines. L'enregistrement de cette dérive et son analyse par un ordinateur se sont révélés un excellent instrument pour s'en affranchir. De plus, comme nous le verrons par la suite, l'augmentation de la fréquence en augmentant le rapport entre masse déposée et masse du quartz contribue à réduire les effets de la dérive thermique des résonateurs à quartz. Plusieurs dispositifs expérimentaux fonctionnant à une fréquence de 10 MHz ont déjà été proposés [23-31].

Les dispositifs conventionnels utilisent en général un mélangeur de fréquence qui permet de déplacer la fréquence du quartz dans une gamme de fréquence où elle est directement mesurable. Nous avons préféré utiliser une chaîne de comptage qui nous permet de compter directement la fréquence de résonance du quartz. Nous arriverons à nous affranchir de la dérive en température du quartz grâce à notre contrôle séquentiel de la polarisation des cibles, ainsi qu'à un traitement mathématique du signal.

## II.4 Description de notre dispositif de mesure du taux de dépôt

Lors de la pulvérisation cathodique, les atomes de métal ou de semiconducteur viennent se déposer sur un substrat et constituent une couche mince. Pour déterminer le nombre d'atomes déposés, nous avons développé un dispositif de balance à quartz dont la fréquence de résonance du quartz est modifiée par la masse déposée sur la surface du quartz. Notre dispositif est présenté sur la figure II-11; il est constitué d'une alimentation à tension variable comprise entre 15 et 18 volts, d'un oscillateur à quartz de 16 MHz oscillant en mode fondamental, d'un circuit trigger de Schmitt, d'une porte d'une durée d'une seconde, et d'un compteur relié à un ordinateur.

### II.4.1. Oscillateur à quartz

Un oscillateur à quartz est un système capable de transformer une énergie électrique à courant constant en une énergie électrique à courant alternatif. Nous avons fabriqué un oscillateur à quartz oscillant à une fréquence de 16 MHz. Une telle fréquence permet d'obtenir une résolution 16 fois meilleure que celle des balances oscillant à 4 MHz. En effet, pour une fréquence  $F_1=4$  MHz, la masse du quartz s'écrit :  $M_1 = SrL_1$ , où  $S$  est sa surface,  $r$  sa densité et  $L_1$  son épaisseur.

Pour une fréquence  $F_2$  de 16 MHz égale à  $4 F_1$ , la masse du quartz est alors quatre fois plus petite :  $M_2 = \frac{M_1}{4}$ . La variation relative de fréquence est donc proportionnelle à la variation relative de masse. Une augmentation de la fréquence de résonance conduira donc à la fois à une augmentation de la variation relative de la masse et à une augmentation de la variation absolue de fréquence. La sensibilité croît donc comme le carré de la fréquence de résonance, ce qui conduit dans notre cas à augmenter d'un facteur 16 notre résolution. Le schéma de notre oscillateur à quartz est présenté sur la figure II-12.

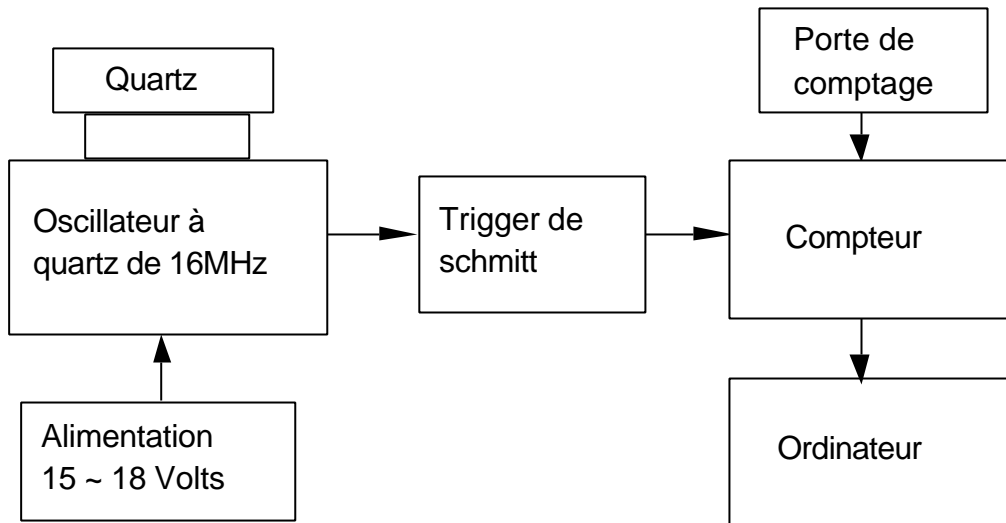


Figure II-11 Schéma de principe de notre dispositif de mesure de fréquence

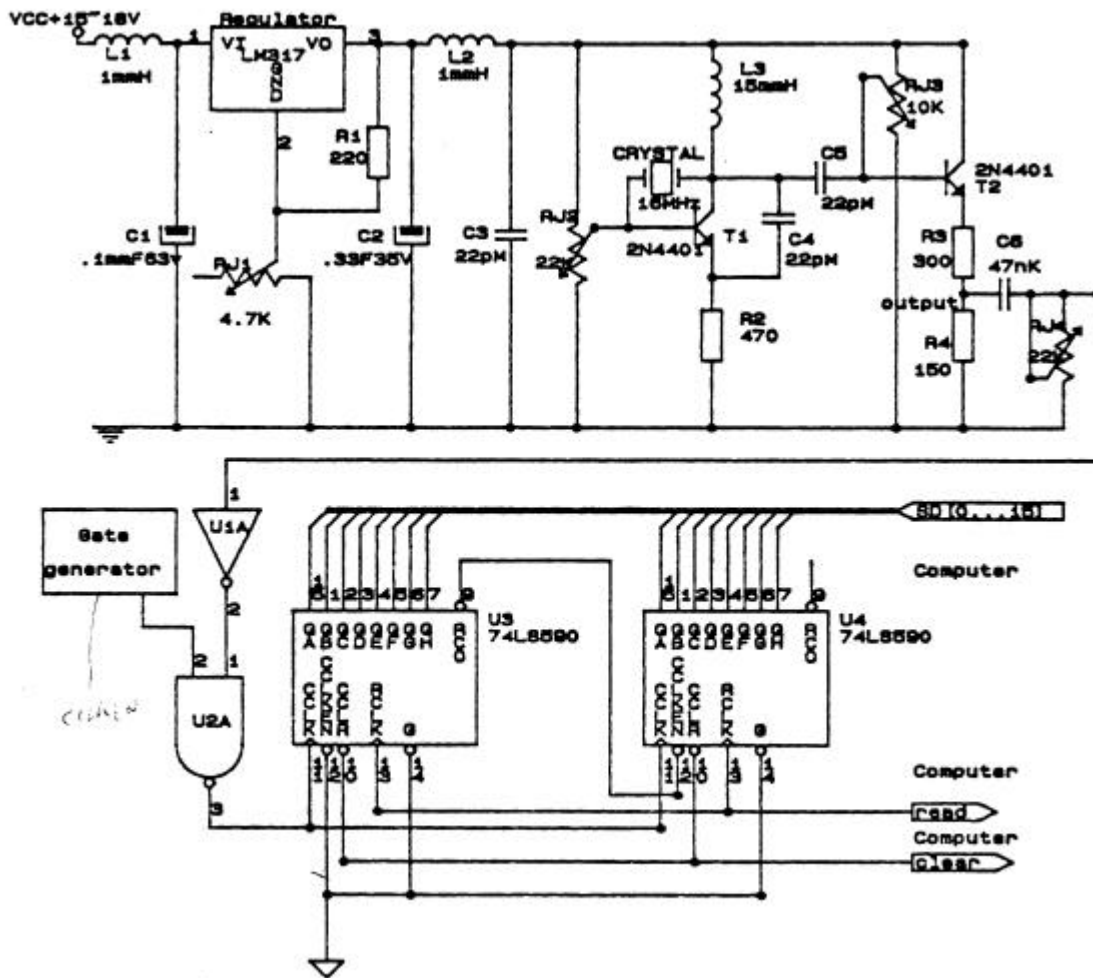


Figure II-12 Dispositif de mesure de fréquence avec l'oscillateur

Ce quartz, situé à côté du substrat, est relié au circuit oscillant par une paire de câbles coaxiaux rigides sortant de l'enceinte ultra-vide. Cet oscillateur est alimenté sous une tension de 15 à 18 volts en courant continu. Ce circuit oscillant a été construit avec une tension d'excitation élevée aux bornes du quartz, de manière à s'affranchir du bruit engendré par le plasma. Cette alimentation fournit une tension qui fixe le point de fonctionnement des transistors  $T_1$  et  $T_2$  (2N4401). Elle agit également sur la tension de base du transistor  $T_2$  pour que la jonction base-émetteur soit passante. Ce transistor fonctionne donc dans sa zone d'amplification. Les potentiomètres  $RJ_1$  et  $RJ_2$  permettent de fixer le point de fonctionnement des transistors  $T_1$  et  $T_2$ , respectivement. Le quartz de 16 MHz est équivalent à un circuit de gain  $G = 1$ . Il est placé entre la base et le collecteur du transistor  $T_1$  en réaction. L'ensemble forme donc une réaction positive.

Au démarrage de l'oscillateur, toutes les capacités présentent une forte impédance et l'inductance une faible impédance, car à l'entrée du circuit aucun signal sinusoïdal n'est présent. Lorsqu'une tension est appliquée sur les électrodes du quartz, elle provoque une vibration mécanique par effet piézo-électrique du quartz. La vibration mécanique provoque à son tour une oscillation électrique. Une fois que le quartz oscille, la réaction positive fonctionne. En régime alternatif, l'inductance  $L$  a une forte impédance. Elle laisse le quartz osciller à sa fréquence propre. Les fréquences harmoniques sont filtrées par la capacité  $C_2$ . La capacité  $C_3$  sert au découplage entre l'entrée et la sortie. Elle ne laisse passer que la composante alternative du signal. Le deuxième transistor  $T_2$  permet d'obtenir un gain en courant. Cette amplification est rendue nécessaire par l'atténuation du signal dans le câble de sortie. Elle est indispensable pour obtenir la résolution recherchée. On obtient à la sortie de l'oscillateur, un signal sinusoïdal dont la fréquence est égale à celle du quartz de 16 MHz.

#### II.4.2 Circuit trigger de Schmitt

Pour éliminer efficacement les effets parasites due à la transmission, on filtre le signal sinusoïdal une seconde fois par mise en forme dans le trigger de Schmitt 74LS244. Celui-ci transforme le signal analogique en un signal numérique (figure II-11).

Les signaux numériques sont comptés directement par deux circuits TTL 74LS590 montés en cascade qui réalisent un comptage sur 16 bits. Ce comptage fournit la valeur de fréquence modulo  $2^{16}$  sans erreur de comptage. Il est précédé d'une porte Non-Et qui permet de définir la durée du comptage grâce à un signal de porte extérieur.

### II.4.3 Générateur de la porte de comptage

La mesure d'une fréquence de 16 MHz avec une résolution meilleure que le hertz, implique une très bonne maîtrise de la durée de comptage. Pour cela, il faut disposer d'une durée de porte extrêmement précise. Cette porte est réalisée avec un oscillateur à quartz de 1 MHz très stable. Sa fréquence est divisée par  $2^{20}$  (1 048 576) par un diviseur 74LS292. La série d'impulsions obtenue est directement utilisée pour commander à travers la porte Non-Et la durée de comptage. Ce schéma est présenté sur la figure II-13.

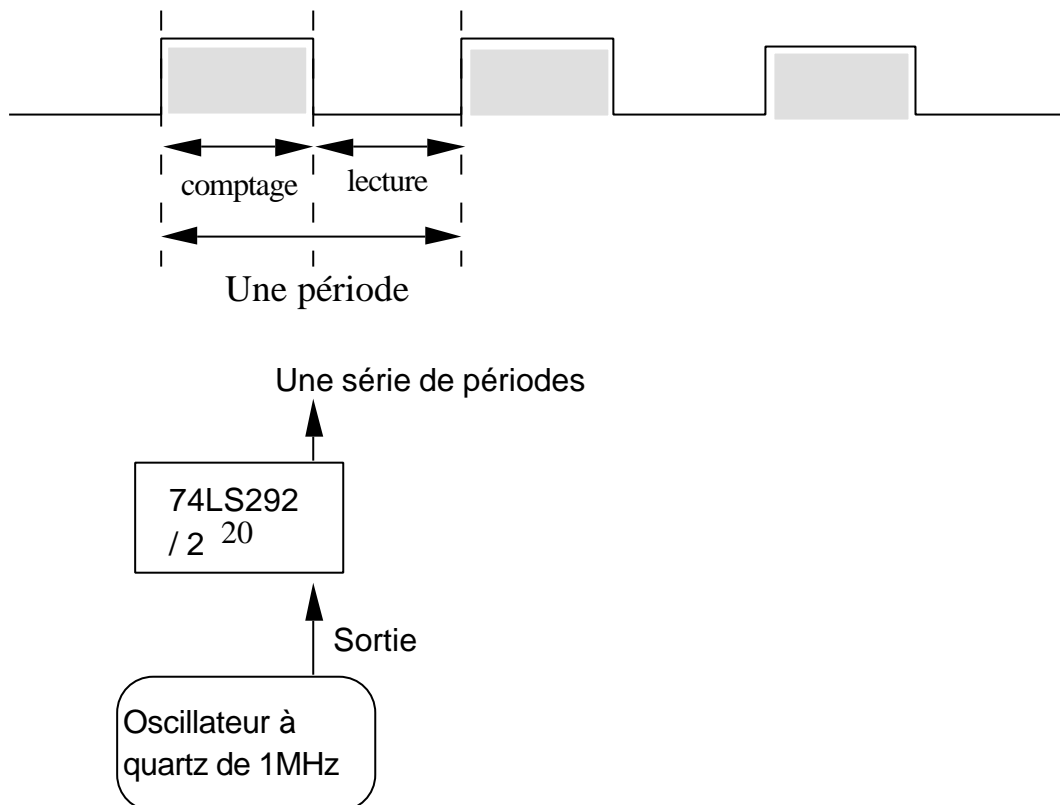


Figure II-13 La porte de comptage

### II.4.4 La chaîne de comptage et la gestion de la porte

Le dispositif de comptage comprend quatre canaux qui peuvent être lus simultanément. Ceci nous permet en plaçant quatre balances à quartz autour du substrat de déterminer à la fois le taux de dépôt et sa distribution spatiale.

Nous ne décrivons ici qu'une seule voie de comptage, les quatre voies étant identiques. Le comptage haute fréquence et le transfert de la valeur vers l'ordinateur posent un problème qui est lié à la lecture du système d'acquisition. On ne peut pas lire le compteur pendant la phase de comptage sans perturber gravement le comptage haute



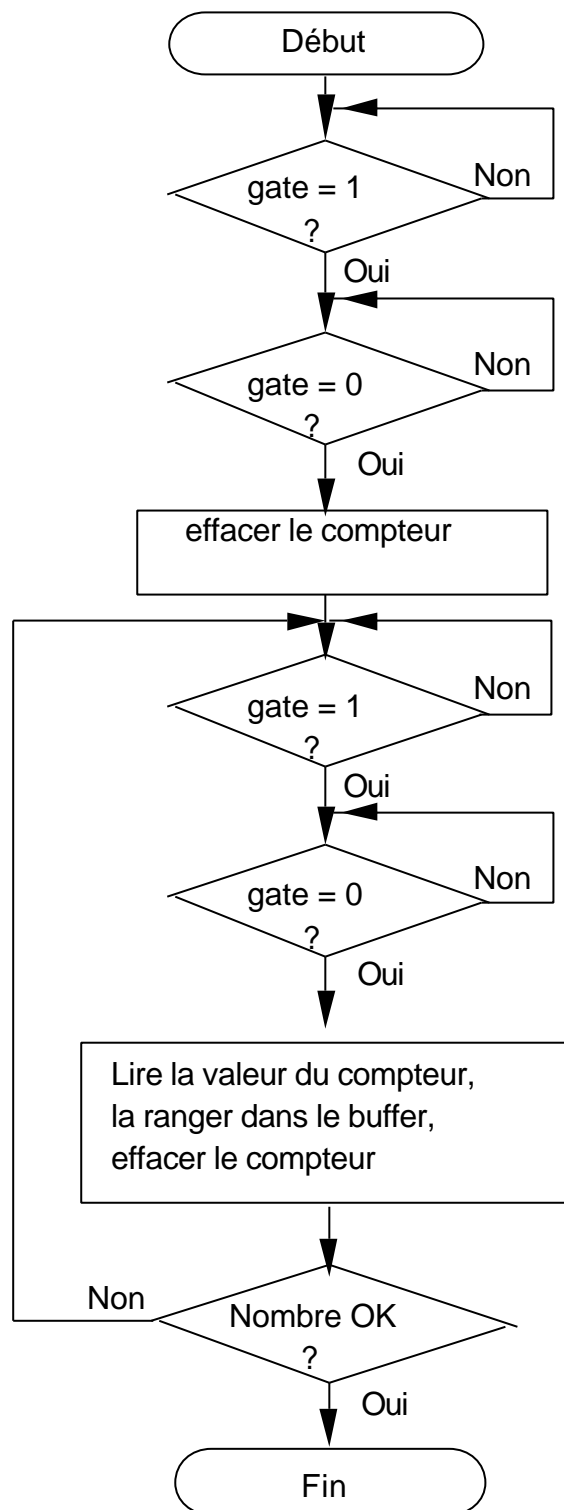


Figure II-14 Organigramme pour la gestion de la lecture de la fréquence.

fréquence. Le signal de porte est donc utilisé à la fois pour définir très précisément la durée du comptage pendant sa demi-période active (524 ms) et pour lire et remettre à zéro le compteur pendant sa période inactive. C'est donc la période du signal de porte qui définit la période de lecture du compteur.

Le diagramme de la figure II-15 illustre la séquence de lecture : remise à zéro du compteur au début du comptage. L'organigramme correspondant est présenté dans la figure II-14.

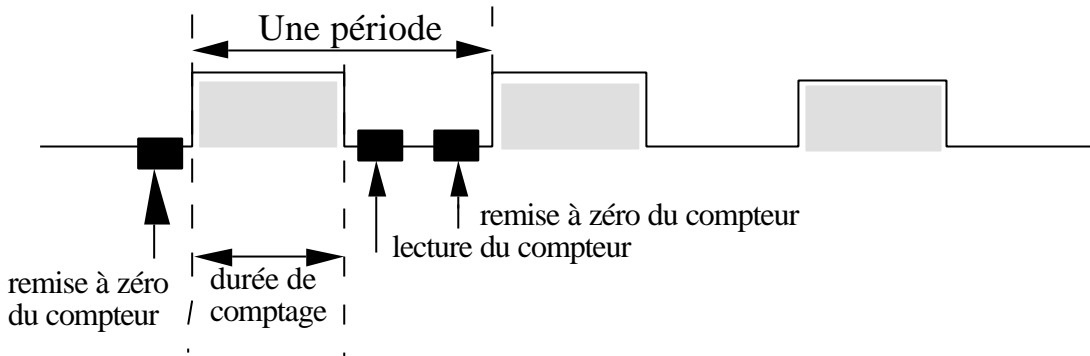


Figure II-15 Séquence de lecture du comptage

La mesure du taux de dépôt est réalisée par une série de lectures du quartz réalisées à la période de la porte. Le taux de dépôt est alors calculé par la durée de la porte. Avec cet oscillateur à quartz résonant à 16 MHz et cette chaîne de comptage, on peut facilement mesurer le changement de fréquence  $DF$  en fonction de la masse déposée sur la surface du quartz. En utilisant la formule de la mesure de période (II-6), on peut ainsi déterminer quelle est l'épaisseur du film déposé.

Par exemple, pour un changement de fréquence  $\Delta F$  égal à 1000 Hz, dans le cas de notre oscillateur à quartz de 16 MHz, nous pouvons déterminer l'épaisseur d'une couche d'or  $L_{or}$  en écrivant :

$$L_{or} = -N \frac{r_q}{r_f} \frac{DF}{F_q F} = 1660 * 10^3 \frac{2,648}{19,28} \frac{1000}{(16 * 10^6) * 15999000} = 9.10^{-7} \text{ mm} \sim 10 \text{ \AA}$$

#### II.4.5 Résolution et stabilité thermique

On peut trouver la résolution à partir de la formule (II-6). Le minimum de changement de fréquence détectable par une mesure directe de fréquence pendant une durée d'une seconde est égal à un hertz :  $DF_{min}=1$  Hz, l'épaisseur minimum détectable est donc  $L_{or \text{ minimum}}$ :

$$L_{or\ minimum} = -N \frac{r_q}{r_f} \frac{DF_{\min}}{F_q F} = 9.10^{-10} \text{ mm} \sim 10^{-2} \text{ \AA}$$

soit : environ  $3.10^{-3}$  couche atomique.

Cela veut dire que lorsqu'une masse équivalente à une épaisseur de  $10^{-2}$  Ångström d'atomes d'or est déposée sur la surface du quartz, la fréquence du quartz change d'un hertz ; autrement dit : une résolution d'un centième (1/100e) de couche atomique est obtenue pour notre mesure du taux de dépôt, ce qui correspond à une sensibilité en masse de  $10^{-9}$  gramme.

On pourrait penser qu'à cet accroissement de sensibilité est associé un accroissement équivalent des dérives thermiques. Il n'en est rien. Pour le montrer, calculons le rapport de la variation thermique du quartz à sa variation pour une masse déposée unitaire. On écrit la variation de fréquence  $DF$  :

$$DF = K F_q \frac{DM}{M_q} \quad (\text{II-25})$$

où  $F_q$  est la fréquence de résonance du quartz. Celle-ci varie avec la température suivant l'expression ci-dessous :

$$DF_{Th} = a F_q \quad (\text{II-26})$$

On calcule alors le facteur de stabilité thermique  $\kappa$  comme le rapport de la dérive thermique  $DF_{Th}$  à la variation de fréquence :

$$\kappa = \frac{DF_{Th}}{DF} = \frac{a M_q}{K D M} \quad (\text{II-27})$$

On voit alors que pour un changement de masse déposée unitaire  $DM = 1$ , ce facteur varie comme  $M_q$ , la masse du quartz. C'est ainsi que l'augmentation de la fréquence de résonance d'un facteur quatre, de 4 à 16 MHz, nous permettra de réduire l'effet des dérives thermiques d'un facteur quatre en valeur relative.

**Conclusion**

Nous avons montré au cours de ce chapitre qu'une mesure du taux de dépôt avec une excellente résolution peut être réalisée en utilisant une balance à quartz résonant en mode fondamental à une fréquence de 16 MHz. Une mesure de la période des oscillations peut être réalisée par un comptage direct. Notre dispositif expérimental permet d'atteindre une résolution de  $10^{-9}$  gramme pour une durée de comptage d'une seconde. Ce dispositif conçu pour travailler en présence d'un plasma nous a permis d'asservir le taux de dépôt dans le système de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur décrit au chapitre IV.



## **Chapitre III**

**DISPOSITIF DE  
PULVÉRISATION CATHODIQUE  
ASSISTÉÉ PAR ORDINATEUR**



## Chapitre III

# Dispositif de pulvérisation cathodique assistée par ordinateur

### **Introduction**

Pour les besoins de la fabrication de films bolométriques, nous avons été amenés à développer un dispositif de pulvérisation cathodique original, qui permet la fabrication de films minces dont la composition chimique puisse être ajustée de manière stable et reproductible à mieux que 0,4 pour cent. Nous pouvons ainsi allier les possibilités d'un ajustement continu de la composition chimique, autorisé par la métallurgie hors d'équilibre de la pulvérisation cathodique, avec une bonne définition de la composition chimique des films, normalement inaccessible avec les dispositifs conventionnels. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, cet objectif a pu être réalisé grâce à un dispositif de pulvérisation cathodique triode à courant continu.

Le choix d'un dispositif triode à courant continu a été dicté par un critère de simplicité et par la nécessité de réguler le courant cible, ce qui est beaucoup plus facile à réaliser en courant continu.

Le dispositif triode permet d'une part de séparer les deux fonctions de génération du plasma et de bombardement de la cible. Il est ainsi plus facile de contrôler et d'asservir séparément les différents paramètres qui déterminent le taux de dépôt et par suite la composition chimique du film. D'autre part ce dispositif permet de réduire la pression du gaz argon utilisé pour former le plasma, et par conséquent de minimiser la quantité de gaz occlus dans le film. De plus l'accroissement du libre parcours moyen associé à la réduction de la pression d'argon permet un meilleur contrôle de la distribution spatiale des atomes éjectés hors de la cible, parce que le libre parcours moyen des atomes neutres devient alors de l'ordre de grandeur de la distance cible/substrat.

Au cours de ce chapitre nous décrirons le dispositif que nous avons développé en soulignant les aspects qui jouent un rôle essentiel dans le contrôle de la composition chimique et son asservissement. Cette description sera articulée autour de quatre sous-ensembles : le bâti ultra-vide, le générateur de plasma, la polarisation des cibles et le dispositif multicible. Le contrôle du taux de dépôt et son asservissement seront décrits au chapitre IV.



### **III.1 Le bâti ultra-vide**

#### III.1.1 Le choix de l'ultra-vide

Le choix de la technologie ultra-vide a été dicté par la nécessité de bien définir la composition chimique du film. En effet l'expérience nous a montré que les films fabriqués par pulvérisation cathodique présentent souvent une grande quantité d'hydrogène occlus. Cet hydrogène est à l'origine d'une contribution parasite à la chaleur spécifique au-dessous de 1 Kelvin [1], qui tend à réduire le temps de réponse du bolomètre. Cet hydrogène provient de la décomposition de l'eau désorbée des parois de l'enceinte puis décomposée par le plasma. Le faible taux de pompage de l'hydrogène explique alors sa présence dans le film. Ce phénomène peut être facilement évité par un étuvage de l'enceinte, qui permet une désorption complète des parois de l'enceinte. Ceci impose une technologie ultra-vide. Une autre motivation de notre choix d'un dispositif ultra-vide tient à la complexité des processus d'échange d'énergie au sein d'un plasma froid, et aux difficultés rencontrées pour caractériser un plasma [2, 3]. La présence d'un autre gaz, même en faible quantité, peut modifier assez profondément les propriétés du plasma ce qui peut introduire de nouveaux seuils d'ionisation.

La technologie ultra-vide que nous avons utilisée couvre le domaine des pressions inférieures à  $10^{-8}$  torr. Elle nous a permis de conserver une excellente pureté chimique des films tout en travaillant à faible taux de dépôt. Or, la propreté des surfaces sur lesquelles sont déposés les films peut modifier les propriétés physiques des films [4].

#### III.1.2 Description du bâti

Sur la figure III-1-a nous présentons le schéma de principe de notre dispositif. Ce dispositif est constitué : d'une part, d'un système de contrôle du taux de dépôt qui permet de définir la composition chimique du film à mieux que quatre pour mille ; d'autre part, d'un ensemble de quatre cibles indépendantes pour le dépôt de multicouches ou d'alliages. Un générateur de plasma est composé d'une cathode chaude, d'une anode et d'un champ magnétique utilisé pour confiner le plasma au voisinage des cibles.

