



**HAL**  
open science

# Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone

Julien Tranchant

► **To cite this version:**

Julien Tranchant. Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2007. Français. NNT : . tel-00347846

**HAL Id: tel-00347846**

**<https://theses.hal.science/tel-00347846>**

Submitted on 16 Dec 2008

**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.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE  
SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX

Année 2007



# ETUDE DE COUCHES MINCES DEPOSEES PAR PULVERISATION MAGNETRON POST-IONISEE POUR L'INGENIERIE DE CONTRAINTES – Cas du MoCr et de Nano-Canaux de Carbone

---

THÈSE DE DOCTORAT  
Discipline : Sciences des Matériaux  
Spécialité : Plasma – Couches Minces et Nanostructures

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Julien TRANCHANT**

*Le 5 Novembre 2007, devant le jury ci-dessous*

Président	Yves PAULEAU	Professeur, INPG, Grenoble
Rapporteurs	Yves PAULEAU	Professeur, INPG, Grenoble
	Olivier THOMAS	Professeur, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III
Examineurs	Benoît ANGLERAUD	Maître de conférences, Université de Nantes
	Philippe GOUDEAU	Maître de conférences, LMP, Poitiers
	Jean-Pierre LANDESMAN	Professeur, Université de Nantes
	Pierre-Olivier RENAULT	Maître de conférences, LMP, Poitiers
	Pierre-Yves TESSIER	Maître de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : Jean-  
Pierre LANDESMAN

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

*à Brenn ...*

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

*“L'art est fait pour troubler. La science rassure.”*  
Georges Braque

*“La phrase la plus excitante à entendre en science, celle qui annonce de nouvelles découvertes, n'est pas «Euréka» (j'ai trouvé!), mais plutôt «Tiens, c'est marrant...»”*  
Isaac Asimov

*“La science c'est comme faire l'amour: parfois quelque chose d'utile en sort, mais ce n'est pas la raison pour laquelle nous le faisons.”*  
Richard Phillips Feynman

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

## Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes. Il a été dirigé par Jean-Pierre Landesman, que je tiens à remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années, ainsi que pour son efficacité et sa disponibilité dans les moments les plus critiques. Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude à l'égard de Benoît Angleraud, qui a co-encadré cette thèse, m'a accompagné au quotidien dans l'élaboration de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce projet, tant d'un point de vue scientifique que moral. Enfin, l'aboutissement de ces travaux n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse de Pierre-Yves Tessier, qui m'a plus d'une fois grandement aidé à relativiser, et dont l'investissement, les conseils et les compétences scientifiques ont très fortement contribué à mon enthousiasme pour ce sujet ainsi qu'au sentiment d'évoluer dans une véritable équipe de recherche.

Je remercie de plus Yves Pauleau pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'Olivier Thomas, pour avoir tous deux accepté de rapporter cette thèse de doctorat.

Je souhaite également remercier toute l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'Institut, plus particulièrement Agnès Granier pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe, ainsi que Marie-Paule Besland, dont la disponibilité, le dynamisme, la bonne humeur et les cris de surprise ont beaucoup apporté à l'ambiance générale.

Un grand merci également à toutes les personnes, techniciens, secrétaires, informaticiens, ingénieurs et chercheurs qui m'ont apporté leur aide, leurs connaissances, leur enthousiasme et se sont toujours rendus disponibles et arrangeants au cours de ce projet : Alain Barreau, Richard Baschera, Eric Gautron, Jacques Guillet, Thérèse Hizembert, Nicole Langlois, Christiane Marhic, Yannick Mauboussin, Jean-Yves Mevellec, Guylaine Nicolas, Pierre-Emmanuel Petit, Franck Petitgas, Jean-Charles Ricquier, Annie Simon...

Je ne saurai aussi oublier l'équipe du Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers, Baptiste Girault, Philippe Goudeau, Eric Le Bourhis et Pierre-Olivier Renault, avec qui la collaboration fut un véritable plaisir, et dont je salue tout particulièrement la manière de travailler, avec efficacité, rigueur, enthousiasme, humour et ouverture d'esprit... Je souhaite remercier tout particulièrement Pierre-Olivier et Philippe pour avoir accepté de participer à mon jury, ainsi que pour leur disponibilité tout simplement exceptionnelle au cours de la dernière année de ce projet. J'adresse également mes plus sincères remerciements aux personnes de l'Université Maszaryk de Brno en République Tchèque, Vilma Bursikova,



Lenka Zajickova et Dan Franta, pour m'avoir accueilli avec tant de disponibilité et d'hospitalité, et pour m'avoir invité à garder de Brno une vision si mémorable !

En outre, je ne garderais pas un aussi bon souvenir de ces trois années si celles-ci ne s'étaient assorties de la rencontre de personnes aussi attachantes que Jean-Marc, Stéphane, Marika, Karsten, Fady, Stefanos, Cyril, Thomas... et ne m'avaient permis de lier une amitié si profonde avec Marco, Martin et Karla, dont la force est de celles qui peuvent rester intactes toute une vie...

Ces trois ans doivent également leur saveur à l'expérience unique que j'ai vécue avec les Starwaxiens, Marco (encore lui !), Simon, Chou, Cyril, Martyshow, Pierre, John et Spud, sans qui mon équilibre personnel aurait inévitablement été différent...

Merci encore à mes amis, avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période, je pense en particulier encore aux Starwaxiens et aux amis du labo, mais également à Tiphaine, Caro, Manue, Angelo, Elise, OJ, Tim, Alexis, JiM, Eric, Lolo, Dennis, Brenn, Manuela, Hervé, Seb, Solène, Rémi, Yann, Bim, Jack, Pierrot...

J'adresse également mes remerciements les plus profonds à ma famille, tout d'abord à mes parents, pour tout ce qu'ils ont fait afin que je puisse en arriver là, pour leur soutien tant moral que financier, ainsi qu'à ma petite sœur, Clémence, pour tout ce qu'elle m'a apporté d'un point de vue émotionnel durant ces trois années.

Enfin, mes derniers remerciements vont à celle que j'ai toujours aimée depuis le jour de notre rencontre il y a huit ans, qui a toujours tant apporté à mon équilibre, qui m'a fait l'agréable surprise de ressurgir dans ma vie il y a maintenant plus d'un an pour me faire renouer avec l'Amour (chapeau !), et a passé la dernière année de ce projet à mes côtés, dernière année durant laquelle elle a su me supporter (dans tous les sens du terme !), a toujours été de bon conseil, et m'a particulièrement épaulé au cours de la rédaction de ce mémoire : ma douce et tendre Florisse.

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 - CONTRAINTES DANS LES FILMS MINCES</b>	<b>7</b>
<b>1.1. MECANISMES DE CROISSANCE DES COUCHES MINCES</b>	<b>9</b>
<b>1.1.1. Mécanismes élémentaires hors équilibre</b>	<b>10</b>
<b>1.1.2. Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance</b>	<b>11</b>
<b>1.1.3. Mécanismes à l'échelle macroscopique : diagramme de Thornton</b>	<b>13</b>
<b>1.2. THEORIE DES CONTRAINTES DANS LES COUCHES MINCES</b>	<b>16</b>
<b>1.2.1. Les contraintes thermiques</b>	<b>16</b>
<b>1.2.2. Les contraintes intrinsèques</b>	<b>17</b>
1.2.2.1. Les contraintes de tension	17
1.2.2.2. Les contraintes de compression	26
<b>1.2.3. Contraintes extrinsèques</b>	<b>32</b>
1.2.3.1. Incorporation d'oxygène et d'hydrogène	32
1.2.3.2. Incorporation d'eau	33
1.2.3.3. Incorporation de gaz rares	33
<b>1.3. APPLICATIONS DU CONTROLE DES CONTRAINTES DANS LES COUCHES MINCES</b>	<b>34</b>
<b>1.3.1. Effets induits par les contraintes sur les couches minces</b>	<b>34</b>
<b>1.3.2. Micro-objets par ingénierie de contraintes</b>	<b>36</b>
<b>1.4. CONCLUSION</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE 2 - LA PULVERISATION MAGNETRON IONISEE</b>	<b>47</b>
<b>2.1. LE DEPOT DE COUCHES MINCES PAR IPVD</b>	<b>49</b>
<b>2.1.1. Les plasmas froids non réactifs</b>	<b>49</b>
2.1.1.1. Grandeurs fondamentales dans les plasmas froids	51
2.1.1.2. Réactions entre particules dans les plasmas froids	52
2.1.1.3. Notions de gaine, potentiel plasma et potentiel flottant	56
<b>2.1.2. La pulvérisation par plasma</b>	<b>58</b>
2.1.2.1. L'interaction plasma-surface	58
2.1.2.2. L'émission d'électrons secondaires	59
2.1.2.3. La pulvérisation	60
2.1.2.4. Atomes de la vapeur	63
<b>2.2. LA PULVERISATION MAGNETRON IONISEE</b>	<b>64</b>
<b>2.2.1. La pulvérisation diode</b>	<b>65</b>
<b>2.2.2. La pulvérisation magnétron</b>	<b>66</b>
<b>2.2.3. La pulvérisation magnétron ionisée</b>	<b>67</b>
<b>2.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL D'IMS UTILISE</b>	<b>71</b>



<b>CHAPITRE 3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE DES FILMS ET DU PLASMA</b>	<b>77</b>
<b>3.1. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS DEPOSES</b>	<b>79</b>
<b>3.1.1. Mesures d'épaisseur</b>	<b>79</b>
<b>3.1.2. Diffraction des rayons X</b>	<b>82</b>
3.1.2.1. Diffractomètres utilisés	84
3.1.2.2. Texture des films	86
3.1.2.3. Estimation de la taille des grains et des micro-déformations	88
<b>3.1.3. Mesures de contraintes</b>	<b>91</b>
3.1.3.1. Méthode de la courbure	91
3.1.3.2. Méthode diffractométrique / $\sin^2\psi$	95
<b>3.1.4. Imagerie par microscopie électronique</b>	<b>98</b>
3.1.4.1. Le microscope électronique à balayage (MEB)	98
3.1.4.2. Le microscope électronique à transmission (MET)	99
<b>3.1.5. Analyse élémentaire des dépôts</b>	<b>99</b>
<b>3.1.6. Nano-indentation</b>	<b>100</b>
<b>3.2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU PLASMA</b>	<b>101</b>
<b>3.2.1. Spectroscopie d'émission optique</b>	<b>101</b>
<b>3.2.2. Caractérisation électrique</b>	<b>103</b>
<b>CHAPITRE 4 - CARACTERISATION DU PLASMA</b>	<b>105</b>
<b>4.1. CARACTERISATION DU PLASMA PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE</b>	<b>107</b>
<b>4.1.1. MoCr</b>	<b>107</b>
4.1.1.1. Influence de la pression d'argon	110
4.1.1.2. Influence de la puissance RF dans la spire	112
4.1.1.3. Influence de la puissance dans la cible	113
<b>4.1.2. Carbone</b>	<b>114</b>
<b>4.2. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DE LA DECHARGE</b>	<b>115</b>
<b>4.2.1. Caractéristiques électriques de la source magnétron</b>	<b>116</b>
<b>4.2.2. Caractéristiques électriques au niveau du substrat</b>	<b>117</b>
<b>4.3. CONCLUSION</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE 5 - COUCHES MINCES DE MOCR</b>	<b>125</b>
<b>5.1. L'ALLIAGE MOCR : BILAN DES CONNAISSANCES</b>	<b>127</b>
<b>5.2. STRUCTURE DES FILMS DEPOSES</b>	<b>130</b>
<b>5.2.1. Morphologie des couches</b>	<b>131</b>
<b>5.2.2. Vitesse de dépôt</b>	<b>135</b>
<b>5.2.3. Composition des films déposés</b>	<b>139</b>
<b>5.2.4. Arrangement cristallographique</b>	<b>143</b>
<b>5.2.5. Taille des grains et microdéformations</b>	<b>148</b>
<b>5.2.6. Texture</b>	<b>153</b>

5.2.7. Liaisons chimiques à l'interface Si/MoCr	157
5.2.8. Propriétés mécaniques des couches	163
5.2.8.1. Dureté et module d'Young	164
5.2.8.2. Constantes d'Elasticité Radiocristallographiques	168
<b>5.3. CONTRAINTES DANS LES FILMS</b>	<b>171</b>
5.3.1. Hypothèses	171
5.3.2. Influence de l'épaisseur des films déposés	174
5.3.3. Influence de la pression d'argon	176
5.3.4. Influence de la polarisation du substrat	179
5.3.5. Influence de la puissance appliquée à la spire R.F.	183
5.3.6. Influence combinée des différents paramètres	185
<b>5.4. BILAN : LIEN ENTRE LES CONTRAINTES, LES PROPRIETES DES FILMS ET L'ENERGIE TOTALE APPORTEE A LA COUCHE EN CROISSANCE.</b>	<b>189</b>
<b>5.5. CONCLUSION</b>	<b>192</b>
<b>CHAPITRE 6 - ELABORATION DE NANO-CANAUx DE CARBONE AMORPHE</b>	<b>197</b>
6.1. MOTIFS DE DELAMINATION DE COUCHES MINCES COMPRESSIVES	199
6.2. ELABORATION DE NANO-CANAUx PAR CONTROLE DES MOTIFS DE DELAMINATION	201
6.2.1. Croissance des nano-canaux	201
6.2.2. Caractérisation structurale des nano-canaux	205
6.3. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE SYNTHESSES DES NANO-CANAUx	211
6.3.1. Vitesse de dépôt des films de carbone	211
6.3.2. Contraintes résiduelles des films de carbone	214
6.3.4. Choix de conditions expérimentales optimales	217
6.3.5. Dépôt sur substrats à motifs de silice	218
6.3.6. Application du modèle de Moon et al. aux nano-canaux élaborés	222
6.4. PERSPECTIVE D'UTILISATION DES NANO-CANAUx DANS DES APPLICATIONS NANO-FLUIDIQUES	224
6.5. CONCLUSION	225
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>229</b>
<b>ANNEXE A – OPTIMISATION DE LA FORME DES ECHANTILLONS A L'AIDE DU LOGICIEL FEMLAB™</b>	<b>235</b>
<b>ANNEXE B – ARTICLES DE REVUES INTERNATIONALES</b>	<b>239</b>

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr



# Introduction

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Nous côtoyons quotidiennement les fruits de décennies de recherches ayant servi le développement du niveau technologique qui compose notre environnement actuel. Au sein de cette multitude de réalisations techniques avancées, les couches minces occupent une place de choix. Elles remplissent en effet des fonctions essentielles dans des éléments aussi variés que les microprocesseurs, bien entendu, mais également les prothèses médicales, les verres optiques, les écrans de télévision, les diodes laser...

Il existe divers procédés pour la mise en œuvre de ces couches minces, parmi lesquels la pulvérisation cathodique qui est très utilisée depuis plusieurs dizaines d'années. Cette technique consiste à créer une décharge entre deux électrodes dans un gaz basse pression, i.e. à une pression de l'ordre du Pascal, engendrant ainsi la création d'un plasma. Les cations du plasma sont alors attirés par la cathode, constituée du matériau à pulvériser, et le bombardement ionique ainsi créé conduit à l'éjection des atomes de la surface de la cible, qui migrent vers le substrat pour aboutir à la formation d'un film dont l'épaisseur varie entre quelques nanomètres et quelques microns.

Pour les besoins de la microélectronique, cette technique a subi diverses améliorations, et en particulier le système magnétron, développé au début des années '70 pour augmenter la vitesse de dépôt des films, est à l'heure actuelle largement adopté dans l'industrie. Dans les années '90, la nécessité d'un dépôt fortement directionnel et énergétique, pour le remplissage de tranchées présentant des facteurs de forme élevés, conduit au développement de procédés à fort taux d'ionisation des espèces pulvérisées (appelés IPVD, pour Ionized Physical Vapor Deposition). Ainsi, en présence d'un champ électrique, le contrôle de l'énergie et de la trajectoire de ces dernières est alors très largement amélioré.

Dans la mesure où les couches minces sont élaborées hors équilibre thermodynamique, les contraintes résiduelles qu'elles emmagasinent, partiellement liées à l'énergie de bombardement du film durant son dépôt, peuvent atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre de plusieurs GPa. Ces contraintes ont, dans la plupart des cas, des effets néfastes sur les

revêtement élaborés : cloquage, fissuration, déformation... Toutefois, en 1996, l'équipe de recherche de Xerox au Palo Alto Research Center (Etats-Unis), met à profit ces contraintes résiduelles pour la fabrication de micro-ressorts de MoCr par ingénierie de contraintes. En contrôlant l'état de contraintes des couches déposées par pulvérisation magnétron, ils parviennent à élaborer des structures multicouches à gradient de contraintes sur couche sacrificielle, permettant ainsi la création de réseaux de structures tri-dimensionnelles à l'échelle du micron, destinées au report de puces sur leur substrat. S'ensuit un certain nombre de réalisations de micro-composants tri-dimensionnels en MoCr dont la mise en forme aurait été extrêmement complexe par des procédés autres que par ingénierie de contraintes. En revanche, la caractérisation de l'alliage de MoCr utilisé ne fait l'objet d'aucune étude publiée.

Cette étude se place dans le cadre général de l'évaluation des possibilités offertes par un système IPVD pour la synthèse de films métalliques ou de films de carbone, en vue d'applications dans le domaine des microtechnologies et de l'ingénierie de contraintes. Elle se focalise plus particulièrement sur le contrôle des contraintes résiduelles dans des films minces de MoCr par un procédé IPVD : la pulvérisation magnétron ionisée. L'un des objectifs consiste à déterminer les relations entre les conditions d'élaboration des films, leur microstructure et leurs contraintes résiduelles, en effectuant des caractérisations approfondies de cet alliage en couches minces. L'autre objectif de cette étude est de démontrer que le contrôle des contraintes résiduelles offert par ce procédé peut conduire à la maîtrise de la forme de motifs de délamination. Cette application porte sur des films de carbone amorphe hautement compressifs synthétisés par pulvérisation magnétron ionisée, et vise à l'utilisation de ces motifs pour l'élaboration de nano-canaux qui pourraient trouver leur utilisation en nano-fluidique.

Le chapitre I présente, après un bilan des connaissances sur les mécanismes de croissance des couches minces, un état de l'art concernant les divers modèles utilisés pour expliquer la présence de contraintes résiduelles dans ces couches. Il se focalise également sur l'utilité du contrôle de ces contraintes, en termes de maîtrise des conséquences engendrées, ainsi que de possibilités offertes par l'ingénierie de contraintes.

Dédié à la présentation du procédé de dépôt utilisé, le chapitre II expose, après des généralités sur les plasmas froids, les principes de la pulvérisation magnétron ionisée. Il

présente également le réacteur de dépôt que nous avons employé pour le dépôt des couches minces.

Les diverses techniques de caractérisation que nous avons été amenés à utiliser dans cette étude sont décrites dans le chapitre III : méthodes de mesure d'épaisseur, diffraction des rayons X et analyses associées, techniques de caractérisation des contraintes résiduelles, méthodes d'imagerie, d'analyse de la composition, techniques de détermination des caractéristiques mécaniques, et diagnostics de la décharge.

Le chapitre IV est consacré à l'étude du dispositif expérimental employé pour le dépôt des films. L'analyse optique du plasma y est effectuée par spectroscopie d'émission optique, et les mesures des caractéristiques électriques de la décharge d'argon y sont présentées.

Les caractérisations effectuées sur les couches minces de MoCr sont présentées dans le chapitre V, où après avoir dressé un état de l'art sur cet alliage, les résultats concernant les caractérisations structurales et les propriétés des films déposés sont exposés. Ensuite, une étude concernant le contrôle des contraintes résiduelles dans ces films en fonction des paramètres du procédé plasma, par diverses techniques, fait l'objet d'une présentation détaillée.

Enfin, le chapitre VI présente une application du contrôle des contraintes par pulvérisation magnétron ionisée, à savoir la réalisation et l'optimisation de nano-canaux de carbone amorphe par contrôle des motifs de délamination de films de carbone hautement compressifs, en utilisant des substrats à motifs photo-lithographiés comme gabarits. Il prouve ainsi la capacité de ce procédé à élaborer des objets submicroniques par ingénierie de contraintes.

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

# **Chapitre 1**

## **Contraintes dans les films minces**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr



Ce travail est principalement motivé par l'étude des contraintes résiduelles dans les couches minces, et leur application à l'élaboration de micro- et nano-objets. Dans cette optique, ce premier chapitre présente, après un état des connaissances sur les mécanismes de croissance des couches minces, les principaux modèles permettant d'expliquer la présence des différents types de contraintes résiduelles dans celles-ci. Il expose également les applications de leur contrôle selon deux points de vue : d'une part la maîtrise de leurs conséquences visant généralement à éviter la déformation ou l'endommagement des films déposés, et d'autre part l'ingénierie de contraintes.

## **1.1. Mécanismes de croissance des couches minces**

La croissance d'une couche mince s'effectue en plusieurs étapes :

- L'arrivée ou l'adsorption des atomes (ou molécules) sur la surface du substrat
- La diffusion en surface des atomes
- L'interaction entre les atomes déposés et/ou ceux du substrat pour la formation de liaisons stables
- La nucléation de la couche
- La croissance en volume
- La diffusion des atomes en volume dans la couche et/ou dans le substrat

Divers processus physico-chimiques et plusieurs modes de croissance peuvent intervenir lors de ces étapes de croissance. Ils dépendent en particulier des paramètres concernant le procédé d'élaboration de la couche (énergie des espèces, température de dépôt, ...) et des matériaux mis en jeu (atomes déposés et substrat). Il existe différentes approches pour décrire ces mécanismes, selon l'échelle considérée, depuis le macroscopique jusqu'au microscopique, et selon le stade de croissance envisagé. Trois approches sont présentées, de

l'échelle la plus fine à la plus large, c'est-à-dire des premiers stades de la croissance à l'obtention d'une couche continue.

### **1.1.1. Mécanismes élémentaires hors équilibre**

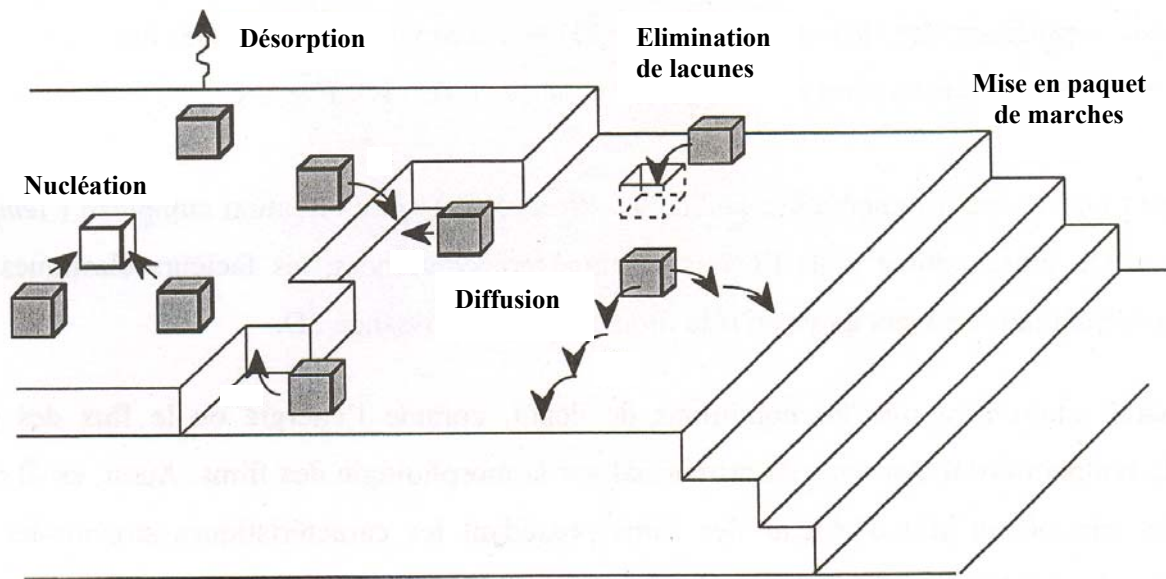
Un atome provenant d'une vapeur incidente et approchant d'un substrat est soumis, à quelques Angströms de la surface de celui-ci, à un puits de potentiel énergétique formé par les atomes de la surface. Les interactions mises en jeu sont des interactions de Van der Waals, de type London, entre moments dipolaires induits et/ou permanents. On parle d'adsorption d'un atome sur la surface (adatome), ou de physisorption (les liaisons mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 0,1 eV par atome).

Mu par l'agitation thermique ou par l'énergie cinétique qui lui est conférée selon le procédé de dépôt (de 0,1 eV en évaporation thermique à plusieurs dizaines d'eV en ablation laser), cet atome diffuse sur la surface pendant un temps  $\tau_s$ , qui dépend principalement de l'énergie de désorption de l'adatome et de la température.

S'il ne rencontre aucune configuration thermodynamiquement stable lors de son trajet surfacique, il désorbe. (L'échange est également possible entre l'adatome et un atome du substrat). La désorption est négligeable pour les métaux à température ambiante. En revanche, la diffusion de surface peut être thermiquement active pour ce type de matériau même à température ambiante. En augmentant l'énergie des atomes incidents, il est même possible d'accélérer ce phénomène, ce qui se produit par exemple lors de dépôts par pulvérisation.

Lors de sa diffusion de surface, si l'atome rencontre un site favorable, il se lie chimiquement avec le substrat, ce qui lui permet de se fixer sur la surface (chimisorption). Ce type de site est appelé site de germination. En outre, lorsqu'un adatome rencontre un de ces sites déjà occupé, il peut se lier au germe en formation. Ainsi, à mesure que les espèces arrivent à la surface, le nombre et la taille des germes augmentent, jusqu'à un maximum qui dépend notamment de la vitesse de dépôt et du nombre de sites de germination initialement présents à la surface.

La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat. En effet la surface du substrat n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique (voir fig. 1.1.) : elle peut posséder des terrasses, à la frontière desquelles se trouvent des marches atomiques, dont les arêtes sont terminées par des crans. En outre, il existe des défauts ponctuels (adatomes) et des défauts bidimensionnels (îlots).



**Fig. 1.1. Représentation schématique d'une surface vicinale en cours de croissance (les adatoms sont représentés par des cubes grisés) [Deb 2005].**

Lorsque les germes deviennent assez larges, des forces de capillarité initient leur coalescence. On distingue trois modes principaux de croissance des couches.

### 1.1.2. Mécanismes à l'échelle microscopique : modes de croissance

Les modes de croissance des couches minces dépendent du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche, noté  $\Delta\gamma = \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{substrat}} + \gamma_{\text{interface substrat-couche}}$ , où  $\gamma_{\text{couche}}$ ,  $\gamma_{\text{substrat}}$  et  $\gamma_{\text{interface substrat-couche}}$  sont respectivement les énergies de surface de la couche, du substrat et de l'interface entre couche et substrat.

- Lorsque  $\Delta\gamma < 0$ , le mode de croissance est dit de Franck-van der Merwe ou bi-dimensionnel. Il est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés, généralement lorsque  $\gamma_{\text{interface substrat-couche}}$  est faible et que  $\gamma_{\text{substrat}}$  est élevée. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-

épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

- Lorsque  $\Delta\gamma > 0$ , le mode de croissance est dit de Volmer-Weber ou tri-dimensionnel, et la croissance s'effectue par îlots. Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat et que  $\gamma_{\text{substrat}}$  est faible. La nucléation de la phase condensée s'effectue tout d'abord sous forme de petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres atomes, les clusters grossissent en îlots qui commencent par se toucher et finalement coalescent pour former un film continu. Les clusters dont la taille est inférieure à la taille critique sont éliminés, alors que ceux dont la taille en est supérieure croissent selon la théorie capillaire. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire.
- Le troisième mode de croissance est dit mixte, ou mode de Stranski-Krastanov, et est une combinaison des deux modes de croissance précédents. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bi-dimensionnelle, et devient tri-dimensionnelle au-delà d'une ou plusieurs mono-couches atomiques. L'origine de cette transition entre les deux modes n'est à l'heure actuelle pas totalement identifiée. Il pourrait s'agir d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film, due à une différence de paramètre de maille entre le substrat et le film, qui causerait des défauts dans le film. Ces défauts agiraient alors comme des sites de nucléation hétérogènes [Pau 2002]. Le mode de croissance mixte existe dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

Ces différents modes de croissance sont illustrés schématiquement sur la fig. 1.2..

Mode de croissance	$T < 1$	$1 < T < 2$	$T > 2$
Franck-van-der-Merwe/2D			
Volmer-Weber/3D			
Stranski-Krastanov/mixte			

*Fig. 1.2. Représentation schématique des trois modes de croissance.  $T$  est le recouvrement atomique du substrat, en monocouches atomiques.*

Ces éléments théoriques peuvent permettre d'expliquer, dans certains cas de prédire le type de croissance, mais bien souvent la détermination des énergies de surface est complexe. Une description plus complète des mécanismes de croissance des couches minces nécessite de s'intéresser aux processus de croissance des films continus, bien au-delà des étapes de nucléation et de coalescence.

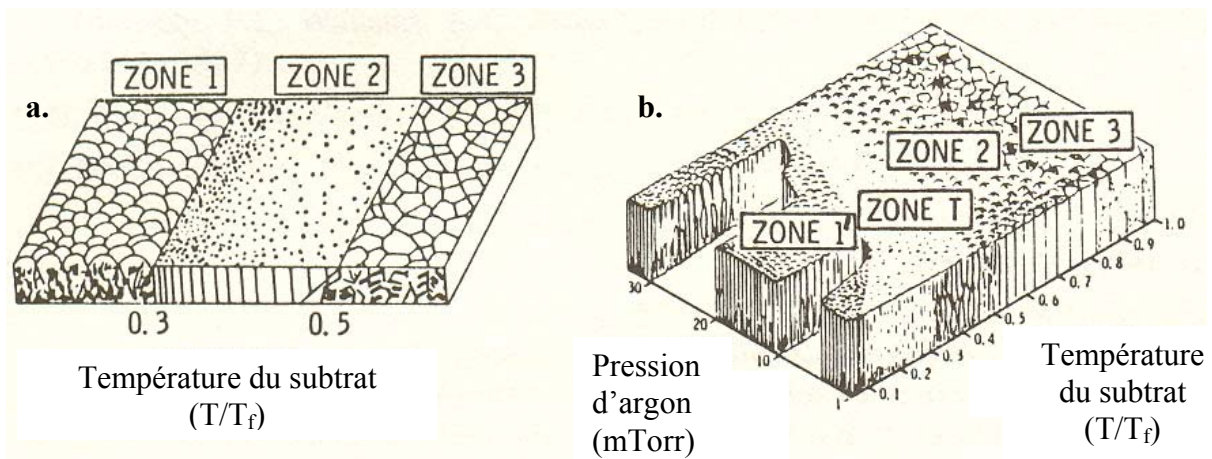
### **1.1.3. Mécanismes à l'échelle macroscopique : diagramme de Thornton**

Le diagramme présenté par Thornton repose sur des observations effectuées à l'origine sur des couches métalliques déposées par pulvérisation, et présente les diverses microstructures existant dans ce type de couches en fonction de la pression et de la température de dépôt. Cependant ce modèle est également applicable pour d'autres types de matériaux et de procédés de dépôt de couches minces sous vide, et moyennant quelques adaptations selon les cas envisagés, il permet dans de nombreux cas une compréhension qualitative, en termes énergétiques, des morphologies de couches minces polycristallines obtenues.

S'appuyant sur le modèle, très simple, proposé par Movchan et Demchisin <sup>[Mov 1969]</sup> (voir fig 1.3.a)), Thornton propose une classification schématique plus complète <sup>[Tho 1977]</sup> sur un diagramme de zones micro-structurales (voir fig 1.3.b)) en fonction du rapport de

températures  $T/T_f$ , où  $T$  est la température de dépôt et  $T_f$  la température de fusion du matériau déposé en couche mince, et de la pression de dépôt. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent les phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique, sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, d'une part l'énergie des atomes qui arrivent sur la couche en croissance, et d'autre part leur directivité (l'augmentation de la pression promet le caractère aléatoire de l'angle sous lequel les atomes arrivent sur le film). Les morphologies de couches présentées sur la figure 1.3.b) présentent les caractéristiques suivantes :

- zone 1 ( $T/T_f < 0,25$ ) : microstructure composée de colonnes à la surface en forme de dômes, séparées par des vides inter-colonnaires assez larges. Une telle structure, à la surface rugueuse, est due à des effets d'ombrage (les dômes reçoivent plus de matière que les creux de la surface) et à une diffusion de surface très limitée.
- zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse. Les films ont une dureté peu élevée.
- zone 2 ( $0,25 < T/T_f < 0,5$ ) : la largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur de la couche, et les colonnes, organisées de manière dense sont séparées par des joints de grains bien définis. Les effets d'ombrage sont très peu présents dans cette zone où la diffusion de surface est importante.
- zone 3 ( $T/T_f > 0,5$ ) : la diffusion de volume étant prépondérante dans cette zone, la recristallisation engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.



**Fig. 1.3. Modèles schématiques de zones structurales pour la morphologie de croissance de couches minces. a) Diagramme de zones proposé par Movchan et Demchishin en fonction de la température de dépôt<sup>[Mov 1969]</sup>. b) Diagramme de zones proposé par Thornton en fonction de la température et de la pression de dépôt. ( $T_f$  température de fusion du matériau déposé)**

Ce diagramme de zones demeure une représentation qualitative et schématique du lien existant entre les conditions de dépôt et les morphologies obtenues, et les limites des zones dépendent également, selon le procédé de dépôt utilisé, de l'énergie des espèces arrivant sur la surface en croissance et du matériau déposé. Il est en effet possible de déposer des couches denses et très peu rugueuses à température ambiante si l'énergie des espèces déposées est suffisamment élevée, et plus particulièrement si le matériau utilisé est réfractaire et possède une température de fusion élevée. Ainsi, Hoffman et al.<sup>[Hof 1991]</sup> montrent que pour des films de Mo élaborés sous bombardement ionique modéré, la microstructure colonnaire devient d'autant plus dense et d'autant moins poreuse que l'énergie du bombardement est élevée, ce phénomène s'accompagnant d'une augmentation de la taille des grains. Ils soulignent que dans ce cas, une microstructure de zone 3, selon le diagramme de zone de Demchishin (fig. 1.3.a)) peut être obtenue à température ambiante, alors que ce type de microstructure du Mo devrait être obtenue uniquement pour des températures supérieures à 1200 °C. Dans ce cas, l'apport d'énergie lié à la température de dépôt sur les diagrammes de la figure 1.3. est fourni par l'énergie du flux d'ions incidents. De la même manière, plusieurs études sur des oxydes ou des nitrures métalliques déposés sous assistance ionique mentionnent le même type de modifications microstructurales en fonction de l'énergie apportée au film en cours de croissance<sup>[Gil 1996, Sak 1999, Kub 1993, Dem 1996]</sup>.

Concernant la versatilité et l'adaptabilité du diagramme de zones présenté par Thornton, Messier et al.<sup>[Mes 1983]</sup> rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans ce diagramme, toujours en fonction de  $T/T_f$ , mais en remplaçant l'influence de la pression par

celle de la polarisation du substrat, qui permet également d'agir sur l'énergie et la directivité des espèces déposées, sur des films de TiB<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, BN ou encore SiC. Ils parviennent ainsi à un nouveau diagramme de zones.

De la même manière, divers auteurs ont développé des modèles de diagrammes de zones, prenant en considération l'épaisseur de dépôt, les impuretés dans les films déposés ou les évolutions de texture des films [Bar 1998]. Cependant la diversité des matériaux et phénomènes mis en jeu ne permet pas de dresser un diagramme quantitatif pour l'ensemble des cas possibles, et les jalons posés par Thornton en termes énergétiques semblent avoir institué une base générale pour des études ultérieures plus spécifiques.

## 1.2. Théorie des contraintes dans les couches minces

Les couches minces déposées sur un substrat, en l'absence de sollicitation extérieure, sont généralement soumises à des contraintes mécaniques. En effet toute modification des distances à l'échelle microscopique engendre l'apparition de ces contraintes internes au matériau puisque les dimensions macroscopiques latérales du film sont limitées par celles du substrat. Regroupées sous le terme générique de « contraintes résiduelles », elles résultent de la contribution de trois types de contraintes : thermiques, extrinsèques et intrinsèques.

### 1.2.1. Les contraintes thermiques

Lorsqu'un substrat revêtu d'une couche mince adhérente se trouve à une température différente de la température de dépôt, des contraintes thermiques se développent du fait de la différence de coefficients d'expansion thermique du film et du substrat [Tho 1989]. Dans ces conditions, la déformation plastique du substrat peut généralement être négligée (cas de substrats suffisamment épais devant la couche mince), et la contrainte thermique biaxiale induite dans le film par la liaison film-substrat est donnée par la relation :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_{mes}) \quad (1.1.)$$



où  $E_f$  est le module d'Young de la couche mince,  $\nu_f$  son coefficient de Poisson,  $\alpha_f$  et  $\alpha_s$  les coefficients de dilatation thermique respectifs de la couche et du substrat,  $T_d$  la température de dépôt et  $T_{mes}$  la température de mesure, généralement égale à la température ambiante.

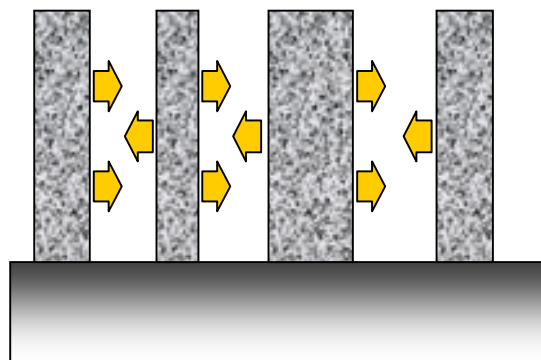
Cette relation permet par ailleurs de justifier la convention habituellement utilisée concernant le signe de la contrainte, positif pour les contraintes de tension, et négatif pour les contraintes compressives.

## 1.2.2. Les contraintes intrinsèques

### 1.2.2.1. Les contraintes de tension

Le modèle le plus souvent invoqué pour expliquer la présence de contraintes de tension dans les films polycristallins est celui de Hoffman <sup>[Hof 1976, Dol 1972]</sup>, appelé modèle de Relaxation aux Joints de Grains (Grain Boundary Relaxation). Une représentation schématique en est donnée fig. 1.4. Au cours des différents stades de croissance du film (clusters atomiques isolés puis nucléation, îlots et enfin film continu), des forces attractives inter-atomiques agissant entre les colonnes morphologiques contiguës induisent une déformation élastique (appelée relaxation) des bords de grains morphologiques. Il est à noter que les grains considérés (« clumps » <sup>[Dol 1972]</sup>) ne sont pas nécessairement des grains au sens cristallographique du terme, mais au sens morphologique, à savoir les colonnes verticales qui composent ce type de films polycristallins (voir diagramme de zones sur la fig. 1.3.).

La déformation de ces « joints de grain » est contre-balancée par des forces de tension intra-granulaires que les forces d'adhésion du film au substrat imposent. En effet, ce modèle prend pour hypothèse implicite la supériorité des forces d'adhésion au substrat par rapport à



*Fig. 1.4. Représentation schématique du modèle de relaxation aux joints de grains*  
[Tho 1989]

celles agissant entre les grains. En reliant l'énergie de déformation intra-granulaire à la différence entre l'énergie de surface de grains colonnaires adjacents et l'énergie moyenne au niveau du joint de grain, Hoffman parvient à exprimer la contrainte,  $\sigma$ , en fonction de la dimension latérale moyenne des grains colonnaires en fin de croissance,  $D_{col}$ , du module d'Young réduit du film  $E/(1-\nu)$ , où  $\nu$  est le coefficient de Poisson, et de la distance de relaxation,  $\Delta$ , de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \frac{\Delta}{D_{col}} \quad (1.2.)$$

Dans cette expression on remarque que la contrainte est inversement proportionnelle à la taille des grains et augmente linéairement avec la distance inter-colonnaire. La valeur moyenne de  $\Delta$  est calculée par Springer [Spr 1972], sur l'hypothèse d'un potentiel d'interaction inter-atomique, et est donnée par l'expression :

$$\Delta = \frac{ar - r^2/2}{2a - r} \quad (1.3.)$$

où  $a$  est le paramètre de maille du matériau massif et  $r$  la distance au plus proche voisin. Le potentiel qui résulte de l'expression (1.3.) est asymétrique et est semblable au potentiel d'interaction dans un cristal, comme le montre la figure 1.5.. Cette expression ne représente qu'une moyenne des distances inter-colonnaires, et physiquement, des régions en tension comme en compression sont générées localement le long des joints de grains. Mais la déformation finale demeure une contraction qui résulte en contraintes de tension dans les films.

De nombreuses études corroborent cette théorie par des observations expérimentales sur des films de Ni [Dol 1972], de Ti, Mo, Ta [Tho 1977 bis], de Cr [Ber 1983] ou de

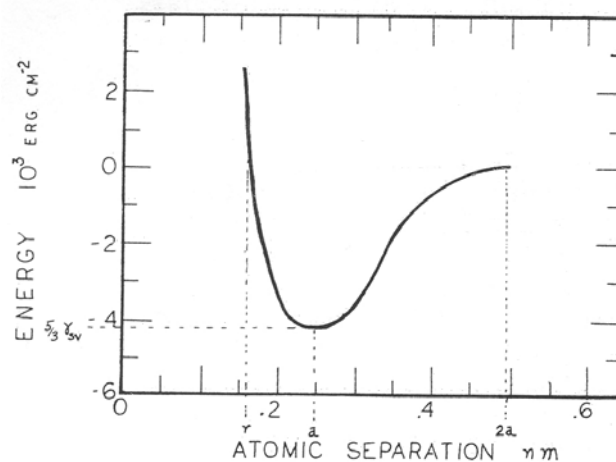
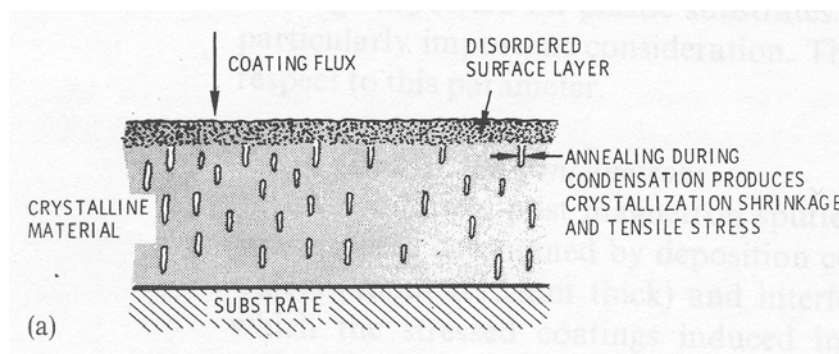


Fig 1.5. Modèle de potentiel aux joints de grains [Hof 1976]

diamant [Win 1991].

En outre, diverses modélisations viennent appuyer et compléter ce modèle. Ainsi, Müller [Mül 1987] conclut de simulations de dynamique moléculaire bidimensionnelles que les contraintes de tension dans les films déposés par pulvérisation sont liées à une microstructure comportant des vides inter-colonnaires et des micro-pores. Andritschky et Teixeira [And 1993], en simulant les contraintes de tension par un modèle simple (des colonnes parallélépipédiques dont l'espacement bidimensionnel est régi par une loi gaussienne, et un potentiel d'interaction de Morse), parviennent à une description du comportement des contraintes de tension dans des films de Mo déposés par PVD (Physical Vapor Deposition) en accord avec les résultats expérimentaux. Selon le même type de modèle, Itoh et al. [Ito 1991] parviennent à une très bonne concordance avec les résultats expérimentaux sur des films de W élaborés par pulvérisation. Enfin, Misra et Nastasi ont développé un modèle utilisant le potentiel universel d'énergie de liaison [Ros 1983], qui permet de prédire l'évolution des contraintes de tension en fonction du bombardement ionique dans des films synthétisés sous faisceau d'ions [Mis 2001]. D'après ce modèle, les contraintes de tensions proviennent de forces attractives inter-atomiques entre les cristallites coalescentes, et ce modèle se révèle être en très bon accord avec les résultats expérimentaux sur des films de Cr.

Doerner et Nix proposent une autre théorie [Doe 1988] pour expliquer la présence de contraintes de tension, en s'appuyant sur le modèle de Klokholm et Berry [Klo 1968] : les atomes arrivent sur le film en croissance, créant une surface désordonnée car ils sont enterrés avant de pouvoir former une surface ordonnée. Ensuite, un phénomène de recristallisation avec réarrangement par auto-diffusion, dans un matériau quasi-liquide enterré sous un front avançant, engendre un rétrécissement (« shrinkage ») qui résulte en une contrainte de tension



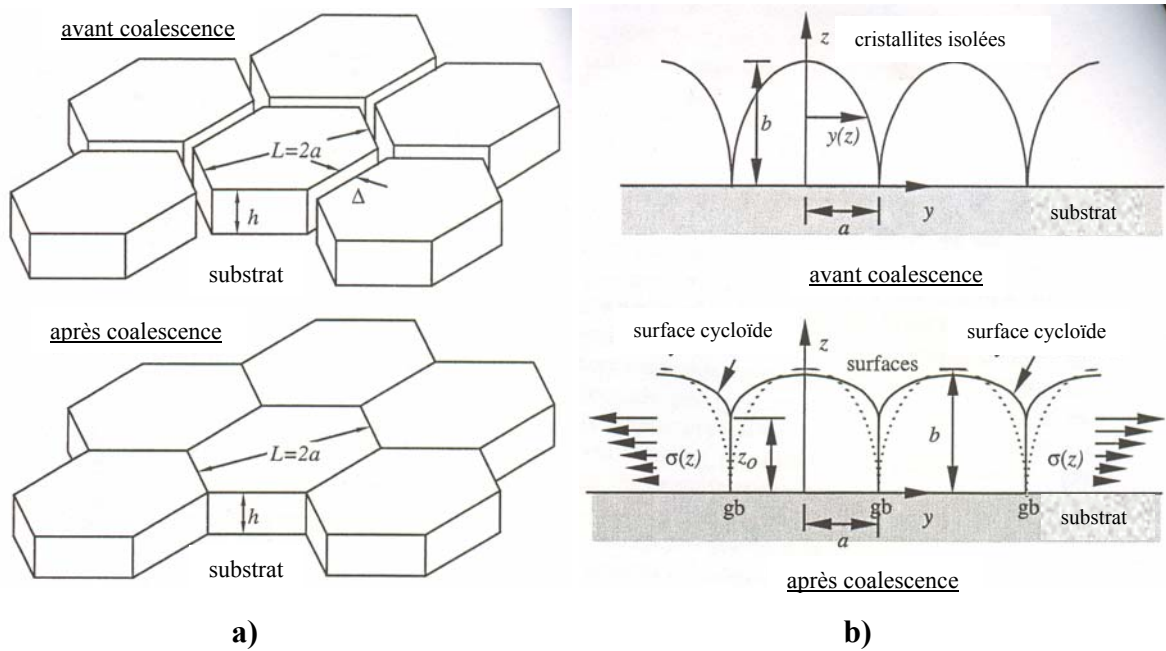
**Fig. 1.6. Représentation schématique du modèle de formation de contraintes intrinsèques de tension par recristallisation sous une couche enterrée [Tho 1989]**

dans le film. La figure 1.6. est une représentation schématique de ce modèle.

D'après ce modèle l'amplitude de la contrainte correspond à la « quantité de désordre » présente dans le film en croissance avant d'être recouverte par des couches successives, et elle est fonction du taux de recristallisation,  $\Gamma$ , en relation avec la vitesse de dépôt,  $V_d$ . Ainsi lorsque  $\Gamma \gg V_d$ , i.e. à haute température de dépôt, la contrainte est faible car une petite « quantité de matériau désordonné » sera retenue dans la couche. En revanche, quand  $\Gamma \ll V_d$ , i.e. à basse température de dépôt, la contrainte est élevée. Cette théorie fait intervenir des phénomènes liés à une activation thermique qui ne devient significative que lorsque  $T/T_f > 0,3$ , où  $T_f$  est la température de fusion du matériau considéré, et même si ce modèle est en très bon accord avec certains résultats expérimentaux [Win 1989, Sun 1975], Windischmann souligne que la relaxation des contraintes thermiquement activée aux hautes températures de dépôt demeure un phénomène général, indépendant de la nature du matériau, de l'état de contrainte ou de la méthode de dépôt.

La théorie de Hoffman invoquant le mécanisme de « Relaxation aux Joints de Grains » reste la plus fréquemment citée pour expliquer la présence de contraintes de tension dans les films minces polycristallins, car le lien entre ce modèle et la microstructure colonnaire généralement observée dans ce cas rend cette théorie beaucoup plus adaptée que celle de Doerner et Nix. Cependant, avec l'apparition de techniques haute-résolution permettant de suivre in situ et en temps réel l'évolution des contraintes lors de la croissance, plusieurs auteurs se sont focalisés sur l'apparition des contraintes aux premiers stades du dépôt de couche mince [Sch 1996, Koc 1994, Abe 1990]. En particulier, Nix et Clemens se sont appuyés sur la théorie de Hoffman pour élaborer un modèle plus évolué qui prend en considération la coalescence des grains en début de croissance [Nix 1999].

Alors que la théorie de Hoffman reposait principalement sur des considérations d'interactions inter-atomiques et de dimensions à l'échelle de quelques atomes [Hof 1976], Nix et Clemens se basent sur les dimensions des grains et sur l'énergie libre de la surface des cristallites et des joints de grains pour expliquer l'apparition de contraintes de tension dans les films, en particulier concernant l'évolution des contraintes dans l'épaisseur du film. Ils utilisent pour cela deux approches différentes, une tri-dimensionnelle et une bi-dimensionnelle, qui mènent à des résultats similaires.



**Fig. 1.7. Modèles considérés par Nix et Clemens pour expliquer la présence de contraintes de tension dans les films minces. a) Modèle tri-dimensionnel : film polycristallin, modélisé par des grains hexagonaux, avant et après le point de coalescence. b) Modèle bi-dimensionnel : procédé de coalescence, avec l'hypothèse de grains de forme initialement elliptique, qui montre les déplacements élastiques et les contraintes associées lors de la formation d'un film polycristallin continu [Nix 1999]**

L'approche tri-dimensionnelle considère un réseau parfait de cristallites hexagonales croissant sur un substrat, comme le montre la fig. 1.7.a). Dans ce système très schématique, les cristallites, dont le comportement est considéré isotrope d'un point de vue élastique, sont supposées libres de glisser sur l'interface substrat/film par déformations élastiques (l'expansion latérale des grains est constante sur leur hauteur et n'est pas limitée par l'adhésion du film au substrat. Cette hypothèse n'est évidemment valable que pour  $h > a$ ). Dans ce cas, la contrainte maximale de tension admissible dans le film avant que celui-ci ne se craquèle ou ne soit soumis à une déformation plastique est estimée par :

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{2\gamma_c - \gamma_{gb}}{a} \frac{E}{1-\nu}} \quad (1.4.)$$

où  $\gamma_c$  et  $\gamma_{gb}$  sont les énergies de surface respectives des cristallites et des joints de grains,  $a$  le rayon des cristallites considérées (voir fig. 1.7.a)),  $E$  le module d'Young de la couche et  $\nu$  son coefficient de Poisson.

L'approche bi-dimensionnelle est fondée sur une morphologie de cristallites et des phénomènes physiques beaucoup plus proches de la réalité. Elle applique le critère de Griffith, normalement dédié à l'étude de la fissuration aux joints de grains qui font la jonction entre

deux cristallites. Les cristallites sont prises elliptiques avant la coalescence, et cycloïdales après (voir fig. 1.7.b)). Lors du mécanisme de coalescence, les surfaces de cristallites adjacentes « se referment » l'une sur l'autre (« zipping process ») car l'énergie aux joints de grains est inférieure aux énergies des deux surfaces libres. Ce phénomène, durant lequel les grains elliptiques, se touchant uniquement à leur base, coalescent pour résulter en des grains de forme cycloïdale en contact sur une hauteur latérale  $z_0$ , prend fin lorsque la force d'expansion de la fissure, qui tend à étendre les surfaces libres aux dépens du joint de grain, prend la valeur de Griffith :

$$G = \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{\langle \sigma \rangle^2 a}{E} = 2\gamma_c - \gamma_{gb}, \quad (1.5.)$$

ou encore lorsque la contrainte moyenne dans le film prend la valeur :

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{\frac{1+\nu}{1-\nu} E \frac{2\gamma_c - \gamma_{gb}}{a}} \quad (1.6.)$$

Dans ce modèle, toutes les cristallites sont supposées avoir une expansion simultanée, ce qui entraîne qu'aucune contrainte de cisaillement ne se développe à l'interface cristallite/substrat, et qu'aucun glissement de cristallite n'est envisagé. Une représentation plus réaliste consisterait donc à imaginer que différentes cristallites puissent coalescer à des instants différents et que des glissements soient autorisés entre cristallites et substrat. Une telle représentation entraînerait une relaxation de la contrainte dans le film. De la même manière, le mouvement de défauts à l'intérieur des cristallites n'a pas été envisagé, et conduirait également à une relaxation des contraintes, qui permettrait de diminuer la valeur très élevée qu'implique l'équation (1.6.), de l'ordre de la dizaine de GPa dans certains cas.

Comme le suggère la fig. 1.7.b) après la coalescence, les contraintes ne sont pas uniformes dans l'épaisseur du film. Des études récentes ont même montré qu'aux tous premiers stades de la croissance, dans le cas de films présentant une croissance en îlots de type Volmer-Weber, la contrainte dans le film est tout d'abord en compression, et passe en tension lors de la coalescence. Janssen et Kamminga indiquent la présence d'une évolution de la contrainte en ce sens dans des films de métaux durs tels que le Cr [Jan 2004]. Ce type de comportement est attribué à différents phénomènes : le modèle proposé par Cammarata et Trimble [Cam 2000] explique la présence de contraintes de compression par le rôle de contraintes de surface sur l'îlot solidaire du substrat qui génèrent dans cet îlot des contraintes volumiques et induisent ainsi une courbure du substrat. Pour Spaepen [Spa 2000], ces contraintes sont attribuées à un équilibre entre contraintes de surface et contraintes d'interface, et pas

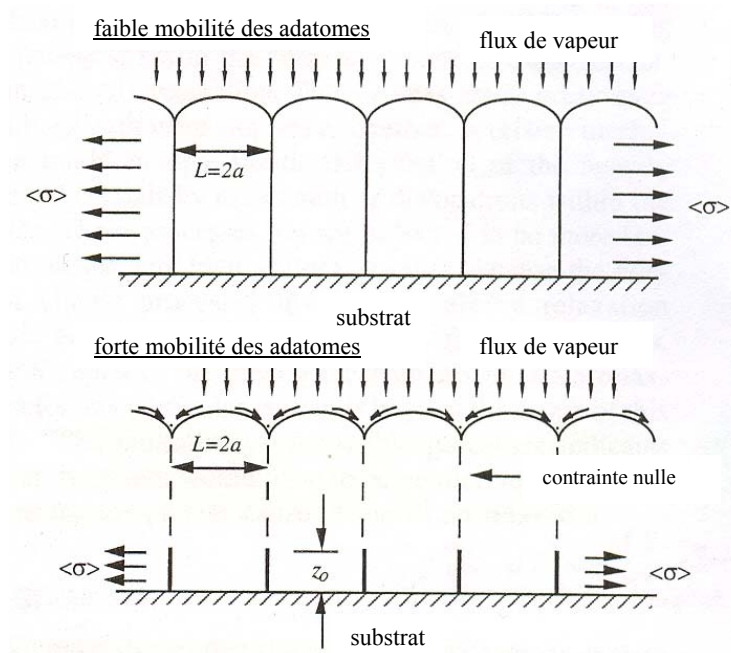
uniquement à la génération spontanée de contraintes volumiques dans l'îlot. Nix et Clemens évoquent les forces de capillarité des îlots de surface pour justifier de telles contraintes au stade de nucléation [Nix 1999].

Ils soulignent que les mécanismes de contraintes en cours de croissance des films dépendent grandement de la mobilité des atomes déposés. Ainsi, comme le suggèrent Doljack et Hoffman pour des films de Ni [Dol 1972], après la déformation élastique des grains due à la « Relaxation aux Joints de Grains », une sorte de croissance épitaxiale sur les grains déformés peut conduire à une couche uniformément déformée dans l'épaisseur, et donc à des contraintes uniformes. Nix et Clemens précisent que des couches minces de métaux à faible mobilité sont uniformément déformées en tension, confirmant ainsi l'hypothèse de Doljack et Hoffman. En effet, pour ce type de matériaux, la vitesse de diffusion surfacique est faible en comparaison avec la vitesse de dépôt. En revanche, ils indiquent également que dans des films présentant une mobilité atomique élevée, les contraintes initialement en tension se relaxent à mesure de la croissance, pour atteindre des valeurs moyennes de compression pour les films les plus épais. Dans ce cas, les atomes diffusent préférentiellement depuis leur lieu d'arrivée sur les cristallites vers les joints de grains (voir fig. 1.8.), permettant ainsi une relaxation de la contrainte en limitant le mécanisme de « zipping ». Les auteurs présentent plusieurs modèles permettant d'expliquer ce phénomène, mais la multiplicité des mécanismes de diffusion possibles les amène à conclure que chaque système doit être étudié séparément afin de déterminer la cause précise, dans chaque cas, de la relaxation des contraintes.

Dans le cas des matériaux à faible mobilité atomique (comme le sont par exemple les matériaux réfractaires tels que Mo et Cr), la théorie de Hoffman demeure une bonne approximation de celle de Nix et Clemens, qui nécessite de connaître les énergies de surface, généralement difficiles à déterminer.