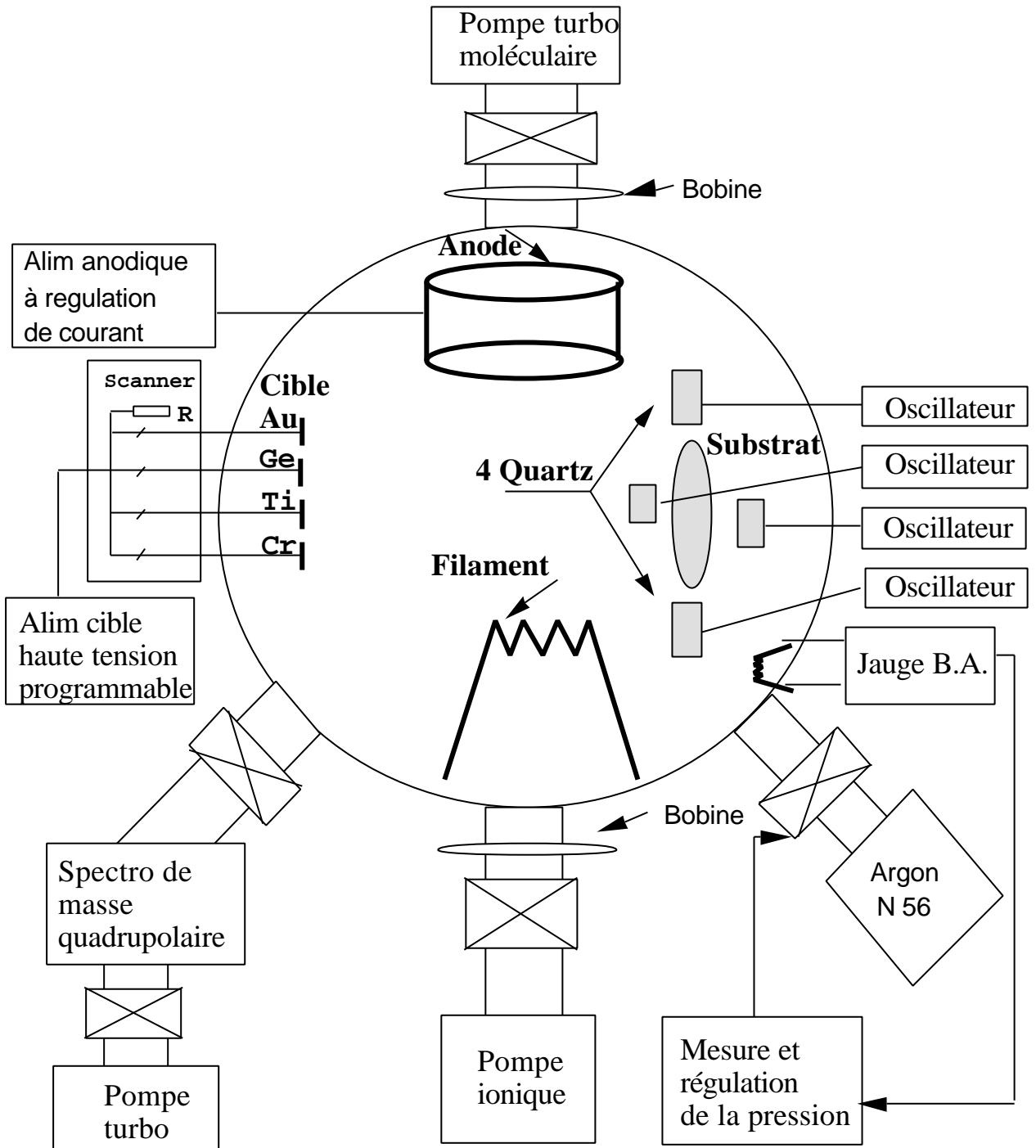


Figure III-1-a Schéma de principe de notre dispositif. Ce dispositif est constitué :

- d'un système de contrôle du taux de dépôt qui permet de définir la composition chimique du film à mieux que quatre pour mille ;
- d'un ensemble de quatre cibles indépendantes pour le dépôt de multicouches ou d'alliages.

Un générateur de plasma est composé d'une cathode chaude, d'une anode et d'un champ magnétique, qui est utilisé pour confiner le plasma au voisinage des cibles.

Le bâti présenté sur la figure III-1-b est composé d'une croix à six branches en acier inoxydable, équipées de brides à couteau à joint cuivre étuvable à 450 °C. Deux d'entre elles ont un diamètre de 200 mm, les quatre autres de 100 mm. Quatre sont horizontales et sont équipées de deux brides d'un diamètre utile de 200 mm et de deux brides d'un diamètre utile de 100 mm. La bride supérieure, d'un diamètre de 100 mm est utilisée pour la génération du plasma. En effet elle porte à la fois le canon à électrons et le support de l'anode ainsi que le dispositif d'injection du gaz.

Les deux brides de 200 sont utilisées pour le transfert de l'échantillon vers le bâti de gravure. Les deux autres brides horizontales d'un diamètre 100, situées en vis à vis sont utilisées respectivement pour le montage de la platine porte-cible mobile et pour le sas de la platine porte-substrat. La bride inférieure, d'un diamètre 100, est utilisée pour le pompage de l'enceinte. Dans la partie inférieure un piquage permet de prélever le gaz de l'enceinte, sa pression est mesurée avec une jauge Bayard-Alpert, puis après laminage il est envoyé vers une cellule quadrupolaire d'analyse des gaz résiduels. Dans ce même plan se trouve un deuxième piquage fermé par une vanne tout-métal utilisé pour le prévidage de l'enceinte.

### III.1.3 Dispositif de pompage et d'étuvage

Ce dispositif doit assurer deux fonctions : d'une part le prévidage de l'enceinte et son maintien sous ultra-vide entre les périodes d'utilisation, d'autre part la circulation du gaz utilisé pour former le plasma. Ces deux fonctions sont assurées par deux dispositifs indépendants.

Sur la figure III-2 nous avons représenté le dispositif de pompage de l'enceinte. Dans la partie inférieure de l'enceinte nous avons placé le dispositif de prévidage. Il est constitué d'une pompe sèche à membrane et d'une pompe drag [11] non lubrifiée. A ce niveau la mesure de pression est assurée par un manomètre métallique de Bourdon (1000 à 1 torrs) et d'une jauge thermocouple (de 1 à  $10^{-3}$  torr). Cet ensemble de prévidage est séparé de l'enceinte par une vanne à joint métallique qui assure sa mise hors circuit lorsqu'un vide inférieur à  $10^{-4}$  torr permet l'amorçage de la pompe ionique. Cette pompe ionique permet un vide limite inférieur à  $10^{-8}$  torr de manière à assurer un parfait dégazage des parois de l'enceinte pendant la période d'étuvage. Le vide limite est mesuré par la jauge Bayard Alpert (de  $10^{-4}$  à  $10^{-8}$  torr) qui couvre très bien cette gamme de pression ultra-vide. Cet ensemble de pompage ultra-vide est séparé de l'enceinte par une vanne à soufflet UHV d'un diamètre 100 millimètres, qui assure l'isolement de la pompe

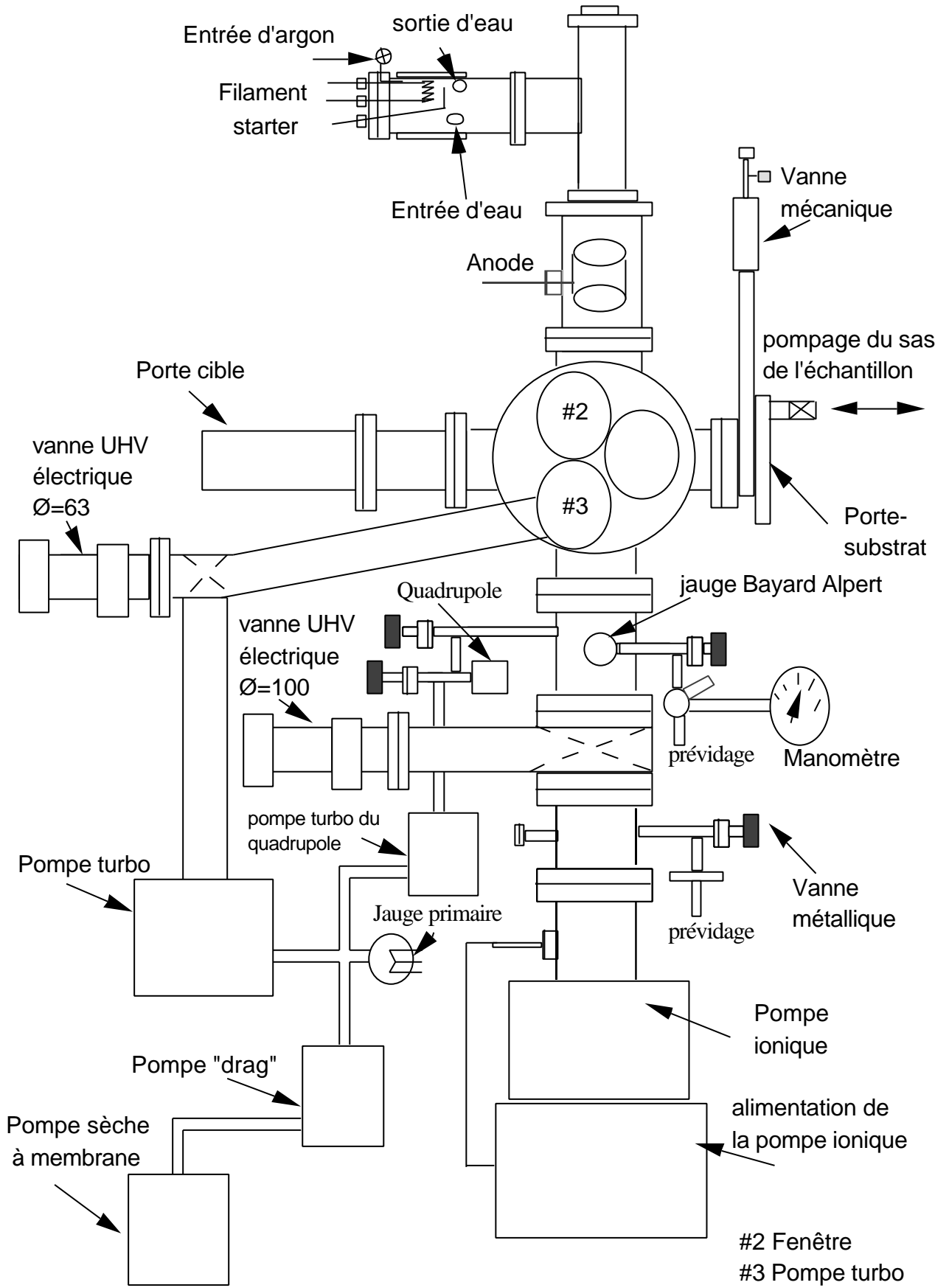


Figure III-1-b Vue d'ensemble du dispositif de pulvérisation cathodique

ionique pendant le dépôt qui se ferme automatiquement en cas de coupure de courant. En effet le pompage ionique est très facilement pollué par les gaz rares utilisés pour former le plasma parce que ces gaz sont difficiles à ioniser et chimiquement neutres. Sur la bride de 200 mm nous avons placé le dispositif de pompage chargé d'assurer la circulation de l'argon pendant le dépôt. Ce dispositif est constitué d'une pompe turbo-moléculaire d'un débit de 170 litres par seconde ; elle est séparée de l'enceinte par une vanne à soufflet métallique d'un diamètre de 63 mm, qui se ferme automatiquement en cas de coupure de courant. La conductance de ce circuit de pompage ramène à 100 litres par seconde la vitesse de pompage sur l'enceinte.

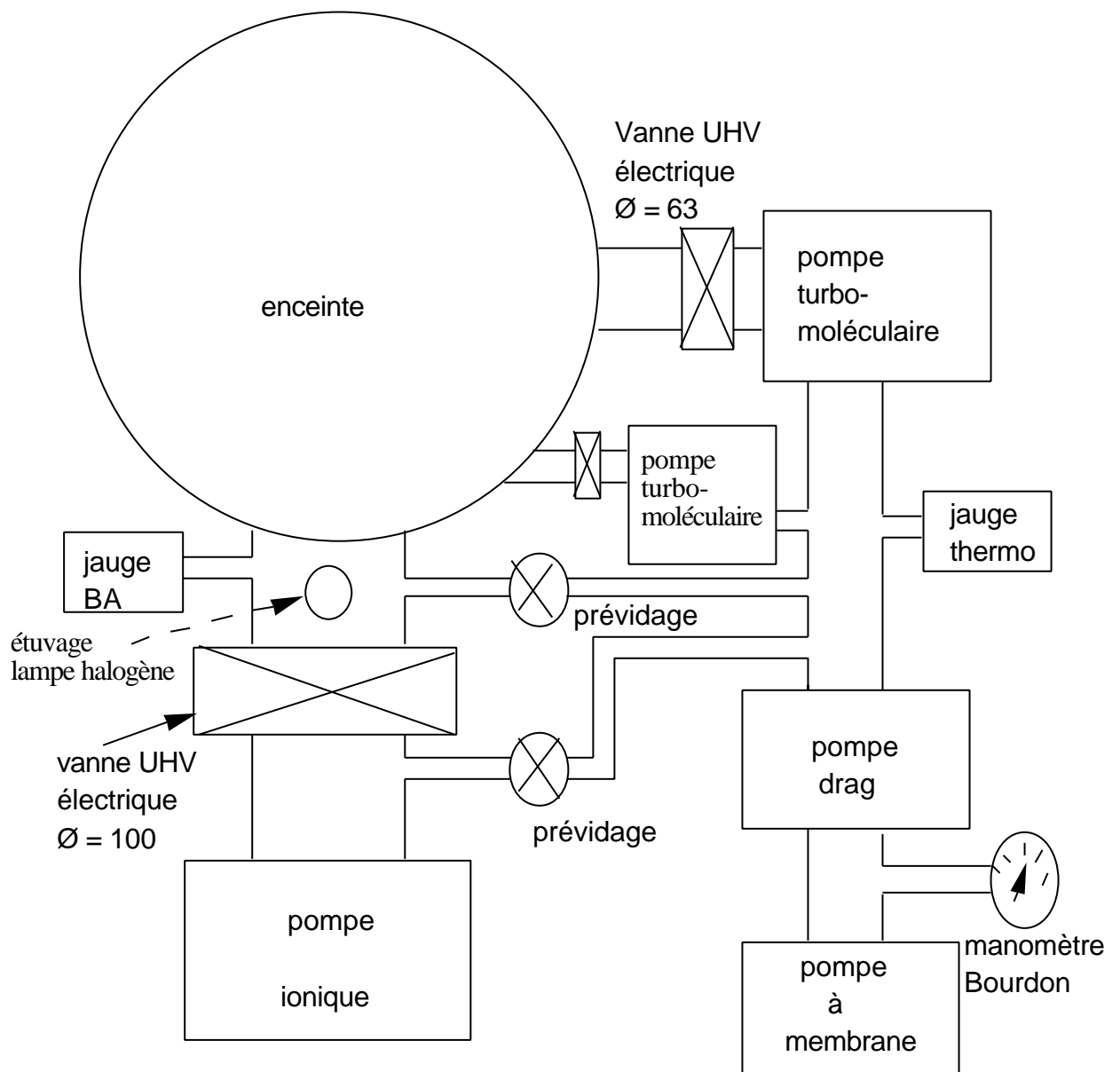


Figure III-2 Pompage et étuvage

Afin d'éviter tous les risques de pollution en provenance du circuit primaire, la pompe turbo-moléculaire est elle-même pompée par la pompe drag qui est précédée par une pompe à membrane. Ce dispositif fonctionne parfaitement sauf pour l'hélium et l'hydrogène pour lesquels le vide limite de ce système de pompage serait limité par le faible taux de compression de ces pompes, respectivement 700 et 600. Cette difficulté a été résolue par l'injection d'un lest d'azote. Ce dispositif assure une parfaite sécurité et il évite toute pollution accidentelle associée aux remontés d'huile d'une pompe primaire.

Le dispositif d'étuvage utilisé pendant la phase de pompage UHV est constitué d'un ensemble de lampes halogène de 500 watts fixées directement à l'intérieur de l'enceinte.

### III.1.4 Dispositif d'injection du gaz

Le schéma de cet ensemble est présenté sur la figure III-3.

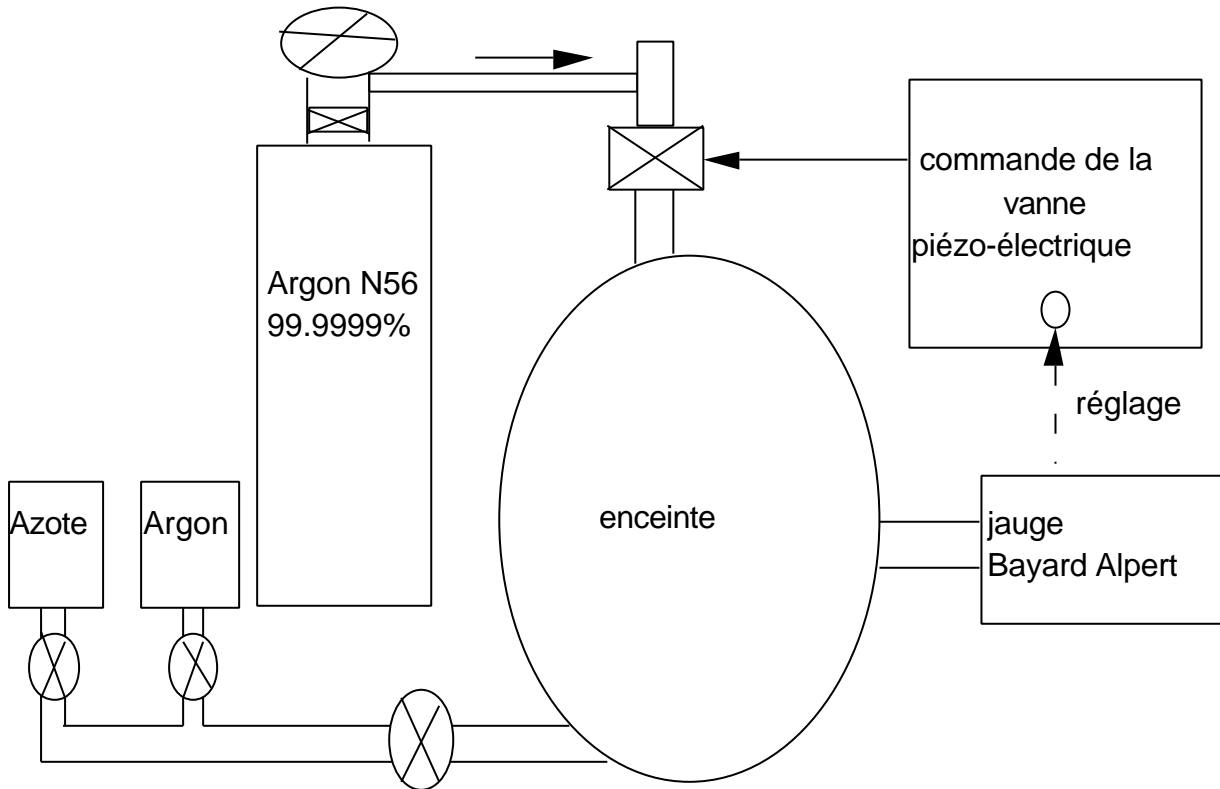


Figure III-3 L'injection du gaz

Cet ensemble d'injection de gaz argon de haute pureté (Argon N 56 :  $H_2O = 2$  ppm,  $O_2 = 0.5$  ppm,  $CO+CO_2 = 0.1$  ppm,  $C_n H_m = 0.2$  ppm,  $H_2 = 0.01$  ppm ) est doublé d'un dispositif d'injection qui permet de choisir entre deux gaz de rinçage, de l'argon U ou de l'azote que nous utilisons pour un rinçage de l'enceinte avant de remettre en route la pompe ionique.

L'injection de gaz et la régulation du débit gazeux sont assurées par un dispositif d'asservissement de la pression. La vitesse de pompage de la pompe turbo-moléculaire est supposée constante. Cependant de nombreux facteurs conduisent à des fluctuations importantes de la pression, ce qui nous a amenés à utiliser un dispositif d'asservissement de la pression. Le débit d'une micro-fuite d'argon à commande piézo-électrique est ajusté automatiquement afin d'obtenir une pression donnée dans l'enceinte. La mesure de la pression en présence d'un plasma est compliquée par un effet direct d'ionisation du plasma et par l'effet du champ magnétique utilisé pour le confinement du plasma. Pour s'affranchir de ces effets parasites qui faussent très significativement la mesure de la pression, nous avons placé notre jauge Bayard Alpert dans la partie inférieure de l'enceinte. Le signal d'erreur reflétant l'écart par rapport à une consigne de pression est utilisé pour commander une vanne piézo-électrique. Cette régulation de pression gazeuse est indispensable à l'obtention d'un plasma stable. En effet les processus inélastiques responsables de la formation du plasma sont déterminés par l'énergie des électrons. Cette énergie, comme nous l'avons vu au chapitre I, est une fonction du libre parcours moyen électronique, qui est directement reliée à la pression gazeuse. Les rendements de pulvérisation cathodique et le taux de dépôt observés sur le substrat dépendent eux-mêmes de cette pression.

### **III.2 Le générateur du plasma**

Le dispositif de pulvérisation cathodique triode que nous avons utilisé se présente comme un générateur de plasma laissant toute liberté à l'utilisateur pour adapter le système cible-substrat à ses besoins particuliers. Ce générateur de plasma est composé d'une cathode chaude, d'une anode, et d'un champ magnétique utilisé pour confiner le plasma au voisinage des cibles.

Le filament parcouru par un courant est porté à haute température. Il émet des électrons qui sont accélérés par l'anode portée à une tension de +150 volts. Celle-ci est fournie par une alimentation régulée en courant. Le plasma est amorcé par un "starter" situé à proximité du filament. Sous l'action des chocs avec les électrons, les atomes d'argon sont ionisés et forment un plasma contenant des électrons et des atomes neutres. Ce plasma est confiné au voisinage immédiat de la cible par un champ magnétique situé à l'extérieur de l'enceinte. Les ions positifs vont heurter la cible sélectionnée, portée à une tension de -1500 volts. Le choix de la cible est assuré par un scanner piloté par un ordinateur. Les atomes de cette cible sont éjectés sous l'impact des ions. Un ensemble de balances assure un contrôle du taux de dépôt.

Un soin particulier a été porté à la réalisation de ce dispositif de manière à s'affranchir de toutes les causes d'instabilité qui pourraient conduire à une évolution aléatoire

du taux de dépôt, conduisant à des fluctuations de la composition chimique du film pulvérisé. Cet effort s'est porté tant sur la géométrie du générateur que sur les circuits électroniques chargés de l'alimentation du générateur. Nous décrirons d'abord ces circuits électroniques.

### III.2.1 Le filament et son alimentation

#### III.2.1.1 Le filament

Le filament émetteur d'électron est formé par un fil de tungstène. Le diamètre du fil de tungstène est égal à 0,8 mm et sa longueur efficace  $L$  constituant la surface d'évaporation est égale à 26 cm bobinée sur un diamètre de 7 mm comme indiqué dans la figure III-4 :

surface d'évaporation

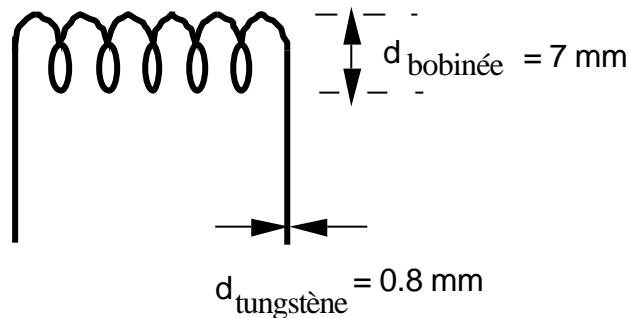


Figure III-4 Un filament de tungstène

#### III.2.1.2 Le montage du filament

Le montage du filament est présenté sur la figure III-5.

Comme nous l'avons vu, la cathode chaude est à chauffage direct. Elle est simplement formée par un filament de tungstène porté à haute température. Ce filament est supporté par deux passages électriques haute tension en céramique. Cette disposition et l'utilisation de passages céramiques montés sur une bride à joint métallique a permis de nous affranchir d'un dispositif de refroidissement des passages électriques, malgré la forte puissance dissipée par le filament (environ 700 watts). Par contre afin d'éviter une pollution par décarburation de la paroi en acier inoxydable située au voisinage du filament, et d'une pollution par les vapeurs de tungstène issues du filament porté à haute température, nous avons placé le filament dans un tube coudé à paroi double. Cette double paroi est parcourue par une circulation d'eau qui assure le refroidissement de la surface située en vis à vis du filament.



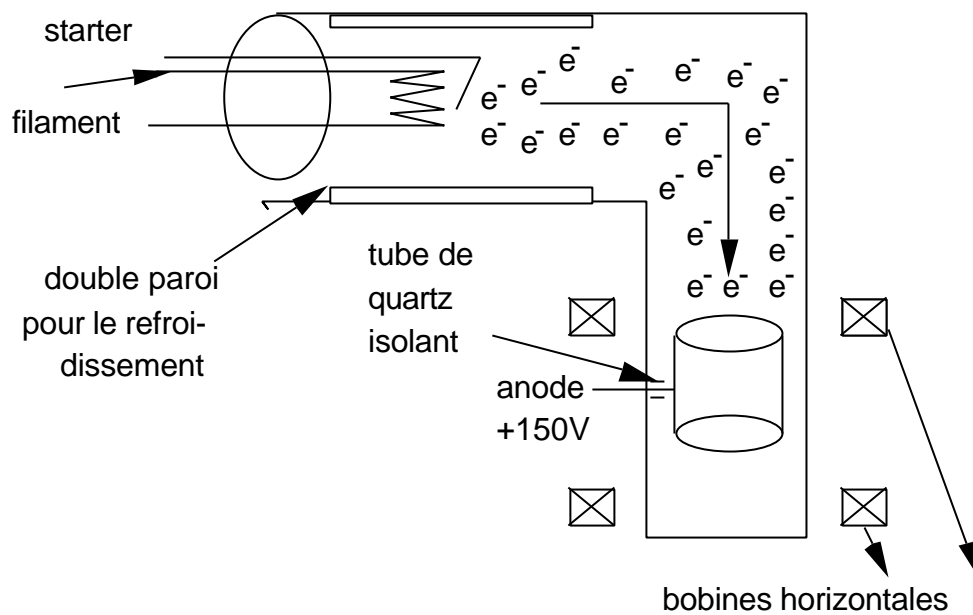


Figure III-5 Filament monté dans un tube soudé à double paroi

### III.2.1.3. La durée de la vie du filament de tungstène

Le tableau (III-1) de Jones et de Langmuir publié dès 1927 par le Laboratoire de la General Electric Co. [5], nous a permis de faire les calculs de notre filament en tungstène émetteur d'électrons.

Les résultats sont portés dans ce tableau en fonction de la température vraie du filament : la puissance  $W_u$  en watt absorbée par son chauffage, sa résistance  $R_T$  et le rapport  $R_T / R_{293}$  de cette résistance à la résistance du fil à la température de 293 K (20°C). Il faut remarquer l'énorme variation de ce rapport avec la température, l'intensité  $i_u$  en ampères du courant thermo-ionique fourni dans ces conditions, l'intensité  $I_u$  (en ampères) du courant de chauffage, la tension aux bornes  $V_u$  (en volts), le taux d'évaporation du tungstène  $m_u$  à la surface du filament (en g/s), l'efficacité thermoionique (en milliampères) émis par watts dissipés.

T K	$W_u$ W.cm <sup>-2</sup>	$R_{T,u}$ μΩ.cm	$\frac{R_T}{R_{293}}$	$i_u$ A.cm <sup>-3/2</sup>	$V_u$ mV.cm <sup>-1/2</sup>	$I_u$ A. cm <sup>-2</sup>	$m_u$ g.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup>	e mA/W
293	0	6,99	1	0	0			
400	0,00624	10,26	1,467	24,67	0,0268			
600	0,0954	16,85	2,41	75,25	1,268			
800	0,240	20,49	2,93	108,2	2,218			
1000	1,89	31,74	4,54	244,1	7,749	3,3610 <sup>-15</sup>	1,1610 <sup>-33</sup>	
1200	5,21	39,46	5,65	363,4	14,34	3,0610 <sup>-11</sup>	1,0110 <sup>-26</sup>	
1400	12,11	47,37	6,78	503,5	23,85	2,08 10 <sup>-8</sup>	7,8810 <sup>-22</sup>	
1600	24,32	55,46	7,93	662,2	36,73	2,91 10 <sup>-6</sup>	3,9210 <sup>-18</sup>	
1800	44,54	63,74	9,12	836,0	53,28	1,40 10 <sup>-4</sup>	2,9710 <sup>-15</sup>	
2000	75,37	72,19	10,33	1022	73,75	3,15 10 <sup>-3</sup>	5,5110 <sup>-13</sup>	0,042
2200	119,8	80,83	11,57	1217	98,40	4,17 10 <sup>-2</sup>	3,9210 <sup>-11</sup>	0,35
2400	181,2	89,65	12,83	1422	127,5	0,364	1,3710 <sup>-9</sup>	2,0
2500	219,3	94,13	13,47	1526	143,6	0,935	6,3610 <sup>-9</sup>	4,27
2600	263,0	98,66	14,12	1632	161,1	2,25	2,76 10 <sup>-8</sup>	8,5
2700	312,7	103,22	14,76	1741	179,7	5,12	9,95 10 <sup>-8</sup>	16,4
2800	368,9	107,85	15,43	1849	199,5	11,11	3,51 10 <sup>-7</sup>	31
2900	432,4	112,51	16,10	1961	220,6	22,95	1,0 10 <sup>-6</sup>	53
3000	503,5	117,21	16,77	2072	243,0	44,40	3,04 10 <sup>-6</sup>	88,4
3100	583,0	121,95	17,46	2187	266,7	83,0	8,35 10 <sup>-6</sup>	142
3200	675,5	126,76	18,15	2301	299,7	150,2	2,09 10 <sup>-5</sup>	243

Tableau (III-1) Paramètres du filament de tungstène

Sur la figure III-6 nous avons représenté la résistance à chaud en fonction du courant de chauffage. Cette courbe nous a permis de choisir un point de fonctionnement, c'est-à-dire une température de filament qui réalise le meilleur compromis entre le taux d'éjection d'électrons et la durée de vie du filament. En effet, on écrit :

la puissance de chauffe :  $W = W_u * L * d$  (III-1)

la résistance à chaud :  $R = R_T \times \frac{L}{d^2}$  (III-2)

le courant de chauffe :  $i = \sqrt{\frac{W}{R}} = \sqrt{\frac{W_u L d}{R_T \frac{L}{d^2}}} = i_u d^{3/2}$  (III-3)

la tension de régime : 
$$V = i R = i_u d^{3/2} R_T \frac{L}{d^2} = V_u L d^{1/2} \quad (\text{III-4})$$

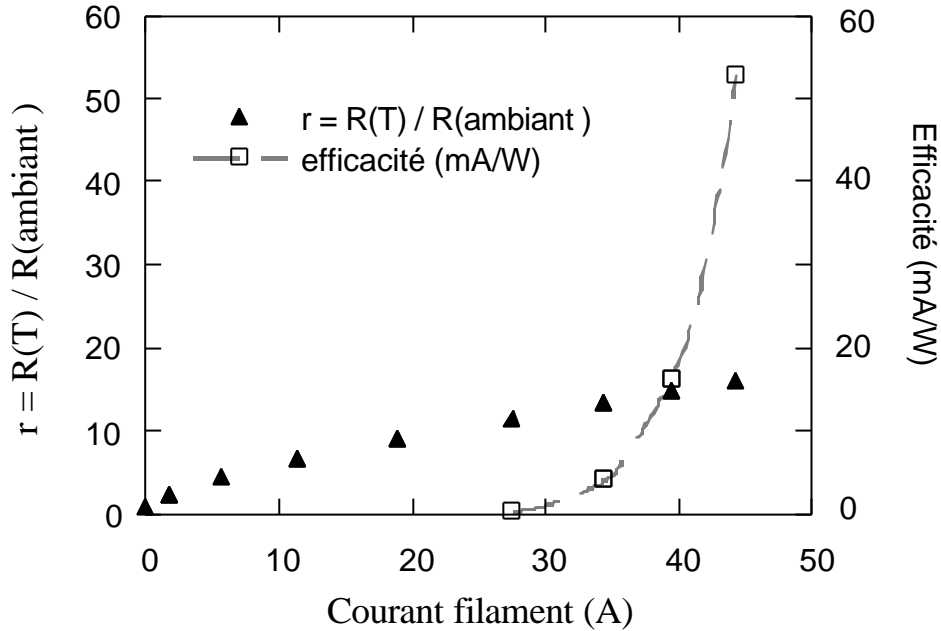


Figure III-6 La résistance  $R$  en fonction du courant de chauffage.

On peut prévoir la vie moyenne  $\tau$  d'un tel filament, en admettant que la rupture se produise quand il a perdu 10% de son poids par évaporation. La masse initiale  $M$  du filament est égale à :  $M = \frac{\rho d^2 L r_0}{4}$ . La masse de tungstène évaporée dans l'unité de temps est proportionnelle à la surface d'évaporation :  $\pi d L$  et le taux d'évaporation  $m_u$  est indiqué sur le tableau (III-1). Chaque seconde, le filament de tungstène perd la masse  $m t$ , où  $m = m_u L d$ .

Donc la durée de la vie moyenne  $t$  du filament s'écrit :

$$t = \frac{0,1M}{m} = \frac{0,1\rho d^2 L r_W}{4m_u L d} = \frac{0,1\rho d r_W}{4m_u} \quad (\text{III-5})$$

D'après cette formule on voit bien que la vie moyenne d'un filament de tungstène ne dépend que du diamètre  $d$  du fil de tungstène, car le taux d'évaporation  $m_u$  dépend de la température de tungstène et le reste des paramètres de cette formule sont des constantes. Le filament le plus gros aura donc la vie moyenne la plus longue.

Notre dispositif a été conçu pour un courant anodique  $I_a$  maximum de 3 ampères. Le courant filament est de 34 ampères et la tension filament de 19 volts donc la puissance de chauffage  $W$  (l'énergie dissipée) est égale à 646 watts.

On définit une efficacité thermoionique  $e$  par le rapport entre le courant d'électron émis par le filament et la puissance fournie pour son chauffage :

$$e = \frac{I}{W} \quad (\text{III-6})$$

Nous savons que  $I$  est proportionnel à la surface émettrice. Il en est de même pour  $W$  puisqu'il s'agit de pertes par rayonnement. Il en résulte que l'efficacité thermoionique est indépendante de la surface émettrice.

Nous pouvons calculer l'efficacité thermoionique  $\varepsilon$  de notre dispositif :

$$e = \frac{I_a}{W} = \frac{3}{34 \times 24} = 4,6 \text{ mA/W}$$

Sur le tableau (III-1) nous pouvons voir que pour une efficacité thermoionique de 4,6 mA par watt, la température du filament est comprise entre 2500 et 2600 K. Cette température permet d'estimer le taux d'évaporation du filament à  $4,6 \cdot 10^{-8}$  gramme par seconde pour la surface de notre filament. En admettant que la durée de vie du filament ne soit pas limitée par les phénomènes de recristallisation, mais par la simple perte de poids due à une évaporation de l'ordre de 10% de sa masse totale, nous pouvons prévoir une durée de vie de notre filament (pour une masse de l'ordre de 2 grammes), de presque un millier d'heures. En effet pour notre filament présenté sur la figure III-4,

$$d = 0,08 \text{ cm}, \quad r_w = 19,35 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{supposons } m_u = 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ g/s}$$

On aura donc :

$$t = \frac{0,1 \times 3,14 \times 0,08 \times 19,35}{4 \times 4,6 \times 10^{-8} \times 3600} \approx 750 \text{ heures}$$

#### III.2.1.4 L'alimentation du filament

Le filament est alimenté simplement par une source de courant alternatif basse tension. Cette source, comme l'alimentation anodique, est flottante par rapport à la masse, ce qui permet de polariser la source d'électrons par rapport aux parois de l'enceinte. Elle n'est

pas régulée, mais le courant de chauffage est porté à une valeur suffisante pour que l'émission thermoionique soit supérieure à la valeur du courant anodique imposé par l'alimentation en courant de l'anode. Le schéma de principe de l'alimentation filament est présenté sur la figure III-7.

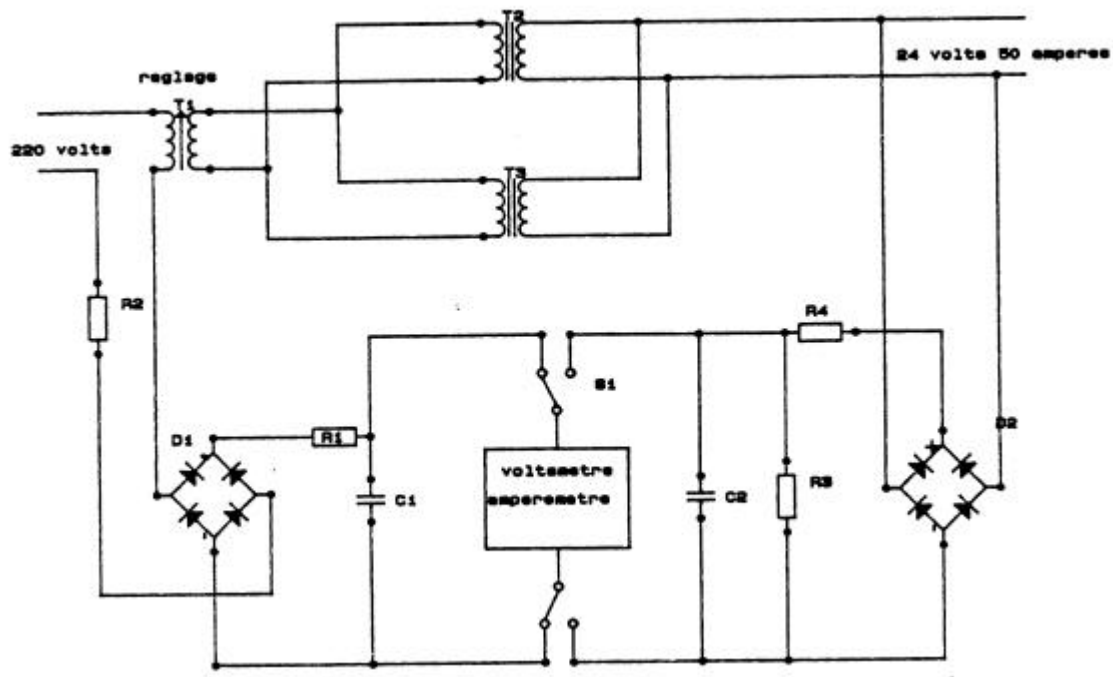


Figure III-7 Schéma de principe de l'alimentation filament

Nous présentons sur la figure III-8 la variation de la tension anodique en fonction du courant filament divisé par le courant anodique asservi à une valeur constante de 1 ampère. On voit bien que pour les valeurs de courant filament situées au delà du coude, la tension anodique est pratiquement indépendante de la valeur du courant filament. Dans ces conditions la régulation du courant filament est superflue. Cette valeur du courant est de l'ordre de 30 ampères pour une tension de chauffage d'une vingtaine de volts.

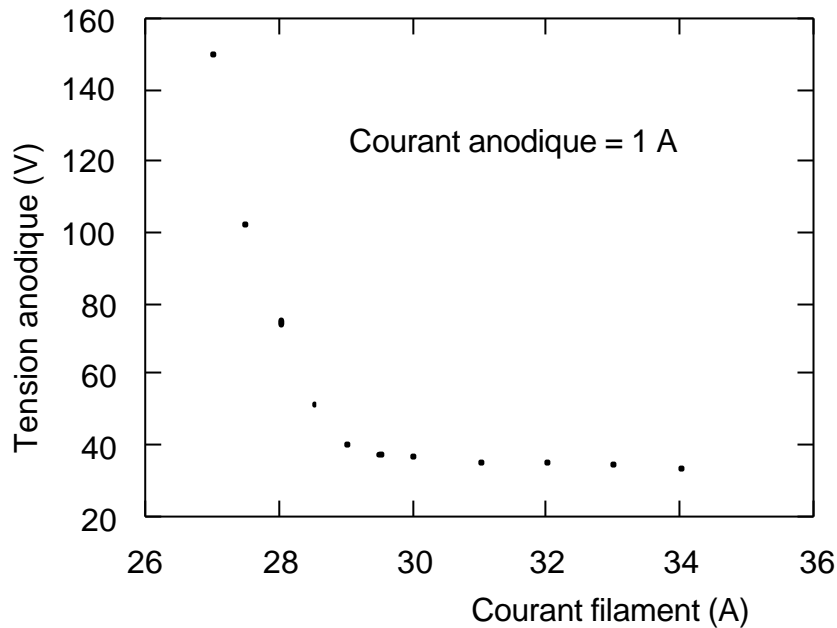


Figure III-8 La tension anodique en fonction du rapport entre le courant filament et le courant anodique.

### III.2.2. L'anode et son alimentation

#### III.2.2.1 L'anode

L'anode est formée d'un tube cylindrique, voir figure III-5 située entre le canon à électron et le porte-cible. Cette disposition qui encadre l'anode permet de localiser le plasma à proximité des cibles et de le déplacer grâce à un champ magnétique sans perturber sa stabilité. Elle permet aussi d'éloigner l'anode et le filament des cibles, afin d'éviter la pollution associée à la génération du plasma [6]. Grâce à cette disposition le bâti peut facilement être modifié puisque la totalité des éléments dédiés à la mise en place du plasma est située sur une même bride. Les passages électriques utilisés pour l'alimentation de l'anode sont situés à l'extérieur du cylindre anodique de manière à éviter la formation d'un plasma qui se développerait sous l'action du fort gradient électrique situé au niveau de ce passage électrique. De plus le volume mort autour du passage est rempli avec un tube de quartz isolant. En effet ce plasma tend à provoquer la métallisation de l'isolant du passage électrique étanche, conduisant à la création d'une fuite en courant aléatoire entre l'anode et la masse. Cette fuite modifie les conditions de stabilité du plasma.

La réalisation du dispositif en technologie ultra-vide malgré sa lourdeur possède de nombreux avantages. En particulier la température de l'anode peut sans problème s'élever à plusieurs centaines de degrés. C'est cette situation particulière qui nous a permis de nous affranchir d'un dispositif de refroidissement de l'anode toujours difficile à mettre en œuvre. Il suffit de concevoir une anode d'une surface suffisante pour que l'énergie résultant de l'impact des électrons accélérés au potentiel de l'anode et transformés en chaleur puisse être simplement dissipée par rayonnement. Un rapide calcul utilisant la loi de Stefan décrite par la formule ci-dessous (III-7), nous montre qu'une anode ayant une surface de 500 cm<sup>2</sup> permet de dissiper une puissance de 100 watts, grâce à une élévation de température de 450 °C [7].

En effet l'énergie  $W_R$  émise par rayonnement d'une surface d'aire  $A$  (en cm<sup>2</sup>) est donnée par l'équation de Stefan-Boltzmann :

$$W_R = \epsilon e A T^4 \quad (\text{III-7})$$

où :  $W_R$  est l'énergie rayonnée exprimée en watts ;

$e$  est le pouvoir émissif de la surface  $A$  ;

$\epsilon$  est la constante de Stefan-Boltzmann :  $5,67 \cdot 10^{-12} \text{ W.cm}^{-2}.\text{K}^{-4}$

L'énergie  $W_R'$  rayonnée entre deux surfaces de températures  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) s'écrit :

$$W_R' = \epsilon E A_1 ( T_2^4 - T_1^4 )$$

où:  $A_1$  est l'aire (en cm<sup>2</sup>) de la surface qui reçoit l'énergie à la température  $T_1$  ;

$E$  est un facteur qui tient compte des pouvoirs émissifs  $e_1$  et  $e_2$  des surfaces aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

Nous obtenons ainsi une température d'anode inférieure à 500°C.

### III.2.2.2 L'alimentation anodique

L'alimentation de l'anode permet l'accélération des électrons émis par la cathode chaude. Elle est alimentée en courant continu par un générateur que nous avons développé de manière à satisfaire les exigences de notre dispositif expérimental. En effet nous avons observé que les instabilités responsables des fluctuations observées dans le taux de dépôt provenaient pour une bonne part des évolutions aléatoires du courant anodique. La solution proposée ici, bien qu'elle ne résolve pas tous les problèmes, permet cependant de produire un plasma stable. Dans ce but le courant anodique est asservi à une valeur constante et la tension anodique est libre de s'adapter aux conditions de fonctionnement. Pour une valeur du courant

anodique inférieure au coude de la figure III-8, le courant est fixé par l'alimentation de l'anode, ce qui tend à maintenir constante la densité du plasma.

La stabilité du plasma est aussi indispensable pour assurer un bon fonctionnement de l'ordinateur et des balances à quartz utilisées pour asservir le taux de dépôt. En effet sans ce dispositif les arcs électriques associés aux instabilités du plasma provoquent des pointes de courant anodiques qui perturbent gravement le fonctionnement du dispositif d'acquisition.

Le circuit d'alimentation anodique doit satisfaire à trois conditions : premièrement assurer l'amorçage du plasma, deuxièmement fixer et maintenir constante la valeur du courant anodique quelle que soit l'évolution de l'impédance du plasma, et troisièmement se protéger et protéger le dispositif de pulvérisation contre les courts-circuits provoqués par les phénomènes d'arc électrique. C'est pour cette raison que nous avons étudié et réalisé une alimentation anodique spécifique. Le schéma de cette alimentation est présenté sur la figure III-9. Il comprend trois parties : la première est utilisée pour amorcer le plasma, la deuxième est un régulateur de tension qui permet de fixer la valeur maximum de la tension appliquée sur l'anode, et la troisième est un régulateur de courant qui permet de fixer et de maintenir constante la valeur du courant anodique quelle que soit l'évolution de l'impédance du plasma.

#### III.2.2.2.1 Amorçage du plasma

En bas sur la gauche du schéma alimentation d'anode, figure III-9, est présenté le circuit d'amorçage du plasma. Il comprend un circuit redresseur en pont, directement relié au secteur 220 volts alternatif par une résistance de 220 ohms qui limite le courant de charge. Il permet de charger un condensateur de 18 microfarads à une valeur de tension de l'ordre de 300 volts. Cette charge est maintenue lorsque le relais est en position fermée. Lorsque l'on veut amorcer le plasma, le circuit d'excitation du relais est ouvert, ce qui permet d'isoler le condensateur du secteur et d'appliquer sa tension de charge sur une électrode située à proximité de la cathode comme indiqué dans la figure III-5. A l'amorçage, un régime d'arc s'établit avec une très faible valeur de la différence de potentiel entre la cathode chaude et le point d'amorçage.



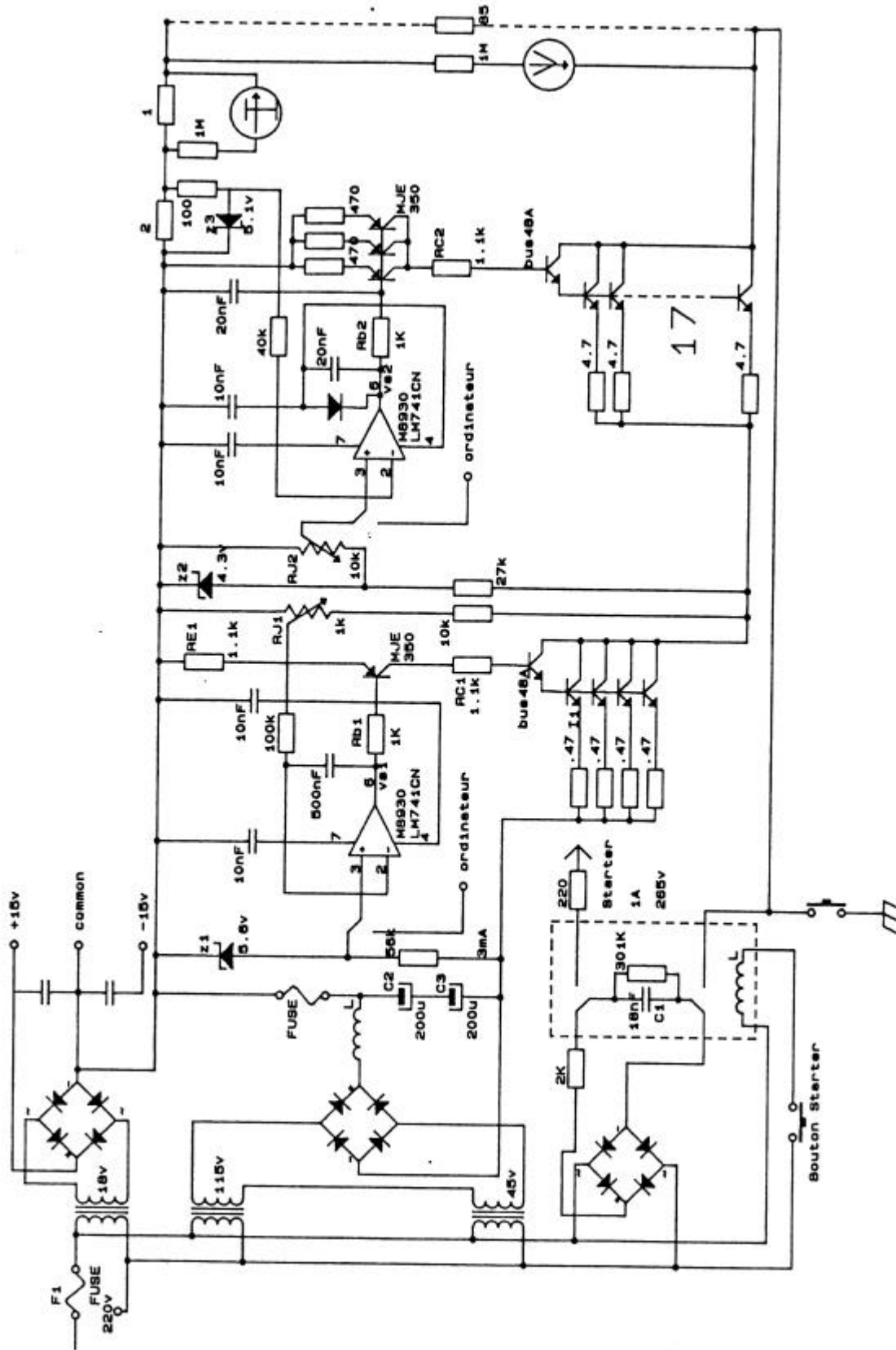


Figure III-9 Schéma de principe de l'alimentation anodique

#### III.2.2.2.2 Régulation de tension et régulation de courant

Un transformateur d'alimentation fournit une tension de 180 volts alternatif, cette tension est redressée par un pont de diode puis filtrée par un réseau  $LC$  (voir Figure III-9). Cette tension continue non régulée est appliquée sur la cellule de régulation de tension puis sur la cellule de régulation de courant. Ce potentiel est ensuite appliqué directement pour polariser positivement l'anode par rapport à la masse du bâti. Le régulateur de tension permet de fournir une tension maximum comprise entre 60 et 150 volts, c'est-à-dire qu'il permet de fixer les valeurs extrêmes de la polarisation anodique. Ceci est utile pour éviter les phénomènes d'arc qui peuvent se produire lorsque la tension anodique est trop élevée.

Cet étage comprend un ampli opérationnel amplificateur 741 qui compare une fraction de la tension de sortie à la tension de la Zener 1. Il est suivi d'un transistor haute tension qui fournit le courant base du ballast de régulation, formé de 4 transistors BUS48A en montage Darlington, qui permet d'évacuer les 200 watts dissipés en cas de court-circuit accidentel de l'anode. Les transistors de puissance sont montés en Darlington car malheureusement ils ne possèdent qu'un très faible gain en courant :  $\beta=5$ . Le schéma du régulateur de courant est très voisin, mais ici c'est la valeur du courant qui est comparée à la tension Zener 2 et la batterie de transistors de puissance comprend 17 transistors Bus48A car cette cellule doit absorber la totalité de la puissance en cas de court-circuit accidentel de la cible. De plus le fonctionnement des transistors de puissance dans une gamme de tension supérieure à 150 volts est limité par un mécanisme destructif ("secondary breakdown") qui limite le courant à 20 milliampères par transistor, alors que ce courant peut atteindre 16 ampères à basse tension. Ceci explique la présence des 17 transistors dans le ballast de régulation de courant nécessaire à la régulation d'un courant anodique de 3 ampères. La bande passante du dispositif d'asservissement de courant est suffisamment large pour obtenir un asservissement instantané du courant cible en cas de fluctuation rapide de l'impédance entre le filament et l'anode. De fait grâce à ce dispositif un court-circuit entre l'anode et le filament ne provoque aucune perturbation du système d'acquisition.

Ces deux circuits de régulation permettent un pilotage extérieur. Dans ce cas les tensions Zener sont remplacées par des tensions de référence qui peuvent être fournies par l'ordinateur.

### III.2.3 L'analyse du gaz formant le plasma

Une étude systématique de la composition chimique du gaz résiduel, effectuée grâce à un spectromètre de masse quadrupolaire, nous a permis de définir les conditions de fonctionnement optimum. Le spectre obtenu en l'absence de refroidissement de la paroi

double montre clairement une pollution associée à la surchauffe de la paroi en acier inoxydable et des connections électriques. Cet effet est absent lorsque le refroidissement est assuré par la circulation de l'eau. Grâce au système de pompage différentiel décrit dans le paragraphe III.1.3, nous avons pu comparer les effets de pollution associés au canon à électrons dans la situation où le filament de tungstène est plongé dans un vide poussé ou en présence d'une pression d'argon. On observe clairement une réduction de la pollution en présence d'argon.

En fait comme nous l'avons souligné au début de ce chapitre, les problèmes de pollution inhérents à la présence d'un plasma ont été résolus grâce à la mise en œuvre d'un dispositif ultra-vide étuvable. Cependant afin de vérifier au cours du dépôt le degré de pureté du plasma [8], nous avons mis en place un dispositif d'analyse de gaz résiduel. Il s'agit d'une cellule d'ionisation suivie d'un filtre quadrupolaire radiofréquence [9] et d'un collecteur de faraday. Ce dispositif ne fonctionne correctement que dans une gamme de pression inférieure à  $10^{-5}$  torr, nous avons donc été amenés à le situer en aval d'un dispositif de pompage différentiel constitué de la petite pompe turbo-moléculaire. Ce dispositif est présenté sur la figure III-10.

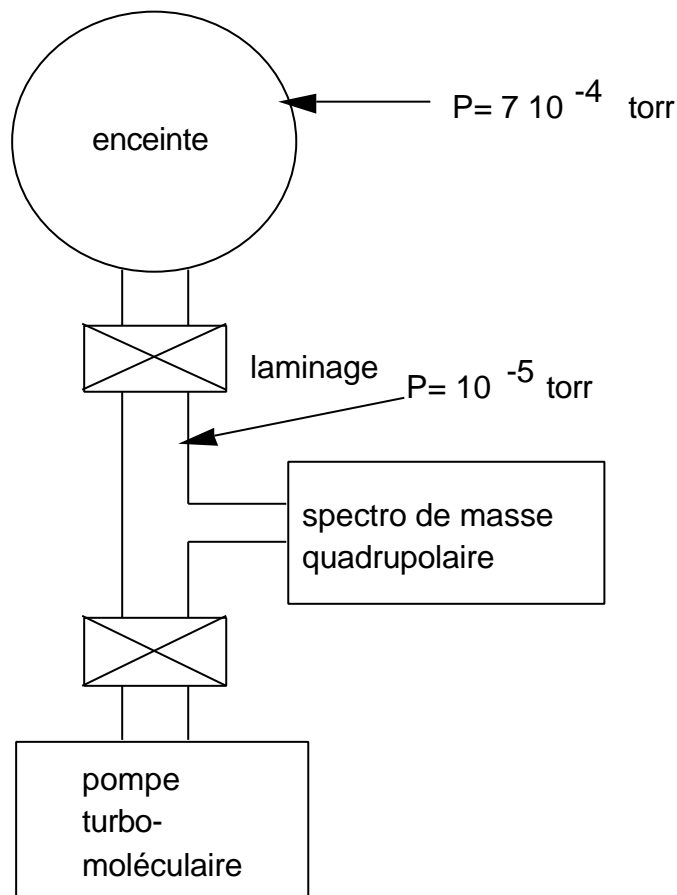


Figure III-10 Spectromètre et pompage

Il nous a ainsi été possible de suivre pendant le dépôt la pureté du gaz formant le plasma. Après étuvage de l'enceinte la pression résiduelle est comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-8}$  torr. Cette contribution résiduelle n'augmente pas significativement lors de l'injection d'argon N 56.