Il est par ailleurs important de préciser que des contraintes de tension liées à la croissance du film peuvent également se développer en raison de la création de vides lors du recuit de couches minces [Tho 1996, Cha 1972]. Cependant dans la mesure où ce type de traitement n'est pas envisagé dans la présente étude, nous ne nous attarderons pas sur ce mécanisme.

Le modèle proposé par Nix et Clemens se place dans le cadre des matériaux polycristallins, mais des études récentes ont montré qu'il pouvait également être appliqué aux contraintes de tension dans des matériaux amorphes. Ainsi Floro *et al.* [Flo 2003] attribuent les contraintes de tension obtenues dans des films amorphes semi-conducteurs de Si et Ge au phénomène de « zipping », qui entraîne la formation de nano-pores et la déformation des agrégats qui constituent le film. Mayr et Samwer ont également observé ce type de



**Fig. 1.8. Croissance de films poly-cristallins au-delà de la coalescence des cristallites. Dans le cas d'une mobilité atomique faible, les films croissent dans un état de déformation (tension). En revanche, la diffusion de surface aux joints de grains permet la relaxation des contraintes pour des adatoms à forte mobilité atomique** <sup>[Nix 1999]</sup>.

phénomène dans des films amorphes métalliques <sup>[May 2001]</sup>. Le même type de morphologie structurale, associé à la présence de contraintes de tension, est observé dans des films amorphes de Cu-Ti et Co-Tb <sup>[Gey 1998]</sup>.

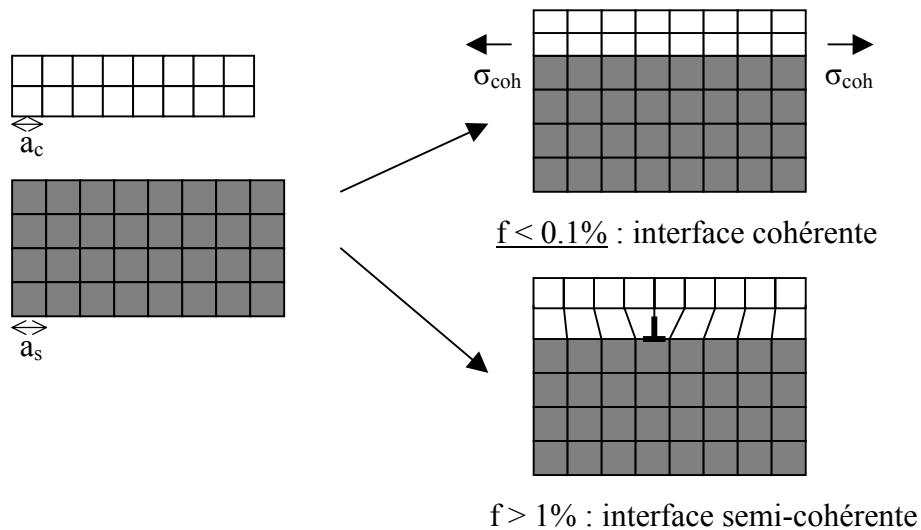
### Contraintes de cohérence

En fonction des conditions de dépôt et des matériaux mis en jeu, généralement lorsque le mode de croissance est de type Franck-van-der-Merve, il peut exister une continuité cristallographique entre les atomes du substrat et ceux du film déposé : une telle relation est appelée épitaxie entre le substrat et la couche. Si ceux-ci sont de même nature, on parle d'homo-épitaxie, le cas échéant, d'hétéro-épitaxie. On définit alors le désaccord de maille par :

$$f = \frac{a_s - a_c}{a_s},$$

où  $a_s$  et  $a_c$  sont les paramètres de maille libres de contraintes respectifs de la couche et du substrat.





**Fig. 1.9. Représentation schématique de l'accommodation du paramètre de maille dans le cas d'une couche mince déposée en hétéro-épitaxie sur un substrat. Ici,  $a_s > a_c$ , donc les contraintes de cohérence engendrées sont en tension (en haut à droite). Les contraintes peuvent être relaxées par des « dislocations de misfit » (représentées par le signe  $\perp$  en bas à droite).**

Si  $f$  est très faible, de l'ordre de la fraction de %, il y a accommodation de la différence de maille par déformation élastique du réseau cristallin de la couche (jusqu'à une épaisseur critique). Cette déformation engendre des contraintes de cohérence dans la couche, et l'interface est dite cohérente. Si  $f$  est de l'ordre de quelques %, les contraintes deviennent trop importantes pour qu'une adaptation élastique du réseau cristallin soit envisageable d'un point de vue énergétique, et la couche relaxe les contraintes par le biais de la création de défauts, à savoir de dislocations (dites « dislocations de misfit ») au niveau de l'interface entre les deux matériaux. On parle alors d'interface semi-cohérente (voir fig. 1.9.).

Les contraintes observées sont en tension pour  $f > 0$  et en compression pour  $f < 0$ .

Enfin, il est nécessaire de souligner que les contraintes de tension n'apparaissent dans les films que lorsque l'énergie des espèces arrivant sur la surface en cours de croissance est suffisamment faible. Leur présence est très souvent observée dans les couches minces élaborées par évaporation thermique, où l'énergie des espèces est inférieure à l'eV, particulièrement dans les matériaux présentant un point de fusion élevé [Tho 1989]. Pour ce type de matériaux, des contraintes de tension sont également fréquentes dans les films déposés par pulvérisation, où l'énergie moyenne des atomes incidents se situe aux environs de 5eV en l'absence de polarisation du substrat [Tho 1977, Hof 1982].

Cependant, pour les films déposés à une énergie très faible, de l'ordre du dixième d'eV, typiquement à haute pression sans polarisation du substrat, une relaxation des

contraintes se produit dans les matériaux à point de fusion élevé. Ainsi, Vink *et al.* observent, dans des films de Mo, des contraintes beaucoup plus élevées à 1,0 Pa ( $\sigma > 1,5$  GPa) qu'à 2,0 Pa ( $\sigma < 0,5$  GPa) [Vin 1991]. Müller explique que les contraintes de tension sont maximales lorsque les forces inter-atomiques autour des défauts (vides inter-colonnaires, micro-pores) sont les plus efficaces, reliant ainsi directement la contrainte au potentiel d'interaction entre atomes (voir fig. 1.5.). Il attribue donc cette relaxation à la taille des défauts, qui augmente à mesure que l'énergie cinétique des adatoms diminue [Mül 1987]. Cette théorie est confirmée par Misra et Nastasi [Mis 1999], qui observent un maximum de contraintes de tension dans des films de Cr lorsque les forces attractives inter-atomiques entre les îlots coalescents sont maximales. En effet, au-delà d'une certaine énergie des atomes incidents sur la couche en croissance, les contraintes de tension cessent d'augmenter pour laisser place à des contraintes de compression.

### 1.2.2.2. Les contraintes de compression

Des contraintes intrinsèques compressives sont très souvent présentes dans les films minces déposés par des procédés impliquant des énergies élevées fournies par atome incident, typiquement supérieures à 10 eV. Plusieurs modèles sont utilisés pour expliquer ce phénomène, et ils reposent tous sur le concept de « shot peening », énoncé à l'origine par d'Heurle [D'He 1970] : lors de la croissance du film, le bombardement de la surface par des espèces énergétiques contraint des atomes à s'incorporer dans le matériau avec une densité atomique supérieure à celle qui serait obtenue dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Ce surplus atomique engendre une dilatation du système à l'échelle microscopique. Or, les dimensions du film étant fixées par celles du substrat, une accommodation volumétrique s'effectue dans le plan de la couche et génère des contraintes intrinsèques de compression dans le matériau. Ce concept a été repris par Hoffman et Thornton sous le terme plus adapté d'« atomic peening » [Hof 1977], qui désigne le bombardement de la couche en croissance par des atomes et des ions d'énergie élevée.

Ce concept est à l'origine de plusieurs modèles qui permettent de prédire quantitativement le niveau de contrainte dans la couche en fonction du flux et de l'énergie des espèces arrivant sur celle-ci au cours de sa croissance. Tous ces modèles s'appuient sur la théorie des cascades linéaires par bombardement (« knock-on ») en pulvérisation proposée par Sigmund [Sig 1969].

## Modèle de Windischmann

Le modèle proposé par Windischmann [Win 1987] repose sur trois hypothèses fondamentales :

- à cause du bombardement énergétique de la surface du film, des atomes du volume sont déplacés de leur position d'équilibre via une série de collisions primaires (avec les particules incidentes) et secondaires (par effet de cascade collisionnelle), ce qui engendre une distorsion volumétrique de la couche
- dans le cas des films déposés à basse température  $T$  de substrat ( $T/T_f < 0.25$ , où  $T_f$  est la température de fusion du matériau déposé), la diffusion en volume et la mobilité des défauts sont suffisamment faibles pour geler la distorsion volumétrique en temps réel
- la distorsion volumétrique  $d$ , homogène à une déformation, est proportionnelle à la fraction d'atomes déplacés de leur position d'équilibre  $n/N$ , où  $n$  est le nombre d'atomes déplacés par unité de volume et  $N$  la densité d'atomes :  $d = K \frac{n}{N}$ , où  $K$  est un facteur de proportionnalité.

Selon la théorie de Sigmund, le nombre d'atomes déplacés est égal, à une constante près qui dépend des propriétés du matériau du film, au produit du flux d'ions  $\Phi$  et de la densité d'énergie déposée sous forme de collisions élastiques par unité de profondeur. Cette dernière est fonction des caractéristiques énergétique, angulaire et atomique du bombardement, et varie, aux basses énergies, comme la racine carrée de l'énergie des particules incidentes (ions et neutres)  $E$ . Comme, par hypothèse, la déformation est supposée proportionnelle à la fraction d'atomes déplacés, Windischmann, après application de la loi de Hooke, obtient finalement la formule suivante :

$$\sigma = 4.79 K \Phi \sqrt{E} \frac{\delta Q}{N_{Av}}, \quad (1.7.)$$

$$\text{où } \delta = \frac{\sqrt{M_f Z_p Z_f}}{U_0 \sqrt{M_p + M_f} (Z_p^{2/3} + Z_f^{2/3})^{3/4}} \text{ et } Q = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \frac{M_f}{D_f}, \text{ avec } M_f \text{ et } M_p \text{ les masses atomiques}$$

respectives des atomes incorporés dans le film et des projectiles,  $Z_f$  et  $Z_p$  leurs nombres atomiques respectifs,  $U_0$  l'énergie de sublimation du film (pour les films métalliques, sinon il s'agit de l'énergie de liaison en surface),  $E_f$  son module d'Young,  $\nu_f$  son coefficient de Poisson,  $D_f$  sa densité et  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro.

Cette relation permet ainsi de relier la contrainte au flux et à l'énergie des particules qui bombardent le film, en tenant compte des caractéristiques du matériau déposé et des particules qui martèlent le film. Cependant ce modèle n'est pas applicable lorsque  $Z_p/Z_f \ll 1$ , i.e. lorsque les particules bombardant le film en croissance sont trop légères, car la théorie de Sigmund n'est alors plus valide. En outre, ce modèle ne peut être utilisé que dans une certaine gamme d'énergie de bombardement : lorsque l'énergie des particules incidentes est inférieure, approximativement, à l'énergie de déplacement atomique dans les films (comprise entre 18 et 30 eV pour la plupart des matériaux <sup>[Pau 2002]</sup>), l'hypothèse de cascade collisionnelle n'est plus valable. Dans ce cas, si l'énergie est de l'ordre de l'eV par atome, les films sont poreux et des contraintes de tension se développent dans le film (cf. partie contraintes de tension). A l'inverse, si l'énergie des espèces qui bombardent la couche en croissance est très élevée, la contrainte compressive est limitée par l'incursion dans le domaine plastique du matériau et la formation de vides liée à la re-pulvérisation du film <sup>[Win 1989 bis]</sup>. De plus, cette loi prédit une augmentation indéfinie de la contrainte avec l'énergie du bombardement, alors que les contraintes observées dans les films minces sont toujours inférieures à la limite d'élasticité <sup>[Pau 2002]</sup>. Enfin, un certain nombre d'auteurs ont observé une stagnation <sup>[Mar 1991, Sta 1990]</sup>, voire une décroissance des contraintes compressives au-delà d'une certaine valeur <sup>[McK 1991, Sta 1991]</sup>, et rien ne permet de prédire un tel comportement dans le modèle de Windischmann. Le modèle développé par Davis permet de pallier ces limitations.

### Modèle de Davis

Le modèle développé par Davis <sup>[Dav 1993]</sup>, ou modèle de « subplantation » est basé sur deux hypothèses principales :

- de même que dans le modèle de Windischmann, les contraintes compressives sont dues au déplacement et à l'implantation d'atomes du film sous la surface de celui-ci par le biais de cascades collisionnelles liées au bombardement de la surface en croissance
- en outre, des pointes thermiques (« thermal spikes » <sup>[Mül 1986]</sup>), c'est-à-dire d'intenses échauffements locaux sous forme de violents mouvements atomiques causés par le bombardement d'un ion dans sa région d'impact, engendrent une relaxation de la contrainte en générant des déplacements d'atomes implantés en position métastable sous la surface du film.

Une compétition s'établit alors entre la genèse de contraintes et leur relaxation, en fonction de l'énergie apportée par le bombardement atomique de la couche en croissance.

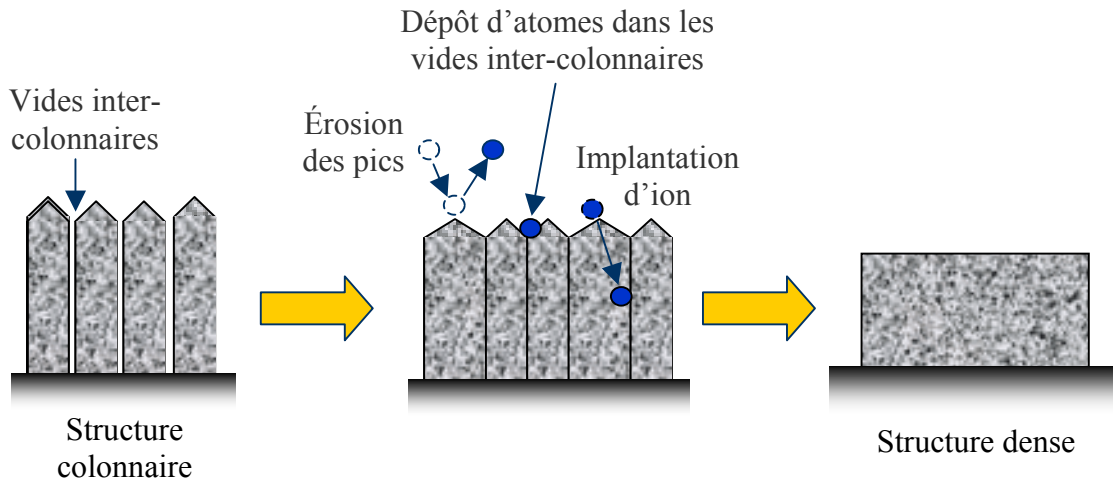
Davis s'appuie sur le modèle de Windischmann <sup>[Win 1987]</sup> pour le taux d'implantation des atomes sous la surface du film, et sur celui de Seitz et Köhler <sup>[Sei 1956]</sup> pour estimer le taux d'atomes qui reçoivent une énergie supérieure à l'énergie  $E_0$  d'activation du mouvement d'un atome d'une position métastable vers la surface du film. En admettant que chaque atome recevant une énergie supérieure à  $E_0$  migre à la surface du film, qu'il existe un régime stationnaire qui équilibre les processus d'implantation et de relaxation, et en appliquant la loi de Hooke, Davis parvient à l'expression suivante de la contrainte :

$$\sigma = \kappa \frac{\sqrt{E_i}}{\frac{R}{\Phi} + 0.016\rho \left(\frac{E_i}{U_0}\right)^{5/3}}, \quad (1.8.)$$

où  $E_i$  est l'énergie des ions incidents,  $\Phi$  leur flux,  $R$  la vitesse de dépôt atomique par unité de surface,  $\rho$  un paramètre proche de 1 dépendant du matériau <sup>[Dav 1993]</sup>, et  $\kappa = \frac{13.36K}{U_0} \frac{E_f}{1-\nu_f}$ , où  $K$  est un facteur de proportionnalité (cf. modèle de Windischmann),  $U_0$  l'énergie de sublimation des atomes du film (pour des films métalliques, sinon il s'agit de l'énergie de liaison des atomes en surface), et  $E_f$  le module d'Young du film et  $\nu_f$  son coefficient de Poisson.

Ce modèle s'applique normalement à des films élaborés sous assistance ionique, mais certaines études ont montré un très bon accord avec des films élaborés par pulvérisation magnétron <sup>[Mou 1997]</sup>. En effet, la relaxation de contraintes dues à l'implantation s'effectue pour des valeurs d'énergie de particules incidentes très élevées, qui ne sont généralement atteintes que lors de l'accélération d'ions, telles que lors du martèlement par les ions du gaz de décharge en pulvérisation magnétron. La loi décrite par Davis prédit l'existence d'un maximum de contrainte de compression, souvent pour une énergie dans la gamme 300-600 eV, et une décroissance de la valeur de contrainte au-delà de cette valeur. Il est à noter que contrairement au modèle de Windischmann, celui de Davis tient compte de la vitesse de dépôt du film.

Cependant, si ces modèles permettent de prédire quantitativement la valeur des contraintes de compression en fonction du flux et de l'énergie des particules incidentes, la genèse de contraintes compressives n'est pas totalement expliquée en termes microstructuraux. Un certain nombre d'études ont été réalisées afin de déterminer les modifications



**Fig. 1.10. Modèle schématique de la modification d'une structure colonnaire, à bombardement modéré, en une structure dense présentant des contraintes compressives, pour un bombardement par des particules énergétiques en cours de croissance.**

micro-structurales induites par le bombardement atomique des couches minces qui mènent à l'apparition de contraintes compressives.

Ainsi, dans le cas de couches présentant une morphologie colonnaire sous un bombardement atomique modéré, l'augmentation de l'énergie des espèces incidentes sur la couche en croissance tend à éliminer la structure colonnaire par érosion des extrémités de colonnes (re-pulvérisation), implantations d'atomes et remplissage des vides inter-colonnaires, pour mener à une structure beaucoup plus dense (voir fig. 1.10.) soumise à des contraintes intrinsèques compressives [Bla 1974, Wu 1979].

De même, un certain nombre de travaux se sont intéressés au lien existant entre les contraintes intrinsèques et les variations de la texture (c'est-à-dire l'orientation préférentielle des cristallites dans le plan du film) des matériaux polycristallins. En effet, celle-ci peut varier en fonction de l'épaisseur et des contraintes, mais les variations de texture sont généralement le reflet d'une adaptation du système vers les configurations les plus favorables d'un point de vue énergétique. Ainsi, Zhao *et al.* attribuent les changements de texture, observés dans des films de Cr élaborés par pulvérisation magnétron, à une minimisation de l'énergie élastique du système [Zha 2002]. Parallèlement à cette dépendance, Karpenko *et al.* montrent que si les contraintes font évoluer la texture, dans des films de Mo élaborés par pulvérisation, des textures différentes conduisent à des états de contraintes différents [Kar 1994]. Nouveau *et al.* présentent même une relaxation des contraintes compressives lors de la croissance de films de BN, via un changement d'orientation de (200) à (111), et finalement (311) [Nou 2001]. Ils

attribuent ce phénomène à une auto-adaptation du matériau par un changement de compacité en cours de croissance afin de réduire le niveau très élevé de contraintes dans ces couches. C.V. Thompson et R. Carel concluent sur ce sujet que la croissance de grains ayant des orientations cristallographiques spécifiques est favorisée par la minimisation de l'énergie de surface, d'interface ou de la densité d'énergie de déformation [Tho 1996]. Et comme la croissance des grains dépend fortement des propriétés mécaniques, et que les propriétés mécaniques dépendent de la microstructure, l'évolution de la structure des grains, des propriétés mécaniques et des déformations mécaniques (donc des contraintes) sont fortement interdépendantes dans les couches minces.

Ensuite, des phénomènes de ségrégation dynamique [Big 2001, Lab 2002] peuvent intervenir au travers de l'interaction entre la genèse ou la relaxation de contraintes et l'adaptation du paramètre de maille, à l'interface entre deux couches, en raison de l'interdiffusion entre celles-ci. Toutefois, ces phénomènes sont généralement observés dans les multi-couches ultraminces, et pour cette raison, ne feront pas l'objet d'investigations approfondies dans la présente étude.

Enfin, de nombreuses études ont été menées afin d'expliquer la présence de contraintes compressives dans le carbone amorphe. Ces contraintes apparaissent à fort bombardement atomique lors de la croissance du film, et sont généralement corrélées à la conversion de liaisons C-sp<sup>2</sup> en liaisons C-sp<sup>3</sup> [Lif 1996, Fyt 2005]. En effet, les cascades collisionnelles qui promeuvent l'implantation d'atomes de carbone de la surface vers le volume du film tendent à modifier l'hybridation des atomes de carbone entre eux, et un apport d'énergie supérieur à 25 eV peut induire une telle conversion [Jac 1999]. Il est à noter que dans ce cas la diffusion surfacique permet à la surface, principalement composée d'atomes en hybridation sp<sup>2</sup>, d'être relaxée. Pour certains auteurs, les contraintes compressives sont considérées comme étant la cause, et non la conséquence, de la formation de sites sp<sup>3</sup>, qui est la forme la plus stable d'un point de vue énergétique dans un tel état de contrainte [McK 1991]. Toutefois cette assertion est sujette à controverse, et si la présence conjointe de liaisons sp<sup>3</sup> et de contraintes compressives est généralement constatée, le lien de cause à effet entre ces deux phénomènes n'est pas clairement établi [Rob 2002].

Récemment, Zhang *et al.* [Zha 2003] ont réalisé des études par simulation en dynamique moléculaire (SDM) afin d'expliquer la présence de contraintes de compression dans des films de carbone déposés par faisceau d'ions qui présentaient une forte concentration en lacunes. En effet, ce type de comportement n'est pas compatible avec le modèle de Davis, qui ne prévoit que la présence d'interstitiels. Ils sont parvenus à un modèle dans lequel la génération

des contraintes est due à la compétition entre la création de paires de Frenkel (paires interstitiel-lacune) et leur recombinaison. Cette conclusion est partagée par Misra et Nastasi [Mis 1999], qui attribuent également le maximum de contrainte compressive dans des films de Cr à une saturation de la concentration en défauts de Frenkel. Dans le modèle proposé par Zhang *et al.*, la valeur de la contrainte, fortement dépendante de l'énergie cinétique des ions incidents, varie linéairement avec celle-ci jusqu'à une énergie critique, puis décroît selon une loi en puissance. Ces résultats sont en très bon accord avec le modèle de Davis.

Finalement, les mécanismes de formation de contraintes compressives dans les couches minces à l'échelle de la structure microscopique et d'un point de vue local, c'est-à-dire les conséquences micro-structurales du processus d'« atomic peening », ne sont pas parfaitement comprises. Néanmoins, il semble unanimement accepté que les contraintes intrinsèques de compression sont dues aux distorsions volumiques engendrées par la création de défauts lors d'un bombardement très énergétique de la couche en croissance.

### **1.2.3. Contraintes extrinsèques**

Outre les contraintes thermiques et les contraintes intrinsèques, un troisième terme peut contribuer à la présence de contraintes résiduelles dans les films : les contraintes extrinsèques. Celles-ci sont liées à l'interaction du matériau déposé avec les éléments présents dans l'environnement du film, pendant ou après le dépôt. Des impuretés telles que de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'eau ou des atomes de gaz inertes peuvent s'incorporer dans les films, et induire une déformation du réseau qui engendre des contraintes de tension ou de compression. Cette déformation peut être due à l'incorporation d'atomes de taille différente de ceux du matériau déposé, à des réactions telles que l'oxydation ou l'hydrogénation du film conduisant à de nouvelles phases de volume molaire différent, ou à la réduction de l'énergie de surface des grains.

#### **1.2.3.1. Incorporation d'oxygène et d'hydrogène**

L'incorporation d'oxygène ou d'hydrogène dans les films entraîne généralement l'apparition de contraintes compressives. Windischmann recense ainsi divers exemples



illustrant ces phénomènes, tout d'abord dans des films de cuivre, de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de diélectriques, d'aluminium ou de chrome pour l'effet de l'oxygène <sup>[Win 1992]</sup>. Pour ce dernier cas, Martinez et Abermann <sup>[Mar 1982]</sup> attribuent la réduction des contraintes de tension à la formation d'oxyde de Cr aux joints de grains qui paralyse la coalescence des grains. Ce mécanisme correspond à l'inverse du modèle de relaxation aux joints de grains, à savoir une diminution de la distance de relaxation  $\Delta$  dans l'équation (1.2.), et est le modèle le plus communément admis pour expliquer le lien entre l'incorporation d'oxygène et la présence de contraintes compressives.

Concernant l'effet de l'incorporation d'hydrogène, en revanche, de nombreuses corrélations ont été clairement établies, pour une grande variété de matériaux, entre la présence d'hydrogène et de contraintes compressives dans les films, mais les mécanismes responsables ne sont pas aussi clairement définis que dans le cas de l'oxygène. Windischmann présente à ce sujet une très bonne discussion sur les différents scénarii envisagés <sup>[Win 1992]</sup>.

### 1.2.3.2. Incorporation d'eau

L'incorporation de molécules d'eau ou d'autres espèces polaires dans des films poreux peut considérablement en faire varier l'état de contrainte. En effet, ces molécules, lorsqu'elles sont adsorbées sur les parois des vides ou des pores de films peu denses, peuvent interagir entre elles de part et d'autre des vides et modifier les forces d'interaction dans ces zones. Selon l'orientation relative des molécules polaires adsorbées, leur nature, ainsi que la composition des parois des pores, des forces d'interaction attractives ou répulsives peuvent se développer, résultant en des contraintes extrinsèques de tension ou de compression. Le modèle proposé par Hirsch <sup>[Hir 1980]</sup> montre que les interactions dipolaires entre molécules adsorbées sont responsables des forces et contraintes observées.

### 1.2.3.3. Incorporation de gaz rares

Un certain nombre d'études attribuent la présence de contraintes compressives à l'incorporation du gaz rare utilisé pour la pulvérisation. En particulier, pour Wagner et al. <sup>[Wag 1974]</sup>, l'incorporation d'argon dans les films y provoque des distorsions volumiques et en affecte la contrainte vers le domaine compressif. Pourtant, des cas où le taux d'argon incorporé et les déformations, correspondant à des contraintes compressives, étaient

totalément indépendants, ont été observés [Hof 1977, Hof 1977 bis]. Thornton, Tabock et Hoffman [Tho 1979] ont montré que même s'il existe une corrélation entre contraintes compressives et incorporation d'argon dans les films, l'ordre de grandeur de ces contraintes reste invariant lors de vastes changements de la concentration en argon. En réalité, les contraintes compressives résultent du bombardement par des particules énergétiques, ou « atomic peening », qui crée des défauts à l'origine de ces contraintes et favorise l'incorporation des atomes de gaz rares dans les films [Sta 1991].

### 1.3. Applications du contrôle des contraintes dans les couches minces

La compréhension des mécanismes responsables des contraintes dans les couches minces a pour objectif leur contrôle, qui peut être envisagé de deux points de vue différents. D'une part, il permet d'élaborer des couches libres de contraintes, afin de pallier les conséquences néfastes des déformations que ces forces engendrent dans les films. D'autre part, il permet d'utiliser ces déformations afin de réaliser des micro-objets par ingénierie de contraintes.

#### 1.3.1. Effets induits par les contraintes sur les couches minces

Lorsqu'une couche mince est déposée dans un état de contrainte moyenne biaxiale isotrope  $\sigma$  sur un substrat, si la couche est adhérente au substrat, l'ensemble substrat/couche est soumis à une déformation biaxiale dont le rayon de courbure  $R$  est donné par le biais de la formule de Stoney [Sto 1909] :

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{E_s}{1-\nu_s} \frac{t_s^2}{t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1.9.)$$

où  $E_s$  et  $\nu_s$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat,  $t_s$  et  $t_f$  sont les épaisseurs respectives du substrat et du film, et  $R_0$  est le rayon de courbure du substrat avant dépôt.

Cette expression est une approximation dont la validité est très largement admise, toutefois sous certaines hypothèses [Fre 1999] :

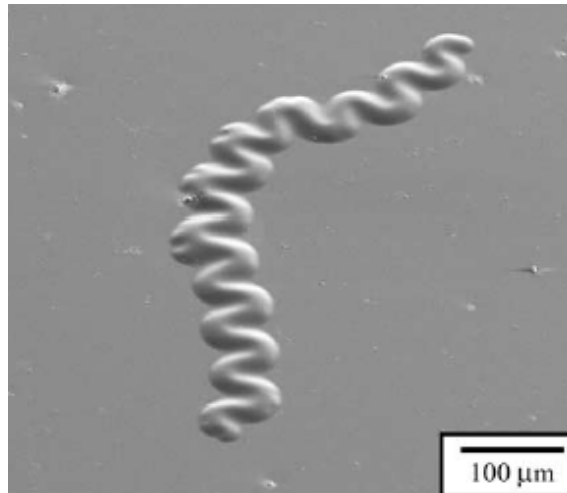
- les épaisseurs du film et du substrat sont très faibles devant les dimensions latérales

- l'épaisseur du film est très inférieure à celle du substrat
- le matériau du substrat est homogène, isotrope, et possède une élasticité linéaire. Le matériau du film est isotrope.
- les déformations s'effectuent dans un régime de flexion faible, i.e. la déformée est inférieure à l'épaisseur du substrat <sup>[Fin 1997]</sup>.

Ainsi, la déformation engendrée par une contrainte de 3 GPa, pour un film d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  déposé sur un substrat de Si (100) d'épaisseur 250  $\mu\text{m}$ , de module d'Young 130 GPa, de coefficient de Poisson 0,28, et de rayon de courbure de 1000 m (c'est-à-dire un substrat quasiment plan), atteint 125  $\mu\text{m}$  ( $R = 62,5 \text{ cm}$ ) au centre d'un échantillon de 25 mm ! De telles déformations peuvent être particulièrement néfastes, voire prohibitives, si la couche doit être utilisée comme miroir plan par exemple.

D'autre part, les contraintes peuvent également générer des défauts d'adhérence tels que des fissurations et décollements du film sur le substrat dans le cas de contraintes de tension, ou l'apparition de cloques pour des contraintes de compression. Ces phénomènes permettent de relaxer la contrainte par le biais de la déformation ou de l'endommagement qu'ils entraînent. Les défauts d'adhérence engendrés par les contraintes de compression ont été largement étudiés, car ils sont beaucoup plus fréquents que les fissurations. (En effet l'amplitude des contraintes peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées dans le cas de la compression que dans celui de la tension, et ces phénomènes apparaissent généralement pour des contraintes élevées (plusieurs GPa).) Ainsi, un certain nombre de motifs de délamination de films hautement compressifs ont été répertoriés. Le motif le plus fréquent est dit « en cordon de téléphone » <sup>[Moo 2002, Cle 2001]</sup> (voir fig. 1.11.), mais on observe également d'autres structures propagatives, fissurées <sup>[Fau 2006]</sup> ou non, telles que des structures en varices <sup>[Moo 2004]</sup>, aux bords droits <sup>[Moo 2004, Cle 2001]</sup>, des motifs en dents de peigne <sup>[Zha 2005]</sup>, en collier de perles, en fleurs <sup>[Iye 1995]</sup>, des structures ordonnées selon des motifs périodiques <sup>[Bow 1998]</sup> ainsi que des motifs non-propagatifs tels que des cloques circulaires, isolées <sup>[Hut 1992]</sup> ou organisées en topographie fractale <sup>[Ser 2004]</sup>.

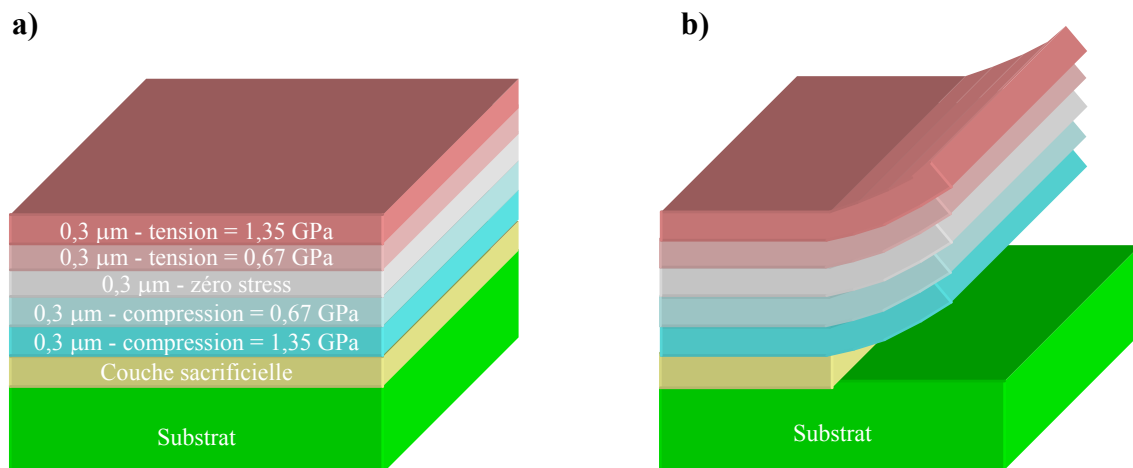
Tous ces défauts rendent généralement le film inutilisable, car ils sont très difficilement contrôlables. En revanche, il est possible de maîtriser, dans une certaine mesure, les déformations liées aux contraintes résiduelles, et ce contrôle ouvre la voie à l'élaboration de formes par ingénierie de contraintes.



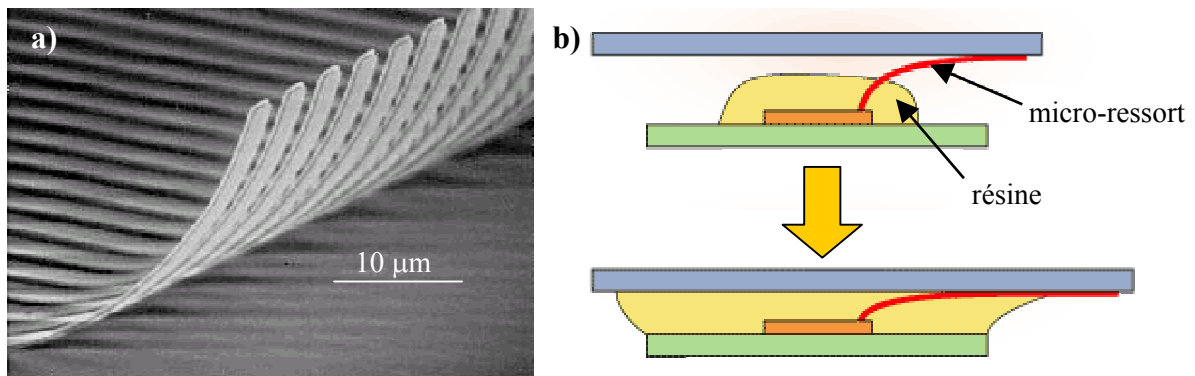
*Fig. 1.11. Motif de délamination en « cordon de téléphone »* <sup>[Moo 2002]</sup>

### 1.3.2. Micro-objets par ingénierie de contraintes

L'utilisation des déformations induites par les contraintes résiduelles dans les couches minces pour l'élaboration de micro-objets a fait l'objet de plusieurs études. Parmi celles-ci, la plus approfondie d'un point de vue technologique est probablement celle développée par l'équipe de recherche américaine du PARC (Palo Alto Research Center) à partir de 1996 <sup>[Smi 1996]</sup>.



*Fig. 1.12. Représentation schématique d'un exemple de multicouche à gradient de contraintes dans son épaisseur, déposée sur une couche sacrificielle, a) avant et b) après gravure de la couche sacrificielle.*



**Fig. 1.13. a) Réseau de micro-ressorts réalisés par ingénierie de contraintes dans des multicouches de MoCr<sup>[Ma 2001]</sup>. b) Schéma du principe d'interconnexion entre puce et substrat en utilisant des micro-ressorts dans une résine assurant la tenue mécanique de l'ensemble.**

Elle utilise le dépôt par pulvérisation magnétron, sur une couche sacrificielle, d'une multicouche à gradient de contraintes contrôlé dans son épaisseur (voir fig. 1.12.). Après gravure chimique de la couche sacrificielle, l'ensemble se recourbe selon un rayon de courbure  $R$  qui dépend de l'amplitude du gradient de contraintes, selon la formule suivante :

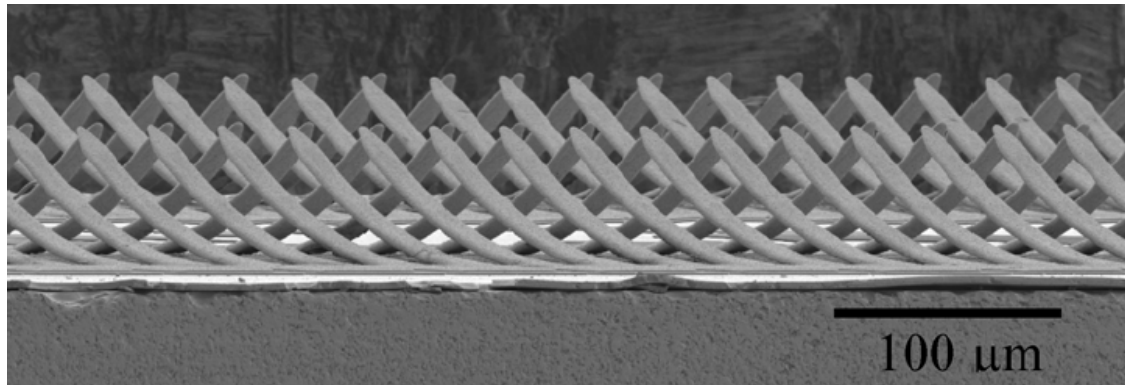
$$r = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \frac{h}{\Delta\sigma}, \quad (1.10.)$$

où  $E_f$  et  $\nu_f$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau déposé en multicouche,  $h$  est son épaisseur et  $\Delta\sigma$  est le gradient de contrainte dans son épaisseur.

Les premières réalisations utilisant ce procédé ont permis d'élaborer des réseaux de micro-ressorts à partir d'alliages métalliques MoCr, destinés au report de puces sur substrat intégrés. Le revêtement de ces structures par un film d'Au, de Cu ou de Ni en diminue la résistance de contact électrique sans en changer les caractéristiques mécaniques <sup>[Smi 1998, Han 2003]</sup>. Ce type de structure en MoCr a également été réalisé par Kaneshiro et al. <sup>[Kan 2004]</sup>.

Selon le même principe, différentes déclinaisons de ces micro-ressorts ont été réalisées pour la fabrication de différents types de MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems). Ainsi, ces structures peuvent être utilisées pour le test de processeurs sur wafer, en raison de la facilité d'alignement qu'ils permettent et de leur bonne résistance à la fatigue mécanique au cours des cycles de tests <sup>[For 2004]</sup>. Une étude récente présente la réalisation d'un tel dispositif de test constitué d'un réseau de centaines de micro-ressorts (voir fig. 1.14.) dont les extrémités sont espacées de 20 μm <sup>[Cho 2006]</sup>.

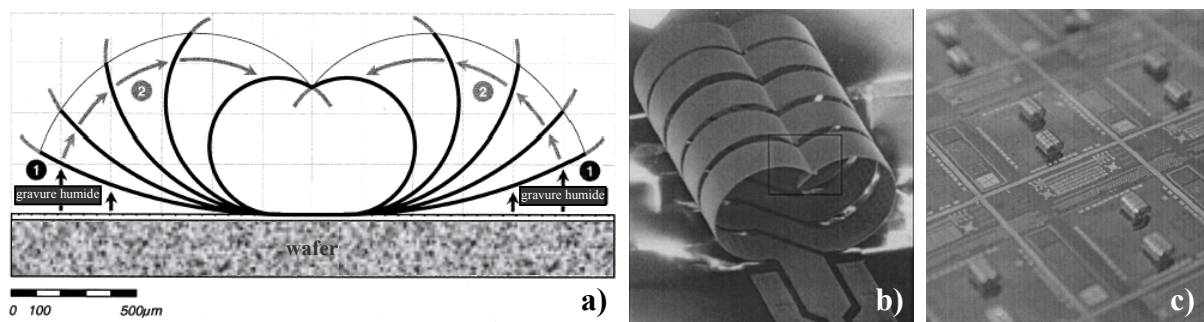
Cette technique permet également de réaliser des actionneurs électrostatiques à électrode externe <sup>[Ros 2004]</sup>, ainsi que des leviers pour sondes de microscope à force atomique



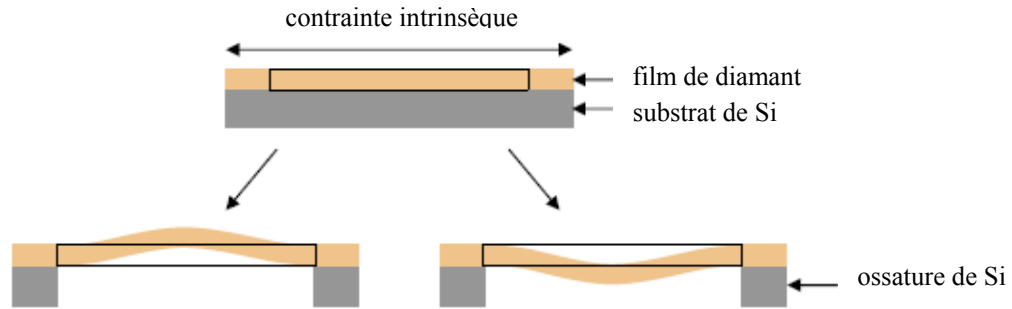
**Fig. 1.14. Réseau de micro-ressorts destiné au test électrique sur wafers** <sup>[Cho 2006]</sup>.

(AFM). Hantschel et al., de l'équipe de recherche du PARC, ont ainsi élaboré ce type de dispositif dans un alliage de MoCr <sup>[Han 2002]</sup> et de NiZr <sup>[Han 2003 bis]</sup>, qui permet de réaliser des sondes de raideur variable dans un matériau moins fragile que le MoCr.

Enfin, cette technique d'ingénierie de contraintes sur des dispositifs multicouches a permis à cette équipe la réalisation d'inductances RF à hauts facteurs de qualité et leur intégration hors-plan sur puce. En effet, les inductances RF fabriquées dans le plan des puces, avec l'axe perpendiculaire au substrat, induisent des pertes par courants de Foucault ainsi que des résistances élevées au courant alternatif à cause des effets de peau <sup>[Chu 2003]</sup>. Pour ces raisons les micro-solénoïdes hors-plan, dont l'axe est parallèle au substrat, leur sont préférés, mais leur fabrication est complexe. L'ingénierie de contraintes a permis de lever ce verrou technologique, en utilisant des multicouches de MoCr à gradient de contraintes pour leur fabrication <sup>[Chu 2003]</sup>. La figure 1.15. illustre la réalisation de ce type de MEMS auto-assemblé, ainsi que leur assemblage sur circuit intégré.



**Fig. 1.15. a) Principe d'auto-assemblage d'une inductance RF en MoCr réalisée par ingénierie de contraintes. b) Photographie MEB d'une inductance ainsi réalisée. c) Photographie MEB d'inductances intégrées à des circuits sur un wafer** <sup>[Chu 2003]</sup>.



**Fig. 1.16. Représentation schématique de la réalisation d'un micro-actionneur bi-stable. Après gravure du substrat de Si sous le film, le cloquage de la poutre de diamant causé par les contraintes compressives résulte en deux positions quasi-stables** <sup>[Kus 2006]</sup>.

Cette technique multicouche a également été utilisée par Luo et al. pour la fabrication de microcages en DLC <sup>[Luo 2004, Luo 2006]</sup>, ainsi que par Shashkin et al. pour la réalisation de micro-accéléromètres en bicouches constitués d'une micro-poutre libre de contrainte de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou de GaAs, revêtue d'un film contraint de Cr, Ni ou Ta <sup>[Sha 2005]</sup>.

Cependant l'utilisation de multicouches n'est pas indispensable pour la réalisation de MEMS par ingénierie de contraintes. Kattelus et al. réalisent ainsi, pour des applications micro-mécaniques, des poutres de Mo-N amorphe dont la courbure très prononcée est causée par le gradient de contrainte vertical intrinsèque à l'épaisseur du film <sup>[Kat 2002]</sup>.

Enfin, il est également possible de réaliser des MEMS par ingénierie de contraintes en utilisant la contrainte dans le plan du film, comme le montrent les structures élaborées par Kusterer et al. <sup>[Kus 2006]</sup>. Ils utilisent la contrainte compressive d'un film de diamant pour fabriquer des micro-actionneurs bi-stables après gravure du substrat sous une partie du film (voir fig. 1.16.).

## 1.4. Conclusion

Selon le matériau déposé ainsi que les conditions d'élaboration, les couches minces peuvent posséder des caractéristiques de croissance et de morphologie différentes. En particulier, dans le cas de films minces métalliques polycristallins, la microstructure est généralement colonnaire, mais la morphologie de ces colonnes peut varier en fonction de l'énergie apportée au film en cours de croissance via la pression d'argon, la température de

dépôt ou l'énergie des particules incidentes sur le substrat. Le diagramme de zones de Thornton, même s'il ne prend en compte que la pression et la température de dépôt comme sources de modifications microstructurales, propose un bon aperçu schématique des types de morphologies pouvant se développer en fonction de l'énergie apportée au film en croissance.

Au sein de ces couches minces, des contraintes résiduelles sont susceptibles de se développer, selon trois contributions différentes : les contraintes thermiques, extrinsèques et intrinsèques. Les contraintes intrinsèques, qui font l'objet d'une attention particulière dans cette étude, peuvent être en tension ou en compression. Différents modèles permettent d'expliquer la présence de ces contraintes. Concernant les contraintes intrinsèques de tension, le modèle qui semble le plus adapté à l'étude de matériaux réfractaires à morphologie colonnaire est le modèle de « Relaxation aux Joints de Grain » mis au point par Hoffman, selon lequel les contraintes sont dues à une interaction attractive inter-colonnaire au travers des vides existant entre les colonnes.

Le développement de contraintes intrinsèques de compression est généralement attribué au phénomène d'« atomic peening », dont les conséquences ont donné lieu à deux modèles principaux : celui de Windischmann et celui de Davis. Ces deux modèles sont basés sur le déplacement d'atomes du volume du film au cours de cascades collisionnelles provoquées par les particules incidentes sur la surface, engendrant des distorsions volumétriques. En raison de la limitation dimensionnelle du film due à son adhérence au substrat, des contraintes de compression apparaissent. Le modèle de Davis ajoute à cette théorie la présence de pics thermiques qui permettent d'expliquer la relaxation de contraintes parfois observée lorsque le bombardement du film en croissance est très énergétique. Pour cette raison, ce dernier modèle est généralement considéré comme étant le plus valable parmi les théories permettant d'expliquer la présence de contraintes intrinsèques compressives dans les couches minces. D'un point de vue microstructural, ces contraintes peuvent engendrer des modifications en termes de lacunes, de texture ou de liaisons entre atomes. Dans le cas particulier de films de carbone, la présence de contraintes intrinsèques compressives est généralement associée à la présence de liaisons hybridées  $sp^3$ , sans toutefois que le rapport de conséquence entre les deux phénomènes soit clairement établi.

Les contraintes résiduelles peuvent entraîner l'endommagement des films déposés, et de nombreux types de motifs de délamination ont en particulier été observés dans le cas de contraintes compressives. Cependant elles peuvent également être utilisées pour la réalisation de micro-objets par ingénierie de contraintes, et plusieurs réalisations ont déjà été effectuées



par cette technique, principalement dans un alliage de MoCr, dont les propriétés réfractaires permettent un contrôle efficace de l'état de contraintes, en tension comme en compression.

## **Références bibliographiques :**

- [Abe 1990] R. Abermann, *Thin Solid Films*, 186, 1990, 233
- [And 1993] M. Andritschky et V. Teixeira, „Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies : Techniques, Fundamentals and Devices“, Kluwer Academic Publishers, 1993, 145
- [Bar 1998] P.B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films*, 317, 1998, 27
- [Ber 1983] R. Berger et H.K. Pulker, *Proceedings SPIE*, 401, 1983, 69
- [Bla 1974] R.D. Bland, G.J. Kominiak et D.M. Mattox, *J. Vac. Sci Technol.*, 11 (4), 1974, 671
- [Bow 1998] N. Bowden, S. Brittain, A.G. Evans, J.W. Hutchinson et G.M. Whitesides, *Nature*, 393, 1998, 146
- [Cam 2000] R.C. Cammarata et T.M. Trimble, *J. Mater. Res.*, 15, 2000, 2468
- [Cle 2001] F. Cleymand, C. Coupeau et J. Grilhé, *Scripta Mater.*, 44, 2001, 2623
- [Cha 1972] P. Chaudhari, *J. Vac. Sci. Technol.*, 9 (1), 1972, 520
- [Chu 2003] C.L. Chua, D.K. Fork, K. Van Schuylenbergh et J.P. Lu, *J. Microelectromech. Eng.*, 12 (6), 2003, 989
- [Cho 2006] E.M. Chow, C. Chua, T. Hantschel, K. Van Schuylenbergh et D.K. Fork, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 29 (4), 2006, 796
- [Dav 1993] C.A. Davis, *Thin Solid Films*, 226, 1993, 30
- [Deb 2005] A. Debelle, « Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques », Thèse de l'Université de Poitiers, 2005
- [Dem 1996] J.D. Demaree, C.G. Fountzoulaset J.K. Hirvonen, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87, 1996, 309
- [D'He 1970] F.M. d'Heurle, *Metal. Trans.*, 1, 1970, 725
- [Doe 1988] M.F. Doerner et W.D. Nix, *Crit. Rev. Solid State*, 14 (3), 1988, 225
- [Dol 1972] F.A. Doljack et R.W. Hoffman, *Thin Solid Films*, 12, 1972, 71
- [Fau 2006] S. Faulhaber, C. Mercer, M.W. Moon, J.W. Hutchinson et A.G. Evans, *J. Mech. Phys. Solids*, 54, 2006, 1004
- [Fin 1997] M. Finot, I.A. Blech, S. Suresh, H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.*, 81 (8), 1997, 3457
- [Flo 2003] J.A. Floro, P.G. Kotula, S.C. Seel et D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (9), 2003, 96101

- [For 2004] D.K. Fork, C.L. Chua, K. Van Schuylenbergh, E.M. Chow, T. Hantschel, S. Kosgalwies, L. Wong et V. Geluz, Proc. of IMAPS 37<sup>th</sup> International Symposium on Microelectronics, 2004
- [Fre 1999] L.B. Freund, J.A. Floro et E. Chason, Appl. Phys. Lett., 74(14), 1999, 1987
- [Fyt 2005] M.G. Fyta, C. Mathiokadis, G. Kopidakis et P.C. Kelires, Thin Solid Films, 482, 2005, 56
- [Gey 1998] U. Geyer, U. von Hülsen, et H. Kopf, J. Appl. Phys., 83 (6), 1998, 3065
- [Gil 1996] M. Gilo et N. Croitoru, Thin Solid Films, 283, 1996, 84
- [Han 2002] T. Hantschel, E.M. Chow, D. Rudolph and D.K. Fork, J. Appl. Phys., 81 (16), 2002, 3070
- [Han 2003] T. Hantschel, L. Wong, C.L. Chua et D.K. Fork, Microelectron. Eng., 67-68, 2003, 690
- [Han 2003 bis] T. Hantschel, E.M. Chow, D.C. Rudolph, C. Shih, L. Wong et D.K. Fork, Microelectron. Eng., 67-68, 2003, 803
- [Hir 1980] E.H. Hirsch, J. Phys. D: Appl. Phys., 13, 1980, 2081
- [Hof 1976] R.W. Hoffman, Thin Solid Films, 34, 1976, 185
- [Hof 1977] D.W. Hoffman et J.A. Thornton, Thin Solid Films, 40, 1977, 355
- [Hof 1977 bis] D.W. Hoffman et J.A. Thornton, Thin Solid Films, 45, 1977, 387
- [Hof 1982] D.W. Hoffman et J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 20 (3), 1982, 355
- [Hof 1991] R.A. Hoffman, J.C. Lin et J.P. Chambers, Thin Solid Films, 206, 1991, 230
- [Hut 1992] J.W. Hutchinson, M.D. Thouless et E.G. Liniger, Acta Metall. Mater., 40 (2), 1992, 295
- [Ito 1991] M. Itoh, M. Hori et S. Nadahara, J. Vac. Sci. Technol., B 9 (1), 1991, 149
- [Iye 1995] S.B. Iyer, K.S. Harshavardhan et V. Kumar, Thin Solid Films, 256, 1995, 94
- [Jan 2004] G.C.A.M. Janssen and J.D. Kamminga, Appl. Phys. Lett., 85 (15), 2004, 3086
- [Jac 1999] L.G. Jacobsohn et F.L. Freire, Jr., J. Vac. Sci. Technol., A 17 (5), 1999, 2841
- [Kan 2004] C. Kaneshiro et K. Hohkawa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 782, 2004, 159
- [Kar 1994] O.P. Karpenko, J.C. Bilello et S.M. Yalisove, J. Appl. Phys., 76 (8), 1994, 4610
- [Kat 2002] H. Kattelus, J. Koskenala, A. Nurmela et A. Niskanen, Microelectron. Eng., 60, 2002, 97
- [Klo 1968] E. Klokholm et B.S. Berry, J. Electrochem. Soc., 115, 1968, 823
- [Koc 1994] R. Koch, J. Phys. Condens. Mater., 17, 1994, 9519
- [Kub 1993] H. Kubota, J.S. Chen, M. Nagata, E. Kolawa et M.A. Nicolet, Jpn. J. Appl. Phys. 1, 32 (8), 1993, 3414

- [Kus 2006] J. Kusterer, F.J. Hernandez, S. Haroon, P. Schmid, A. Munding, R. Müller et E. Kohn, *Diamond Relat. Mater.*, 15, 2006, 773
- [Lif 1996] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.*, 5, 1996, 388
- [Luo 2004] J. K. Luo, A. J. Flewitt, S. M. Spearing, N. A. Fleck et W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (23), 2004, 5748
- [Luo 2006] J.K. Luo, Y.Q. Fu, S.B. Milne, H.R. Le, J.A. Williams, S.M. Spearing, A.J. Flewitt et W.I. Milne, *Proc. of International Workshop on the Application of Nanocrystalline Diamon Like Carbon Materials*, 2006, 77
- [Ma 2001] L. Ma, Q. Zhu, M.B. Modi, S.K. Sitaraman, C. Chua et D.K. Fork, *Proc. of InterPACK*, 2001
- [Mar 1991] P.J. Martin, R.P. Netterfield, T.J. Kinder et L. Descotes, *Surf. Coat. Technol.*, 49, 1991, 239
- [Mar 1982] H.P. Martinez et R. Abermann, *Thin Solid Films*, 89, 1982, 133
- [May 2001] S.G. Mayr et K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (3), 2001, 36105
- [McK 1991] D.R. McKenzie, D.A. Muller et B.A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, 67, 1991, 773
- [Mes 1983] R. Messier, A.P. Giri et R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2 (2), 1984, 500
- [Mis 2001] A. Misra et M. Nastasi, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 175-177, 2001, 688
- [Mis1999] A. Misra et M. Nastasi, *Appl. Phys. Lett.*, 75 (20), 1999, 3123
- [Moo 2002] M.W. Moon, H.M. Jensen, J.W. Hutchinson, K.H. Oh et A.G. Evans, *J. Mech. Phys. Solids*, 50, 2002, 2355
- [Moo 2004] M.W. Moon, K.R. Lee, K.H. Oh et J.W. Hutchinson, *Acta Mater.*, 52, 2004, 3151
- [Mou 1997] E. Mounier et Y. Pauleau, *Diamond Relat. Mater.*, 6, 1997, 1182
- [Mov 1969] B.A. Movchan et A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.*, 28, 1969, 653
- [Mül 1986] K.H. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4, 1986, 184
- [Mül 1987] K.H. Müller, *J. Appl. Phys.*, 62 (5), 1987, 1796
- [Nix 1999] W.D. Nix et B.M. Clemens, *J. Mater. Res.*, 14 (8), 1999, 3467
- [Nou 2001] C. Nouveau, M.A. Djouadi, O. Banakh, R. Sanjinés et F. Lévy, *Thin Solid Films*, 398-399, 2001, 490
- [Pau 2002] Y. Pauleau, “*Handbook of Thin Films Materials, Volume 1 : Deposition and Processing of Thin Films*”, 455, Academic Press, 2002
- [Rob 2002] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R*, 37, 2002, 129
- [Ros 1983] J.H. Rose, J.R. Smith et J. Ferrante, *Phys. Rev. B*, 28 (4), 1983, 1835
- [Ros 2004] M.A. Rosa, D. De Bruyker, A.R. Völkel, E. Peeters et J. Dunec, *J. Micromech. Microeng.*, 14, 2004, 446

- [Sak 1999] J. Mater. Sci.-Mater. El., 10 (7), 1999, 533
- [Sch 1996] A.L. Schull et F. Spaepen, J. Appl. Phys., 80, 1996, 6243
- [Sei 1956] F. Seitz et J.S. Koehler, Solid State Phys., 3, 1956, 305
- [Ser 2004] I.N. Serov, V.I. Margolin, N.A. Potsar, I.A. Soltovskaya, V.A. Tupik et V.S. Fantikov, Rus. Microelec., 33 (5), 2004, 263
- [Sha 2005] V.I. Shashkin, N.V. Vostokov, E.A. Vopilkin, A.Y. Klimov, V.M. Daniltsev, V.V. Rogov et S.G. Lazarev, Phys. Stat. Sol. C, 2 (4), 2005, 1433
- [Sig 1969] P. Sigmund, Phys. Rev. B, 184, 1969, 383
- [Smi 1996] D.L. Smith et A.S. Alimonda, Proc. of 46<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference, 1996, 1069
- [Smi 1998] D.L. Smith, D.K. Fork, R.L. Thornton, A.S. Alimonda, C.L. Chua, C. Dunnrowicz et J. Ho, Proc. of 48<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference, 1998, 325
- [Spa 2000] F. Spaepen, Acta Mater., 48, 2000, 31
- [Spr 1972] R.W. Springer, AEC Contract #AT-11-1-623, Tech. Report #79, 1972, 124
- [Sta 1990] V. Stambouli, O. Burat, D. Bouchier et D. Gautherin, Surf. Coat. Technol., 43-44, 1990, 137
- [Sta 1991] V. Stambouli, "Effets induits par le bombardement ionique en cours de croissance sur les propriétés structurales de couches minces métalliques et diélectriques", Thèse de l'université de Paris-Sud/Orsay, 1991.
- [Sto1909] G.G. Stoney, Proc. Soc. London, A82, 1909, 172
- [Sun 1975] R.C. Sun, T.C. Tisone et P.D. Cruzan, J. Appl. Phys., 46, 1975, 112
- [Tho 1996] C.V. Thompson et R. Carel, J. Mech. Phys. Solids, 44 (5), 1996, 657
- [Tho 1977 bis] J.A. Thornton et D.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol., 14 (1), 1977, 164
- [Tho 1977] J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 1977, 239
- [Tho 1979] J.A. Thornton, J. Tabock et D.W. Hoffman, Thin Solid Films, 64 (1), 1979, 111
- [Tho 1989] J.A. Thornton et D.W. Hoffman, Thin Solid Films, 171, 1989, 5
- [Vin 1991] T.J. Vink, M.A.J. Somers, J.L.C. Adams et A.G. Dirks, J. Appl. Phys., 70 (8), 1991, 4301
- [Wag 1974] R.S. Wagner, A.K. Sinha, T.T. Sheng, H.J. Levinstein et F.B. Alexander, J. Vac. Sci. Technol., 11, 1974, 582
- [Win 1987] H. Windischmann, J. Appl. Phys., 62 (5), 1987, 1800
- [Win 1989] H. Windischmann, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 1989, 2247
- [Win 1989 bis] B. Window et K.H. Müller, Thin Solid Films, 171, 1989, 183

- [Win 1991] H. Windischmann, G.F. Epps, Y. Cong et R.W. Collins, *J. Appl. Phys.*, 69, 1991, 2231
- [Win 1992] H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State*, 17(6), 1992, 547
- [Wu 1979] C.T. Wu, *Thin Solid Films*, 64, 1979, 103
- [Zha 2003] S. Zhang, H.T. Johnson, G.J. Wagner, W.K. Liu et K.J. Hsia, *Acta Mater.*, 51, 2003, 5211
- [Zha 2002] Z.B. Zhao, S.M. Yalisove, Z.U. Rek et J.C. Bilello, *J. Appl. Phys.*, 92 (12), 2002, 7183
- [Zha 2005] F. Zhao, B. Wang, X. Cui, N. Pan, H. Wang et J.G. Hou, *Thin Solid Films*, 489, 2005, 221

## **Chapitre 2**

# **La pulvérisation magnétron ionisée**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr



Le procédé utilisé dans cette étude pour le dépôt des couches minces, la pulvérisation cathodique magnétron ionisée, est un procédé de dépôt par plasma froid. Ce second chapitre, après une présentation des plasmas froids, s'intéresse à la pulvérisation cathodique, puis plus spécifiquement à la pulvérisation magnétron ionisée. Enfin, il présente le réacteur qui fut utilisé au cours du projet pour l'élaboration des films.