### III.2.4 Le confinement du plasma

Notre dispositif utilise l'effet magnétron [10] afin de localiser le plasma au centre de l'enceinte et au voisinage des cibles. Dans ce but, comme indiqué sur la figure III-5, trois solénoïdes courts ont été disposés le long de la trajectoire des électrons à l'extérieur de l'enceinte. Ils forment la partie active d'un circuit magnétique, présenté sur la figure III-11. Le champ magnétique augmente la densité du plasma suivant un circuit qui suit le trajet des lignes de flux magnétique. Cette disposition permet d'allonger les trajectoires électroniques sous l'action de la force de Lorentz, ce qui augmente la probabilité de collision avec les atomes du gaz. Le champ engendre un tube de plasma qui traverse l'anode cylindrique et s'incurve pour se diriger vers les cibles.

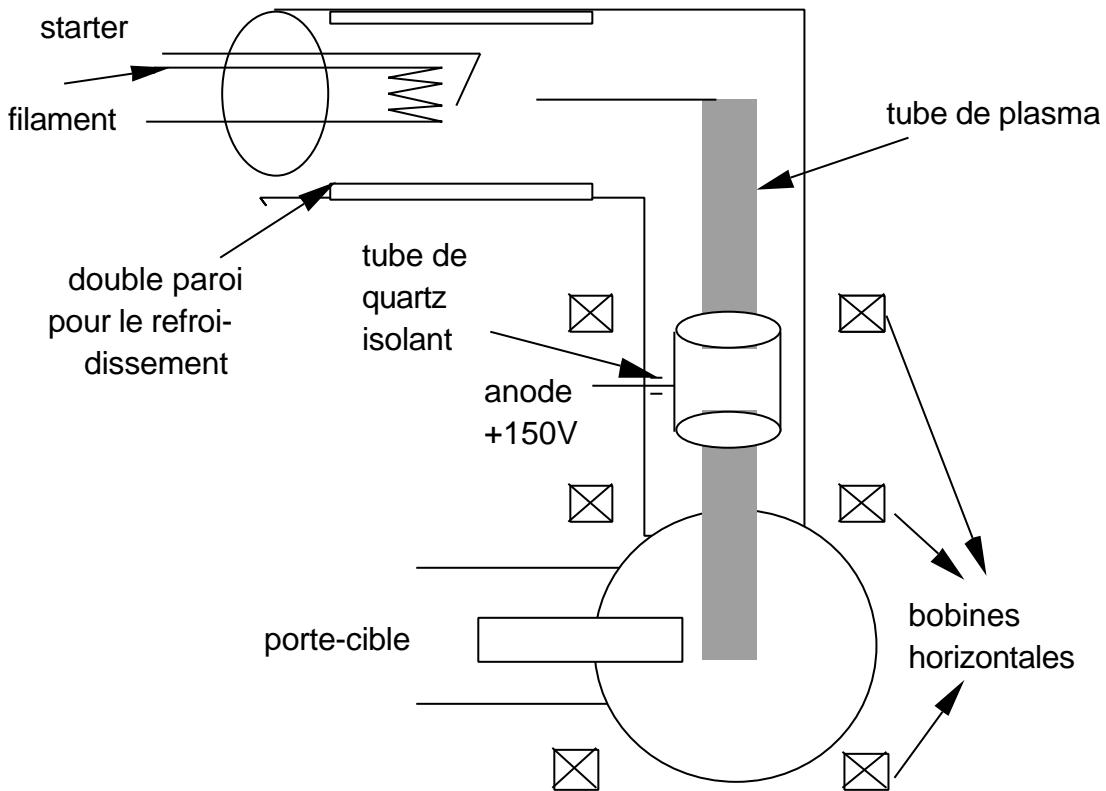


Figure III-11 Le générateur de plasma

Le courant circulant dans les solénoïdes excitateurs est choisit de manière à augmenter la densité de plasma au voisinage immédiat de la cible. Dans la conception initiale de notre dispositif nous avons tenté d'utiliser ce champ magnétique exciteur afin de déplacer le plasma par rapport aux cibles, pour modifier la distribution des atomes neutres éjectés sous l'action du bombardement ionique. Ce procédé s'est révélé complètement inefficace, les effets d'écran à l'intérieur du plasma ne permettant pas de modifier la densité des ions à une échelle inférieure à la dimension de la zone noire de Crooke.

### **III.3 La polarisation de la cible**

Nous voulons maintenant décrire le dispositif qui permet de polariser de manière rapide, stable et reproductible les quatre cibles de notre dispositif de pulvérisation cathodique.

#### III.3.1. La platine porte cible et son alimentation cible

##### III.3.1.1. La platine porte-cible

La platine porte-cible comprend quatre cibles indépendantes et quatre passages étanches haute tension, avec un soufflet métallique et son circuit de refroidissement comme indiqué sur la figure III-12. Pour chaque cible, une tige de cuivre isolée électriquement assure à la fois le contact électrique, le positionnement mécanique et le refroidissement de la cible. Le refroidissement des cibles est assuré depuis l'extérieur de l'enceinte par un bain d'hélium gazeux. Le soufflet métallique de fort diamètre permet la translation de l'ensemble de quatre cibles de manière à pouvoir ajuster la distance cible / substrat en cours de dépôt. Chaque cible est alimentée séparément ce qui permet de réaliser une excitation séquentielle précise que nous utiliserons pour asservir le taux de dépôt. Ceci est rendu possible grâce à un système d'acquisition et de contrôle qui asservira le courant et la durée d'excitation de chaque cible. La tension cible est fournie par une source de courant qui maintient le courant cible constant quelle que soit l'évolution des conditions de bombardement.

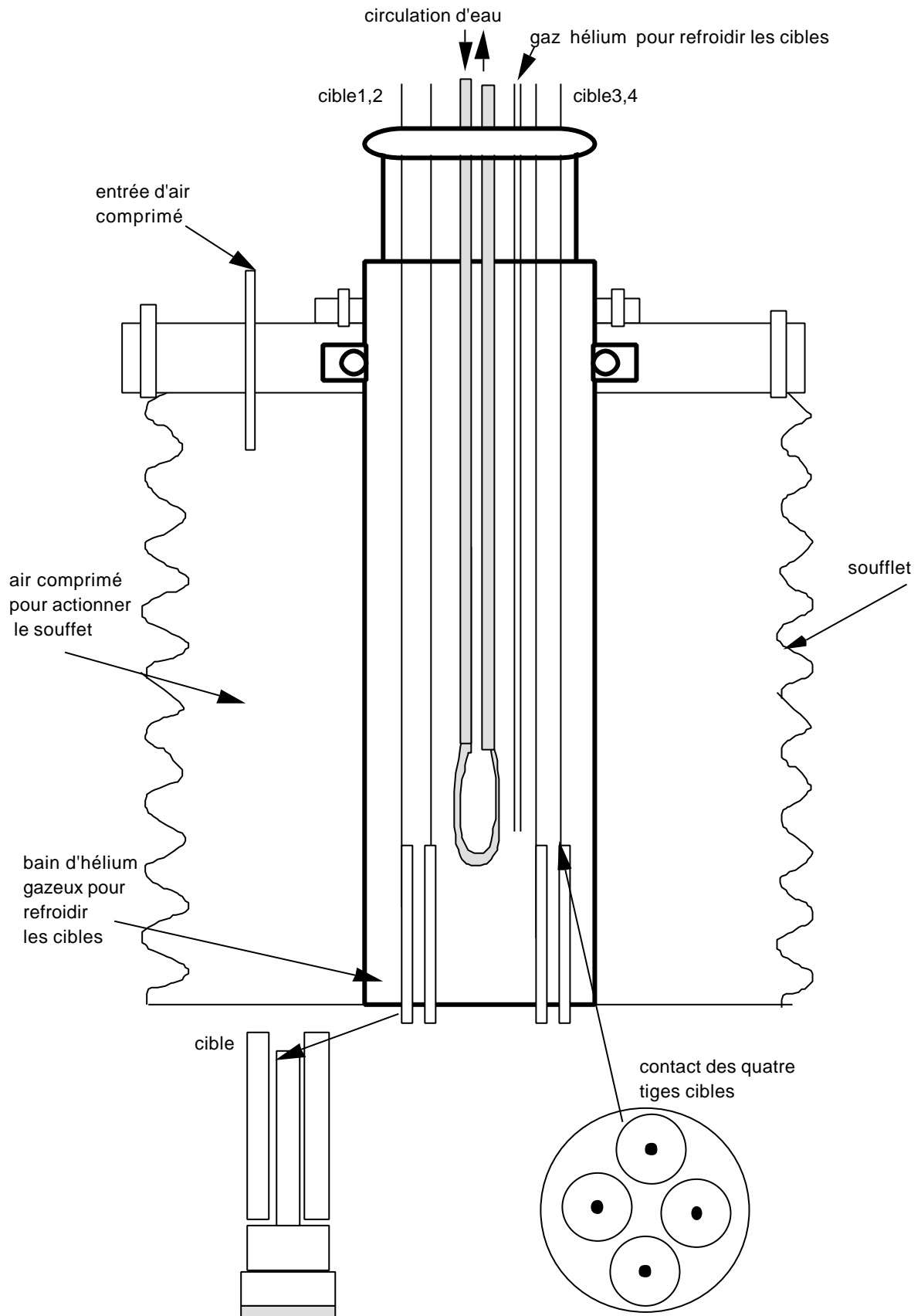


Figure III-12 La platine porte-cible

### III.3.1.2 L'alimentation cible

Dans un appareil de pulvérisation cathodique, le mécanisme utilisé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat est lié au bombardement de la cible par des ions extraits du plasma.

Le principe de notre dispositif est basé sur une pulvérisation cathodique multicible séquentielle. Chaque cible est polarisée tour à tour pendant une durée définie à la milliseconde près par un ordinateur. Une même alimentation est utilisée pour l'ensemble des quatre cibles. Un scanner haute tension assure la commutation des cibles.

La polarisation des cibles est réalisée à courant constant. Un générateur de courant permet de maintenir le courant à une valeur constante comprise entre 1 et 40 milliampères avec une tension qui peut atteindre 4 kvolts. Le schéma de cette alimentation est présenté sur la figure III-13.

Elle a été modifiée de manière à réduire son temps de réponse et à pouvoir programmer le courant cible. La régulation de courant est assurée par une lampe émettrice d'une puissance de 400 watts, qui permet une excellente régulation du courant cible même en présence d'une perturbation rapide comme celle associée à la commutation des cibles, ou celle résultant d'un micro court-circuit.

La programmation du courant cible implique une action sur le dispositif de régulation qui peut être porté à un potentiel de 4 kvolts. Le découplage entre la commande en provenance de l'ordinateur et le circuit de régulation est assuré par une double isolation optique représenté sur la figure III-13.

En fait l'utilisation d'un régulateur de courant pour la polarisation de la cible permet une bien meilleure stabilisation du processus de pulvérisation cathodique. Ceci est particulièrement important pour notre dispositif pour lequel comme nous le verrons au chapitre IV les commutations électrique d'une cible à l'autre sont à la base du dispositif de contrôle. La régulation du courant cible garantit que chaque cible recevra un flux d'ions parfaitement stable et reproductible.

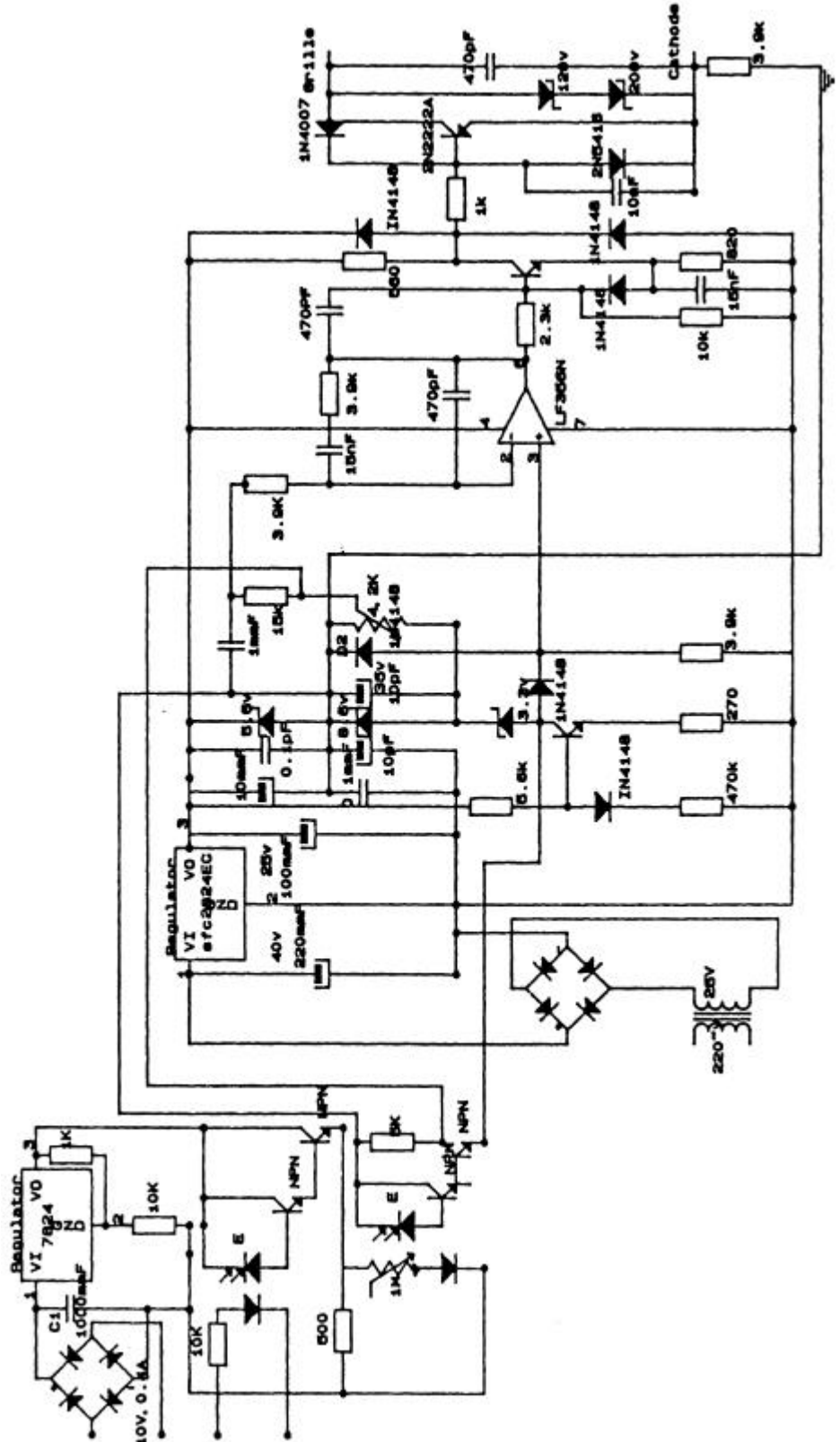


Figure III-13 Dispositif d'isolement et de commande pour la programmation et la régulation du courant cible



### III.4 Dispositif multicible

La commutation du courant cible est assurée par un commutateur haute tension qui permet de polariser chaque cible pendant une durée fixée par l'ordinateur. Le schéma est présenté sur la figure III-14.

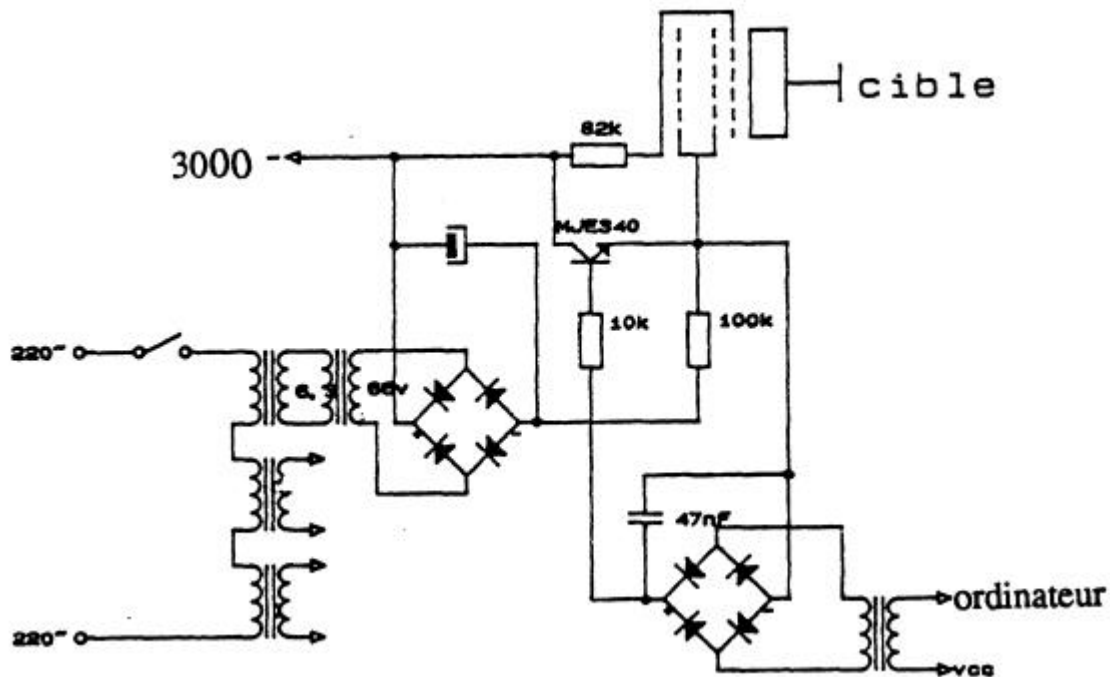


Figure III-14 Schéma de principe du commutateur des cibles, nous avons représenté un seul canal.

Ce commutateur utilise cinq tubes d'émission d'une puissance de 50 watts. Quatre tubes sont affectés à la polarisation des quatre cibles, le cinquième assurant la fermeture du circuit à régulation de courant lorsque aucune cible n'est utilisée. Le circuit de pilotage par ordinateur est à double isolement : une isolation optique, suivie d'une isolation par transformateur haute fréquence. Cet ensemble permet de polariser de manière stable chacune des quatre cibles de notre dispositif, la durée de cette polarisation pouvant être décidée par l'ordinateur. Parce que le changement de la tension cible de -3 kV à 0 volts perturbe l'ordinateur, la cinquième cible, dite "fausse" cible, est utilisée afin de supporter -3 kV au moment du changement. Dans ce cas, le courant fournit par l'alimentation reste toujours constant, même au moment où l'on commute une cible.

## **Chapitre IV**

**CONTRÔLE PAR ORDINATEUR  
DE LA COMPOSITION CHIMIQUE  
D'UN FILM MINCE**



## Chapitre IV

# Contrôle par ordinateur de la composition chimique d'un film mince

### **Introduction**

Ce chapitre sera consacré à la description de notre dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur. Ce dispositif de pulvérisation a été conçu pour le dépôt de films minces d'alliages. En effet comme nous l'avons souligné au chapitre I, la pulvérisation cathodique ouvre de nombreuses perspectives dans le domaine du dépôt de films minces [1,2,3]. Elle souffre cependant de sérieuses limitations dans le domaine des alliages par suite des difficultés rencontrées pour contrôler la composition chimique des couches déposées. Dans ce chapitre nous présenterons d'abord le principe utilisé pour le contrôle de la composition chimique et son dispositif d'asservissement. Nous décrirons ensuite les résultats obtenus ainsi que son application à la réalisation d'un film bolométrique de très grande sensibilité. Finalement nous analyserons la distribution angulaire des atomes éjectés de la cible et son incidence sur l'homogénéité spatiale du film.

### **IV.1 Principe du contrôle de la composition chimique**

Le contrôle de la composition chimique est basé sur la mesure de la masse déposée pour chacun des constituants de l'alliage comme indiqué sur les figures IV-1(a) et (b). Cette mesure est réalisée par une balance à quartz située au voisinage immédiat de l'échantillon. En fait comme nous l'avons souligné aux chapitres I et III, deux mécanismes principaux sont à l'origine des fluctuations de la composition chimique du film déposé par pulvérisation cathodique. Le premier concerne les fluctuations du plasma et de la densité d'ions reçu par la cible. Le deuxième concerne les fluctuations de rendement de pulvérisation de chaque cible, c'est-à-dire le rapport du nombre d'atomes neutres éjectés de la cible au nombre d'ions entrant en collision avec celle-ci. Afin de distinguer et de maîtriser séparément ces deux processus nous avons choisi de concevoir un dispositif séquentiel multicible.

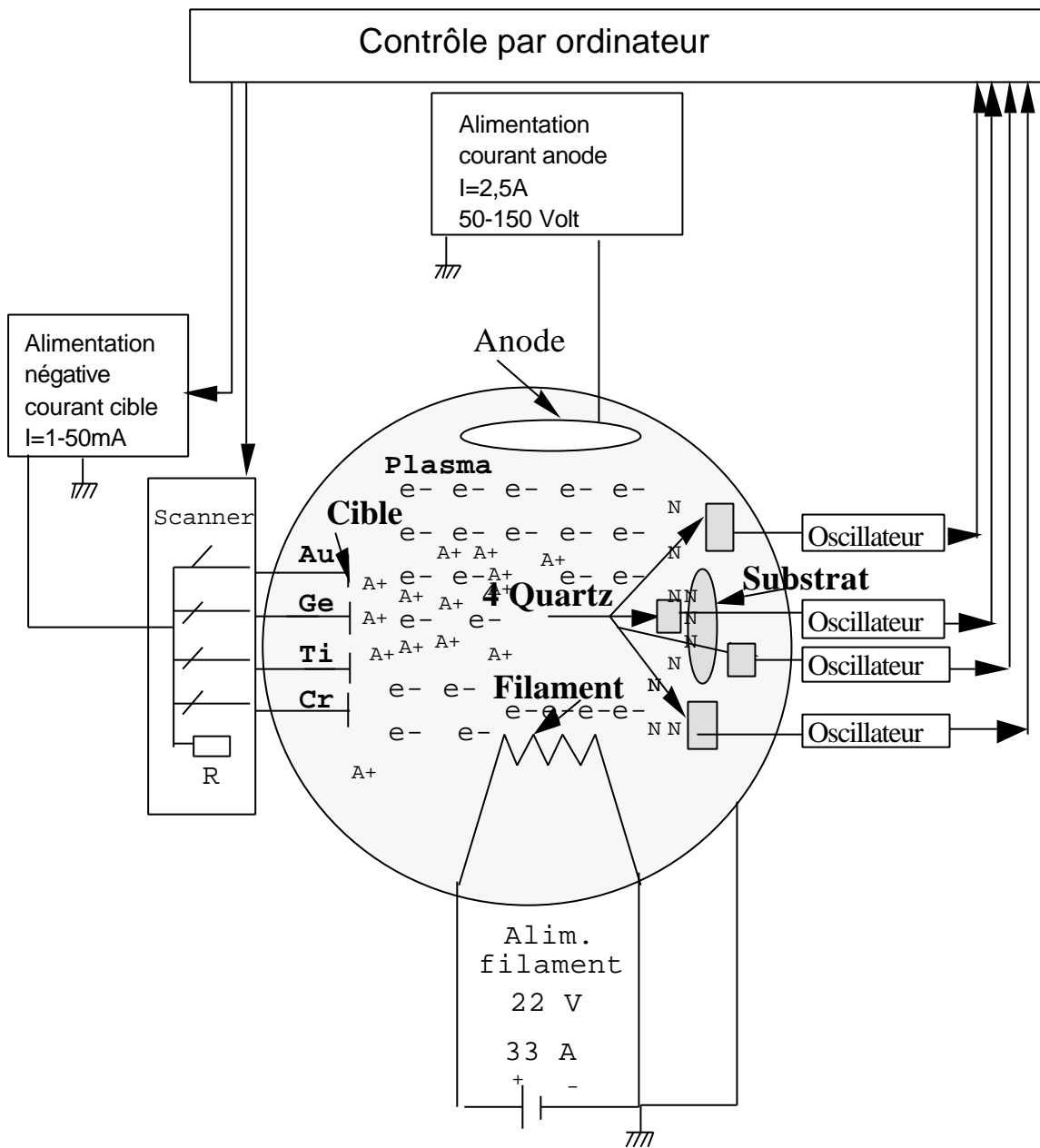
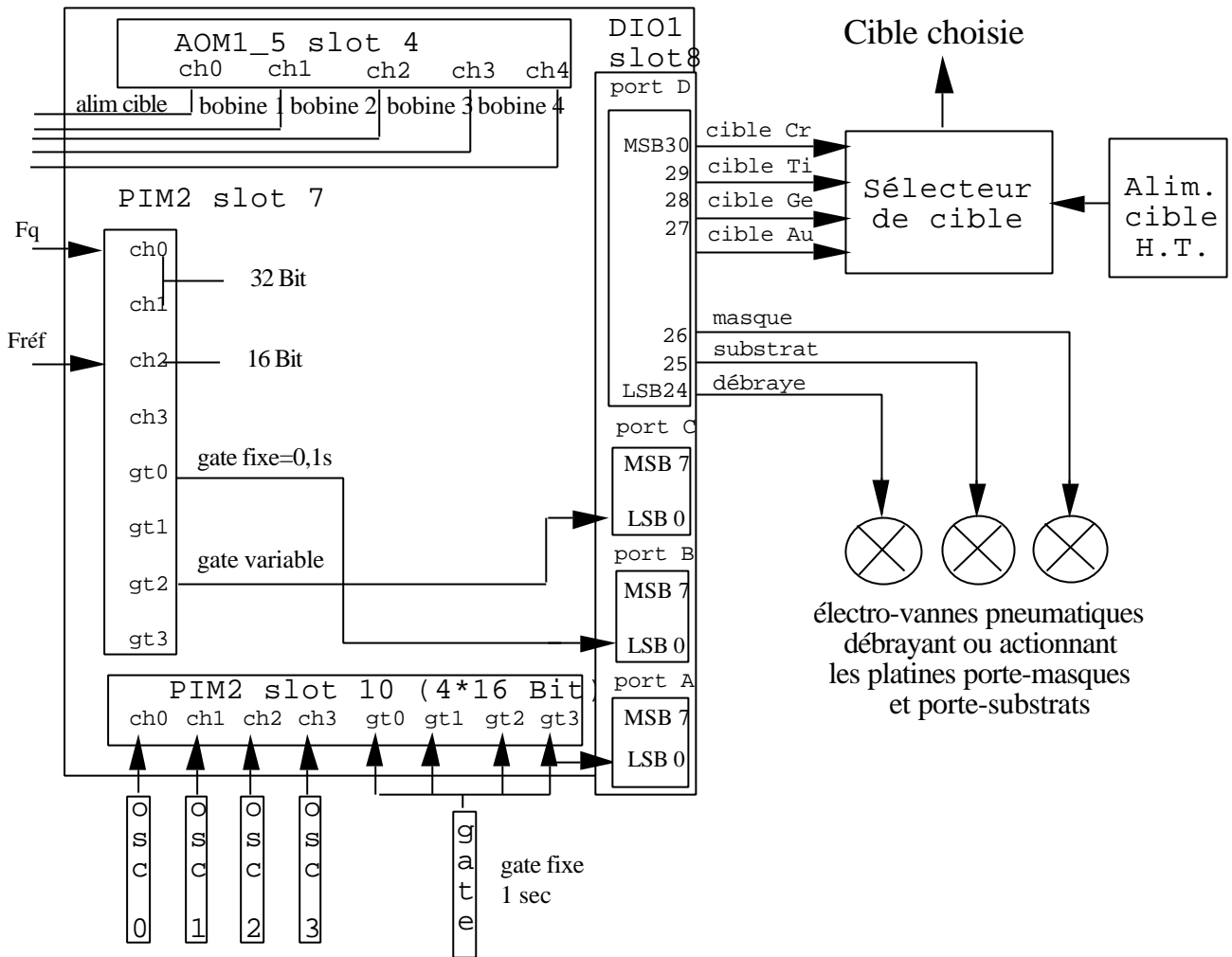


Figure IV-1 (a) Dispositif de contrôle de la composition chimique. A gauche sont situées les quatre cibles polarisées séquentiellement par le scanner. A droite le substrat est situé au centre des quatre balances à quartz (oscillateur). Les paramètres du plasma sont fixés par le courant anodique et la pression d'argon. L'analyse des données fournies par les balances est utilisée par l'ordinateur pour contrôler la durée et la valeur du courant de polarisation des cibles.