## **2.1. Le dépôt de couches minces par IPVD**

### **2.1.1. Les plasmas froids non réactifs**

Un plasma est un milieu constitué de particules neutres (atomes et molécules) et de particules chargées (ions et électrons). La majeure partie de l'univers est constituée de cet état de la matière. Le Soleil, les étoiles et le vent solaire en sont des exemples. Sur Terre, les aurores boréales, les « tubes néons » ou la foudre sont des illustrations de leur présence.

Ces exemples mettent en avant deux propriétés essentielles des plasmas : d'abord, un plasma émet de la lumière. Ensuite, il s'agit d'un milieu qui conduit les charges électriques. Un plasma est un milieu conducteur, et électriquement neutre à l'échelle macroscopique.

Un plasma est caractérisé par son degré d'ionisation et la température de ses espèces.

#### **Degré d'ionisation**

Le degré (ou taux) d'ionisation  $\alpha$  représente la proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules du plasma, et est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}, \quad (2.1.)$$

où  $n_i$  et  $n_n$  sont les concentrations volumiques (ou densités) des particules ionisées et neutres.

Notons que, comme un plasma est électriquement neutre au-delà d'une certaine distance,  $n_e = n_i$  en l'absence d'ions négatifs,  $n_e$  étant la concentration volumique (ou densité) en électrons.

## Température

Dans un gaz à l'équilibre thermodynamique, chaque particule possède une vitesse  $v$  et donc une énergie cinétique  $E_c$ . Les particules se déplaçant de manière aléatoire et échangeant de l'énergie lors de collisions, leurs vitesses sont réparties de manière probabiliste (selon une statistique de Maxwell-Boltzmann). On peut cependant définir une valeur moyenne de leur énergie cinétique  $\langle E_c \rangle$ , et la température  $T$  du gaz est alors définie par la relation :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (2.2.)$$

où  $M$  est la masse des particules et  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). La température des particules d'un gaz s'exprime donc en eV ou en K, et le facteur de conversion est  $1\text{eV} (= 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}) \equiv 11600 \text{ K}$ .

De la même manière, dans un plasma, une valeur moyenne de la distribution des vitesses, i.e. une température, est associée à chaque espèce. On définit ainsi  $T_i$ ,  $T_e$  et  $T_n$ , à savoir respectivement les températures des ions, des électrons et des neutres.

On classifie usuellement les plasmas en deux catégories principales, en fonction de la température du milieu : les plasmas « chauds » et les plasmas « froids ».

Les plasmas « chauds » ont un degré d'ionisation très élevé, proche de l'unité. Le milieu est donc principalement constitué d'ions et d'électrons. Ce type de plasma est typiquement celui qui constitue les étoiles ou que l'on rencontre dans les expériences de fusion nucléaire. Les différentes particules sont en équilibre thermodynamique ( $T_i = T_e = T_n$ ) et la température du plasma atteint alors plusieurs milliers de degrés. Ces plasmas peuvent, par exemple, être créés artificiellement dans les enceintes Tokamak <sup>[Che 1974]</sup>.

Les plasmas froids, qui sont ceux concernés par cette étude, ont un taux d'ionisation faible ( $\alpha = 10^{-4}$  à  $10^{-6}$ ). Ils sont générés par une décharge électrique à travers un gaz à faible pression ou par transfert d'énergie d'une onde électromagnétique. Le milieu, dans ce cas, est principalement composé de particules neutres. Les particules neutres ne sont pas soumises à l'effet des champs électromagnétiques, contrairement aux électrons et aux ions. Mais comme les électrons ont une masse environ 2000 fois plus faible que celle des nucléons

(protons/neutrons), le transfert de puissance vers le plasma se fait principalement en faveur des électrons. Du fait de leur inertie beaucoup plus faible, leur accélération entre deux collisions est beaucoup plus élevée, ce qui leur permet d'augmenter leur vitesse beaucoup plus rapidement que les ions. Il s'en suit que  $T_e \gg T_i \geq T_n$  (le milieu est hors équilibre thermodynamique), et les ordres de grandeur typiques des températures des différentes particules sont <sup>[Bog 2002]</sup> :

$$T_e \approx 12000 \text{ à } 30000 \text{ K (1 à 3 eV)}$$

$$T_i \approx 500 \text{ à } 1000 \text{ K (1/10 eV)}$$

$$T_n \approx 300 \text{ K (1/40 eV)}$$

Dans ce type de plasma, en raison du taux d'ionisation très faible, la température des neutres est légèrement supérieure mais très proche de celle du gaz avant l'initiation de la décharge :  $T \approx T_n$ .

### 2.1.1.1. Grandeurs fondamentales dans les plasmas froids

La **longueur de Debye**  $\lambda_D$  est la distance au-dessous de laquelle le plasma peut ne pas être électriquement neutre, et au-dessus de laquelle la concentration volumique d'ions et d'électrons est statistiquement égale. Elle est définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2}}, \quad (2.3.)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$ ) et  $e$  la charge de l'électron ( $-1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ). Dans le cadre d'un plasma froid, elle est typiquement comprise entre 0,05 et 0,1 mm.

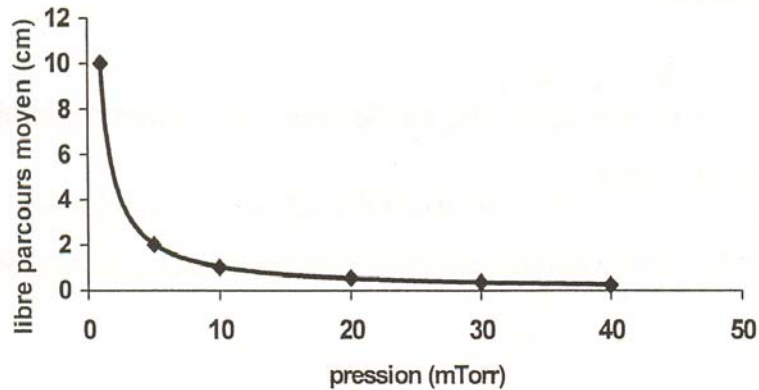
La **fréquence de collision** entre deux particules A et B est définie par :

$$\nu_{AB} = n_B \langle \Omega_{AB} V_{AB} \rangle, \quad (2.4.)$$

où  $n_B$  est la densité de l'espèce B,  $V_{AB}$  est la vitesse de A par rapport à B et  $\Omega_{AB}$  la section efficace de collision de A avec B.

Cette dernière grandeur est évaluée en prenant, en première approximation, deux particules sphériques indéformables pour A et B de rayons respectifs  $r_A$  et  $r_B$ . Il y a collision lorsque le centre des deux particules se trouve à une distance inférieure ou égale à  $r_A + r_B$ . La section efficace est alors :

$$\Omega_{AB} = \pi (r_A + r_B)^2$$



*Fig. 2.1. Evolution du libre parcours moyen en fonction de la pression d'argon pour une collision élastique électron-argon. La section efficace de collision est prise à 10 eV et vaut  $10^{-15} \text{ cm}^2$  [Kon 2004].*

On définit également pour une particule A dans le plasma son **libre parcours moyen**,  $\Lambda$ , comme étant la distance moyenne parcourue par cette particule entre deux collisions :

$$\Lambda = \frac{1}{\Omega_{AA}} = \frac{V_A}{v_A}, \quad (2.5.)$$

où  $\Omega_A$  est la section efficace des particules A avec les particules du plasma,  $V_A$  la vitesse moyenne des particules A dans le plasma,  $n_A$  leur densité et  $v_A$  leur fréquence de collision.

Dans le cadre d'un plasma d'argon, pour une température de gaz de 300 K, on obtient ainsi un libre parcours moyen des électrons de 20 cm environ, pour une pression de 0,67 Pa, et de 2 cm environ pour une pression de 6,7 Pa. De même, le libre parcours moyen des atomes d'argon est alors de 5 cm et 0,5 cm environ, pour des pressions respectives de 0,67 et 6,7 Pa.

Comme le montre la fig. 2.1., le libre parcours moyen évolue avec la pression : plus la pression augmente, moins le libre parcours moyen est élevé.

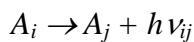
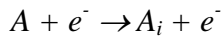
### 2.1.1.2. Réactions entre particules dans les plasmas froids [Cha 1980, Ros 1990]

Outre les collisions élastiques, divers types de réactions entre particules peuvent se produire dans un plasma : réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de Penning... Ces réactions mettent en jeu des électrons, des atomes et molécules ionisés ou non, et des photons, à l'origine de l'émission lumineuse qui caractérise les plasmas. Deux types principaux de réactions sont différenciés : les collisions électroniques et les collisions entre particules lourdes (atomes et molécules).

## Collisions par impact électronique

- *Réaction d'excitation*

Lorsqu'une collision se produit entre un atome, ou une molécule, et un électron, l'atome peut être excité par transfert d'énergie, de telle sorte que son énergie interne augmente.

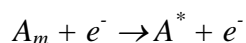


où A est une molécule ou un atome et  $e^-$  l'électron incident. La molécule A est alors dans un état excité i, qui est instable (un tel état est dit « radiatif »). L'atome se désexcite alors vers un état j, en émettant un photon d'énergie  $E = E_j - E_i = h\nu_{ij}$ , où h est la constante de Planck ( $h = 6,62 \times 10^{-34}$  Js) et  $\nu_{ij}$  est la fréquence du rayonnement associé au photon.

Dans le cas d'une molécule, il est à noter que la situation peut être plus complexe, car des excitations de niveaux d'énergies vibrationnelle et/ou rotationnelle peuvent s'ajouter à l'excitation des niveaux électroniques. En outre, des réactions d'excitation peuvent également avoir lieu lors de collisions avec des photons ou avec d'autres atomes ou molécules. Cependant de tels phénomènes sont rares dans les plasmas froids.

- *Atomes métastables* <sup>[Hes 1988]</sup>

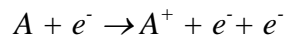
Lors d'une collision avec un électron, un atome ou une molécule peut être excité dans un état d'énergie métastable. La transition vers les niveaux d'énergie inférieurs est interdite par les règles de sélection. La durée de vie d'un tel niveau énergétique est généralement de quelques millièmes de secondes à quelques secondes, en comparaison de  $10^{-8}$  s pour les transitions autorisées. Ces atomes ou molécules possèdent donc une énergie qui peut parfois être importante (ainsi l'argon possède deux niveaux métastables à 11,5 et 11,7 eV). Lors de certaines réactions, que nous détaillerons plus tard, ces espèces peuvent transférer l'énergie emmagasinée à d'autres particules lors de collisions. Les transferts depuis les niveaux d'énergie métastables sont réalisés lors d'impacts électroniques ou par collisions avec les parois.



où  $A_m$  représente l'atome ou molécule A dans son état métastable et  $A^*$  représente A dans un de ses états radiatifs.

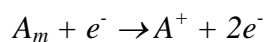
- *Ionisation par collision électronique*

Lorsqu'un électron possède une énergie suffisamment élevée, il peut ioniser un atome ou une molécule lors d'une collision avec celui-ci. En pratique, il faut que l'électron ait une énergie supérieure ou égale au potentiel d'ionisation de la particule cible. Au cours d'une réaction d'ionisation, un électron est éjecté de l'atome ou de la molécule A ayant subi la collision, qui se dissocie en un cation  $A^+$  et un électron.



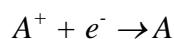
Cette réaction est primordiale dans un plasma, dans le sens où c'est elle qui crée et entretient l'état plasmatique du gaz.

Un niveau métastable peut être à l'origine d'une réaction d'ionisation au cours d'une collision électronique :



- *Réaction de recombinaison*

Une collision entre un ion et un électron peut mener à une recombinaison en un atome neutre.

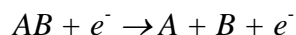


Cependant, afin de satisfaire aux équations de conservation de l'énergie et du mouvement, la présence d'une troisième particule est indispensable. Cette particule, généralement une paroi ou un autre atome ou molécule, absorbe alors l'excédent d'énergie lié à la réaction. Lors du phénomène de recombinaison radiative, l'excédent d'énergie est évacué par l'émission d'un photon, comme l'illustre l'équation suivante :

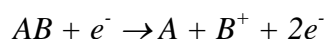


- *Dissociation par impact électronique*

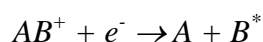
La collision d'un électron avec une molécule peut entraîner la dissociation de cette dernière.



Ce type de réaction peut également conduire à la formation d'ions, on parle alors de réaction de dissociation ionisante.

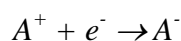


Enfin, un dernier type de réaction dissociative peut être envisagé : la recombinaison dissociative, conduisant à la création de fragments neutres excités.



- *Attachement électronique*

Dans le cas où un électron réalise une collision avec une espèce suffisamment électro-négative, un anion peut se former. Ce phénomène est appelé attachement électronique.

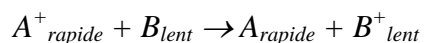


Ce type de réaction ne concerne évidemment pas les gaz rares tels que l'argon. En revanche les halogènes ou l'oxygène peuvent être soumis à ce type de processus ( $Cl^-$ ,  $O_2^-$ ).

## **Collisions entre particules lourdes**

- *Echange de charge*

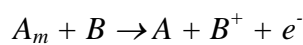
En cas de collision entre un ion et un atome neutre, il est possible qu'un des électrons de valence de l'atome neutre soit transféré vers l'ion positif.



Si les deux particules entrant en collision sont identiques, le transfert de charge est dit résonnant ou symétrique. L'échange de charge entre deux espèces de nature différente, dit asymétrique, est moins probable.

- *Ionisation par un atome dans un état métastable : réaction de Penning*

Si un atome ou une molécule dans un état excité métastable entre en collision avec une particule lourde également, et si l'énergie du niveau métastable est supérieure au potentiel d'ionisation de la particule cible, celle-ci peut être ionisée. Cette réaction, appelée réaction de Penning <sup>[Hes 1988]</sup>, est une des possibilités de destruction des niveaux métastables.



### 2.1.1.3. Notions de gaine, potentiel plasma et potentiel flottant <sup>[Cha 1980]</sup>

Lorsqu'un objet, typiquement un substrat, est placé dans un plasma, les électrons, qui possèdent une mobilité plus importante que les autres particules chargées, atteignent la surface de cet objet avant les ions, dont l'inertie est plus élevée. Cette surface acquiert alors une charge négative qui repousse les électrons et attire les cations. Lorsque l'état stationnaire s'établit, les flux d'espèces chargées deviennent égaux, et la surface est à un potentiel électrique appelé potentiel flottant, noté  $V_f$ .

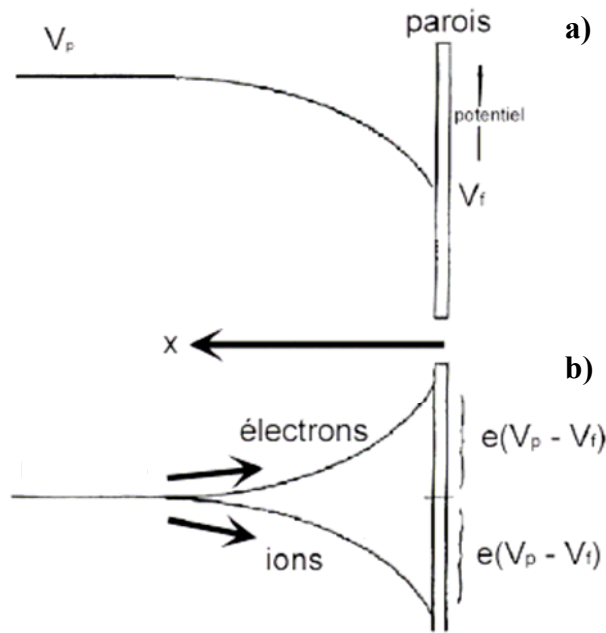
En supposant nul le champ électrique au sein du plasma, le potentiel électrique de celui-ci peut alors être estimé comme constant. Ce potentiel est appelé potentiel plasma, noté  $V_p$ . Il est toujours supérieur au potentiel flottant ( $V_p > V_f$ ).

Comme le montre la fig. 2.2., la différence de potentiel entre la surface de l'objet immergé dans le plasma (ou les parois) et le plasma confine les électrons au sein du plasma. En revanche, ce puits de potentiel,  $V_p - V_f$ , accélère les ions se trouvant à la frontière du plasma vers la surface (qui est alors bombardée par des ions dont l'énergie peut acquérir des valeurs considérables si le substrat est polarisé). L'expression de  $V_p - V_f$  est donnée par la formule suivante :

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left( \frac{M_i T_e}{M_e T_i} \right), \quad (2.6.)$$

où  $M_i$  et  $M_e$  sont les masses respectives des ions et des électrons.





**Fig. 2.2. a) Evolution du potentiel électrique entre le plasma et une paroi (ou la surface d'un objet immergé dans la plasma). b) Evolution du puits de potentiel pour les électrons et les ions dans cette zone.**

Ainsi, pour une température électronique de 2 eV et une température ionique de 500 K, dans un plasma d'argon, on obtient  $V_p - V_f = 15$  V.

Selon cette formule, le puits de potentiel est donc régi par la température des électrons  $T_e$ . En effet, les électrons possédant une mobilité beaucoup plus élevée que celle des ions, ils quittent rapidement le plasma et sont ainsi à l'origine d'une charge positive liée aux ions. Le plasma réagit alors par une augmentation de son potentiel électrique  $V_p$  afin de limiter le processus de déplétion électronique, jusqu'à ce que les flux d'ions et d'électrons soient équilibrés, afin de conserver sa neutralité électrique.

Cette différence de comportement entre ions et électrons dans la zone située entre le plasma et la surface engendre une région où la neutralité électrique n'est plus respectée car, à cet endroit,  $n_i \gg n_e$ . Cette région, représentée sur la fig. 2.3., est appelée gaine ionique.

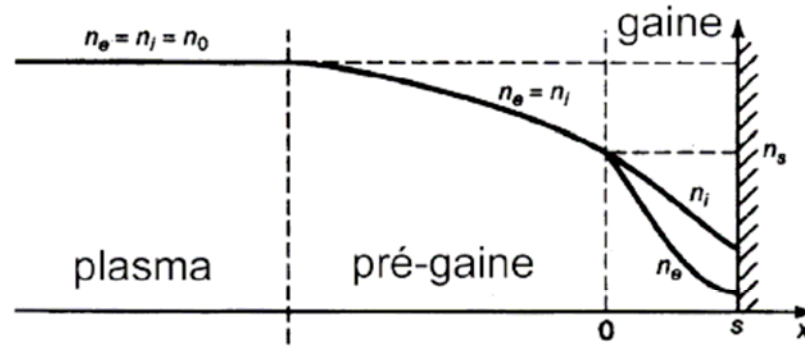


Fig. 2.3. Structure d'une gaine.

## 2.1.2. La pulvérisation par plasma

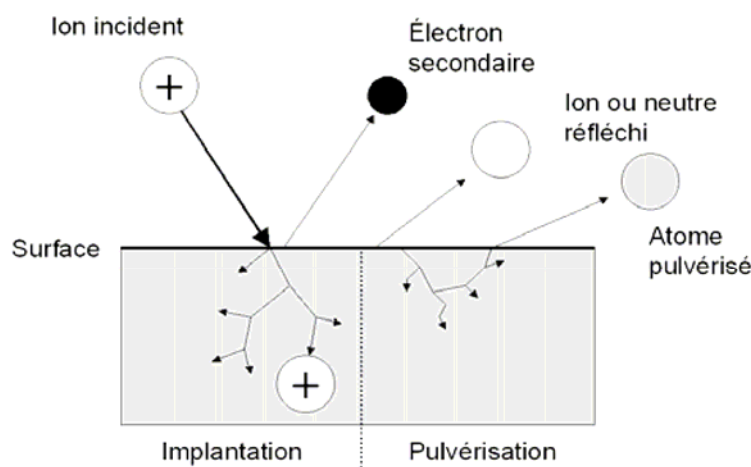
Les aspects présentés dans les paragraphes précédents concernant les plasmas froids mettent en lumière la diversité de réactions et d'espèces qui peuvent prendre place au sein de ces milieux. En outre, les surfaces immergées dans les plasmas sont soumises, en fonction des conditions de dépôt, à un bombardement atomique et ionique plus ou moins intense. Pour ces deux raisons, les applications technologiques en termes de traitement de surfaces, liées à l'utilisation de ce type de milieux, sont extrêmement vastes. Ainsi, la gravure physico-chimique de matériaux, le nettoyage de surfaces, leur fonctionnalisation, l'implantation ionique afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des surfaces, ou le dépôt de couches minces sont autant d'exemples de l'utilisation actuelle des plasmas froids dans le traitement des surfaces [Con 2000]. Des domaines aussi variés que la microélectronique [Ros 1990], les biotechnologies [Gra 2006], la mécanique, la décoration, l'énergie solaire, l'optique [Pla 1991] ou l'automobile [Lam 2003] sont concernés par la diversité de ces applications.

### 2.1.2.1. L'interaction plasma-surface

Une surface immergée dans un plasma peut interagir avec les espèces présentes dans ce dernier. Ainsi, des neutres rapides ou des espèces actives telles que des cations, des radicaux (molécules neutres comportant des liaisons pendantes) ou des photons peuvent entrer en interaction avec les atomes de la surface plongée dans le plasma et créer diverses réactions physico-chimiques. Les espèces utilisées dans cette étude étant pour la plupart chimiquement

inertes et/ou exemptes de radicaux, nous ne nous intéresserons pas aux réactions de chimisorption. En revanche, les processus étudiés ici mettent en jeu le bombardement d'ions (tels que  $\text{Ar}^+$ ) accélérés par le puits de potentiel entre le plasma et la surface. Comme le montre la fig. 2.4., suite à ce bombardement, divers phénomènes peuvent se produire :

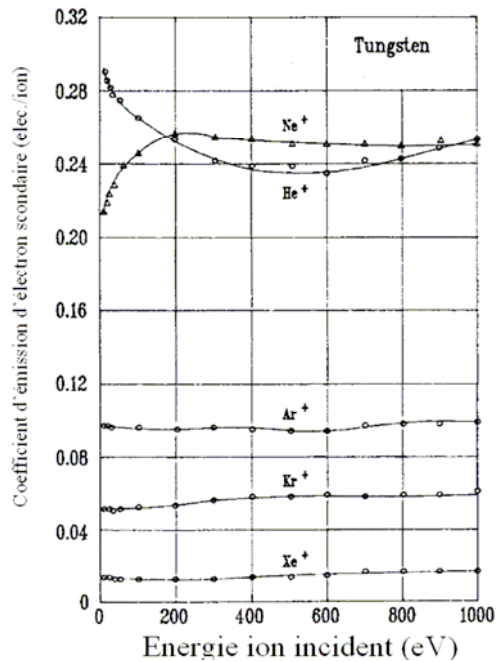
- L'ion est réfléchi par la surface et quitte celle-ci avec une énergie importante acquise dans la gaine. L'ion est généralement neutralisé dans ce cas.
- Il pénètre dans le volume du matériau cible, et deux phénomènes principaux sont à prendre en considération : l'émission d'électrons secondaires et/ou l'éjection d'atomes de la surface bombardée.



**Fig. 2.4. Interaction d'un ion avec une surface**

### 2.1.2.2. L'émission d'électrons secondaires

Lors de la collision entre un ion et une surface, l'éjection d'un ou plusieurs électrons par cette surface peut se produire (ce phénomène peut aussi intervenir lors du bombardement d'une surface par d'autres types de particules, tels que des atomes neutres énergétiques dans leur état fondamental, dans un état métastable ou des photons). Les électrons émis par la surface entrent alors dans le plasma avec une énergie importante, correspondant à la différence de potentiel entre la surface et le plasma, variant entre quelques eV et quelques centaines d'eV. Ces électrons secondaires jouent un rôle capital dans le maintien de la décharge électrique, car ils ionisent les atomes du gaz lors des collisions avec ceux-ci.



**Fig. 2.5. Coefficient d'émission d'électrons secondaires d'une surface de W en fonction de l'énergie des ions incidents et de leur nature** [Cha 1980].

Le nombre d'électrons émis par ion incident est appelé coefficient d'émission d'électrons secondaires. Ce coefficient dépend du type d'interaction entre la surface et l'ion incident. En particulier, la nature chimique et cristallographique de la surface ainsi que la nature de l'ion incident influencent fortement ce rendement d'émission électronique [Cha 1980]. En revanche, comme le montre la figure 2.5., l'énergie de l'ion incident a un effet assez peu marqué sur ce coefficient, pour des énergies inférieures à 1000 eV.

### 2.1.2.3. La pulvérisation [Cha 1980, Sig 1969]

Outre l'éjection d'électrons, le bombardement d'une surface par des ions peut également résulter en une éjection d'atomes de la surface. Ce phénomène est appelé pulvérisation (*sputtering* en anglais) de la surface du matériau cible.

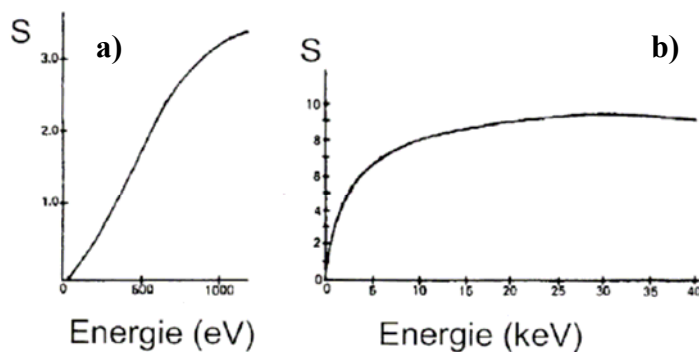
Dans ce cas, la collision entre l'ion incident et les atomes de la surface provoque un transfert d'énergie cinétique à ces derniers. Il s'ensuit une cascade collisionnelle omnidirectionnelle entre les atomes de la surface. Une grande partie de l'énergie mise en jeu est dissipée sous forme d'un échauffement du matériau cible, mais cette énergie peut provoquer l'expulsion d'atomes hors de la surface. Ce processus conduit alors à la formation d'une vapeur constituée des atomes éjectés, qui peut se condenser sur la surface d'un substrat

pour former une couche mince sur celle-ci (on parle de Physical Vapor Deposition – PVD). Cette vapeur est principalement composée d’atomes neutres, parfois de groupes d’atomes, ou clusters, car les ions éventuellement produits lors de ce phénomène sont généralement piégés par le puits de potentiel existant dans la gaine.

Le nombre moyen d’atomes éjectés du matériau cible par ion incident est appelé rendement de pulvérisation. Il dépend des masses et des numéros atomiques de l’ion et des atomes de la surface, ainsi que de l’énergie de liaison en surface des atomes de la cible. En outre, ce rendement dépend de l’énergie de l’ion incident [Cha 1980] : il existe un seuil énergétique, de quelques dizaines d’eV [Pay 1997], au-delà duquel la pulvérisation est effective. Au-delà de quelques keV, le rendement de pulvérisation est presque constant, jusqu’à une certaine valeur au-delà de laquelle il diminue. En effet, à ces énergies élevées, le parcours moyen de l’ion dans la matière augmente avec l’énergie, mais l’énergie apportée est distribuée dans un volume plus important. L’énergie transmise aux atomes de la surface reste alors quasi constante. En revanche lorsque l’énergie des ions est très élevée, ceux-ci sont implantés très profondément dans le matériau cible et la probabilité d’éjecter un atome de la surface se réduit. La figure 2.6. illustre ces aspects, pour une cible de cuivre bombardée par des ions Ar<sup>+</sup>.

Pour des ions dont l’énergie est comprise entre 100 eV et 1 keV, le rendement de pulvérisation  $S$ , en fonction de l’énergie des ions incidents  $E_i$ , est quasiment linéaire, et est défini par la relation suivante :

$$S(E_i) = \frac{3\rho}{4\pi^2} \frac{M_i M_c}{(M_i + M_c)^2} \frac{1}{U_0} E_i \quad (2.7.)$$



**Fig. 2.6. Rendement de pulvérisation pour une cible de Cu bombardée par des ions Ar<sup>+</sup>, a) pour des énergies inférieures au keV, b) pour des énergies de plusieurs keV [Cha 1980]**

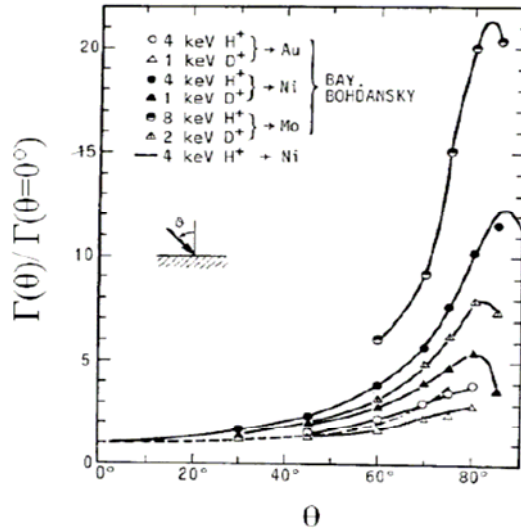
où  $M_i$  et  $M_c$  sont respectivement les masses de l'ion incident et des atomes de la surface cible,  $\rho$  est un paramètre proportionnel au rapport des masses  $M_c/M_i$ , et  $U_0$  est l'énergie de liaison en surface des atomes de la cible. (Le rendement de pulvérisation est d'autant plus faible que l'énergie de liaison surfacique du matériau,  $U_0$ , i.e. sa température de fusion, ou mobilité, est élevée).

Laegreid et Wehner ont étudié le rendement de pulvérisation de divers métaux bombardés par des ions  $Ne^+$  et  $Ar^+$  d'énergies variant entre 100 et 600 eV [Lae 1961]. Une partie des résultats de leur étude est présentée dans le tableau 2.1..

Cible	Neon				Rendement à l'énergie d'ions $Ar^+$ la plus basse		Argon			
	100	200	300	600	Rendement	$E$ (ev)	100	200	300	600
	(ev)	(ev)	(ev)	(ev)			(ev)	(ev)	(ev)	(ev)
Be	0.012	0.10	0.26	0.56	0.05	80	0.074	0.18	0.29	0.80
Al	0.031	0.24	0.43	0.83	0.11	100	0.11	0.35	0.65	1.24
Si	0.034	0.13	0.25	0.54	0.06	80	0.07	0.18	0.31	0.53
Ti	0.08	0.22	0.30	0.45	0.081	100	0.081	0.22	0.33	0.58
V	0.06	0.17	0.36	0.55	0.03	60	0.11	0.31	0.41	0.70
Cr	0.18	0.49	0.73	1.05	0.026	40	0.30	0.67	0.87	1.30
Fe	0.18	0.38	0.62	0.97	0.064	60	0.20	0.53	0.76	1.26
Co	0.084	0.41	0.64	0.99	0.048	60	0.15	0.57	0.81	1.36
Ni	0.22	0.46	0.65	1.34	0.067	60	0.28	0.66	0.95	1.52
Cu	0.26	0.84	1.20	2.00	0.10	60	0.48	1.10	1.59	2.30
Ge	0.12	0.32	0.48	0.82	0.017	30	0.22	0.50	0.74	1.22
Zr	0.054	0.17	0.27	0.42	0.027	60	0.12	0.28	0.41	0.75
Nb	0.051	0.16	0.23	0.42	0.017	60	0.068	0.25	0.40	0.65
Mo	0.10	0.24	0.34	0.54	0.027	60	0.13	0.40	0.58	0.93
Ru	0.078	0.26	0.38	0.67	0.012	60	0.14	0.41	0.68	1.30
Rh	0.081	0.36	0.52	0.77	0.19	100	0.19	0.55	0.86	1.46
Pd	0.14	0.59	0.82	1.32	0.033	50	0.42	1.00	1.41	2.39
Ag	0.27	1.00	1.30	1.98	0.22	60	0.63	1.58	2.20	3.40
Hf	0.057	0.15	0.22	0.39	0.004	40	0.16	0.35	0.48	0.83
Ta	0.056	0.13	0.18	0.30	0.01	60	0.10	0.28	0.41	0.62
W	0.038	0.13	0.18	0.32	0.008	60	0.068	0.29	0.40	0.62
Re	0.04	0.15	0.24	0.42	0.034	80	0.10	0.37	0.56	0.91
Os	0.032	0.16	0.24	0.41	0.057	100	0.057	0.36	0.56	0.95
Ir	0.069	0.21	0.30	0.46	0.019	60	0.12	0.43	0.70	1.17
Pt	0.12	0.31	0.44	0.70	0.032	60	0.20	0.63	0.95	1.56
Au	0.20	0.56	0.84	1.18	0.035	50	0.32	1.07	1.65	2.43 (500)
Th	0.028	0.11	0.17	0.36	0.017	60	0.097	0.27	0.42	0.66
U	0.063	0.20	0.30	0.52	0.14	100	0.14	0.35	0.59	0.97

**Tableau 2.1. Rendement de pulvérisation pour 28 éléments sous bombardement d'ions  $Ne^+$  et  $Ar^+$  [Lae 1961].**

Enfin, le rendement de pulvérisation est également influencé par l'angle d'incidence du flux d'ions par rapport à la normale à la surface pulvérisée, et atteint un maximum pour un angle d'environ  $80^\circ$  pour différents métaux [Was 1991], comme l'illustre la figure 2.7. (cette valeur dépend des matériaux considérés).



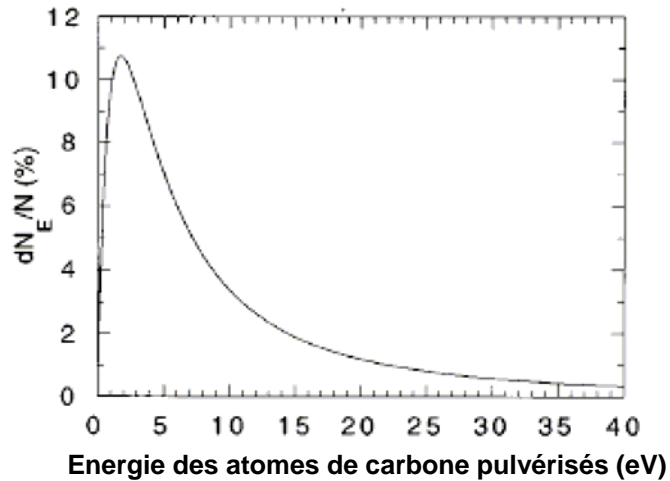
**Fig. 2.7. Rendement de pulvérisation normalisé par rapport au rendement à incidence rasante ( $\theta = 0^\circ$ ), en fonction de l'angle d'incidence des ions sur la surface [Was 1991].**

#### 2.1.2.4. Atomes de la vapeur

La distribution en énergie des atomes pulvérisés varie de quelques eV à quelques dizaines d'eV, ce qui est largement supérieur à l'énergie de particules évaporées thermiquement [Was 1991]. D'après le modèle développé par Thompson [Tho 1968], le nombre d'atomes  $dN_E$  éjectés du matériau cible avec une énergie cinétique comprise entre  $E$  et  $E + dE$

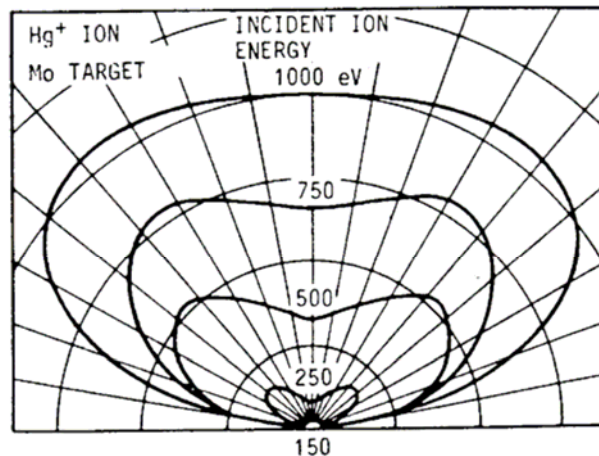
est proportionnel à la quantité 
$$1 - \frac{\sqrt{(M_i + M_c)^2 (U_0 + E)}}{4M_i M_c E_i}$$
. Il s'ensuit que le maximum de la 
$$E^2 \left(1 + \frac{U_0}{E}\right)^3$$

distribution se situe à quelques eV, et que plus de 90% des atomes pulvérisés ont une énergie supérieure à 1 eV, comme le montre la fig. 2.8., représentant la distribution en énergie d'atomes de carbone éjectés d'une cible de graphite polarisée à  $-680$  V [Mou 1996]. Dans ce cas précis, l'énergie moyenne des atomes pulvérisés est estimée à environ 10 eV.



*Fig. 2.8. Distribution en énergie d'atomes de carbone éjectés d'une cible de carbone polarisée à  $-680\text{ V}$  [Mou 1996].*

Enfin, le flux d'atomes pulvérisés du matériau cible varie en fonction de l'angle d'éjection, comme le montre la fig. 2.9..



*Fig. 2.9. Distribution angulaire d'atomes de Mo sous bombardement d'ions  $\text{Hg}^+$ , en fonction de l'énergie des ions incidents [Was 1991].*

## 2.2. La pulvérisation magnétron ionisée

Un certain nombre de techniques utilisant des plasmas froids, de types de décharges, sont employés pour réaliser des dépôts de couches minces. En fonction du type de dépôt à effectuer, divers procédés sont choisis. Ainsi, pour le dépôt de semi-conducteurs, la CVD



(Chemical Vapor Deposition), la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou la MBE (Molecular Beam Epitaxy) peuvent être utilisés, tandis que pour le dépôt de nitrures ou d'oxydes, l'évaporation ou l'ablation laser sont de bons candidats. Pour élaborer des couches minces métalliques, la pulvérisation diode ou la pulvérisation magnétron sont parfaitement adaptées. La pulvérisation magnétron ionisée constitue une évolution de la pulvérisation magnétron conventionnelle et apparaît comme un procédé particulièrement intéressant et versatile pour le dépôt de métaux en films minces.

### **2.2.1. La pulvérisation diode**

Les décharges diodes sont les premières décharges à avoir été utilisées pour le dépôt de films minces. Elles sont produites par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans un gaz à basse pression, conduisant à la création d'un plasma. Le matériau à pulvériser constitue généralement la cathode du dispositif (électrode polarisée négativement).

Cette électrode peut être alimentée en continu (DC), pour le dépôt de matériaux conducteurs, ou en radio-fréquence (RF), pour le dépôt de matériaux conducteurs et isolants. En effet, dans le cas des matériaux isolants, l'alternance de polarité permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cible, qui empêcherait sa pulvérisation en supprimant le puits de potentiel lié à la gaine. La polarisation RF de la cathode nécessite une boîte d'accord afin d'adapter l'impédance du générateur à celle du plasma et d'annuler ainsi la puissance réfléchi par celui-ci.

La gamme de pression communément utilisée pour ce type de procédé est comprise entre 1 et 100 Pa. Dans cette gamme de pression, le libre parcours moyen est faible et inférieur à la taille de la gaine, de l'ordre du centimètre. Par conséquent, les ions ont une probabilité élevée de subir des collisions, des échanges de charge et des transferts d'énergie cinétique avant d'atteindre la surface de la cible, et le rendement de pulvérisation, donc la vitesse de dépôt, est faible. De plus, étant donné que la distance cible-substrat est généralement de l'ordre de la dizaine de centimètres et le libre parcours moyen inférieur au centimètre, il est impossible de tirer profit de l'énergie des espèces pulvérisées.

Au début des années 1970, un procédé alternatif à la pulvérisation diode fut développé afin de pallier ces limitations : la pulvérisation magnétron.

## 2.2.2. La pulvérisation magnétron

Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode. L'intensité du champ magnétique de ces aimants, au voisinage de la cible et parallèlement à sa surface, est de quelques centaines de Gauss [Bog 2002].

La combinaison du champ électrique  $\vec{E}$  présent dans la gaine et du champ magnétique  $\vec{B}$  lié aux aimants agit sur les électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz  $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$ , où  $q$  est la charge des particules et  $\vec{v}$  leur vitesse : les électrons sont piégés par les lignes de champ magnétiques, autour desquelles leurs trajectoires s'enroulent. La densité d'électrons aux abords de la cible est ainsi augmentée, et la probabilité d'ioniser les atomes du gaz est accrue. Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation du rendement de pulvérisation [Tho 1978].

La force de Lorentz est maximale lorsque le champ électrique est perpendiculaire au champ magnétique, et résulte en un confinement électronique maximal dans cette zone. Le bombardement n'est donc pas homogène sur l'ensemble de la cible et l'érosion préférentielle de celle-ci reflète directement ce phénomène, faisant apparaître une zone plus « creusée » à l'endroit où les deux champs sont perpendiculaires (environ 30 à 40% seulement de la cible est érodée).

Type de décharge	Diode	Magnétron
Pression	1 à 100 Pa	0,1 à 10 Pa
Libre parcours moyen	< 1cm	> 1 cm
Courant ionique sur la cible	1 mA.cm <sup>-2</sup>	> 10 mA.cm <sup>-2</sup>
Tension de cible	1,5 à 3 kV	< 1 kV
Vitesse de dépôt	5 à 50 nm.min <sup>-1</sup>	≈ μm.min <sup>-1</sup>

**Tableau 2.2. Comparaison des principales caractéristiques typiques des décharges diode et magnétron**

Le tableau 2.2. compare les principales caractéristiques des décharges diode et magnétron. Le procédé magnétron, par rapport à la pulvérisation diode, permet d'abaisser la pression aux alentours d'1 Pa [Wai 1978]. Additionnée à une réduction de la taille de la gaine cathodique, cette diminution de la pression de dépôt entraîne une large augmentation du libre parcours moyen des ions. Par conséquent, leur énergie s'en trouve considérablement accrue et

résulte en une augmentation du rendement de pulvérisation ainsi que de l'énergie cinétique des espèces déposées. La vitesse de dépôt est améliorée d'un facteur 10 environ, et le contrôle des propriétés structurales des films est beaucoup plus large. Enfin, le procédé magnétron permet de travailler, pour un courant de cible équivalent, à des tensions appliquées plus faibles [Wai 1978].

### 2.2.3. La pulvérisation magnétron ionisée

Les besoins de la microélectronique, en particulier le dépôt de films d'épaisseur homogène dans des vias et des tranchées à facteur de forme élevé, conduisirent à un intérêt grandissant pour les plasmas à haute densité, dans lesquels le taux d'ionisation des espèces pulvérisées est élevé. En effet, la pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt importantes, mais les espèces éjectées de la cible sont rarement ionisées à plus de quelques % [Hel 2006]. Dans ce type de décharge, le contrôle de l'énergie des espèces s'effectue principalement sur les ions du gaz utilisé, et la maîtrise de la directionnalité du dépôt est difficilement possible étant donné l'absence de charge de la majorité des particules déposées. En effet, il est théoriquement possible d'accroître la densité du plasma en magnétron conventionnel, en augmentant la puissance sur la cible, mais cette augmentation entraîne une surchauffe de la cible qui peut mener à sa fusion partielle. Afin de pallier ces limitations, des dispositifs consistant à appliquer une puissance très importante sur la cible, durant un temps très court, ont été développés ; ce type de procédé est appelé HPPMS (High Power Pulse Magnetron Sputtering) ou pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance. Ces procédés permettent, en appliquant des puissances supérieures à  $1000 \text{ W.cm}^{-2}$  sur des durées inférieures à  $100 \mu\text{s}$ , d'obtenir des taux d'ionisation d'espèces pulvérisées très élevés [Hel 2006]. Ainsi, Kouznetsov et al. [Kou 1999] parviennent par cette technique à des taux d'ionisation du Cu de l'ordre de 70 %, permettant ainsi le remplissage de tranchées à facteur de forme élevé. De même, Bohlmark et al. [Boh 2005] mentionnent des taux d'ionisation du Ti pulvérisé approchant 90 %.

D'autre part, des dispositifs de collimation des neutres ont été développés pour améliorer la directionnalité du flux de neutres lors du remplissage de tranchées, mais cette amélioration se fait au détriment de la vitesse de dépôt, une partie des neutres se trouvant captée par le système de collimation [Ros 1995].

Dans les années 1990, des procédés sont développés afin d'augmenter significativement le taux d'ionisation des espèces pulvérisées et permettre ainsi le contrôle de leur énergie et de leur directionnalité dans un champ électrique. Le principe général de ces techniques est d'utiliser un plasma secondaire entre la source et le substrat, qui ionise les particules après qu'elles ont été pulvérisées. Lorsque le flux déposé est constitué d'une proportion d'ions supérieure à celles des neutres, le procédé est appelé IPVD (Ionized Physical Vapor Deposition) [Hop 2000].

Les premiers systèmes IPVD étaient composés d'une cathode magnétron, pour l'aspect pulvérisation, et d'une décharge secondaire créée soit par micro-ondes [Mus 1991, Boi 2004], soit par couplage inductif avec le plasma [Ros 1994, Van 1998]. Dans le cadre de la présente étude, nous nous sommes intéressés spécifiquement à ce dernier cas.

Afin de générer un plasma hautement ionisé par couplage inductif dans le cadre d'une décharge magnétron, une spire d'induction est placée parallèlement à la cathode, immergée dans le plasma ou adjacente à celui-ci. Cette spire est généralement alimentée en RF à 13,56 MHz en utilisant un générateur d'impédance  $50 \Omega$  via une boîte d'accord à capacités variables. La puissance d'alimentation de la spire RF se situe généralement entre 200 et 1000 W selon le diamètre de la spire. Helmersson *et al.* [Hel 2006] ont récemment donné à ce type d'appareillage la dénomination « Inductively Coupled Plasma-Magnetron Sputtering » (ICP-MS). Ce type de décharge est communément utilisé dans une gamme de pression variant de 0,1 à 7 Pa [Hel 2006], même si l'efficacité du procédé est meilleure pour des pressions plus élevées qu'en magnétron conventionnel, car l'ionisation nécessite une décharge comportant un grand nombre de collisions. Le choix de la pression de dépôt est donc un compromis entre une pression assez faible ( $\leq 7$  Pa), car le fonctionnement d'une cathode magnétron est basé sur un libre parcours moyen élevé [Min 2003], et une pression suffisamment importante ( $> 0,5$  Pa) pour que la thermalisation des espèces soit effective, en application, pour que le libre parcours moyen des espèces neutres soit inférieur à la distance entre cible et substrat afin d'être ionisé par collision [Hop 1995, Hop 1998].

En effet, les principaux mécanismes invoqués pour expliquer l'ionisation des espèces pulvérisées dans ce procédé, sont l'ionisation par collision électronique (voir § 2.1.1.2.), prédominante dans le cas de fortes densités électroniques ( $n_e \gg 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ), et la réaction de Penning (voir § 2.1.1.2.) pour des densités électroniques faibles ( $n_e \ll 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) [Hop 2000].

Elément	Potentiel d'ionisation (eV)
Al	5,99
Cr	6,77
Cu	7,73
Mo	7,1
Ti	6,83
Ta	7,55
Ar	15,76
Kr	14,00
Ne	21,56

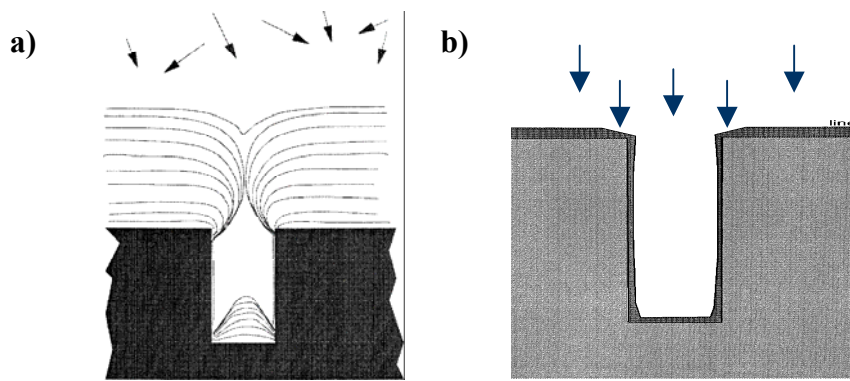
**Tableau 2.3. Premiers potentiels d'ionisation de quelques métaux et gaz communément utilisés en IPVD**

Les taux d'ionisation d'espèces métalliques pulvérisées obtenus par cette technique peuvent être très importants. En effet, comme le montre le tableau 2.3., les potentiels d'ionisation de nombreux métaux communément utilisés se situent entre 6 et 8 eV, et sont significativement inférieurs à ceux des gaz habituellement employés en pulvérisation, supérieurs à 14 eV (le potentiel d'ionisation de l'argon, utilisé dans cette étude, étant de 15,76 eV). Les métaux sont alors ionisés de manière importante par les électrons énergétiques indispensables au maintien du plasma, dont l'énergie est supérieure au potentiel d'ionisation de l'argon, et donc très supérieure à celui des espèces métalliques pulvérisées. Ainsi, selon Hopwood <sup>[Hop 2000]</sup>, les fractions de flux ionisées peuvent atteindre 80% dans le cas du Ti et 35% pour du Cu. De même, Konstantinidis <sup>[Kon 2004]</sup> parle de taux d'ionisation du Ti pouvant atteindre 90 %. Enfin, Vanderbecq et al. <sup>[Van 1998]</sup> sont parvenus à ioniser des atomes d'Al à 70%, et Rosnagel et al. à 85% <sup>[Ros 1994]</sup>.

Généralement, à pression et puissance sur la cathode constantes, le taux d'ionisation des espèces pulvérisées augmente et sature à mesure de l'augmentation de la puissance RF dans la spire <sup>[Wan 1999]</sup>.

Les taux d'ionisation d'espèces pulvérisées obtenus en pulvérisation magnétron ionisée - que nous appellerons par la suite IMS (pour « Ionized Magnetron Sputtering ») – ouvrent la voie à de nombreuses applications utilisant la directionnalité des espèces chargées ainsi que le contrôle de leur énergie.

Concernant le dépôt de films conformes, c'est-à-dire d'épaisseur constante, sur des géométries à facteur de forme élevé, la figure 2.10. présente les résultats obtenus par



**Fig. 2.10. Dépôt de films sur des géométries à fort rapport d'aspect, a) en pulvérisation magnétron conventionnelle, b) en IMS [Ros 1998].**

Rossnagel [Ros 1998]. Ce procédé permet d'éviter la formation de « lèvres » à l'ouverture de vias ou de tranchées, habituellement observées en pulvérisation magnétron conventionnelle. De plus, il permet le remplissage de tranchées à rapport d'aspect aussi élevés que 4:1 [Hop 1995].

En outre, comme l'ont montré Angleraud et al. [Ang 2003, Ang 2004] sur des couches minces de C et  $CN_x$ , cette technique permet d'agir sur la vitesse de dépôt en agissant sur l'énergie des espèces ionisées via la polarisation du substrat. Ainsi, pour de faibles énergies, typiquement au potentiel flottant, la vitesse de dépôt est accrue car les flux d'espèces le sont. En revanche, pour de très fortes énergies, i.e. pour une forte différence de potentiel entre plasma et substrat, la vitesse de dépôt est proche de 0, voire négative dans le cas d'une gravure du matériau engendrée par sa repulvérisation en cours de dépôt. Cette compétition entre dépôt et gravure permet de réaliser des dépôts sélectifs en polarisant le substrat, à savoir le dépôt d'une couche sur des portions de substrat isolantes et l'absence de dépôt sur les parties conductrices.

Enfin, ce procédé, par les apports énergétiques au film en croissance qu'il engendre, permet un contrôle de la microstructure et des propriétés des films déposés. Les modifications entraînées sont généralement dues à la combinaison des effets liés au bombardement du film par les espèces pulvérisées ionisées, et par les ions du gaz de la décharge. Ainsi, Tanaka et al. [Tan 1999] ont montré qu'il était possible d'altérer, en agissant sur le flux et l'énergie des ions, les propriétés mécaniques et électriques de films minces de TiN : la taille des colonnes, la densité ainsi que la topographie de surface sont considérablement améliorées, et l'orientation préférentielle (111) se change en (200). De plus la résistivité est diminuée de manière significative. De même, Helmersson [Hel 2006] souligne que la maîtrise de l'énergie des ions par ce procédé permet de contrôler les différentes phases d'un matériau, la densité de défauts, la composition du film (en agissant sur la repulvérisation sélective du film), et d'implanter des

atomes par procédé de « knock-on » ou de sub-plantation d'ions. Relativement aux théories sur les contraintes résiduelles présentées dans le chapitre 1, ce procédé devrait permettre de contrôler ces propriétés mécaniques des films minces.