Oscillateur à 16 MHz :

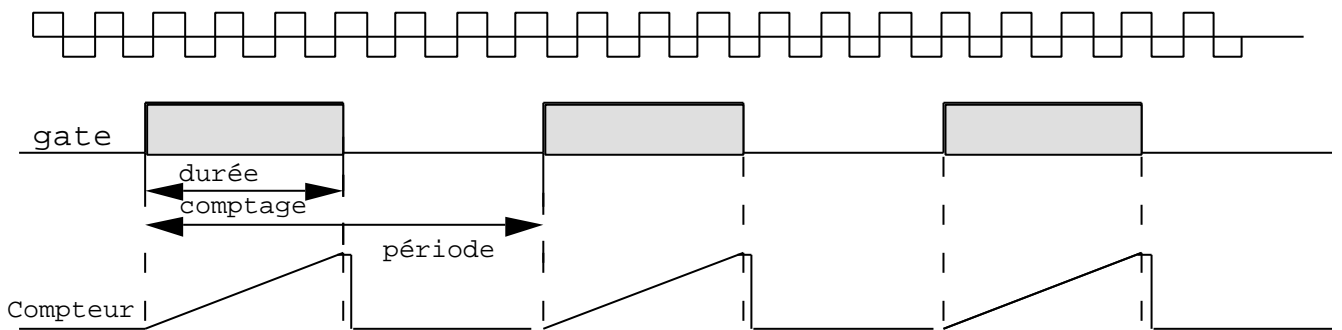


Figure IV-1 (b) Dispositif d'acquisition. Le dispositif d'acquisition assure la mesure et le contrôle des paramètres de notre système de dépôt de film mince : sélection de la cible ; programmation du courant cible ; tension des bobines de confinement du plasma ; sélection du masque et du substrat et mesure de fréquence. Dans la partie inférieure nous présentons la séquence de mesure de la balance à quartz.

Il ne met en jeu que des cibles de matériaux purs, ce qui permet d'éliminer les problèmes de pulvérisation préférentielle d'une espèce chimique. De plus il permet de ne polariser qu'une cible à la fois, ce qui facilite la mesure exacte de la contribution de chacune des cibles à la formation de l'alliage. On constate qu'un double contrôle du taux de bombardement et du rendement de pulvérisation permet le suivi, au niveau de la couche atomique, de la composition chimique d'un film mince déposé par pulvérisation cathodique. En contrepartie ce dispositif implique un séquençement rapide et précis de la commutation entre les cibles, de manière à obtenir un alliage homogène. Un temps mort sépare toujours la polarisation de deux cibles différentes, ce qui autorise l'enregistrement de la dérive de la balance à quartz, et sa soustraction après analyse du signal de dérive par l'ordinateur.

#### IV.1.1 Les paramètres du plasma

Au chapitre III nous avons montré que notre dispositif triode permet un excellent contrôle du plasma, grâce à la régulation du courant anodique et à la régulation de la pression d'argon. Ce dispositif fixe la densité du plasma duquel sont extraits les ions responsables du bombardement de la cible. Les cibles sont polarisées tour à tour par un générateur de haute tension à courant constant qui fixe le courant cible et la durée de polarisation, la valeur du courant cible étant déterminées par ordinateur grâce à un commutateur rapide. Ceci fixe le nombre des collisions ions/cible responsables de la pulvérisation des atomes de la cible. Comme nous le verrons par la suite cette régulation des paramètres du plasma ne permet de définir qu'à  $\pm 5\%$  près le nombre d'atomes déposés par chaque cible sur le substrat, ceci introduit une erreur du même ordre de grandeur dans la détermination de la composition chimique. Ce sont les fluctuations du rendement de la pulvérisation cathodique qui en sont pour l'essentiel responsables.

Afin de s'affranchir des fluctuations du rendement de pulvérisation cathodique nous avons développé un dispositif qui permet de mesurer ce rendement de manière quasi continue.

#### IV.1.2 Le rendement de pulvérisation cathodique

Le rendement de pulvérisation cathodique a été étudié grâce à un ensemble de quatre balances à quartz de haute résolution que nous avons décrit au chapitre II. Ces balances associées à un dispositif de vernier digital ont à la fois une excellente résolution, cent fois meilleure que celle des dispositifs commerciaux, et cela pour un temps de mesure qui a pu être

réduit à une valeur inférieure à 100 millisecondes. La résolution de ces balances nous permet de mesurer rapidement les quantités d'atomes neutres déposés, même pour des taux de dépôts aussi faibles qu'une couche atomique par minute. Un alliage binaire  $A-B$  homogène est donc obtenu par une série de cycles formés d'une séquence de dépôts d'atomes  $A$  et d'atomes  $B$ . Un cycle représente une épaisseur déposée pouvant être inférieure à une couche atomique. A chaque cycle, la résolution et la vitesse de mesure de nos balances à quartz sont suffisantes pour mesurer séparément avec précision la quantité réellement déposée d'atomes  $A$  et  $B$ . La même balance est utilisée pour les deux espèces chimiques. Il s'agit donc d'un processus qui fournit directement sans approximation la composition chimique réellement déposée au cours de la séquence de dépôt  $A-B$ . Ces valeurs sont utilisées pour calculer directement le rapport des rendements de pulvérisation cathodique des cibles  $A$  et  $B$  correspondantes.

## IV.2 Principe de l'asservissement du taux de dépôt

L'ensemble de notre dispositif de pulvérisation cathodique est géré par un micro-ordinateur doté d'un dispositif de contrôle et d'acquisition autonome. Le contrôle du taux de bombardement de chaque cible et la mesure de la quantité réellement déposée sur la balance à quartz disposée au voisinage immédiat de l'échantillon sont confiés à ce dispositif. Le contrôle du bombardement des cibles est confié à un commutateur haute tension rapide. Il est dirigé par le dispositif de contrôle, qui définit pour chaque cible la valeur du courant et la durée de polarisation.

### IV.2.1 Cycle élémentaire de dépôt

La figure IV-2 illustre une série de commandes qui constitue un cycle élémentaire de dépôt dans le cas d'un alliage binaire homogène de composition chimique constante. Ce cycle est rythmé par la période d'acquisition du quartz, qui est extrêmement stable et égale à deux fois la durée de comptage. La durée du cycle est égale à  $h+40$  périodes d'acquisition. Pendant la première séquence  $a_1$  du cycle, d'une durée de 10 périodes, la cible  $A$  n'est pas polarisée. Dix valeurs de la fréquence du quartz sont mesurées successivement à intervalles de temps égaux. Il s'agit d'une séquence de mesure de la dérive thermique avant le dépôt. Au cours de la séquence  $a_2$ , la cible  $A$  est alors polarisée pendant une durée de  $m$  périodes. Un nombre de  $m$  valeurs de la fréquence du quartz sont mesurées successivement à intervalles de temps égaux. Il s'agit d'une séquence de mesure du changement de fréquence pendant le dépôt. Après extinction de la cible  $A$ , une nouvelle séquence de 10 périodes, séquence  $a_3$ , permet l'enregistrement des dérives du quartz après le dépôt.



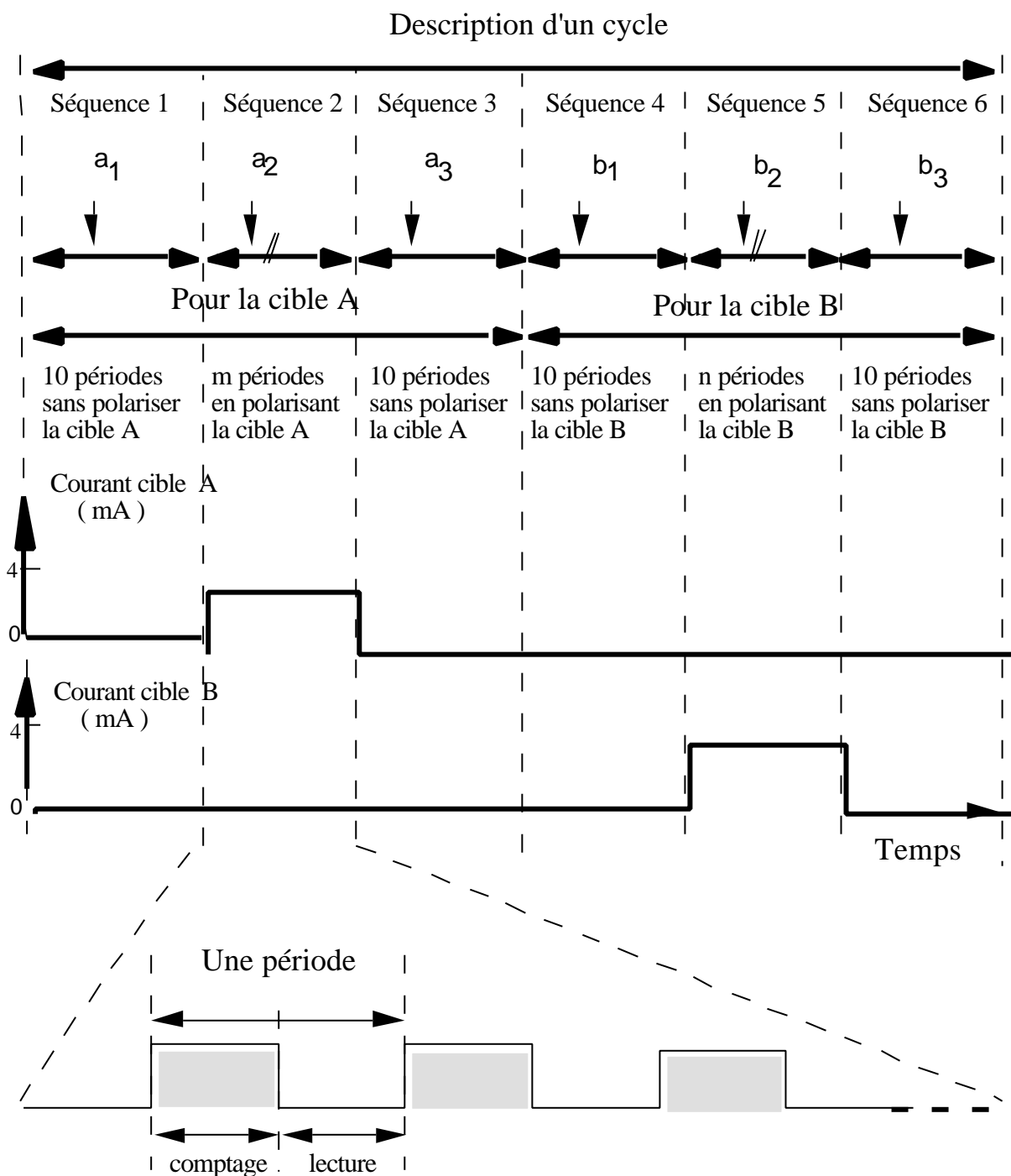


Figure IV-2 Description d'un cycle de dépôt pour un alliage binaire. Ce cycle est constitué d'une suite de 6 séquences. Les séquences  $a_2$  et  $b_2$  sont les séquences actives, les séquences  $a_1, a_3, b_1$  et  $b_3$  sont réservées à l'enregistrement des dérives du quartz avant et après la polarisation des cibles A et B.

Les mêmes séquences sont répétées pour la cible *B* : 10 périodes de mesure de la dérive du quartz avant le dépôt, séquence *b*<sub>1</sub>, *n* périodes de polarisation de la cible *B*, séquence *b*<sub>2</sub>, une nouvelle séquence *b*<sub>3</sub> de 10 périodes de mesure de la dérive après le dépôt. Les données sont alors transmises à l'ordinateur pour être analysées.

#### IV.2.2 L'analyse du taux de dépôt

La figure IV-3 présente l'évolution de la fréquence de résonance du quartz pendant un cycle élémentaire.

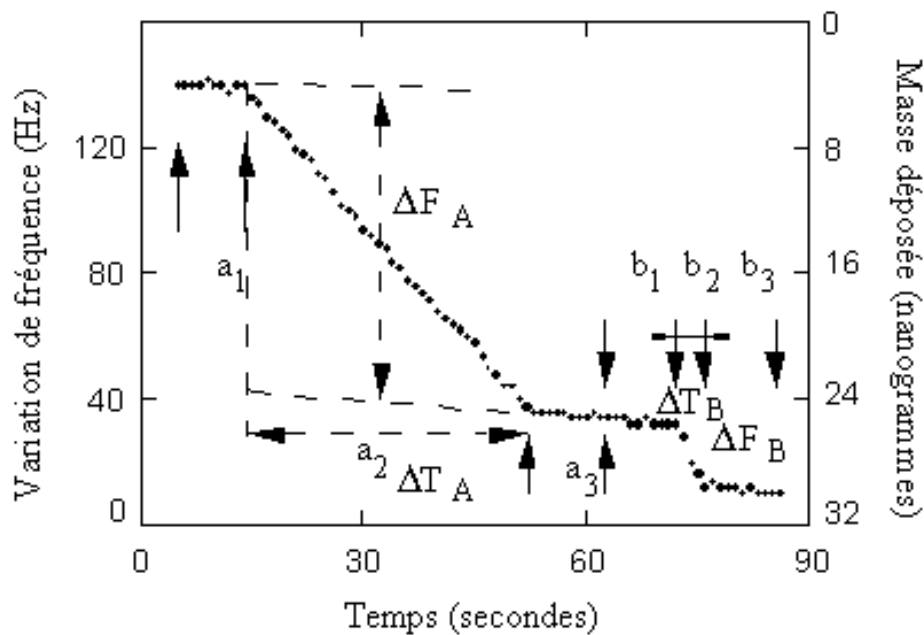


Figure IV-3 L'évolution de la fréquence de résonance du quartz pendant un cycle élémentaire ; la durée de la porte de comptage est égale à 500 ms.

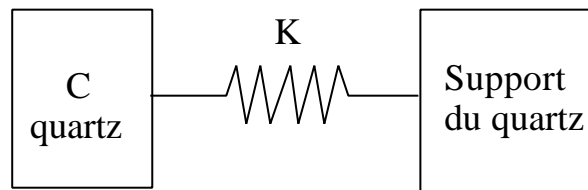
Les quatre séquences *a*<sub>1</sub>, *a*<sub>3</sub>, *b*<sub>1</sub> et *b*<sub>3</sub> de mesure de la dérive thermique encadrent les séquences de dépôt *a*<sub>2</sub> et *b*<sub>2</sub>, respectivement pour les matériaux *A* et *B* constituant l'alliage. Cette figure illustre également l'analyse réalisée afin d'extraire de cette série de mesures les masses déposées pour chacun des constituants *A* et *B*, ainsi que les rendements de pulvérisation cathodique des cibles *A* et *B*.

Les mesures de chaque séquence peuvent être analysées par une régression linéaire rapide qui fournit les coefficients de l'équation linéaire représentative de l'évolution. Le code informatique manipule ces valeurs de mesure en entier binaire, ce qui permet d'effectuer cette opération élémentaire en moins de 10 millisecondes. Chaque séquence est bien représentée par une droite. Les coordonnées des points d'intersection entre les segments de droites sont

calculées et utilisées pour déterminer la durée exacte  $\Delta T_A$  de la polarisation de la cible A et l'évolution  $\Delta F_A$  de la fréquence de résonance du quartz nette de toute dérive. En comparant la durée de polarisation calculée avec la durée programmée, on effectue un test qui permet de détecter pratiquement tout fonctionnement aléatoire de la balance à quartz. De même pour la cible B.

### IV.2.3 Les dérives du quartz

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, on constate que les dérives thermiques sont raisonnablement bien représentées par des droites. Ceci résulte du choix que nous avons fait d'utiliser un résonateur à quartz peu couplé à son environnement. En effet le lien thermique  $K$  du quartz avec son support est faible, comme indiqué sur la figure IV-4, ce qui tend à allonger son temps de réponse thermique. Dans ce cas les dérives sont toujours bien représentées par des droites, car la période de lecture du quartz  $t_{lec}$  est plus courte que son temps de réponse thermique  $t_q$  :  $t_{lec} \ll t_q = \frac{C}{K}$ .



*Figure IV-4 Le lien thermique du quartz, avec son support. Le temps de réponse  $t$  est le rapport de la capacité calorifique  $C$  à la conductance thermique  $K$ .*

Cette situation, bien que contraire aux dispositifs habituels où l'on cherche à coupler fortement le quartz à un bain thermique régulé en température, est intéressante à deux titres. Le premier concerne le traitement mathématique des données ; en effet l'analyse des données par régression linéaire sur un ensemble de points également espacés peut être réalisée très rapidement et très efficacement. Le deuxième concerne la détection des erreurs qui se manifesteront toujours comme des écarts à cette linéarité, c'est-à-dire comme un espacement irrégulier des fréquences.

La figure IV-5 présente dans sa partie supérieure, l'enregistrement du taux de dépôt juste après la modification des paramètres du plasma. Ici il s'agit de la réduction du courant filament qui a provoqué, à courant anodique constant, un doublement de la tension anodique. L'évolution de la puissance dissipée par le plasma provoque une très forte évolution de la

puissance reçue par le quartz. Malgré cette forte dérive du quartz la procédure d'ajustement par les moindres carrés est parfaitement efficace, et la dérive thermique du quartz, même lorsqu'elle est supérieure au changement de fréquence dû à la variation de masse, peut être éliminée. On voit clairement ici que le contrôle de tous les paramètres définissant le fonctionnement du plasma joue un rôle clé dans la minimisation des dérives. Le dépôt d'un film d'alliage est toujours précédé par une série de tests de la stabilité du quartz, qui permet de s'assurer que le quartz est en équilibre avec le flux d'énergie rayonné par le plasma. La courbe présentée dans la partie inférieure de la figure IV-5 décrit l'évolution en fréquence du quartz obtenue lorsque tous les paramètres du plasma ont été stabilisés et que l'enceinte a atteint l'équilibre thermique.

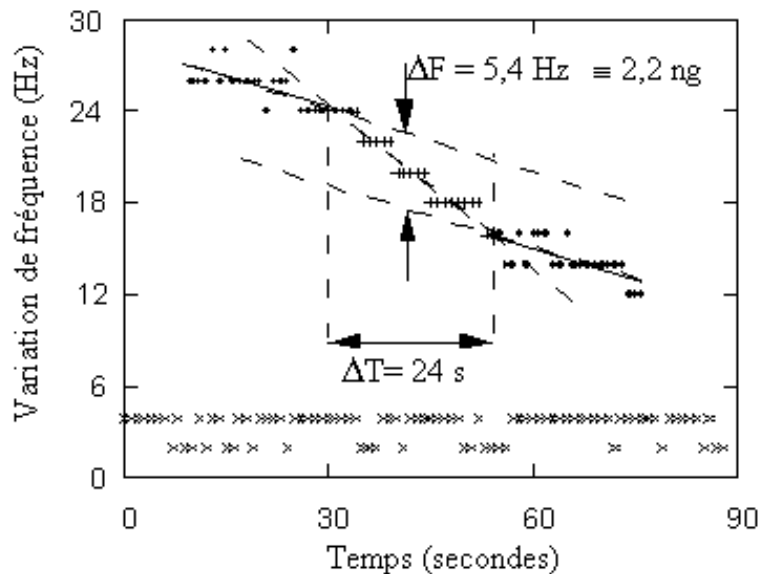


Figure IV-5 Les dérives du quartz. Les points ( ) et les plus (+) présentent l'évolution du quartz après la modification du courant filament pour le dépôt d'une masse  $DM$  de  $2,2 \times 10^{-9}$  g, correspondant à une variation de fréquence  $DF$  de 5,4 Hz, pendant une durée  $DT$  de 24 secondes. Les croix (x) représentent l'évolution du quartz en l'absence de dépôt après la stabilisation des paramètres du plasma.

### IV.3. Contrôle et asservissement de la composition chimique

Le contrôle de la composition chimique du film est assuré par l'ordinateur qui reçoit et analyse les données en provenance du quartz. Les écarts constatés au cycle d'indice  $n-1$  sont pris en compte et corrigés au cours du cycle d'indice  $n$  ( $n=1$  à  $p$ , où  $p$  vaut typiquement 25). La figure IV-6 schématise le principe du contrôle. L'organigramme complet des trois premières séquences  $a_1$  à  $a_3$  pour la cible A est présenté dans l'annexe.

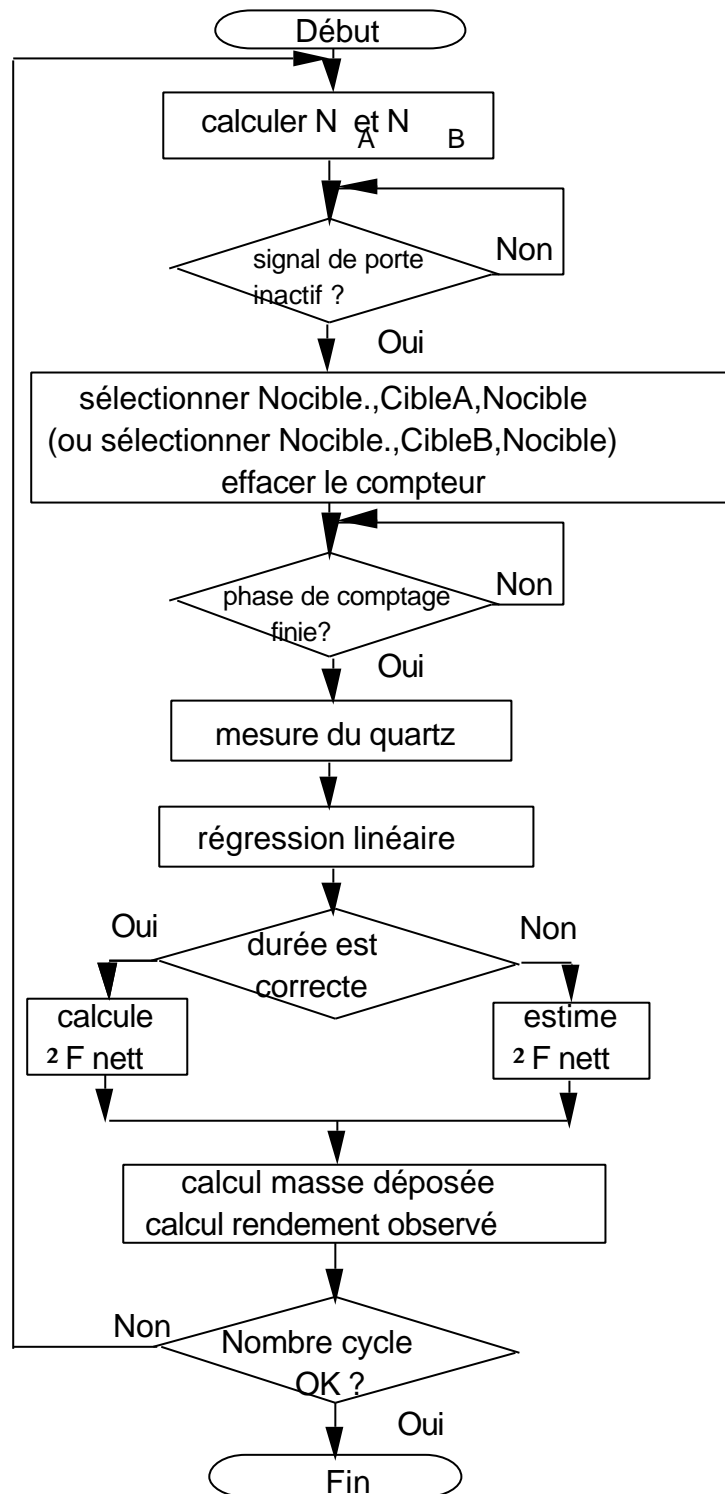


Figure IV-6 Le principe du contrôle du dépôt.

### IV.3.1 Le calcul du rendement

Un film mince est défini par un profil de composition chimique, c'est-à-dire par une valeur de la composition chimique qui dépend de la position  $z$  en épaisseur. Pour chaque cycle de dépôt de rang  $n$ , trois valeurs de la composition chimique doivent être considérées: la valeur réelle  $VR$ , qui est la valeur réellement déposée déduite de la mesure des quartz, la valeur voulue  $VV$ , qui est donnée par le profil de composition prévu pour le film, et la valeur future  $VF$  qui est la valeur déduite des mesures du cycle  $n-1$  et programmée pour le cycle  $n$  afin de corriger l'écart observé pendant le cycle  $n-1$ . Ainsi de proche en proche la valeur réelle de la composition chimique est astreinte à suivre la valeur prévue par le profil de composition. La valeur future pour le cycle  $n+1$  est calculée à partir des données du cycle  $n$  suivant la formule (IV-1) :

$$VF_{n+1} = VV_n - (VR_n - VF_n) \quad (\text{IV-1})$$

où  $VR_n - VF_n$  est l'écart observé pendant le cycle  $n$ . Les données du cycle  $n$  sont utilisées pour calculer le rendement de pulvérisation cathodique instantané du cycle  $n$ . Avant chaque cycle, l'ordinateur calcule la durée de dépôt pour les cibles  $A$  et  $B$ , exprimée en périodes de lecture du quartz. Par exemple,  $m$  périodes pour la cible  $A$  et  $n$  périodes pour la cible  $B$ . Le nombre total de périodes actives pendant le cycle d'indice  $n$  est fixé. Il est égal à la valeur  $m+n$  (typiquement 50) de manière à réaliser une couche d'alliage homogène. Pendant la durée du cycle de rang  $n$ , le quartz est échantillonné continûment en  $a_1, a_2, a_3$  pour la cible  $A$  et en  $b_1, b_2, b_3$  pour la cible  $B$  (figure IV-2). Ces mesures de fréquences sont transmises à l'ordinateur qui détermine les variations des fréquences nettes de toute dérives.

D'après la formule (II-1) du chapitre II, on sait que  $\Delta F_A$  et  $\Delta F_B$  correspondent respectivement aux masses  $\Delta M_A$  et  $\Delta M_B$  déposées sur la surface du même quartz.

$$\begin{aligned} \Delta F_A &= -K_A \Delta M_A \\ \Delta F_B &= -K_B \Delta M_B \end{aligned}$$

Nous supposerons ici que la masse déposée sur la surface du quartz  $\Delta M$  est proportionnelle à la masse déposée sur l'échantillon  $\Delta m$  et que cette constante de proportionnalité est indépendante de la cible choisie. Nous examinerons par la suite la validité de cette hypothèse lorsque nous présenterons les résultats des mesures de la distribution angulaire des atomes éjectés de la cible. On peut supposer ici que  $K_A$  et  $K_B$  sont égaux, puisqu'il s'agit du même quartz.

Le rapport des changements de fréquence  $\Delta F_A$  sur  $\Delta F_B$  pendant un cycle nous fournit donc directement le rapport des masses déposées :

$$\frac{DF_A}{DF_B} = \frac{Dm_A}{Dm_B} = \frac{DM_A}{DM_B}$$

En divisant ce rapport par le rapport des masses atomiques, on peut déterminer le rapport du nombre d'atomes  $A$  au nombre d'atomes  $B$  réellement déposés sur le substrat. Ce rapport, appelé  $RR$  (pour Rapport Réel), est directement relié à la composition chimique du film :

$$RR_{n-1} = \frac{DF_{An-1} / \text{masse}_A}{DF_{An-1} / \text{masse}_B} \quad (\text{IV-2})$$

Pour un alliage binaire de composition  $A_xB_{100-x}$ , le rapport de concentration  $R$  exprimé en pourcentage atomique s'exprime :

$$R = \frac{x}{100 - x} \quad (\text{IV-3})$$

Dans ce qui suit, les compositions chimiques seront toujours exprimées par ce type de rapport  $R$ .

On définit trois quantités en relation avec la composition chimique de la couche :  $RV_{n-1}$ , qui représente le rapport de la composition chimique souhaitée pour le cycle de rang  $n-1$  ;  $RR_{n-1}$ , qui est le rapport de la composition chimique réellement mesuré par la balance à quartz à l'issue du cycle  $n-1$  ; et  $RF_n$ , le rapport de la composition chimique programmé qui tient compte, d'une part de l'écart entre valeurs mesurées  $RR$  et programmées  $RF$  au cours du cycle  $n-1$  (de manière à corriger l'erreur mesurée par la balance), et d'autre part de la valeur souhaitée pour le cycle  $n$ . La valeur de  $RF_n$  est donnée par l'expression (IV-4) :

$$RF_n = RV_n + RF_{n-1} - RR_{n-1} \quad (\text{IV-4})$$

Pour le cycle de rang  $n$  le nombre de périodes actives de la cible  $B$  est égal à  $N_{Bn}$  :

$$N_{Bn} = \frac{m+n}{1 + RF_n / r_{ABn-1}} \quad (\text{IV-5})$$

où  $m+n$  est le nombre total de périodes actives, et  $r_{AB}$  est le rapport de rendement de pulvérisation cathodique des cibles du cycle d'indice  $n-1$ .

Le nombre de périodes actives de la cible  $A$  du cycle d'indice  $n$  est égal à  $N_{An}$  :

$$N_{An} = m+n - N_{Bn} \quad (\text{IV-6})$$

Au chapitre I, nous avons vu la définition du rendement de pulvérisation cathodique  $S$  :

$$S = \frac{\text{nombre d'atomes éjectés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

Le nombre d'atomes  $A$  éjectés de la cible  $A$  par période est égal au rapport :  $\frac{DF_A}{\text{masse}_A \times N_A}$

et le nombre d'ions incidents sur la cible  $A$  est proportionnel au courant cible  $I_A$ , soit :

$$S_{An} \propto \frac{DF_{An}}{\text{masse}_A N_{An} I_A}$$

De même pour la cible  $B$  :  $S_{Bn} \propto \frac{DF_{Bn}}{\text{masse}_B N_{Bn} I_B}$

Le rapport  $r_{AB}$  des rendements de pulvérisation cathodique des cibles  $A$  et  $B$  peut alors être calculé pour le cycle d'indice  $n$  à partir des données programmées  $N_{An}$  et  $N_{Bn}$ , et des mesures  $\Delta F_{An}$  et  $\Delta F_{Bn}$  fournies par la balance à quartz :

$$r_{ABn} = \frac{DF_{An} / (\text{masse}_A \times N_{An})}{DF_{Bn} / (\text{masse}_B \times N_{Bn})} \quad (\text{IV-7})$$

Nous avons supposé ici que les courants  $I_A$  et  $I_B$  sont identiques. En utilisant ce rapport des rendements instantanés d'indice  $n-1$ ,  $r_{ABn-1}$ , et le rapport des valeurs futures  $RF_n$  calculé pour le cycle d'indice  $n$ , on détermine la durée de polarisation de chaque cible exprimée en nombre de lectures du quartz : formules (IV-5) et (IV-6). De proche en proche on programme ainsi la composition chimique du film en fonction du profil de composition recherché et de la valeur fournie par les balances à quartz.

### IV 3.2 L'analyse du dépôt d'un film d'alliage AuGe.

Le fonctionnement et les performances de notre dispositif ont été testés au cours de la fabrication de films minces formés d'un alliage or-germanium. Une série de films d'épaisseur 180 Å dont la composition chimique est comprise entre 12 et 22 % Au a été réalisée. Nous présentons ici en détail le suivi des 25 cycles de dépôt du film mince de composition  $\text{Au}_{19}\text{Ge}_{81}$



déposé sur un support de verre. Une sous-couche de chrome, dont l'épaisseur représente 20% d'une monocouche, assure l'ancrage sur la surface du substrat.

Sur la figure IV-7, nous présentons un enregistrement complet des fréquences de résonances du quartz en utilisant un comptage direct, avec une résolution de 2 Hz pour un temps de comptage de 0,5 seconde.

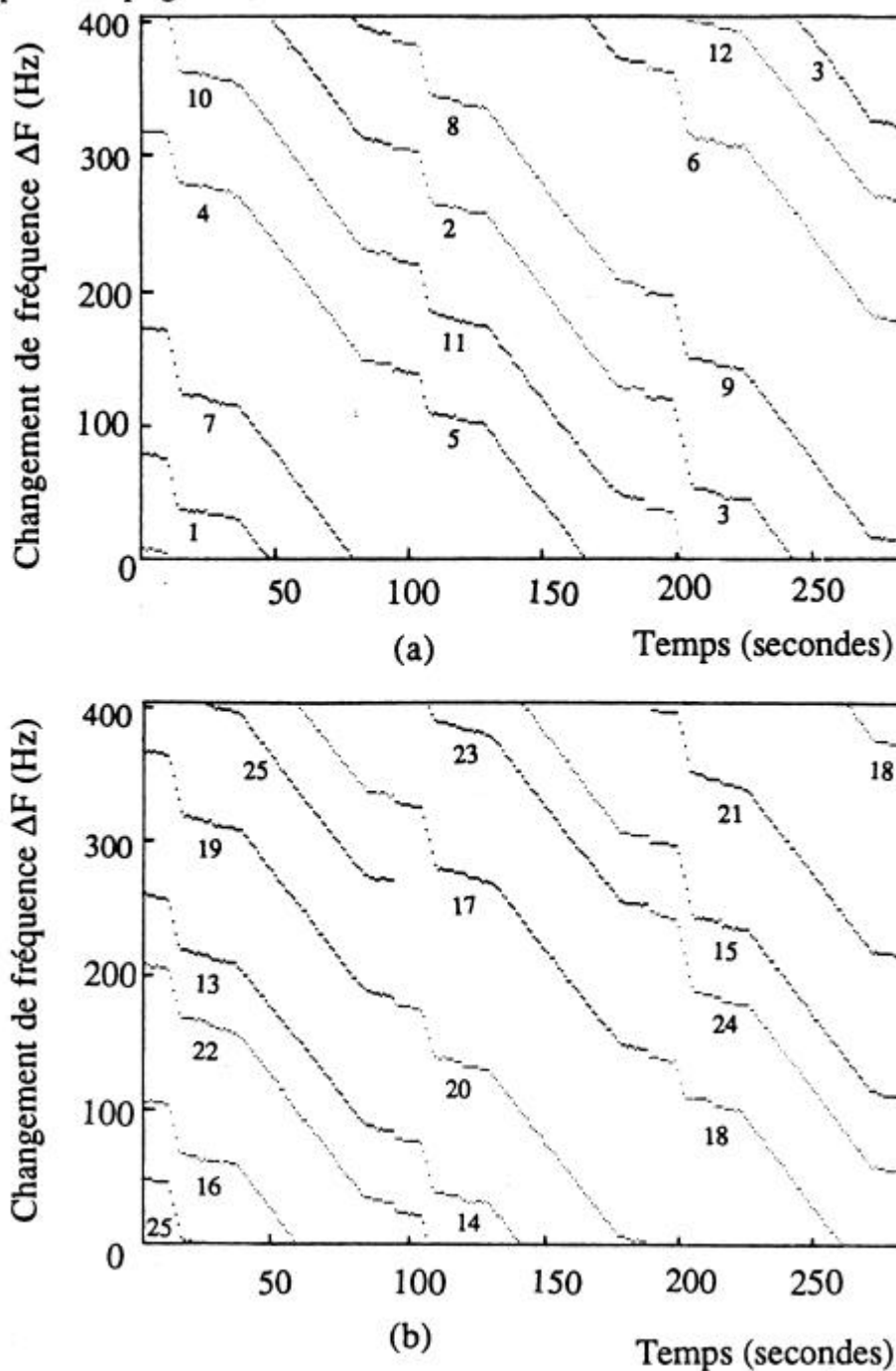


Figure IV-7 Dépôt d'un film d' $\text{Au}_{19}\text{Ge}_{81}$  de 25 cycle de 180 Ångströms. (a) présente les premiers 12 cycles et (b) présente les derniers 13 cycles.

On voit clairement que le taux d'erreur est extrêmement faible puisque seules quelques lectures de fréquence s'écartent de 4 Hz (pour une fréquence de résonance de 16 MHz) sur les 2250 valeurs lues pendant cette série de 25 cycles. Les décrochements observés entre les plateaux d'enregistrement de la dérive sont associés aux dérives du quartz pendant le temps du tracé de la courbe. On distingue clairement les cycles d'or par une évolution plus rapide de la fréquence du quartz. Pour cet ensemble de 25 cycles, toutes les régressions linéaires effectuées sur les données de la balance pour le calcul de la masse déposée ont conduit à une valeur correcte du temps de polarisation de la cible. Lorsque ce temps n'est pas correct, la mesure du quartz est ignorée et la masse déposée est estimée automatiquement à partir de la durée de polarisation de la cible et du rendement de pulvérisation cathodique déduit des cycles précédents.

#### IV.3.2.1 La programmation des cibles

Afin d'analyser le fonctionnement de notre dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur, nous présentons sur les figures IV-8, IV-9, IV-10 et IV-11 tous les paramètres contrôlés ou mesurés par l'ordinateur au cours du dépôt du film  $\text{Au}_{19}\text{Ge}_{81}$  présenté sur la figure IV-7.

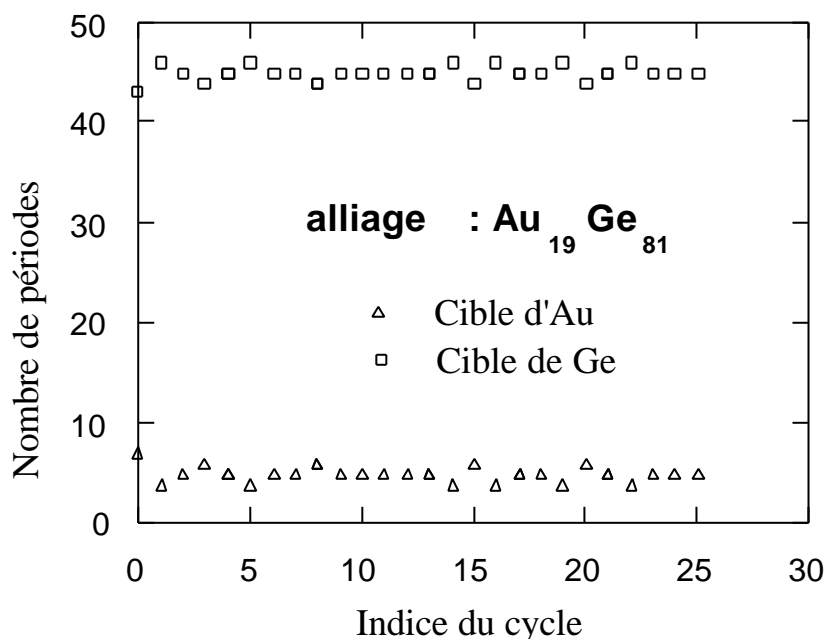


Figure IV-8 Variation de la durée de polarisation des cibles, exprimée en nombre de périodes de lecture du quartz, au cours de la séquence complète de dépôt d'un film d'alliage  $\text{Au}_{19}\text{Ge}_{81}$  (figure IV-7)

Compte tenu des rendements de pulvérisation cathodique et des cibles, la composition  $\text{Au}_{19}\text{Ge}_{81}$  est obtenue pour un cycle de dépôt pour lequel la cible d'or est polarisée pendant environ 5 périodes de lecture du quartz, et la cible de germanium pendant 45 périodes. Ceci est bien représenté sur la figure IV-8, où les carrés et les triangles décrivent la durée de polarisation respectivement des cibles de germanium et d'or. Les valeurs portées sur cette figure sont celles qui ont été calculées et programmées par l'ordinateur à chacun des 25 cycles. Afin de mettre en évidence le mécanisme d'asservissement, nous avons maintenu constant le même courant cible  $I = 4 \text{ mA}$  pour les deux cibles. Les valeurs de nombre de périodes ne fluctuent que de plus ou moins une unité autour de la valeur moyenne. En fait cette expérience, réalisée à courant cible constant et identique pour les deux cibles, illustre bien la nécessité de programmer le courant cible. En effet le changement de la durée de polarisation des cibles d'une seule période implique ici un changement de 5 % de la composition chimique des deux couches atomiques déposées au cours d'un cycle élémentaire.

#### IV.3.2.2 Le mécanisme d'asservissement

La figure IV-9 présente l'évolution des fréquences, qui sont directement proportionnelles aux masses déposées à chaque cycle pour chacun des constituants de l'alliage.

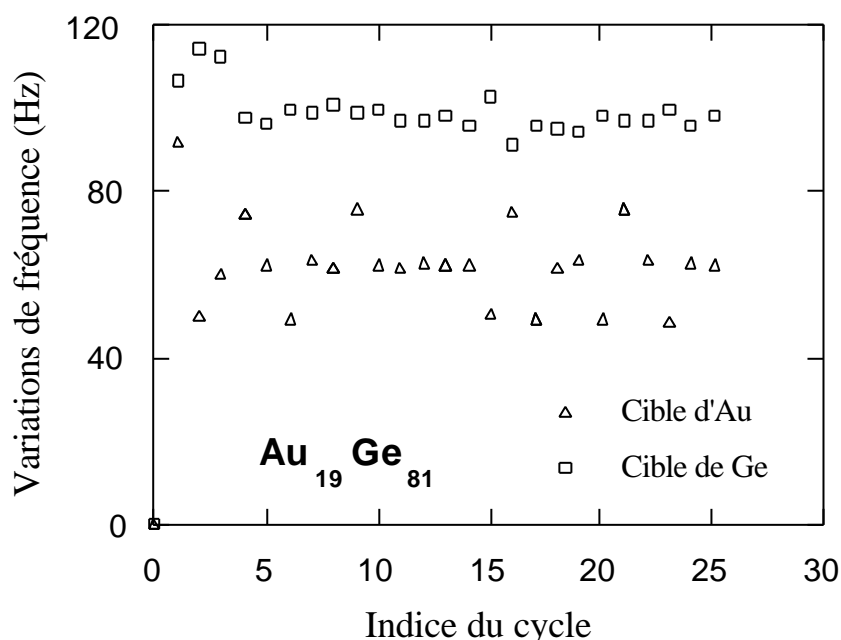


Figure IV-9 Variations de fréquence nettes de toutes dérives calculées pendant chaque cycle pour le dépôt de la figure IV-6.

La discrétisation des durées de programmation de cycle apparaît clairement sur la courbe de la masse d'or déposée, qui reproduit fidèlement les évolutions de la programmation de la durée (figure IV-8). Cette corrélation atteste les excellentes stabilité et sensibilité de la balance. Chacun de ces cycles correspond à une épaisseur déposée de deux couches atomiques. La balance sans vernier digital nous fournit pour chaque cycle la composition chimique à mieux que  $2 \times 10^{-3}$  près (0,1 Hz sur 60 Hz après traitement numérique). Pour l'évolution de la masse de germanium déposée, la discrétisation joue moins, car la durée de polarisation est plus importante (une période sur 45 périodes) et les fluctuations de la masse déposée sont dominées par les fluctuations du rendement de pulvérisation cathodique. Ces fluctuations sont prises en compte à chaque cycle pour le calcul de la durée de polarisation du cycle suivant. Cette situation est illustrée par la figure IV-10, où nous présentons pour chaque cycle la composition chimique programmée et la composition chimique correspondante mesurée.

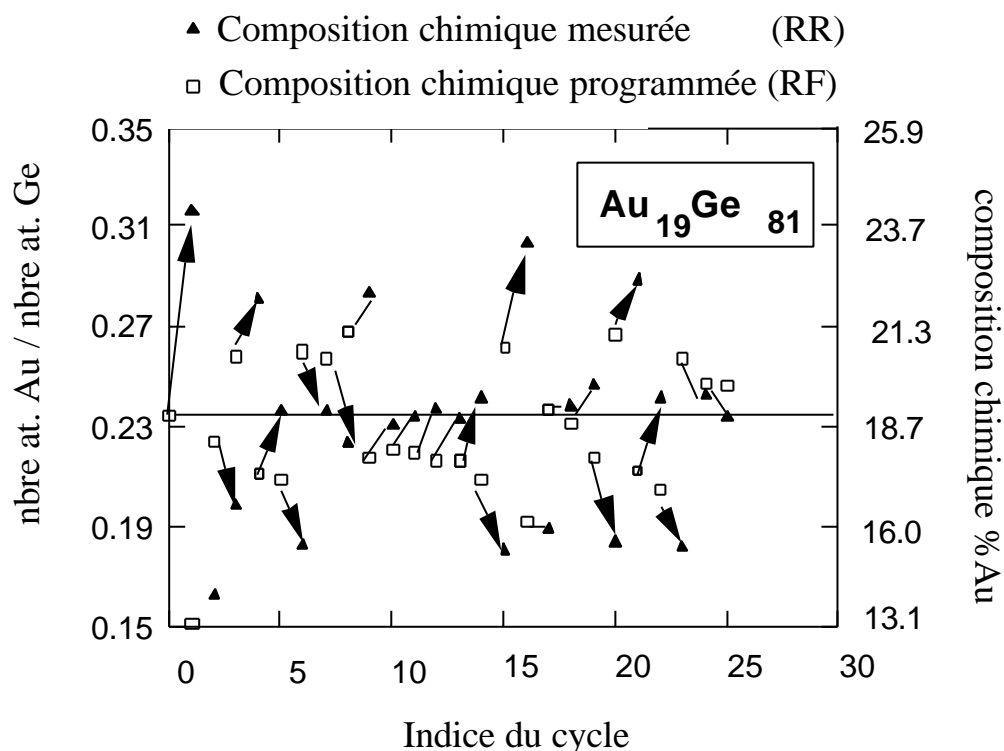


Figure IV-10 Rapport réel (RR) et rapport futur (RF) tracés en fonction de l'indice du cycle, pour l'alliage Au<sub>19</sub>Ge<sub>81</sub>.

La ligne horizontale représente la composition chimique recherchée pour le film mince Au<sub>19</sub>Ge<sub>81</sub> ( $19 \div 81 = 0,235$ ). L'écart important observé pour le premier point est associé à l'hypothèse faite pour ce cycle sur les rendements de pulvérisation cathodique. Le mécanisme de correction est bien mis en évidence malgré la discrétisation des durées de

programmation, et l'on constate clairement que les fluctuations sont réduites à une valeur de l'ordre de 1% dès que l'on calcule la moyenne de la composition chimique sur 4 cycles.

Il est clair que l'absence de programmation du courant cible introduit une discrétisation trop importante de la composition chimique programmée pour chaque cycle. Cependant ces données peuvent être utilisées pour étudier l'évolution du rendement de pulvérisation cathodique des cibles.

#### IV.3.2.3 Le rendement de pulvérisation

Sur la figure IV-11 nous présentons l'évolution du rapport des rendements de pulvérisation cathodique observée durant les 25 cycles.

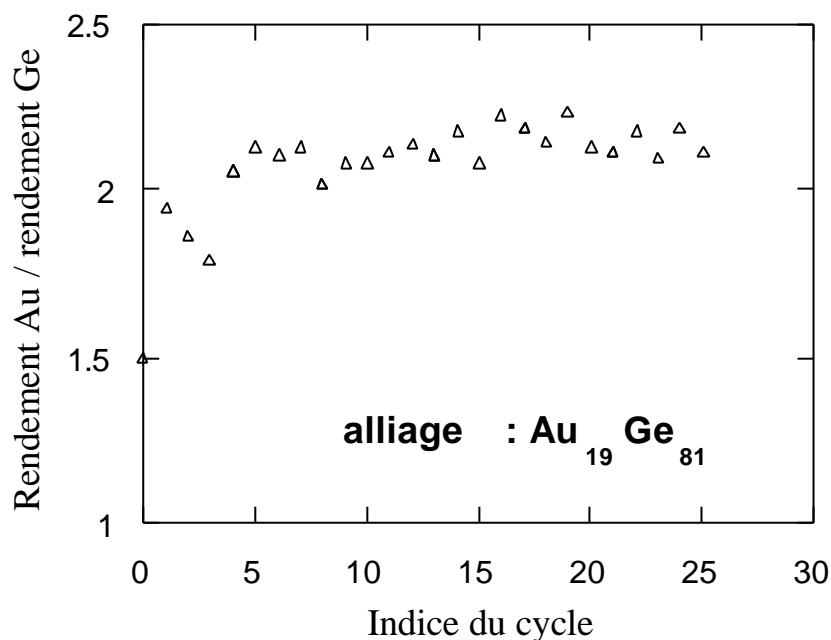


Figure IV-11 Rapport des rendements de pulvérisation des cibles Au et Ge en fonction de l'indice du cycle.

Deux types d'évolution sont observés. Le premier correspond à une mise en équilibre du système ; il est associé à l'initialisation du processus de pulvérisation et peut conduire à une évolution du rendement dépassant 30%. Le deuxième type est une fluctuation du rendement qui est de l'ordre de  $\pm 5\%$ .

Notre dispositif permet donc de mesurer précisément et de s'affranchir de ces évolutions qui sont responsables des fluctuations de la composition chimique des films minces déposés par les dispositifs conventionnels.

### IV 3.3 Contrôle de la composition chimique des films

Le choix d'un alliage d'or-germanium a été dicté par deux impératifs. Le premier concerne le contrôle de la composition chimique des films, le deuxième est lié à la réalisation de films minces bolométriques. En ce qui concerne le contrôle de la composition chimique, le système or-germanium présente vers 18 % d'or [4] une transition métal-isolant qui provoque une variation très rapide de la résistivité et du rapport résistif avec la composition chimique. C'est cette propriété que nous avons utilisée afin de vérifier les performances de notre dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur. Le principe de ce contrôle est basé sur l'hypothèse réaliste que le rapport résistif varie de manière monotone croissante avec la composition chimique d'or [4]. Dans ce cas les fluctuations de notre dispositif de contrôle de la composition chimique de nos films minces doivent produire des fluctuations équivalentes du rapport résistif. Les mesures de résistance électrique ont été effectuées en courant alternatif par des mesures quatre-fils. Les niveaux d'excitation ont été maintenus au-dessous du nanowatt pour éviter tout phénomène d'échauffement.

Sur la figure IV-12 nous présentons l'évolution de la résistance électrique en fonction de la température pour une composition en or de 15, 16 et 17%.

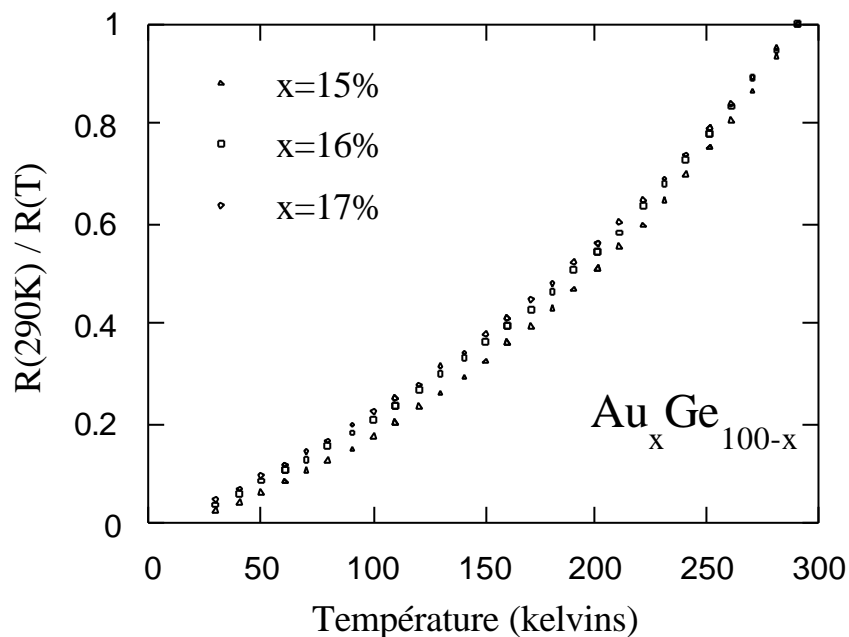


Figure IV-12 Le rapport résistif en fonction de la température pour trois concentrations d'or :  $x=15$ , 16 et 17%.

Nous n'entrerons pas ici dans le mécanisme physique responsable de ces propriétés de transport, notons simplement qu'il est très sensible aux ségrégations d'or qui se produisent spontanément dans ce film mince qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

Il est à noter qu'une sous-couche de 20% d'une monocouche de chrome est déposée préalablement sur le substrat de verre. Elle assure l'ancrage uniforme de la première couche de l'alliage et évite ainsi son évolution. Le film mince obtenu présente d'excellentes qualités bolométriques. Il permet de mesurer la température sur une gamme allant de 300 kelvins à 30 millikelvins. Le fait que le bolomètre se présente sous forme de film mince fait qu'il possède ainsi un temps de réponse extrêmement court, en particulier à basse température. Il pourra être utilisé pour la fabrication d'une matrice bidimensionnelle de détecteurs thermiques, dédiée pour la détection des rayonnements infrarouges lointains.

Sur la figure IV-13 nous présentons l'évolution des rapports résistifs entre la température ambiante (290 K) et la température de l'azote liquide (77 K), d'une série de films minces (180 Å) en fonction de la composition en or. Ces films minces ont été fabriqués en utilisant la procédure décrite précédemment, c'est-à-dire sans programmation du courant cible, à l'image de ce qui est représenté sur la figure IV-9.

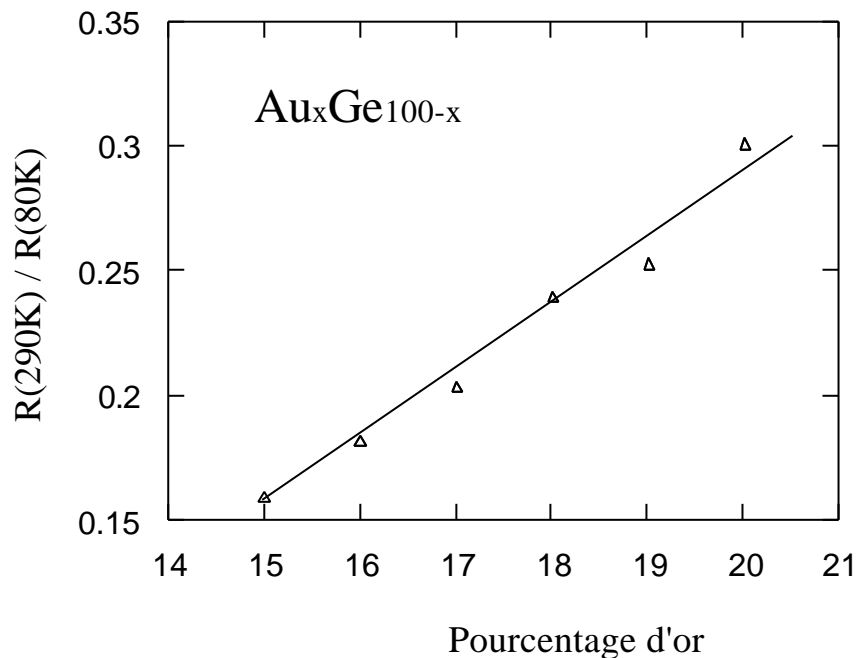


Figure IV-13 Rapport résistif ambiante/azote en fonction du pourcentage atomique d'Or  $x$ , pour l'alliage binaire  $Au_xGe_{100-x}$ .