### 2.3. Dispositif expérimental d'IMS utilisé

Le dispositif expérimental de pulvérisation magnétron ionisée utilisé pour cette étude est présenté sur la fig. 2.11.. Il est constitué :

- d'une enceinte à décharge sous vide
- d'une cathode magnétron, alimentée par un générateur DC ou RF
- d'une spire alimentée par un générateur RF

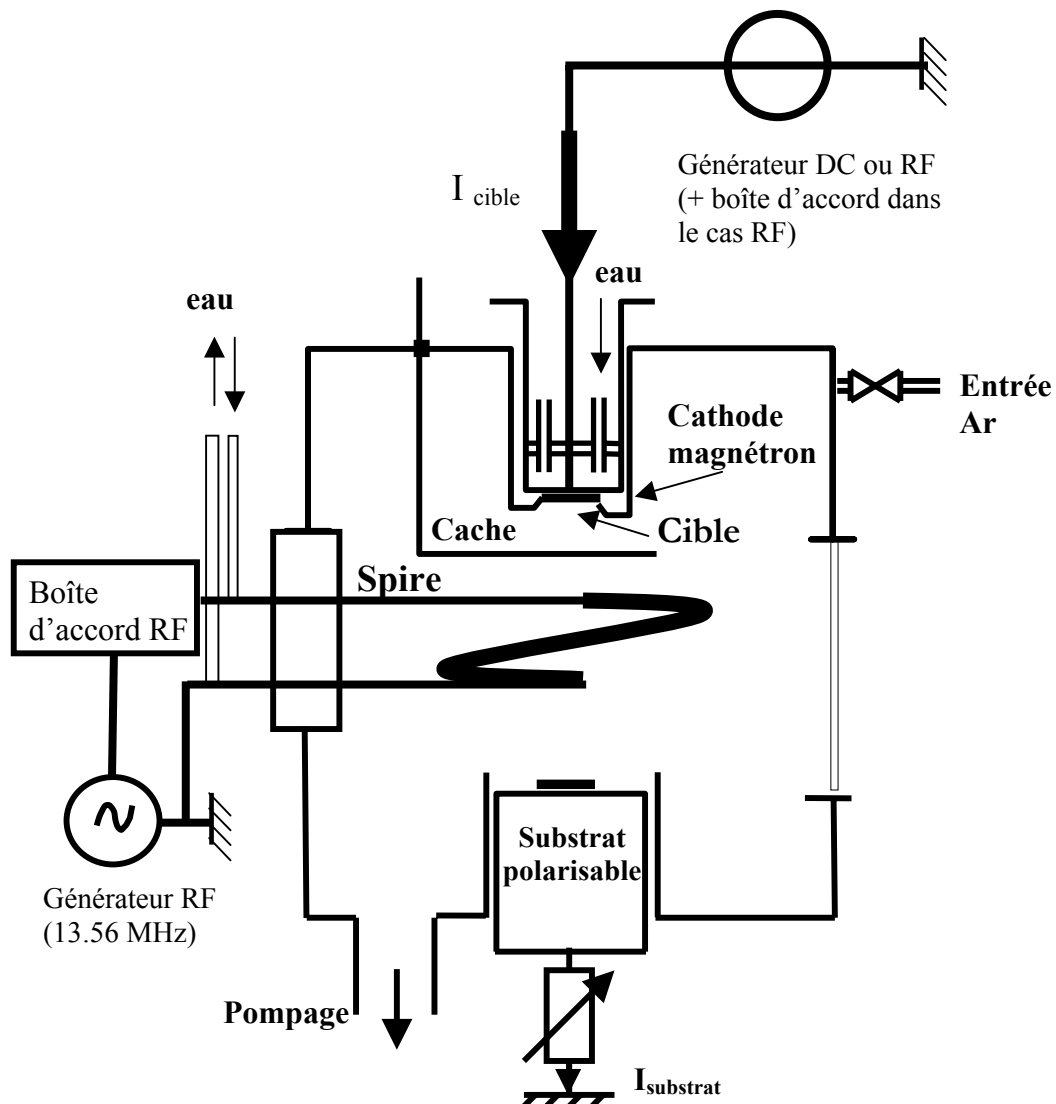


Fig. 2.11. Dispositif expérimental

- L'enceinte à décharge

L'enceinte utilisée, en acier inoxydable, est cylindrique, de hauteur 33 cm et de diamètre 32 cm. Elle comporte deux hublots diamétralement opposés, de diamètre utile 10 cm, ainsi que quatre autres ouvertures, dont une permettant la mise en place rapide des échantillons. La mise sous vide de l'enceinte s'effectue, dans un premier temps, par prévidage grâce à une pompe à palettes Leybold-Heraeus Trivac D25B, d'un débit de 25 m<sup>3</sup>/h, permettant d'obtenir un vide primaire maximal de 0,013 Pa. Une pompe turbomoléculaire Leybold Turbovac 361, d'un débit de 350 l/s, couplée à une pompe à palettes Leybold-Heraeus Trivac D16B, d'un débit de 16 m<sup>3</sup>/h, est ensuite utilisée pour atteindre une pression résiduelle de dépôt inférieure à 10<sup>-4</sup> Pa.

Cette pression résiduelle est mesurée par une jauge Penning à cathode froide de marque Pfeiffer, et la pression lors du dépôt est mesurée par une jauge à capacitance (MKS Baratron 252A). Le gaz de décharge utilisé dans cette étude est l'argon, dont la pression, P, varie, pour la plupart des dépôts, entre 0,4 et 6,7 Pa. Le gaz est introduit dans l'enceinte à l'aide d'une fuite calibrée de marque Burkert, et le débit d'argon est contrôlé par un débitmètre Tylan 2900 Series.

Le substrat est posé dans la partie inférieure de l'enceinte sur un porte-substrat horizontal polarisable de diamètre 10,4 cm, en acier inoxydable. La polarisation du porte-substrat peut s'effectuer par l'intermédiaire d'une résistance de valeur R variable, placée entre le porte-substrat et la masse, qui permet d'ajuster la valeur du potentiel substrat, V<sub>s</sub>, entre 0 V (à R = 0) et le potentiel flottant (à R = ∞), ou via un générateur continu (DC) externe pour des polarisations négatives comprises entre 0 et -300 V. Les parois de l'enceinte sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode du dispositif.

Enfin, un cache mobile permet de masquer la cible durant la prépulvérisation. Cette phase de 5 min précède chaque dépôt afin de faire dégazer les éventuelles espèces adsorbées sur la cible lors de la remise à l'air (changement d'échantillon) et pour que la pulvérisation s'effectue dans un régime permanent de fonctionnement, en particulier concernant la température.



- La cathode magnétron

Trois types différents de cathodes planes magnétron circulaires ont été utilisés dans cette étude. La plupart des résultats présentés ont été obtenus sur une cathode US'Gun II R.F. Planar Magnetron. Cependant certaines caractérisations ont été effectuées en utilisant une source Kurt J. Lesker Torus, équipée de deux types d'aimants différents.

Dans les trois cas de figure, la source est placée à la verticale du porte-substrat, à une distance de 80 mm par rapport à celui-ci. La source magnétron est refroidie par une circulation d'eau, et peut être alimentée en DC ou en RF. Pour l'alimentation continue de la cathode, nous avons employé un générateur Advanced Energy MDX-1K, dont la puissance de sortie était fixée à 150 W (la puissance maximale qui peut être délivrée par ce générateur est de 1 kW, et l'intensité de sortie est limitée à 1A).

Pour l'alimentation RF à 13,56 MHz, un générateur Advanced Energy RFX-600 a été utilisé, également avec une puissance de sortie de 150 W (la puissance maximale délivrée est de 600 W et l'impédance de sortie est de 50  $\Omega$ ). Le transfert de puissance électrique vers la source magnétron, dans ce cas, s'effectue par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance, appelé boîte d'accord, qui permet d'adapter l'impédance connectée en sortie du générateur RF à 50  $\Omega$  (impédance boîte d'accord + plasma excité à 13,56 MHz), afin de minimiser la puissance réfléchiée par le système, et ainsi d'optimiser le transfert d'énergie du générateur RF vers le plasma. L'adaptation d'impédance est réalisée en mode automatique ou manuel par le biais de deux condensateurs variables à air, pilotés par des moteurs contrôlés par le boîtier de commande.

Enfin, la cible cylindrique à pulvériser, de diamètre 50 mm et d'épaisseur 3 mm, est fixée à la cathode par l'intermédiaire d'une bague. Dans le cas de la source magnétron US'Gun II, la cible doit être enduite d'une pâte conductrice avant d'être positionnée sur la cathode, afin d'assurer un bon contact électrique ainsi qu'une bonne conduction thermique. Deux matériaux de cible différents ont été utilisés dans cette étude, le carbone et le  $\text{Mo}_{0,68}\text{Cr}_{0,32}$ . La cible de carbone est en graphite fritté, de pureté 99,995 %, et la cible de l'alliage MoCr, de pureté 99,95 %, est obtenue par fusion par arc.

- La spire RF

Le dispositif permettant de produire le plasma secondaire, destiné à ioniser les espèces pulvérisées, est constitué d'une spire métallique creuse à un tour en acier inoxydable, dont la section est de 6 mm et le diamètre de 80 mm. Cette spire, refroidie par circulation d'eau, est positionnée à égale distance de la cible et du porte-substrat. Elle est alimentée par un générateur RF à 13,56 MHz Advanced Energy RFX-600, par le biais d'une boîte d'accord ATX-600, dont les caractéristiques sont similaires à celles du système générateur RF/boîte d'accord employé pour alimenter la source magnétron. La puissance RF,  $P_{\text{spire}}$ , variant entre 0 et 450 W, est appliquée entre la masse et la boîte d'accord.

## **2.4. Conclusion**

La pulvérisation magnétron ionisée est une technique très récente qui présente tous les avantages de la pulvérisation magnétron, à savoir une température de synthèse de films faible, une vitesse de dépôt élevée, des tensions de cible assez faibles, ainsi que des énergies significatives d'espèces neutres, permettant d'agir sur les propriétés structurales des films déposés. Mais étant donné les taux d'ionisation extrêmement élevés qu'elle engendre, pouvant atteindre jusqu'à 90% dans certains cas, elle permet en outre un contrôle beaucoup plus important des espèces pulvérisées, et les conséquences sur le contrôle de la structure des couches minces déposées et de leurs propriétés est extrêmement prometteur. Ainsi, elle a déjà démontré ses capacités en termes de dépôt dans des structures à fort rapport d'aspect, de maîtrise de vitesse de gravure, de sélectivité des dépôts et de modification des propriétés structurales des films déposés. Le contrôle qu'elle offre sur l'énergie des espèces du plasma en fait par conséquent un excellent candidat dans le cadre de la maîtrise des contraintes dans les couches minces.

## **Références bibliographiques :**

- [Ang 2003] B. Angleraud, N. Mubumbila et P.Y. Tessier, *Diamond Relat. Mater.*, 12, 2003, 1093
- [Ang 2004] B. Angleraud et P.Y. Tessier, *Surf. Coat. Technol.*, 180-181, 2004, 59
- [Bog 2002] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen, *Spectrochim. Acta Part B*, 57, 2002, 609
- [Boh 2005] J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A.P. Ehiasarian et U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23 (1), 2005, 18
- [Boi 2004] C. Boisse-Laporte, O. Leroy, L. de Poucques, B. Agius, J. Bretagne, M.C. Hugon, L. Teulé-Gay et M. Touzeau, *Surf. Coat. Technol.*, 179, 2004, 176
- [Cha 1980] B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, J. Wiley & Sons, New York, USA, 1980
- [Che 1974] F.F. Chen, "Introduction to Plasma Physics", Plenum Press, 1974
- [Con 2000] H. Conrads et M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9, 2000, 441
- [Gra 2006] A. Granier, "Plasmas Froids", Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2006
- [Hel 2006] U. Helmersson, M. Lättemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian et J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films*, 513, 2006, 1
- [Hes 1988] K.R. Hess et W.W. Harrison, *Anal. Chem.*, 60, 1988, 691
- [Hop 1995] J. Hopwood et F. Qian, *J. Appl. Phys.*, 78 (2), 1995, 758
- [Hop 1998] J. Hopwood, *Phys. Plasmas*, 5 (5), 1998, 1624
- [Hop 2000] J.A. Hopwood, "Thin Films: Ionized Physical Vapor Deposition", Academic Press, San Diego, 2000
- [Kon 2004] S. Konstantinidis, "Diagnostic de plasmas magnétron ionisés. Application aux décharges amplifiées par boucle d'induction radiofréquence et au magnétron pulsé à haute puissance », Thèse de l'Académie Universitaire Wallonie-Bruxelles, 2004.
- [Kou 1999] V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson et I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.*, 122, 1999, 290
- [Lae 1961] N. Laegreid et G.K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, 32 (3), 1961, 365
- [Lam 2003] Th. Lampe, S. Eisenberg et E. Redrigez Cabeo, *Surf. Coat. Technol.*, 1-7, 2003, 174
- [Min 2003] T. M. Minea, B. Angleraud, N. Mubumbila, P.Y. Tessier et G. Turban, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175, 2003, 49
- [Mou 1996] E. Mounier et Y. Pauleau, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14(4), 1996, 2535

- [Mus 1991] J. Musil, S. Kadlec et W.-D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films*, 9, 1991, 1171
- [Pay 1997] R. Payling, D.G. Jones et A. Bengston, “Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Chichester, Angleterre, 1997
- [Pla 1991] “Plasma processing of Materials”, National Academic Press, Washington D.C., USA, 1991
- [Ros 1990] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo and W.D. Westwood, “Handbook of Plasma Processing Technology”, Noyes Publications, 1990
- [Ros 1994] S.M. Rossnagel et J. Hopwood, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (1), 1994, 449
- [Ros 1995] S.M. Rossnagel, *Thin Solid Films*, 263, 1995, 1
- [Ros 1998] S.M. Rossnagel, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16 (5), 1998, 2585
- [Sig 1969] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, 184, 1969, 383
- [Tan 1999] Y. Tanaka, E. Kim, J. Forster et Z. Xu, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 1999, 416
- [Tho 1968] M.W. Thompson, *Philos. Mag.*, 18, 1968, 377
- [Tho 1978] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15 (2), 1978, 171
- [Van 1998] A.C. Vanderbecq, M. Wautelet, J.P. Dauchot, M. Hecq, A.M. Pointu et A. Ricard, *J. Appl. Phys.*, 84 (1), 1998, 100
- [Wai 1978] Waits R. K. , *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(2), 1978, 179
- [Wan 1999] W. Wang, J. Foster, T. Snodgrass, A.E. Wendt et J.H. Booske, *J. Appl. Phys.*, 85 (11), 1999, 7556
- [Was 1991] K. Wasa et S. Hayakawa, “Handbook of Sputter Deposition Technology”, Noyes Publications, Park Ridge, USA, 1991

## **Chapitre 3**

# **Techniques expérimentales d'analyse des films et du plasma**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales de caractérisation qui ont été utilisées dans cette étude. La première partie concerne l'analyse des couches minces déposées, et décrit les techniques employées pour la mesure de l'épaisseur des films, puis s'intéresse aux diverses méthodes employées dans le cadre de l'utilisation de la diffraction des rayons X pour la détermination de la texture, des tailles de grains et des microdéformations dans ceux-ci. Ensuite, après une présentation des techniques de détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces élaborées, ainsi que des constantes élastiques associées, nous décrivons les méthodes d'imagerie et d'analyses élémentaires employées, pour terminer sur l'appareillage de nano-indentation ayant servi à la détermination des caractéristiques mécaniques des films. La seconde partie porte sur les caractérisations liées au système de dépôt, à savoir la spectroscopie d'émission optique effectuée sur les espèces du plasma, et la mesure des caractéristiques électriques de la décharge.

## **3.1. Techniques de caractérisation des films déposés**

### **3.1.1. Mesures d'épaisseur**

Les mesures d'épaisseur des films déposés ont été déterminées par deux méthodes différentes : la microscopie électronique à balayage et la profilométrie.

Le microscope électronique à balayage (MEB) a permis d'obtenir, après clivage des échantillons, des photographies en coupe permettant la mesure de l'épaisseur des couches d'après l'échelle calibrée fournie par les clichés. Davantage de détails concernant le microscope utilisé sont fournis dans la section 3.1.4.1..

Cette technique permet d'obtenir des mesures d'épaisseur avec une précision d'environ 5 nm, pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 100 nm. En revanche, pour

les films moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des films en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés.

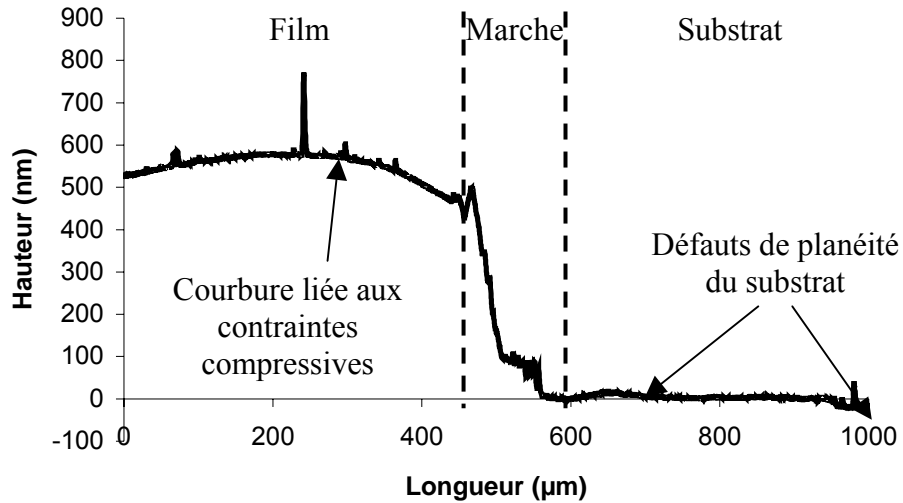
La profilométrie est une technique qui consiste à effectuer le balayage, entre deux points fixés, de l'échantillon par une pointe en contact avec celui-ci. L'enregistrement des variations de hauteur de la pointe permet d'obtenir le profil de l'échantillon dans le plan vertical considéré. Ainsi, lorsqu'une marche est créée sur un substrat revêtu d'une couche mince, c'est-à-dire lorsqu'il existe sur celui-ci une transition abrupte entre une zone de substrat nu et une zone recouverte du film, l'enregistrement du profil de la marche permet alors d'évaluer l'épaisseur de la couche.

Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak 8 utilisant une pointe de  $2,5 \mu\text{m}$  de rayon de courbure, dont le contact avec l'échantillon s'effectue avec une force d'appui programmable. Dans nos expériences, cette force était fixée à  $29,4 \mu\text{N}$ , ce qui correspond à une masse d'1 mg.

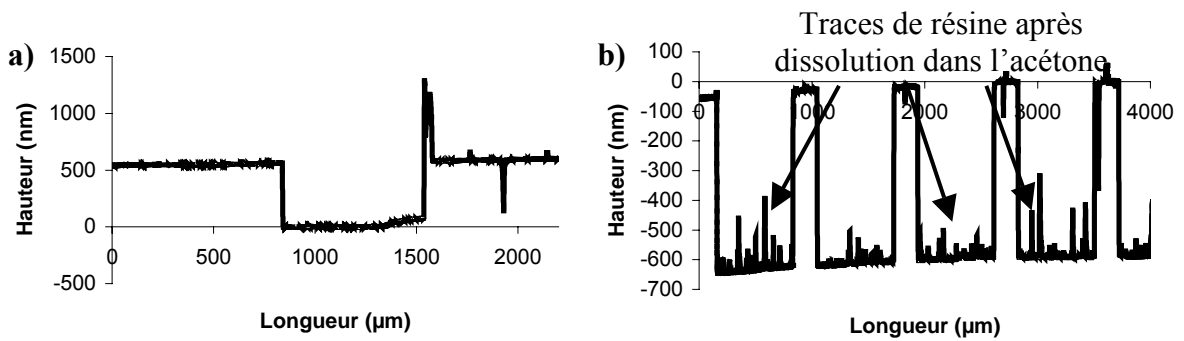
La résolution sur la longueur du profil est déterminée par le rapport entre temps d'acquisition et longueur de profil, sachant que l'enregistrement des données s'effectue à raison de 300 points/s. Ainsi pour une longueur de profil de 20 mm et un temps d'acquisition de 30 s, l'espacement entre deux points de mesure est de  $2,22 \mu\text{m}$ . La sensibilité verticale est d'1 nm, et les mesures d'épaisseur de marches de couches minces sont possibles dans la plage de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres.

Au vu des limitations de mesure liées à l'utilisation du MEB, et étant donné la simplicité d'utilisation du profilomètre par rapport au MEB, qui nécessite une préparation d'échantillon (clivage, métallisation, ...), l'utilisation de la profilométrie semble le choix le plus intéressant pour les mesures d'épaisseur dans notre cas. Cependant, les premières comparaisons effectuées entre les résultats obtenus par les deux techniques faisaient apparaître des différences pouvant atteindre 50 % pour certains échantillons. Après avoir exclu la possibilité d'une erreur de mesure par microscopie suite à des vérifications de la calibration du microscope, il s'est avéré que l'erreur commise provenait de la méthode de mesure par profilométrie. En effet, celle-ci consistait à mesurer une marche créée durant le dépôt, en appliquant un cache en verre d'épaisseur  $125 \mu\text{m}$ . Les effets d'ombrage induits par ce cache, ajoutés à la courbure du substrat liée aux contraintes résiduelles dans la couche, ainsi qu'aux défauts de planéité du substrat nu, entraînaient des difficultés de lisibilité des profils obtenus, provoquant des erreurs sur la mesure, comme l'illustre la fig. 3.1..

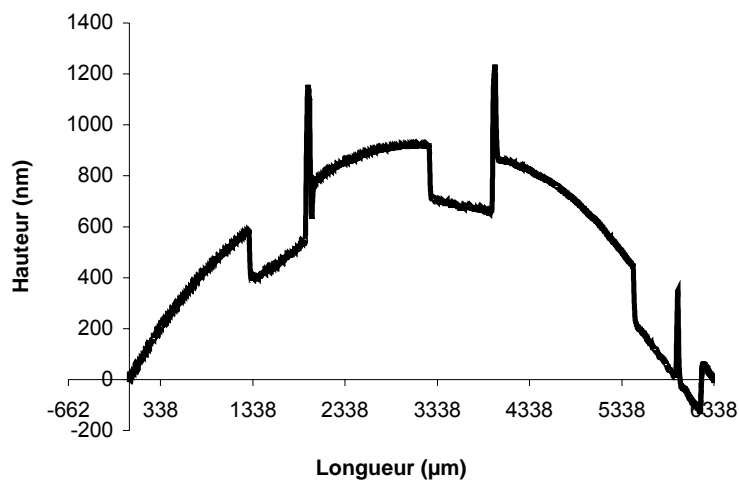




**Fig. 3.1.** Profil établi sur un échantillon comportant une marche créée durant le dépôt par un cache en verre, pour un film comportant des contraintes résiduelles compressives.



**Fig. 3.2.** Profils établis sur des marches créées a) par dissolution d'un trait de stylo, b) par dissolution de plots de résine définis par photolithographie.



**Fig. 3.3.** Profil obtenu sur un échantillon comportant trois marches réalisées par dissolution de traits de stylo dans de l'alcool, et dont les contraintes résiduelles du film sont compressives.

Deux autres solutions ont donc été envisagées pour la création de marches : l'utilisation de plots de résine d'1  $\mu\text{m}$  de hauteur, réalisés par photolithographie sur substrat de Si, et l'utilisation de traits de stylo « permanent » sur substrat de Si. Dans les deux cas, l'objectif était de déposer le film sur les « structures » du substrat et de créer une marche nette en dissolvant ces « structures » après dépôt d'après le procédé de lift-off couramment employé en micro-électronique. (La résine utilisée se dissout dans l'acétone et l'encre du stylo dans l'alcool, en utilisant un bain à ultrasons.) Comme le montre la fig. 3.2., les marches obtenues par ces techniques sont mieux définies que celles obtenues précédemment. En outre, au vu de la netteté des marches créées dans les deux cas, la dissolution des traits de stylo paraît plus aboutie que celle des plots de résine, comme l'illustre la fig. 3.2.b).

Des comparaisons entre les mesures d'épaisseur réalisées sur ces deux types de marche et sur des images MEB ayant montré une très bonne concordance, la technique de profilométrie utilisant les marches créées par des traits de stylo a finalement été retenue. La fig. 3.3. présente le résultat obtenu sur un échantillon présentant une forte contrainte de compression, et dont l'épaisseur est de 220 nm : l'utilisation de trois traits de stylo a été adoptée pour plus de précision sur la mesure, et la netteté des marches obtenues est suffisamment importante pour permettre une mesure avec une résolution de 5 nm environ.

### **3.1.2. Diffraction des rayons X**

La structure cristalline des couches a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour principe la diffraction des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau.

Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$ . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

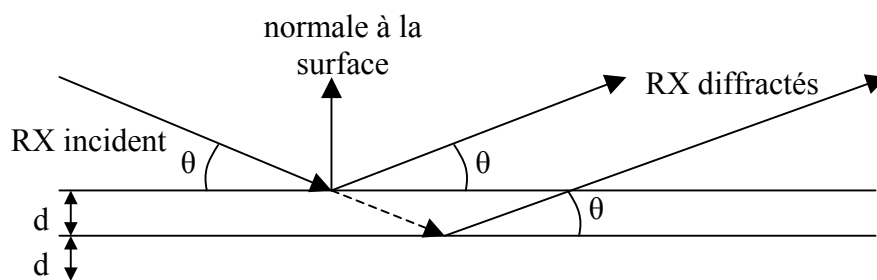
$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda , \quad (3.1.)$$

où  $n$  est l'ordre de la réflexion,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, du même ordre de grandeur que les distances sondées, et  $\theta$  est l'angle d'incidence (également appelé demi-angle de déviation (voir fig. 3.4.) dans le cas où la normale aux plans diffractants est confondue avec la normale à la surface de l'échantillon c'est-à-dire en géométrie dite  $\theta$ - $2\theta$  ou diffraction symétrique).

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme.

Cette technique, selon les configurations expérimentales utilisées, permet d'obtenir des informations sur la nature des réseaux cristallins (type d'arrangement cristallographique, phases cristallines, ...) et sur les propriétés de ce réseau (statistique d'orientation des cristallites, taille des cristallites, micro- et macro-déformations du réseau, ...).

En fonction des caractéristiques analysées, deux types de diffractomètres ont été utilisés. Nous décrivons en premier lieu les caractéristiques de ces montages expérimentaux, puis nous exposons les techniques employées pour l'analyse des diffractogrammes obtenus, afin d'évaluer l'arrangement cristallographique des films élaborés, la taille moyenne des domaines cohérents de diffraction, les micro-déformations associées, la texture des couches ainsi que les macro-déformations et macro-contraintes associées.



**Fig. 3.4. Principe de la diffraction des rayons X**

### 3.1.2.1. Diffractomètres utilisés

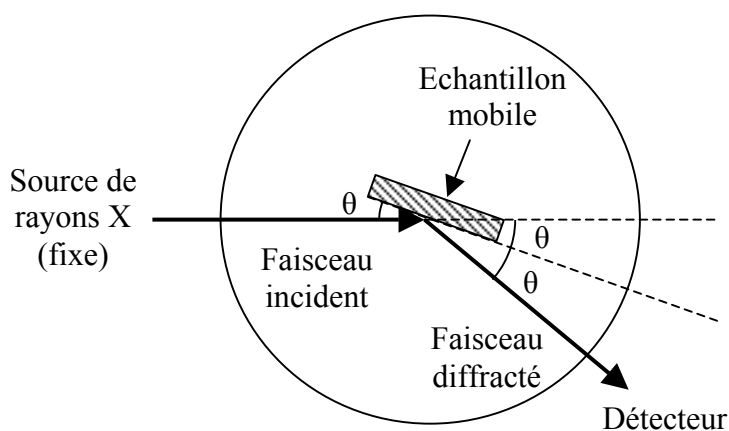
#### 3.1.2.1.1. Diffractomètre à montage $\theta$ - $2\theta$

Dans le cas du montage  $\theta$ - $2\theta$ , la surface de l'échantillon est placée en rotation autour d'un axe parallèle à cette surface. Elle reçoit le faisceau de rayons X collimaté à travers une fente de largeur 1 mm, et le faisceau diffracté par la surface est émis vers un détecteur via deux fentes de collimation de largeur 1 mm et 0,2 mm, le rayon du goniomètre étant de 217,5 mm. Le signal reçu par le détecteur est alors amplifié et enregistré.

La rotation de l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence  $\theta$  entre la surface et la source fixe. Le détecteur, mobile, forme alors un angle  $2\theta$  avec la direction du faisceau incident (voir fig. 3.5.).

Le diffractomètre utilisé pour cette étude était un Siemens D5000, et la source utilisée était une anti-cathode de cuivre, utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde 0,15406 nm. Le pas de mesure était de  $0,02^\circ$ . Ce type d'appareillage permet, de par son principe de fonctionnement, de ne sonder que les grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon (voir fig. 3.4.).

Cependant ce diffractomètre permet également d'effectuer des analyses en incidence faible. Dans ce cas, la position de l'échantillon et de la source sont fixes, et forment un angle d' $1^\circ$ . Le détecteur, mobile, reçoit alors le faisceau diffracté par des plans non-parallèles à la surface. Dans le cas des couches minces, ce montage présente l'avantage d'analyser un plus grand volume diffractant, par rapport au montage  $\theta$ - $2\theta$ , car la profondeur sondée par les rayons X est plus importante. Dans ce cas, la fente de collimation du faisceau incident était de 0,2 mm.