Nous faisons ici l'hypothèse d'une relation linéaire entre le rapport résistif et la composition en or de l'alliage. Cette hypothèse conduit certainement à des valeurs pessimistes des écarts. Elle nous permet d'évaluer les fluctuations de la composition chimique réelle du film par rapport à la composition programmée. On constate clairement que tous les points expérimentaux sont situés à moins de 0,4% de la composition chimique programmée par notre dispositif de pulvérisation. Ce résultat remarquable a été obtenu malgré la discrétisation importante de la programmation de la composition chimique. Il ne s'agit pas bien sûr d'une vérification absolue de la composition chimique, mais d'un test concernant la résolution et la reproductibilité. Cette valeur de 0,4% est suffisante pour la plupart des applications envisagées. Elle pourrait certainement être affinée en utilisant le dispositif de vernier digital.

#### **IV.4 Le dispositif de vernier digital**

Dans le dispositif présenté précédemment le taux de dépôt est obtenu par une mesure directe de la fréquence de résonance du quartz grâce à un ensemble de chaînes de comptage reliées à un ordinateur. Le problème majeur rencontré lors de l'utilisation des balances à quartz est lié au manque de sensibilité et à la lenteur du dispositif de comptage. Nous avons vu au chapitre II que l'utilisation d'un quartz de 16 MHz permet d'accroître significativement la sensibilité sans toutefois augmenter exagérément les dérives thermiques. Cependant l'exigence d'un contrôle plus précis du taux de dépôt nous a amenés à perfectionner notre dispositif de contrôle du taux de dépôt de manière à accroître de deux ordres de grandeur sa sensibilité. Le principe de ce dispositif est très simple. Il tire profit de la très grande vitesse de basculement des dispositifs logiques modernes et de la possibilité de programmer facilement la fréquence d'un oscillateur de référence. Comme nous le verrons ce dispositif de vernier digital couplé à notre balance à quartz résonant à 16 MHz nous permet d'atteindre une résolution ultime de 10 picogrammes pour un temps de comptage de 2,5 seconde.

##### **IV.4.1 Le principe du vernier digital**

Le schéma de principe du dispositif de vernier digital et le schéma d'un dispositif de vernier digital sont présentés sur les figures IV-14-a et IV-14-b.



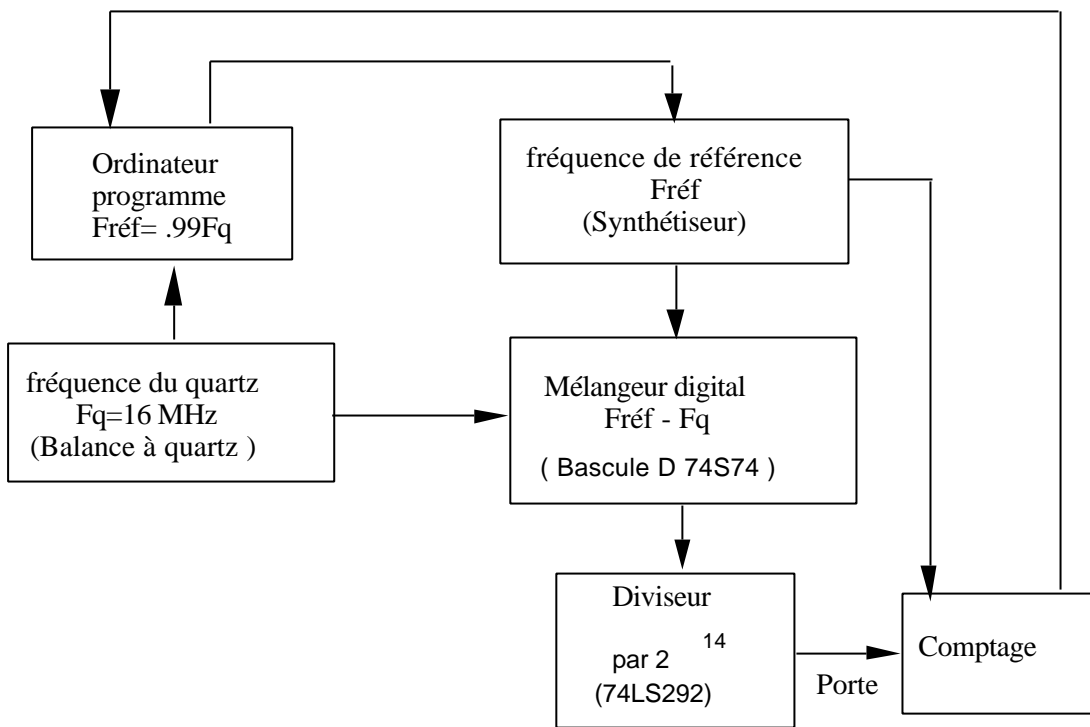
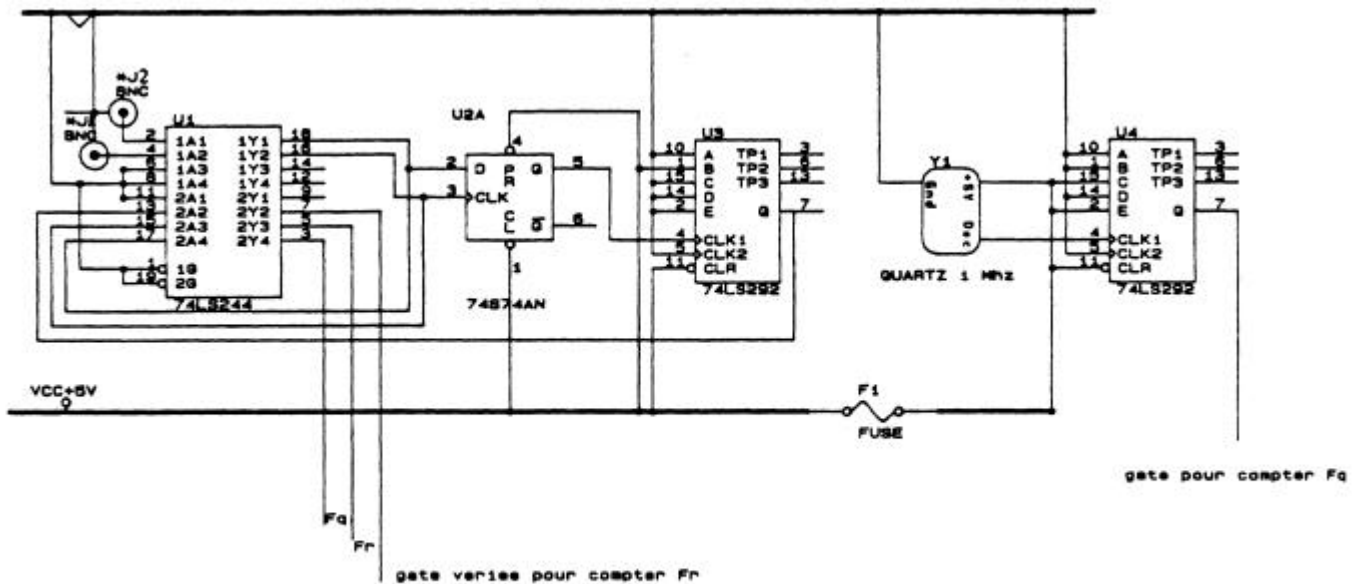


Figure IV-14 Schéma de principe du système de vernier digital



\* J1: ein out du synthetiseur

\* J2: sortie d'un quartz de 16MHz

Figure IV-14 (a) Schéma de principe du dispositif de vernier digital

Un synthétiseur programmable nous permet de générer une fréquence  $F_{réf}$  décalée d'un pour cent par rapport à la fréquence de la balance à quartz  $F_q$ . Ces deux fréquences sont injectées à l'entrée d'un mélangeur. Ce mélangeur digital, simplement formé par une bascule D (circuit TTL 74S74) [5,6,7] fournit un signal carré dont la fréquence est égale à la différence de fréquence entre la fréquence de référence  $F_{réf}$  et la fréquence de la balance  $F_q$ . Cette différence de fréquence est divisée par un facteur constant de manière à générer un signal carré très basse fréquence utilisé comme une porte de comptage. La fréquence de référence est alors comptée pendant la demi durée de cette porte. On constate immédiatement l'effet de vernier qui permet d'accroître la résolution de la mesure de fréquence. En effet une variation du hertz de la fréquence de la balance produira ainsi une évolution de 100 hertz dans le comptage de la fréquence de référence. Il faut donc mesurer directement la fréquence du quartz  $F_q$  au début de chaque cycle de dépôt et modifier la fréquence de référence  $F_{réf}$  en fonction de cette fréquence du quartz  $F_q$ . On mesure alors la fréquence de référence au rythme du signal de porte fournit par le mélangeur digital.

Soit  $\Delta F_i$  la différence de fréquence entre la fréquence initiale du quartz  $F_{qi}$  et la fréquence de référence  $F_{réf}$  ; soit  $\Delta F_f$  la différence de fréquence entre la fréquence finale du quartz  $F_{qf}$  et la fréquence de référence  $F_{réf}$  après une séquence de dépôt. Le changement de fréquence  $\Delta F$  provoqué par la masse déposée sur la surface du quartz s'écrit :

$$\Delta F = \Delta F_i - \Delta F_f = F_{qi} - F_{qf} \quad (\text{IV-8})$$

avec :  $\Delta F_i = F_{qi} - F_{réf}$

$$\Delta F_f = F_{qf} - F_{réf}$$

Avec le système de vernier digital, on peut diminuer le temps de comptage afin d'augmenter la vitesse. En effet, la période  $G_i$  est égale au signal de porte :

$$G_i = \frac{N_0}{\Delta F_i}$$

Où  $N_0 = 2^n$  (avec  $n=14$ ) est un facteur de division de la fréquence, choisi de façon à obtenir un temps de comptage  $G/2$  d'environ 50 ms.  $\Delta F_i$  est l'écart de fréquence initial, typiquement 1% de  $F_q=16$  MHz, soit  $\Delta F_i = 160$  kHz.

Pendant le temps de comptage qui est égal à la moitié de période  $G_i$ , on compte la fréquence de référence  $F_{réf}$ , d'où le résultat  $N_i$  de la lecture du vernier :

$$N_i = G_i \cdot F_{réf} = N_0 \frac{F_{réf}}{\Delta F_i} = N_0 \frac{F_{réf}}{F_{qi} - F_{réf}}$$

A la fin d'une séquence active de dépôt, la période de comptage  $G_i$  a changé, et pris la valeur  $G_f$ :

$$G_f = \frac{N_0}{\mathbf{DF}_f}$$

Le résultat  $N_f$  du vernier s'écrit alors :

$$N_f = G_f \cdot F_{réf} = N_0 \frac{F_{réf}}{\Delta F_f} = N_0 \frac{F_{réf}}{F_{qi} - F_{réf}} = N_0 \frac{F_{réf}}{F_{qi} - \Delta F - F_{réf}}$$

On exprime alors le changement de fréquence total  $\Delta F$  à partir du résultat de comptage  $\Delta N$ , lu en sortie du système de vernier digital. Ce résultat de lecture est défini par :

$$\begin{aligned} \mathbf{DN} &= N_i - N_f \\ &= N_0 \frac{F_{réf}}{F_{qi} - F_{réf}} - N_0 \frac{F_{réf}}{F_{qi} - \Delta F - F_{réf}} \\ &= N_0 F_{réf} \left[ \frac{1}{F_{qi} - F_{réf}} - \frac{1}{F_{qi} - \Delta F - F_{réf}} \right] \\ &= \frac{N_0 F_{réf}}{F_{qi} - F_{réf}} \left[ 1 - \frac{1}{1 - \frac{\Delta F}{F_{qi} - F_{réf}}} \right] \end{aligned}$$

La variation de fréquence au cours d'un cycle de dépôt est toujours très inférieure à 1% de la fréquence du quartz :

$$\frac{\Delta F}{F_{qi} - F_{réf}} \ll 1, \text{ donc: } \frac{1}{1 - \frac{\Delta F}{F_{qi} - F_{réf}}} \sim 1 + \frac{\Delta F}{F_{qi} - F_{réf}}$$

Nous en déduisons :

$$\mathbf{DN} = - \frac{N_0 F_{réf}}{(F_{qi} - F_{réf})^2} \mathbf{DF} = - \mathbf{a} \mathbf{DF} \quad (\text{IV-9})$$

Le facteur d'augmentation de la sensibilité  $\alpha$  et la période de comptage  $G$  peuvent se mettre sous la forme :

$$a = \frac{f_0}{F_{réf}} \cdot \frac{1}{z^2} \quad (\text{IV-10})$$

$$G = \frac{N_0}{F_{réf}} \times \frac{1}{\zeta} \quad (\text{IV-11})$$

où :  $z = \frac{F_{qi} - F_{réf}}{F_{réf}}$  est l'écart relatif des fréquences. On en déduit :

$$G = az \quad (\text{IV-12})$$

On montre ainsi que l'on peut simultanément augmenter la sensibilité et réduire la durée du comptage. Pour notre application nous avons choisi un facteur  $z$  d'un pour-cent et une valeur de  $N_0$  qui conduit à une période de lecture du quartz  $G=100$  ms. La sensibilité  $\alpha$  et la vitesse de lecture  $1/G$  sont ainsi toutes deux augmentées d'un facteur 10.

#### IV.4.2 Le résultat du vernier digital

La figure IV-15 présente une série d'enregistrements de la fréquence du quartz obtenue avec le dispositif de vernier digital.

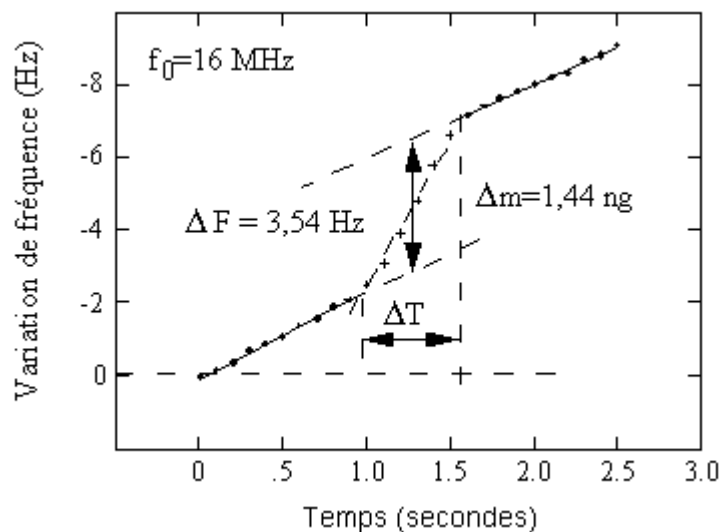


Figure IV-15 Une séquence d'enregistrements de la fréquence du quartz obtenue avec le dispositif de vernier digital.

La période de lecture du quartz est de 100 millisecondes et la durée de comptage de 50 millisecondes. Ces données ont été mesurées en ajustant la fréquence de l'oscillateur de référence à un pour-cent de la valeur de la fréquence de la balance à quartz. La fréquence différence étant divisée par  $16384 (= 2^{14})$  pour engendrer le signal de porte de comptage. Cette figure représente la pulvérisation d'un dépôt d'or pendant une durée de 700 millisecondes, soit 7 périodes de lecture du quartz. Elle illustre clairement la très bonne résolution du dispositif. Les fluctuations à court terme sont de l'ordre de la résolution, soit 2 dixièmes de hertz sur une fréquence de 16 MHz, pour une durée de comptage de 50 millisecondes. La masse déposée ici à la surface du quartz est de 1,44 nanogrammes, soit une masse de 6 nanogrammes par centimètre carré. Pour l'or ceci correspond à une épaisseur déposée d'un centième de couche atomique. Après le traitement mathématique décrit ci-dessus pour soustraire la dérive du quartz et rejeter le bruit par la procédure d'ajustement par les moindres carrés, on atteint une résolution meilleure que 10 picogrammes pour une durée de comptage de 2,5 secondes.

Cette résolution nous permet de contrôler la composition chimique de films d'alliage même lorsque l'un des constituants n'est présent que dans une proportion inférieure au pour-cent. En effet pour un taux de dépôt de 0,1 couche atomique par seconde, la balance équipée de son dispositif de vernier digital a une sensibilité qui correspond à  $3 \cdot 10^{-5}$  de la masse d'une couche atomique. Ce qui permet une résolution théorique de 30 ppm. Cette grande sensibilité nous a permis aussi de comprendre et d'évaluer le temps de réponse de notre dispositif de pulvérisation cathodique. D'une part nous avons observé une anomalie dans la mesure lors de la première pesée. Elle correspond à une évolution de fréquence qui est associée à une perte de masse. Cette évolution est liée à la désorption de la couche d'argon adsorbée à la surface du quartz sous l'action du bombardement des atomes neutres. Elle correspond à une masse apparente de quelques centièmes de couche atomique et l'on peut considérer au premier ordre qu'un phénomène identique se produit sur le substrat. D'autre part l'analyse de l'évolution du taux de dépôt juste après la polarisation de la cible nous indique qu'un retard de l'ordre de 25 ms est observé pour l'établissement du flux d'atomes sur la balance. Ce retard intègre à la fois le retard dû aux capacités des liaisons électriques chargées à courant constant, et le temps de réponse du plasma ainsi que de la balance. Lors de l'extinction de la cible, la réponse est un peu plus rapide. Ce temps de purge du plasma, c'est-à-dire le temps qui sépare l'arrêt de la polarisation de la cible de la fin du dépôt sur le quartz est lui aussi bien inférieur à la période de lecture du quartz. Cette propriété est certainement liée à la faible pression de travail, environ  $7 \cdot 10^{-4}$  torr, pour laquelle le libre parcours moyen est égal à la moitié de la distance cible-substrat. La commutation des cibles même à une vitesse de l'ordre de quelques dixièmes de seconde

permet donc de construire une séquence de dépôt dans laquelle nous séparons bien les contributions de chacune des cibles.

#### IV 4.3 Le Contrôle des fluctuations à court terme

Ce dispositif de vernier digital nous a permis de réaliser des films dont la composition chimique présente une excellente homogénéité même à une échelle inférieure à une couche atomique. Ceci est bien illustré sur la figure IV-16 où nous présentons les fluctuations de composition chimique calculées pour les dix premiers cycles d'un dépôt. Les carrés blancs correspondent à la valeur moyenne de la composition chimique calculée en utilisant le comptage direct du quartz. Dans ce cas on observe des fluctuations de composition chimique de  $\pm 5\%$  au niveau d'une bicouche. Ces fluctuations sont réduites d'un ordre de grandeur grâce au dispositif de vernier digital, qui permet de contrôler la composition chimique au niveau de  $2/10^e$  de couche. La valeur moyenne de la composition chimique d'une bicouche ne fluctue alors plus que de  $0,5\%$ .

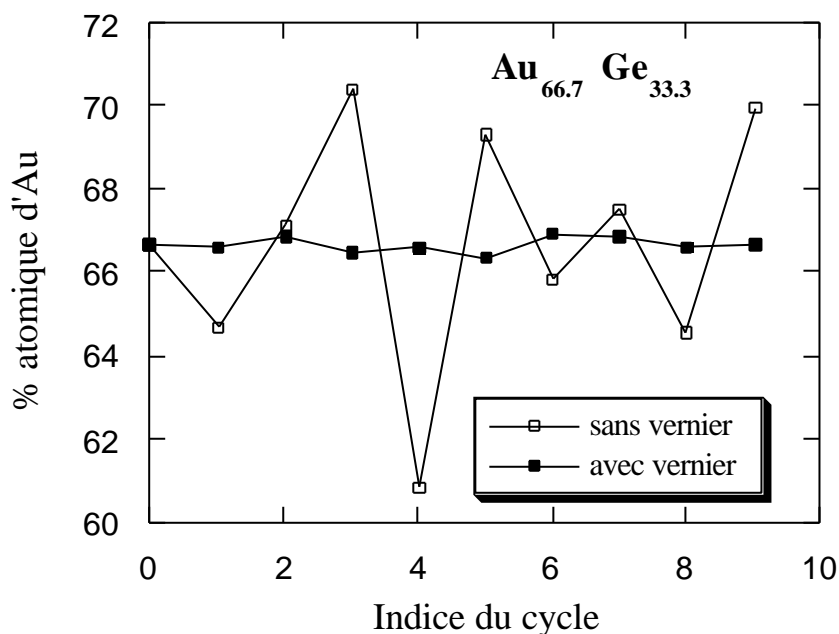


Figure IV-16 Comparaison des fluctuations de pourcentage atomique d'or avec le vernier digital (carrés noirs) et sans le vernier digital (carrés blancs)

#### IV.4.4 La programmation du courant cible.

Ce dispositif de contrôle et d'asservissement du taux de dépôt dispose d'un degré de liberté supplémentaire, il s'agit de la programmation du courant cible. Cette programmation est utilisée pour ajuster finement la composition chimique. Elle permet un ajustement plus fin que celui donné par le nombre de lectures du quartz. Elle est indispensable si l'un des constituants de l'alliage correspond à un pourcentage inférieur à 10 %, surtout dans le cas où l'on n'utilise pas le vernier digital.

### **IV.5 Homogénéité spatiale du film et distribution angulaire des atomes neutres éjectés de la cible**

L'analyse présentée précédemment est basée sur l'hypothèse que la masse déposée sur le quartz  $\Delta M$  est proportionnelle à la masse déposée sur le substrat  $\Delta m$  et ceci indépendamment de la cible choisie. Nous voulons ici vérifier cette hypothèse. Cette vérification est très importante, parce que nous avons vu au chapitre I qu'une distribution angulaire différente peut être observée lorsque les espèces chimiques sont de masses différentes [8,9]. Trois approches complémentaires seront utilisées ici : la première purement géométrique donnera les prédictions d'une loi en cosinus en tenant compte de l'écart entre les cibles ; la deuxième sera basée sur une mesure directe du taux de dépôt obtenue soit en déplaçant une balance à quartz dans l'enceinte, soit en utilisant simultanément plusieurs balances ; finalement la dernière utilisera les mesures des propriétés de transport électrique, réalisées sur des films déposés au voisinage immédiat de la position habituelle du substrat.

#### IV.5.1 Détermination géométrique du gradient de composition chimique

La géométrie des cibles et la position relative cible-substrat-quartz sont présentées sur les figures IV-17-a, IV-17-b et IV-18. Si l'on fait l'hypothèse d'une loi en cosinus [8], pour cette géométrie on peut d'une part calculer quel est le gradient de composition chimique dans l'échantillon, d'un  $\text{cm}^2$  de surface et centré sur l'axe des quatre cibles, et d'autre part évaluer quel est le gradient de composition chimique entre la balance à quartz et l'échantillon, séparés par une distance de 15 mm. La distance cible-substrat est fixée à 203 mm. Les points extrêmes du substrat,  $S_1$  à  $S_4$ , sont vus par les deux cibles sous des angles  $q_1$  et  $q_2$ , et  $q_3$  et  $q_4$  qui valent respectivement  $2,6^\circ$  et  $5^\circ$ , et  $5^\circ$  et  $6,3^\circ$ . Nous en déduisons sous l'hypothèse d'une distribution en cosinus que la limite d'un gradient inférieur à 0,4% se trouve bien à

l'intérieur d'un carré d'un centimètre de coté. Le quartz situé à 15 mm de l'axe des cibles voit respectivement les cibles d'or et de germanium sous un angle de  $3,3^\circ$  et  $8^\circ$ . La composition chimique lue par la balance est donc décalée d'une valeur de 0,8%.

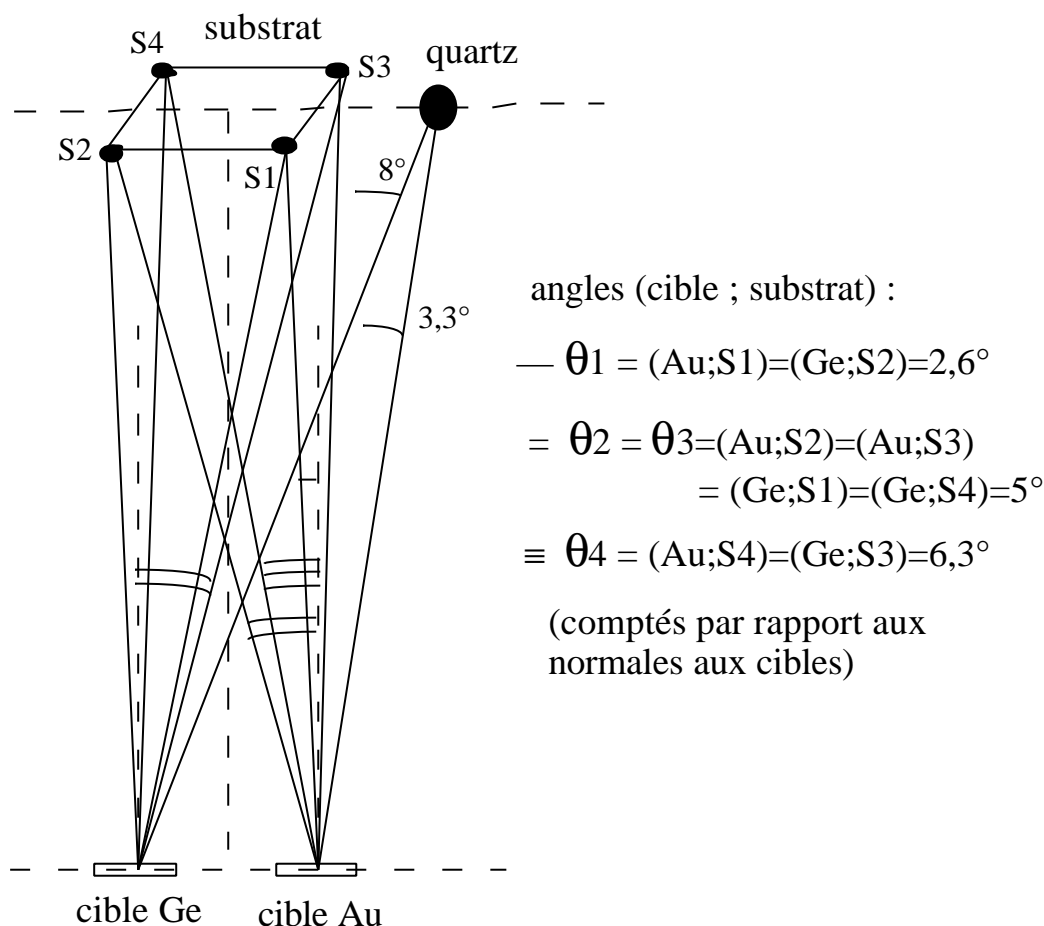


Figure IV-17-a Géométrie de la cible, du substrat et du quartz (I)

#### IV.5.2 Mesure directe de la distribution angulaire

Notre système d'acquisition nous permet de lire simultanément les résultats de quatre balances à quartz. En les plaçant autour de l'échantillon, nous avons pu vérifier que ce gradient de distribution angulaire était stable à mieux que 0,2%. Le décalage entre la valeur lue par la balance et la quantité réellement déposée sur le substrat peut donc être calibrée et corrigée. L'asservissement du taux de dépôt à une distance de 15 mm du substrat fournit donc une valeur stable et reproductible de la composition chimique déposée sur le substrat. Cette procédure de contrôle doit être renouvelée périodiquement car une usure inhomogène des



cibles peut provoquer une évolution à long terme de la distribution spatiale qui n'a pas été prise en compte dans l'analyse précédente.

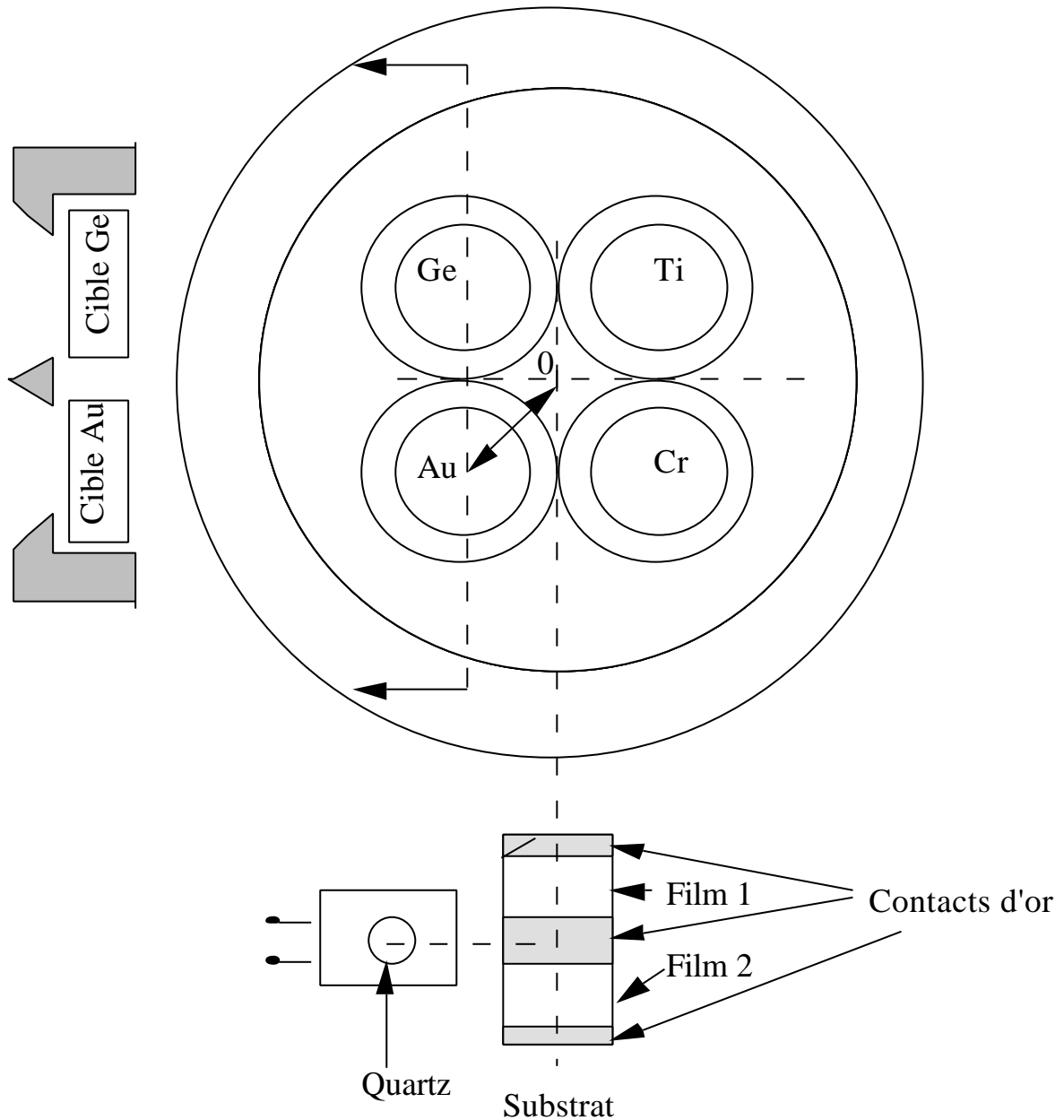


Figure IV-17-b Géométrie de la cible, du substrat et du quartz (II)

En ce qui concerne la valeur du gradient de composition chimique dans l'échantillon de 1 cm situé dans l'axe des cibles (point O sur la figure IV-17-b) nous avons effectué une mesure sommaire en déplaçant une balance dans un plan parallèle au plan du substrat mais situé à 60% de la distance cible-substrat. Ces mesures ont montré que la distribution angulaire

des atomes d'or et de germanium suivent à 20% près une loi de distribution en cosinus au voisinage de l'axe des cibles ( $\pm 20^\circ$ ). Ce résultat nous permet de montrer que les hypothèses sur une distribution angulaire en cosinus sont raisonnables dans le cas du dépôt d'un alliage or-germanium avec un plasma d'argon. De plus ces mesures ont montré que cette distribution était complètement indépendante de la direction des ions incidents pour l'or et faiblement dépendante pour le germanium. Un champ magnétique local situé au voisinage de la cible ayant été utilisé pour modifier la direction des ions incidents.

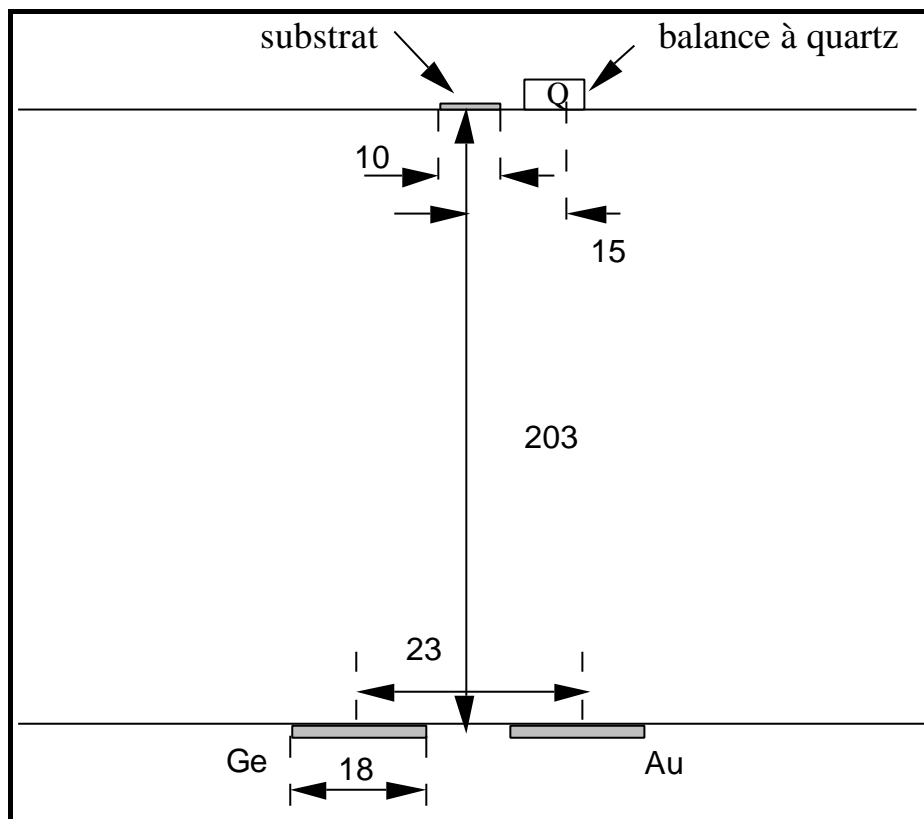


Figure IV-18 Géométrie de la cible, du substrat et du quartz (III)

Ce résultat est en bon accord avec les processus d'interaction ions-cible décrit au chapitre I qui montrent que lorsque la masse de l'ion incident est inférieure à la masse des atomes cibles, on observe simultanément une loi de distribution en cosinus et une distribution angulaire indépendante de la direction des ions incidents. Ces mesures montrent donc que si l'on désire contrôler la distribution angulaire des neutres en modifiant la direction des ions incidents, il faut utiliser un plasma formé d'ions lourds (xénon ou krypton), la distribution des atomes d'or éjectés de la cible restant toujours bien décrite par une loi en cosinus.

### IV.5.3 Détermination du gradient de composition chimique

Finalement une mesure du gradient de composition chimique a été réalisée en analysant la dépendance en température de la résistance de films minces. Nous avons comparé deux films, l'un centré sur l'axe des cibles, l'autre décalé d'un centimètre dans la direction qui correspond au plus fort gradient.

Les résultats sont présentés sur la figure IV-19 qui présente la série des rapports résistifs observés pour les deux familles d'échantillon.

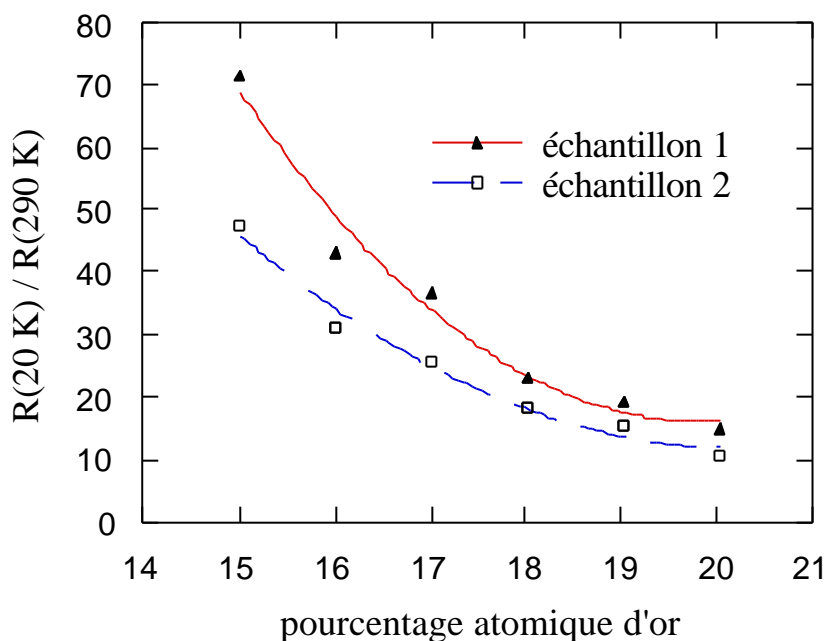


Figure IV-19 Rapport résistif (20 kelvins à la température ambiante) en fonction du pourcentage atomique d'or

Les carrés (échantillon 2) représentent les rapports résistifs des films déposés sur les substrats placés dans l'axe des cibles, et les triangles (échantillon 1) représentent les rapports résistifs des films déposés sur les substrats placés à 10 mm de l'axe. Ces courbes nous permettent d'étalonner le gradient de composition chimique. Par ailleurs les courbes sont superposables par un déplacement d'environ 1%, ce qui montre clairement que ce gradient est bien reproductible. Il correspond à une évolution de la composition chimique de 1%. Il nous permet de fixer une borne supérieure au gradient de composition chimique de notre échantillon. Cette valeur, égale à 0,5%, est plus faible que celle déduite d'une variation en cosinus pour la distribution angulaire des neutrons. Ceci résulte vraisemblablement des écarts à la distribution angulaire observés pour le germanium.

## Conclusion

Nous avons présenté un dispositif de contrôle de films minces déposés par pulvérisation cathodique triode multicible. Le traitement numérique des résultats de mesure du taux de dépôt nous a permis d'assurer un profil de composition défini à mieux que 0,4%. Le dispositif de vernier digital nous permet de contrôler la composition chimique au niveau de 2/10 de couche atomique. L'alliage binaire  $Au_xGe_{100-x}$  a été ainsi utilisé pour réaliser un film mince bolométrique très performant. L'analyse de la distribution spatiale des atomes éjectés de la cible nous a permis de montrer qu'un gradient inférieur à 0,5% peut être obtenu. Cette propriété a été vérifiée directement sur nos films minces.



## **CONCLUSION**

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la fabrication des couches minces : dépôt en phase vapeur physique, dépôt en phase vapeur chimique et pulvérisation cathodique. Parmi ces nombreux procédés de dépôt sous vide, nous avons choisi de construire un appareil de pulvérisation cathodique. Ce choix a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces hors de l'équilibre thermodynamique. La pulvérisation cathodique, bien que relativement simple, est très prometteuse en raison de l'étendue du champ d'applications possibles, en particulier dans le domaine de la fabrication des films hors d'équilibre ou des réactions chimiques assistées par plasma. Elle souffre cependant de sérieuses limitations dans le cas de films d'alliages dont la composition chimique est mal définie. Notre étude a permis d'analyser les causes de ces difficultés, d'imaginer une solution et de la mettre en œuvre.

Le procédé de pulvérisation cathodique triode que nous avons développé possède l'avantage de séparer les fonctions de bombardement de la cible et d'entretien du plasma. Il se présente comme un générateur de plasma laissant toute liberté à l'utilisateur pour adapter le système cible-substrat à ses besoins particuliers. Ce générateur de plasma est composé d'une cathode chaude, d'une anode et d'un champ magnétique utilisé pour confiner le plasma au voisinage des cibles.

La technologie ultravide que nous avons utilisée nous a permis de conserver une excellente pureté chimique des films tout en travaillant à faible taux de dépôt.

Le système de contrôle de la composition chimique est basé sur la mesure du taux de dépôt. Il est constitué de quatre balances à quartz de haute sensibilité résonnant à une fréquence de 16 MHz. Cette fréquence quatre fois plus élevée que celle des dispositifs commerciaux habituels, nous permet d'obtenir une résolution 16 fois meilleure. Ces quatre balances à quartz ont été placées autour du substrat afin de déterminer la distribution spatiale des atomes neutres. Le taux de dépôt est obtenu par une mesure directe de la fréquence de résonance du quartz grâce à un ensemble de quatre chaînes de comptage reliées à un ordinateur. Cette méthode directe permet d'obtenir une précision élevée de 1 centième (1/100) de couche atomique en un temps de comptage d'une seconde. En utilisant un dispositif de vernier digital, nous avons pu augmenter la vitesse de lecture du quartz et sa sensibilité. Nous avons ainsi obtenu une précision de 1 millième (1/1000) de couche atomique en un temps de comptage de 0,1 seconde, ce qui correspond à une résolution de 10 picogrammes.

Le refroidissement de l'ensemble des quatre cibles est assuré à l'extérieur de l'enceinte. Un soufflet métallique de fort diamètre permet la translation de l'ensemble des quatre cibles de manière à ajuster la distance cible-substrat en cours de dépôt. Le potentiel de chacune de ces

cibles est piloté par un ordinateur qui ajuste séquentiellement la durée de polarisation de chaque cible de manière à maintenir constante la composition chimique du film. Ce dispositif nous a permis de fabriquer des couches minces d'alliage dont le profil de composition chimique est définie à mieux que 0,4%.

Grâce à ces performances, notamment en ce qui concerne la composition chimique du film, ce dispositif a permis de développer un nouveau type de bolomètre basse température qui utilise la transition métal-isolant.

## RÉFÉRENCES

### **Pour le chapitre I -- La pulvérisation cathodique**

- [1] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc.: *Solid-State Science and Technology* **135**, 980 (1988).
- [2] B. Grolleau, *Le vide, les couches minces* **204** (1980).
- [3] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49 .
- [4] J.L. Vossen et W.Kern, *Thin film processes* Ed.Academic press 1978; traite de la pulvérisation en général avec une liste de références très complète jusqu'à 1977.
- [5] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [6] Chen Bao-qing *La technologie de pulvérisation cathodique* (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1990)
- [7] Ph. Lami et Y.Pauleau J.Electrochem.Soc. : Solid-statae science and technology
- [8] A. Bosseboeuf, thèse (Orsay, 1989) p. 223.
- [9] D.Dijkkamp, Y.H.Min-Lee et W.L. Mc, *Appl.Phys.Lett.* **51**, 619 (1987).
- [10] A. Zozime, thèse (Orsay/Villetaneuse, 1977) p. 3.
- [11] A.M Pointu *Reactive plasma* , Lab. du gaz et plasma (Orsay).
- [12] B. Chapman, *Glow Discharge Processes* (John Wiley & Sons, 1980).
- [13] E. Eser et R.E. Ogilvie, *J.Vac. Sci. Technol.* **15**, 199 (1978).
- [14] R. M. Clements, *J.Vac. Sci. Technol.* **15**, 193 (1978).
- [15] G. Brichat, *Thermodynamique*, (Masson, 1962) p. 475.
- [16] J. A. Thornon, *J.Vac. Sci. Technol.* **15**, 188 (1978).
- [17] G.Blaise, *Interaction plasmas froids matériaux* , Journées d'études " OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987).
- [18] J.P.Boeuf et P.Segur, *Interaction plasmas froids matériaux* Journées d'études "OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987)
- [19] D. Dieumegard, *Le vide, les couches minces*, **35**, 317 (1980).
- [20] Zhi Zhong LI, thèse (Rennes I ,1989).
- [21] F. Meyer, thèse (Orsay ,1989).
- [22] R. Happop et P.S. Happop, *Thin Solid Films* **3**, 109 (1969).



**Pour le chapitre II -- Mesure du taux de dépôt**

- [1] M. Mitsuya et S. Imazeki, Rev. Sci. Instr. **61**, 2466 (1990).
- [2] H. Alius et R. Schmidt, Rev. Sci. Instr. **61**, 1200 (1990).
- [3] J. C. Brice, Rev. Mod. Phys. **57**, 105 (1985).
- [4] Chen Zhi-yuan, *Crystal for resonators* (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1987)
- [5] T. G. Leblois, C. R. Tellier et Bourquin, Rev. Phys. Appl. **24**, 877 (1989).
- [6] B. Dulmet et R. Bourquin Rev. Phys. Appl. **18**, 619 (1983).
- [7] S. Kovnovich et E. Harnik, Rev. Sci. Instr. **48**, 920 (1977).
- [8] W. D. Bowers et R. L. Chuan, Rev. Sci. Instr. **60**, 1297 (1989).
- [9] E. Benes, J. Appl. Phys. **56**, 608 (1984).
- [10] J.G. Miller et D.I. Bolef, J. Appl.Phys. **39**, 4589 (1968).
- [11] J.G. Miller et D.I. Bolef, J. Appl.Phys. **39**, 5815 (1968).
- [12] Chih-shun Lu, J. Appl. Phys. **43**, 4385 (1972).
- [13] R.M. Mueller et W. White, Rev. Sci. Instr. **39**, 291 (1968).
- [14] K.H. Behrndt, J. Vac. Sci.Tech. **8**, 622 (1971).
- [15] G.Z. Saugerbrey, Z.Phys. **155**, 206 (1959).
- [16] J.S. Heyman et W.E. Miller, J. Vac. Sci. Tech. **15**, 219 (1978).
- [17] V. Mecea et R.V. Bucur, Thin Solid Films **60**, 73 (1979).
- [18] Chih-shun Lu, J. Vac. Sci.Tech. **12**, 578 (1975).
- [19] R. Generosi et A. Miriametro, Rev. Sci. Instr. **53**, 1470 (1982).
- [20] G. Kremer et L.A. Moraga, Rev. Sci. Instr. **56**, 1467 (1985).
- [21] P.H. Barrett et M. Pasternak, J. Appl. Phys. **48**, 3116 (1977).
- [22] B. Ramadan, K. Piyakis et J.F. Kos, Rev. Sci. Instr. **50**, 867 (1979).
- [23] B. Kasemo et E. Tornqvist, Surface Science **77**, 209 (1978).
- [24] K.H. Behrndt, *Physics of Thin Films* (Academic Press, New York 1966), p. 21.
- [25] E.E. Huber, Jr. et C.T. Kirk,Jr., Surface Science **5**, 447 (1966).
- [26] H.A. Ashworth et L.W. Shacklette, Rev. Sci. Instr. **49**, 1653 (1978).
- [27] P.K. Reddy et S.R.Jawalekar, J. Phys. E **12**, 676 (1979).
- [28] W.D. Hinsberg et K.K. Kanazawa, Rev. Sci. Instr. **60**, 489 (1989).
- [29] D.K. Kaushik, S.K. Chattopadhyaya et N. Nath, J. Phys. E **14**, 345 (1981).
- [30] D.R. Denison, J. Vac. Sci.Tech. **10**, 126 (1973).
- [31] G. Balasubramanian et R.P. Riesz, Rev. Sci. Instr. **52**, 746 (1981).

### **Pour le chapitre III -- Dispositif de pulvérisation cathodique assisté par ordinateur**

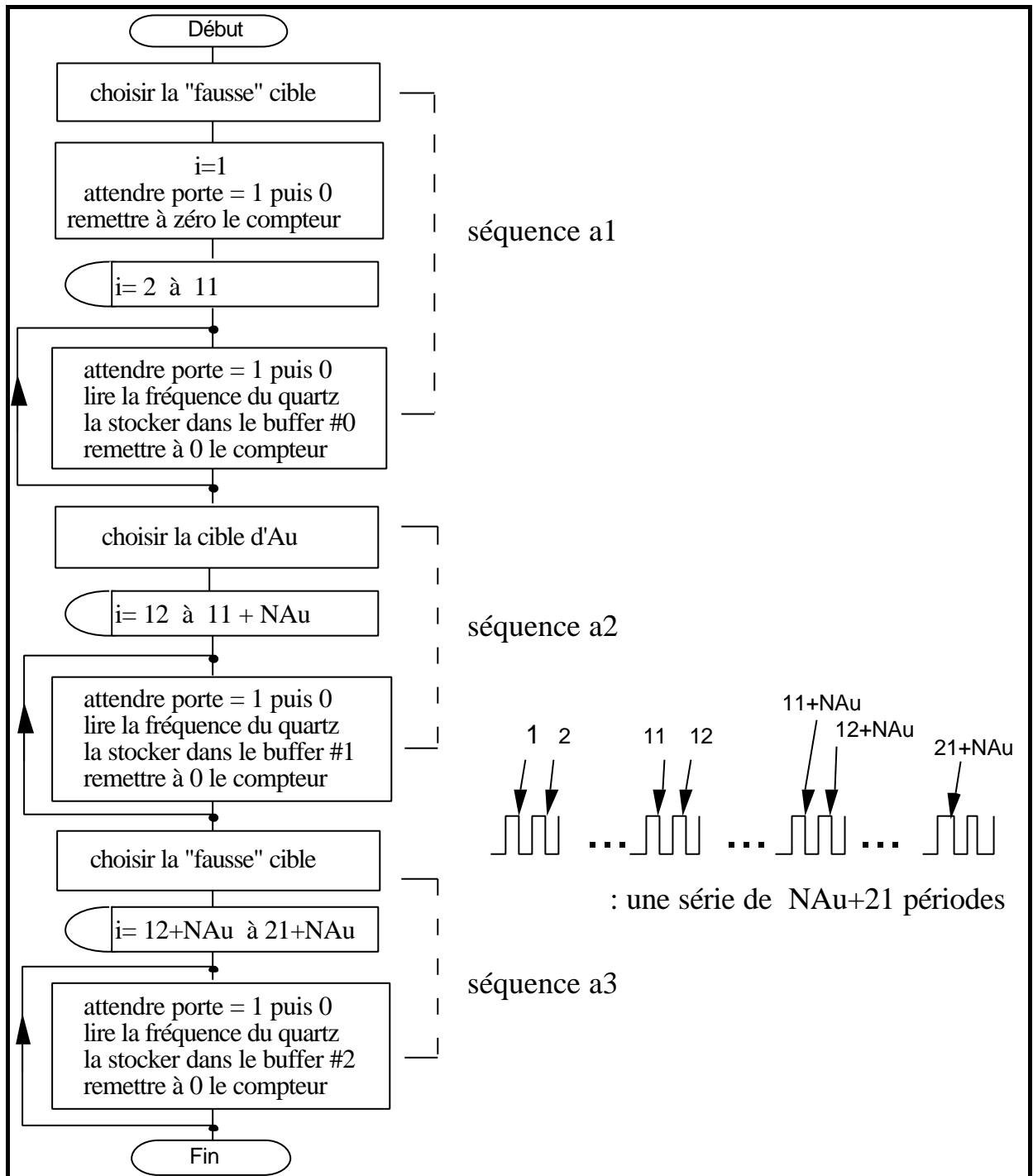
- [1] G.J. Sellers, A. C. Anderson, et H. K. Birnbaum, *Phys. Rev. B*, **10**, 2771 (1974)
- [2] C. A. Crider, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 215 (1978).
- [3] J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 203 (1978).
- [4] R. W. Springer et D.S. Catlett, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 210 (1978).
- [5] J. Goerger et G. A. Boutry, *Physique appliquée aux industries du vide et de l'électronique*, CNAM, livre 2, (Riber, Paris, 1946) p. 81.
- [6] W. D. Ryden, J. B. Bindell, L. H. Holschwandner, et E. F. Labuda, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 290 (1978).
- [7] R. R. Conte, *Eléments de Cryogénie* (Masson, Paris, 1970).
- [8] B. A. Raby, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 205 (1978).
- [9] R.-L. Inglebert, thèse de l'Université de Paris-Nord (1985).
- [10] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 171 (1978).
- [11] Balzers, Pompe moléculaire Drag TPD 020. Référence PM 800 221 BD,E,F (9201)

### **Pour le chapitre IV-- Contrôle par ordinateur de la composition chimique d'un film mince**

- [1] L.Colombo, F. Illuzzi, *Solid state technology*, p. 95 Féb. (1990)
- [2] Haruhiro Goto, Mokoto Sasaki, Tadahiro Ohmi, *Solid state technology*, p. s13 Féb. (1991)
- [3] Daniel L. Flamm, *Solid state technology*, p. 47 Mars (1991)
- [4] B.N. Dodson, W. L. Mc Millan & J.M. Mochel, *Physical Review Lettres*,**46**, 46 (1981).
- [5] B. Ramadan, K. Piyakis et J.F. Kos, *Rev. Sci. Instr.* **50**, 867 (1979).
- [6] G. Balasubramanian et R.P. Riesz, *Rev. Sci. Instr.* **52**, 746 (1981).
- [7] H.A. Ashworth et L.W. Shacklette, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 1653 (1978).
- [8] G.Blaise, *Interaction plasmas froids matériaux*, Journées d'études " OLERON 87" Editeur Scientifique GRECO 57 du CNRS (SPi) (1987).
- [9] T. Motohiro, H. Yamadera et Y. Taga, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2657 (1989).
- [10] R. K. Waits, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 179 (1978).
- [11] B. K. Sinha et H.F. Tiersen, *J. Appl. Phys.* **55**, 3337 (1984).



## L'organigramme complet des trois premières séquences pour la cible Au



La "fausse" cible (Nocible) permet de déconnecter les cibles d'Au et de Ge sans éteindre la haute tension, pour éviter les perturbations électriques pouvant gêner l'électronique d'acquisition.



Nom : JIANG

Prénom : Yan-mei

Sujet : PULVÉRISATION CATHODIQUE ASSISTÉE PAR ORDINATEUR

### Résumé :

La pulvérisation cathodique est l'une des méthodes les plus utilisées pour le dépôt de films minces. Elle présente de nombreux avantages, mais elle est délicate à mettre en œuvre dans le cas de films minces d'alliages parce qu'il est très difficile d'en contrôler la composition chimique. C'est pour tenter de résoudre ce problème que nous avons conçu et réalisé un équipement de pulvérisation cathodique triode à courant continu ultravide multicible séquentiel assistée par ordinateur. Ce dispositif est capable de fabriquer des couches minces dont la composition chimique est définie à mieux que 0,4 %. Il permet de contrôler la composition chimique au niveau d'une monocouche atomique. Il est constitué de quatre sous-ensembles : le contrôle du plasma, le contrôle du taux de dépôt, le calcul du rendement de pulvérisation cathodique, et enfin le séquençement rapide de la polarisation des cibles.

Le taux de dépôt est obtenu par une mesure de la fréquence de résonance d'un quartz de 16 MHz, grâce à une chaîne de comptage reliée à un ordinateur. En utilisant un dispositif de vernier digital, nous avons pu d'une part augmenter la vitesse de lecture du quartz, de manière à évaluer sa dérive en température et à s'en affranchir, d'autre part améliorer la résolution (10 picogrammes par seconde), ce qui nous permet de déceler le 1/1000<sup>e</sup> de couche atomique en un temps de comptage de 100 millisecondes. Il est ainsi possible de réaliser un ajustement dynamique de la composition chimique d'un film mince pendant le processus de pulvérisation. Cet objectif a pu être réalisé grâce au contrôle par un ordinateur de la durée de polarisation des cibles.

Ce dispositif a été utilisé pour la fabrication de films minces bolométriques couvrant une très large gamme de température.

### Mots-clés :

Pulvérisation cathodique

Balances à quartz

Ordinateur

Acquisition de données

Film mince

Dépôts d'alliages

Ultra-vide

Instrumentation