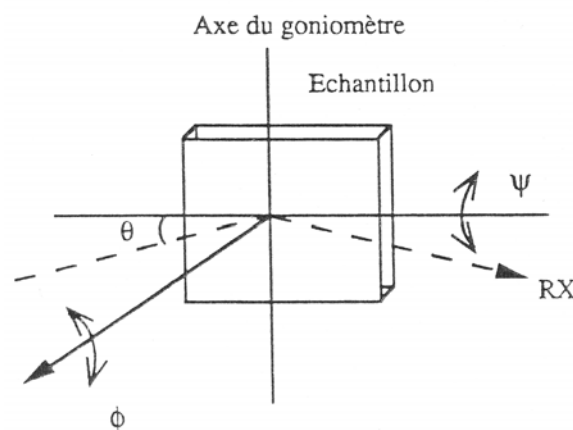
**Fig. 3.5. Schéma du montage  $\theta$ - $2\theta$**

### 3.1.2.1.2. Diffractomètre à goniomètre 4 cercles.

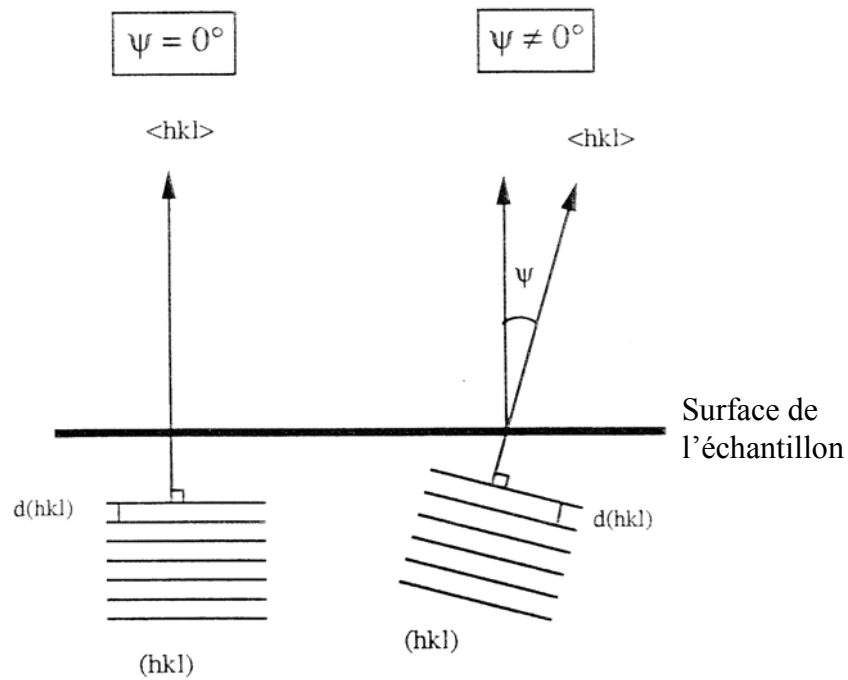
Dans ce type de montage, le détecteur est placé dans une position de Bragg choisie, i.e. selon un angle  $2\theta$  défini, et le mouvement de l'échantillon peut s'effectuer selon les deux angles d'Euler  $\Phi$  et  $\psi$  (voir fig. 3.6.). L'angle  $\Phi$  représente la rotation de l'échantillon dans son propre plan, autour de la normale à sa surface, et l'angle  $\psi$  représente sa rotation autour de la direction perpendiculaire à l'axe du goniomètre (axe autour duquel l'échantillon se meut dans la configuration  $\theta$ - $2\theta$ ).

Le diffractomètre utilisé pour cette configuration était un Seifert XRD 3000, avec une anti-cathode de cuivre également, à foyer ponctuel  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Ce type de montage permet de sonder les plans d'orientations diverses par rapport à la surface, comme le montre la fig. 3.7.. Ce diffractomètre a été utilisé au Laboratoire de Métallurgie Physique (LMP) à Poitiers, lors d'une collaboration dans le cadre d'un projet C'Nano impliquant le Dr. Pierre-Olivier Renault, le Pr. Philippe Goudeau, le Pr. Eric Le Bourhis et Baptiste Girault.

La possibilité de mouvement selon l'angle  $\Phi$  n'a pas été utilisée au cours de cette étude car les couches déposées ne présentaient pas de relations d'orientation cristallographique dans le plan avec le substrat. En revanche le mouvement selon l'angle  $\psi$  nous a permis de réaliser des analyses de texture, ainsi que la caractérisation des contraintes résiduelles dans les cristallites par la méthode des «  $\sin^2\psi$  ».



**Fig. 3.6. Schéma illustrant les mouvements de l'échantillon selon les angles  $\Phi$  et  $\psi$ .**



*Fig. 3.7. Visualisation des plans (hkl) analysés lors de l'utilisation de l'angle  $\psi$ .*

### 3.1.2.2. Texture des films

L'analyse de la texture d'un film polycristallin consiste à étudier la répartition statistique de l'orientation de ses cristallites.

En effet, un film polycristallin de texture isotrope est constitué d'un ensemble de grains ayant une orientation cristallographique complètement aléatoire par rapport à la normale à la surface du film. Une orientation préférentielle des cristallites selon une direction donnée se traduit par une intensité plus élevée des pics de diffraction correspondants. Cette orientation préférentielle est appelée texture anisotrope du film.

#### 3.1.2.2.1. Plans parallèles à la surface de l'échantillon

Les diagrammes de diffraction obtenus ou mesurés en montage  $\theta$ - $2\theta$  sont relatifs aux grains dont les plans diffractants sont parallèles à la surface de l'échantillon. Les intensités relatives des pics (aires des pics) peuvent être calculées par un logiciel tel qu'Eva, de l'ensemble logiciel Diffract+ distribué par Bruker, après soustraction de la contribution de la radiation  $K\alpha_2$  et du fond continu au diagramme de diffraction, et la comparaison avec les

intensités relatives calculées pour le polycristal de texture isotrope ou tabulées dans les fiches Powder Diffraction file (PDF) de l'International Center for Diffraction Data (ICDD), permet d'identifier une éventuelle orientation préférentielle des plans parallèles à la surface du film en fonction de l'angle sondé.

Les diagrammes ainsi analysés ont été réalisés pour des valeurs de  $2\theta$  variant entre  $35^\circ$  et  $130^\circ$ , avec un pas de  $0,03^\circ$ . Toutefois, étant donné les temps de comptage extrêmement longs qu'imposaient certains échantillons, en raison de leur faible épaisseur ou de la faible taille de leurs cristallites, les caractérisations ont souvent été effectuées par « diagrammes de zones », c'est-à-dire en n'analysant que les plages en  $2\theta$  correspondant à la position des pics de la phase considérée. Ces positions avaient été préalablement étudiées sur le diffractogramme de la cible ainsi que sur plusieurs échantillons, et la largeur des plages angulaires choisies avait été déterminée afin que les élargissements et déplacements de pics éventuels soient mesurables.

#### 3.1.2.2.2. Plans non parallèles à la surface de l'échantillon

L'utilisation de l'angle  $\psi$  du diffractomètre 4 cercles nous a permis de réaliser une analyse plus fine de la répartition des cristallites que celle obtenue avec le montage  $\theta$ - $2\theta$ . En effet, en connaissant la position en  $2\theta$  d'un pic de diffraction donné (cette position est déterminée par une analyse en montage  $\theta$ - $2\theta$ ), il est possible de sonder la répartition des cristallites autour de cette position en fixant l'angle  $2\theta$  et en faisant varier l'angle  $\psi$ . Ce type d'analyse diffractométrique est appelée « rocking curve ».

Il permet d'une part de mettre en évidence une éventuelle orientation préférentielle dans le film caractérisé (en particulier lorsque cette analyse est réalisée sur plusieurs angles  $2\theta$ ) et d'appuyer les analyses de texture effectuées en montage  $\theta$ - $2\theta$ . Mais il permet également de déterminer la répartition de la variation angulaire des cristallites orientées selon une même direction cristallographique, car une orientation préférentielle des grains est rarement parfaite, et la direction considérée varie souvent, d'un grain à l'autre, de quelques degrés par rapport à la normale.

Des « rocking curve » ont donc été réalisées pour des angles  $\psi$  compris entre  $-80^\circ$  et  $80^\circ$ , pour divers pics de diffraction de la structure cubique centrée (principalement (110), (220), (211) et (321)).

Le recoupement de ces deux techniques cristallographiques nous a permis d'étudier les variations de texture en fonction des paramètres de dépôt des films élaborés.

### 3.1.2.3. Estimation de la taille des grains et des micro-déformations

Deux méthodes basées sur l'analyse des diagrammes obtenus par DRX ont été employées pour évaluer la taille moyenne des domaines diffractants dans les films déposés : l'application de la formule de Scherrer et la méthode de la largeur intégrale. Cette dernière technique nous a également permis d'estimer le taux de micro-déformations dans les cristallites.

#### 3.1.2.3.1. Formule de Scherrer

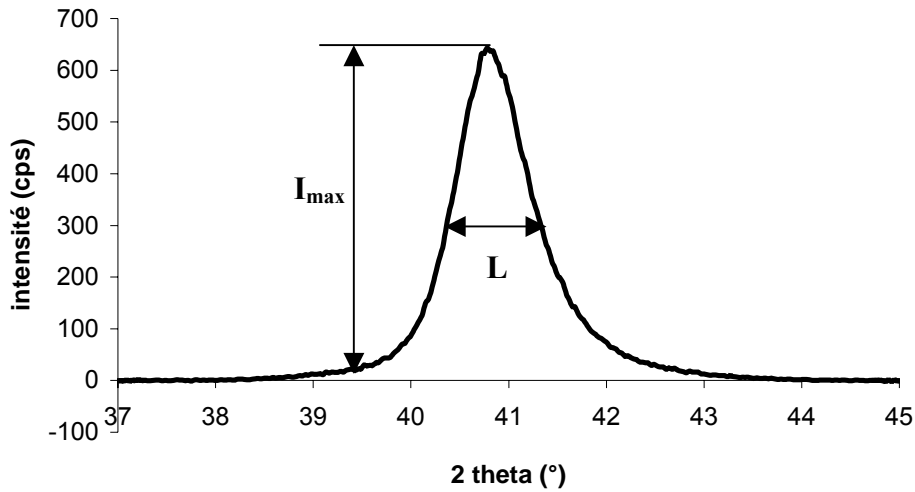
La formule de Scherrer, basée sur les travaux qu'il a publiés en 1918 [Sch 1918], permet d'obtenir la taille  $D$  des grains d'un matériau en poudre ou polycristallin à partir de la largeur des raies de son diagramme DRX :

$$D = \frac{k\lambda}{(L - L_{inst}) \cos \theta}, \quad (3.2.)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé (ici, pour la radiation  $K\alpha$  du cuivre,  $\lambda = 0,1540598$  nm),  $k$  est un facteur de correction dont la valeur communément utilisée est 0,9,  $L$  est la largeur à mi-hauteur du pic considéré (ici, le pic choisi correspond aux plans (110), il s'agit du pic le plus intense),  $L_{inst}$  est la contribution de l'optique instrumentale à la largeur du pic, et  $\theta$  est le demi-angle de déviation de l'onde en configuration  $\theta$ - $2\theta$ , correspondant à la moitié de la position du pic sur le diagramme DRX, comme le montre la fig. 3.8..

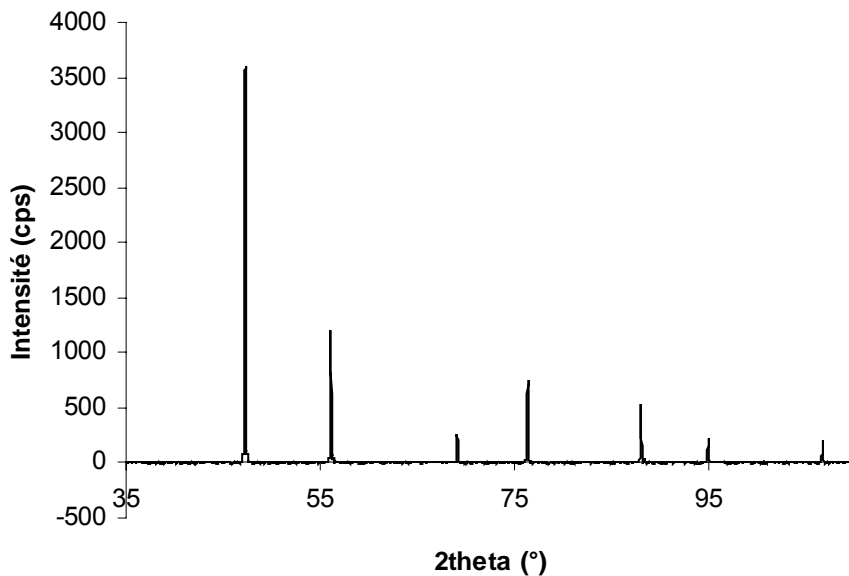
L'estimation de la contribution de l'optique instrumentale à la largeur du pic a été réalisée sur une poudre de Si utilisée pour l'étalonnage du diffractomètre. En effet, la taille des grains de cette poudre est présumée supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des cristallites analysées. Par conséquent, la largeur des pics du diagramme DRX de cette poudre est uniquement due à un effet instrumental. Le diagramme DRX de la poudre de Si utilisée est présenté sur la fig. 3.9..





**Fig. 3.8. Diagramme DRX en montage  $\theta$ - $2\theta$  correspondant aux plans (110), réalisé sur un film déposé à  $V_s = -100 V$ ,  $P_{spire} = 0$  et  $P = 0,67 Pa$ .**

Cependant, cette approche ne prend pas en compte la contribution des distorsions du réseau cristallin à l'élargissement des pics de diffraction. En effet, les microdéformations, telles que celles existant par exemple au voisinage des défauts ponctuels, des impuretés, des cœurs de dislocations, des surfaces ou des joints de grains, induisent un élargissement des pics de diffraction qui s'ajoute à l'élargissement dû à la taille des grains. Il peut être très important dans le cas de grains nanométriques, et conduire à une détermination erronée de la taille des domaines cohérents de diffraction lorsque l'on applique la formule de Scherrer (sous-



**Fig. 3.9. Diagramme DRX en montage  $\theta$ - $2\theta$  de la poudre de Si utilisée pour déterminer l'élargissement instrumental des pics de diffraction dans la méthode de Scherrer et de la largeur intégrale.**

estimation de la taille). La méthode de Warren-Averbach <sup>[War 1950]</sup> permet de séparer les effets de taille de grains et de microdéformations, cependant sa mise en œuvre fait appel à un traitement informatique complexe. Une méthode approchée, appelée « méthode de la largeur intégrale » <sup>[Dur 1994]</sup> (ou méthode de Williamson-Hall), permet d'évaluer les ordres de grandeur de ces deux effets et d'accéder aux microdéformations ainsi qu'aux tailles des cristallites.

### 3.1.2.3.2. Méthode de la largeur intégrale (ou de Williamson-Hall)

La largeur intégrale d'un pic de diffraction est définie par :

$$b(s) = \frac{\int I(s) ds}{I_{\max}(s)}, \quad (3.3.)$$

où  $I(s)$  est l'intensité diffractée par le vecteur  $s$  de l'espace réciproque, défini par :

$$s = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (3.4.)$$

L'élargissement des pics de diffraction est la superposition de l'effet de la taille des domaines cohérents de diffraction, de taille moyenne  $D$ , dans la direction  $s$ , donné par :

$$b(s) = \frac{1}{D}, \quad (3.5.)$$

et de l'effet de microdéformations  $\varepsilon^*$ , donné par :

$$b^*(s) = \sqrt{2\pi\varepsilon^*} s. \quad (3.6.)$$

$\varepsilon^*$  est un nombre sans dimension qui représente l'écart quadratique moyen des déformations à l'échelle nanométrique, et traduit l'écart du cristal réel par rapport au cristal parfait.

A ces deux effets s'ajoute une troisième contribution, contribuant également à l'élargissement des pics de diffraction, liée à l'optique instrumentale (cet effet est également pris en compte dans la formule de Scherrer). Cet effet doit être déterminé expérimentalement, néanmoins une hypothèse sur le profil de contribution à l'élargissement instrumental est nécessaire. Trois possibilités peuvent alors être envisagées : soit le pic lié à l'appareillage est de type Cauchy ( $I = \frac{1}{a + b.s^2}$ ), soit de type Gauss ( $I = b.e^{-a^2.s^2}$ ), soit une combinaison des deux, appelée parabolique. Ces hypothèses conduisent à trois types de corrections instrumentales différents :

$$\text{Cauchy} \quad b = b_{\text{exp}} - b_{\text{inst}}, \quad (3.7.)$$

$$\text{Gauss} \quad b = b_{\text{exp}}^2 - b_{\text{inst}}^2, \quad (3.8)$$

$$\text{Parabolique} \quad b = b_{\text{exp}} - \frac{b_{\text{inst}}^2}{b_{\text{exp}}}, \quad (3.9.)$$

où  $b_{\text{exp}}$  et  $b_{\text{inst}}$  sont respectivement les largeurs expérimentale et instrumentale dans l'espace réciproque.

De la même manière, la séparation des effets de taille de grains et de microdéformations nécessite une hypothèse sur le profil des pics. L'élargissement du pic après correction instrumentale est alors défini par :

$$\text{Cauchy} \quad b(s) = \frac{1}{D} + \sqrt{2\pi\varepsilon^*} s \quad (3.10.)$$

$$\text{Gauss} \quad b^2(s) = \frac{1}{D^2} + \sqrt{2\pi\varepsilon^*} s^2 \quad (3.11.)$$

$$\text{Parabolique} \quad \frac{1}{b(s)D} = 1 - \frac{2\pi\varepsilon^* s^2}{b^2(s)}. \quad (3.12.)$$

Deux pics de diffraction, réalisés en géométrie  $\theta-2\theta$ , issus d'une même famille cristallographique, mais pour des ordres différents, sont alors nécessaires pour la détermination de  $D$  et  $\varepsilon^*$ . Les pics choisis pour cette étude sont (110) et (220), afin de rester cohérent avec la méthode de Scherrer.

En outre, deux raies analogues, réalisées sur la poudre de Si utilisée précédemment pour le calcul de la taille des grains par la formule de Scherrer, et dont le diagramme DRX est présenté sur la fig. 3.9., donnent l'élargissement instrumental. En effet, cette poudre, dont la taille de grains est présumée supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle des cristallites analysées, est également supposée ne pas contenir de micro-déformations.

### 3.1.3. Mesures de contraintes

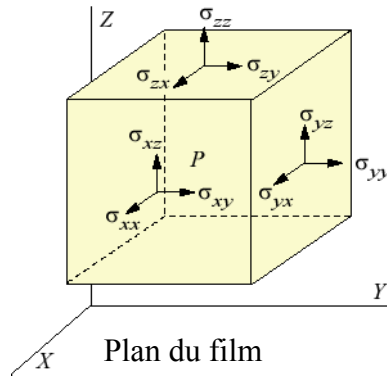
#### 3.1.3.1. Méthode de la courbure

##### 3.1.3.1.1. Principe

Les contraintes résiduelles, dans une couche mince, sont représentées par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix},$$

où par convention, les directions x et y sont définies comme étant dans le plan du film, et z la normale à la surface du film, comme le montre la fig. 3.10..



**Fig. 3.10. Représentation des composantes du tenseur des contraintes dans un film mince.**

En faisant l'hypothèse d'une contrainte biaxiale et à symétrie de révolution dans le film, étant donné que la surface du film est libre, les conditions d'équilibre mécanique à la surface entraînent que  $\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0$ . De plus, dans ces conditions d'état biaxial de contraintes,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ , et  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$ . Le tenseur d'ordre 2 des contraintes se réduit alors à :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Dans ce cas, d'après les travaux de Stoney <sup>[Sto 1909]</sup>, lorsque l'épaisseur de film est très inférieure à celle du substrat, la formule suivante, connue sous la dénomination de « formule simplifiée de Stoney », est applicable :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (3.13.)$$

avec :

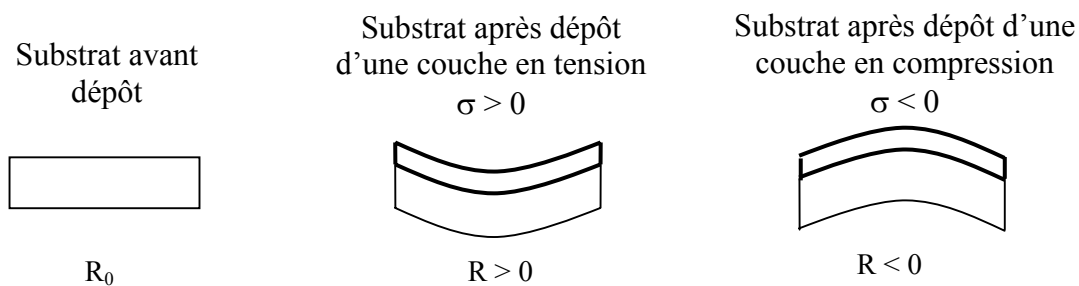
$R_0$ rayon de courbure du substrat avant dépôt	$t_s$ épaisseur du substrat
$R$ rayon de courbure du substrat après dépôt	$E_s$ module d'Young du substrat
$t_f$ épaisseur du film déposé	$\nu_s$ coefficient de Poisson du substrat

(Pour les substrats de Si monocristallin (100) utilisés,  $E_s = 131$  GPa,  $\nu_s = 0,27$  et  $t_s =$

240  $\mu\text{m}$ .)

Cette formule met en relation les contraintes résiduelles du film avec la courbure de l'ensemble film/substrat correspondant à la déformation provoquée par ces contraintes. Par convention, une contrainte de tension, et le rayon de courbure concave induit, sont positifs ; une contrainte de compression ainsi que le rayon de courbure convexe correspondant sont négatifs (voir fig. 3.11.).

Cette méthode, appelée méthode de la courbure, présente l'avantage de ne pas nécessiter la connaissance des caractéristiques mécaniques du matériau déposé, mais uniquement celles du substrat.



**Fig. 3.11. Représentation schématique des déformations de l'ensemble substrat/film générées par le dépôt d'une couche mince sous contraintes, et conventions associées.**

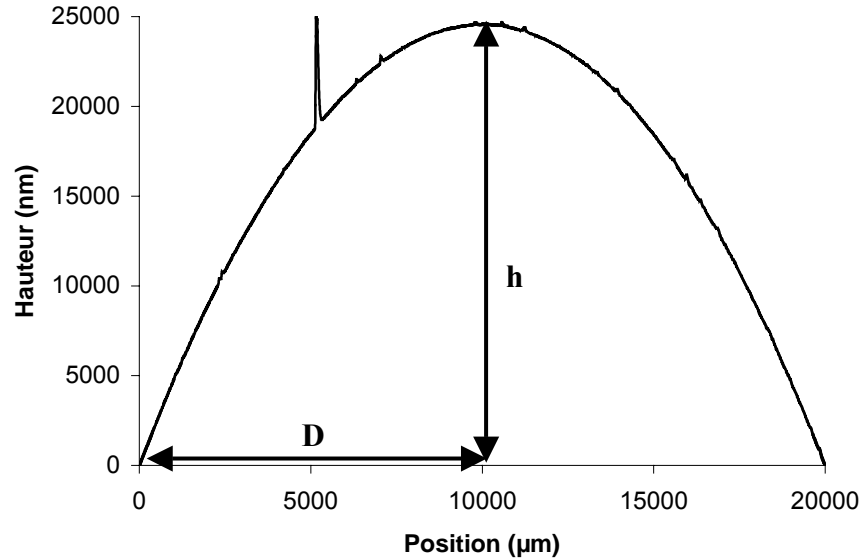
La contrainte calculée par cette méthode est une contrainte moyenne dans le film, et repose sur l'hypothèse que la contrainte est homogène sur l'ensemble du film. Certaines vérifications sont donc nécessaires lors de l'utilisation de cette méthode, en particulier concernant l'évolution de la contrainte dans l'épaisseur du film.

Enfin, cette technique nécessite, outre la mesure de l'épaisseur des films présentée précédemment, la mesure du rayon de courbure de l'ensemble film/substrat. Celle-ci a été réalisée par profilométrie.

#### 3.1.3.1.2. Profilométrie

La profilométrie, présentée au § 3.1.1., permet d'obtenir le profil de courbure de l'échantillon avant et après dépôt.

L'analyse du profil obtenu permet de déterminer le rayon de courbure de l'échantillon par la formule suivante :



*Fig. 3.12. Profil obtenu sur un échantillon après dépôt d'une couche en compression, et données caractéristiques associées.*

$$R = \frac{D^2 + h^2}{2h}, \quad (3.14.)$$

où  $D$  est la demi-longueur du profil, et  $h$  sa hauteur à mi-longueur de balayage (voir fig. 3.12.).

Cette formule repose sur l'hypothèse que le profil obtenu est un arc de cercle. Cette hypothèse est valide pour les échantillons après dépôt, pour peu que la contrainte soit uniforme sur l'ensemble de la couche, et que le substrat avant dépôt ait une courbure uniforme, ou qu'il soit suffisamment plat, c'est-à-dire que les inhomogénéités de sa courbure soient négligeables devant les déformations engendrées par la contrainte dans le film. Les profils réalisés sur des échantillons après dépôt ont montré des courbures uniformes lorsque le substrat nu était suffisamment plat, et par conséquent la contrainte peut être estimée comme uniforme sur l'aire de dépôt. En revanche, les substrats nus ont dû être sélectionnés selon les critères suivants :

- Lorsque la courbure était uniforme sur la longueur du profil, c'est-à-dire lorsque le profil était un arc de cercle, seuls les échantillons de rayon de courbure supérieur à 100 m ont été conservés. (Pour un film de 300 nm d'épaisseur déposé avec une contrainte de 100 MPa sur un substrat dont le rayon de courbure avant dépôt est de 100 m, le rayon de courbure résultant après dépôt est de -150 m si le film est en compression et de 37 m si le film est en tension).

- Lorsque la courbure n'était pas uniforme sur la longueur du profil, les films pour lesquels la différence entre les hauteurs extrêmes du profil était inférieure à 300 nm sur une longueur de 20 mm (correspondant à un rayon de courbure minimal de 167 m) ont été sélectionnés, afin que les irrégularités de courbure soient négligeables devant les déformations induites par les contraintes du film déposé.

Une géométrie de 5x25 mm a été choisie après avoir effectué des simulations à l'aide du logiciel FEMLAB (présentées en annexe), afin qu'une erreur sur le positionnement de la pointe du profilomètre sur l'échantillon entraîne une erreur négligeable dans la détermination du rayon de courbure.

### 3.1.3.2. Méthode diffractométrique / $\sin^2\psi$

La méthode de la courbure a permis de déterminer la contrainte moyenne dans le volume du film. Une méthode complémentaire utilisant la diffraction des rayons X a permis d'évaluer les contraintes dans les cristallites. Cette méthode, appelée méthode des  $\sin^2\psi$ , repose sur la détermination de l'état de contrainte dans le matériau par la mesure des distances inter-réticulaires, utilisées comme jauges de déformation.

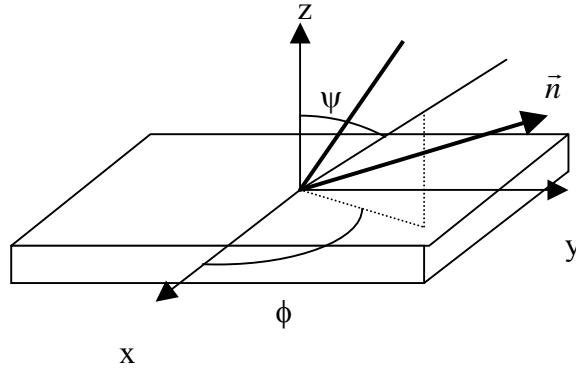
#### 3.1.3.2.1. Principe

Les déformations, dans une couche mince, sont décrites, dans le repère de l'échantillon, par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix}.$$

Si l'on effectue l'hypothèse qu' $\varepsilon_{ij} = 0$  si  $i \neq j$ , et que  $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$  (hypothèse d'état de déformation équi-biaxial), la déformation dans la direction  $\vec{n}$  illustrée sur la fig. 3.13. est alors décrite par :

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \varepsilon_{\Phi\psi} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \sin^2\psi + \varepsilon_{zz} \quad (3.15.)$$



**Fig. 3.13.** Représentation schématique du repère utilisé dans la méthode des  $\sin^2\psi$ .

Sous l'hypothèse d'un matériau homogène, isotrope, ne se déformant que dans son domaine d'élasticité linéaire, sous une contrainte équi-biaxiale  $\sigma$ , la loi de Hooke donne alors :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2\psi - \frac{2\nu}{E} \sigma. \quad (3.16.)$$

$$\text{or } \varepsilon_{\phi\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin \theta}{\sin \theta_0}\right), \quad (3.17.)$$

où  $d$  et  $d_0$  sont les distances inter-réticulaires respectivement déformée et libre de contrainte, et  $\theta$  et  $\theta_0$  sont les angles d'incidence correspondants par la loi de Bragg.

On obtient alors la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2\psi - \frac{2\nu}{E} \sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin \theta_0}\right), \quad (3.18.)$$

permettant de déterminer la contrainte  $\sigma$  connaissant les constantes d'élasticité du film, en déterminant la pente de la droite  $\ln\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) = f(\sin^2\psi)$ .

Il est important de remarquer qu'en dérivant la loi de Bragg, on obtient  $\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta \theta}{\tan \theta}$ ,

et comme  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ , la précision sur la déformation est d'autant plus grande que l'angle de mesure est élevé (en effet  $\tan(20^\circ) = 0,36$ ,  $\tan(40^\circ) = 0,83$ ,  $\tan(60^\circ) = 1,73$ , ...). Pour cette raison, cette technique est rarement appliquée pour des angles  $2\theta$  inférieurs à  $70^\circ$ .

Cependant cette formule suppose que le matériau est isotrope, ce qui est rarement le cas : la réponse des cristallites à une sollicitation mécanique dépend généralement de la direction cristallographique considérée. L'introduction de constantes d'élasticité radio-



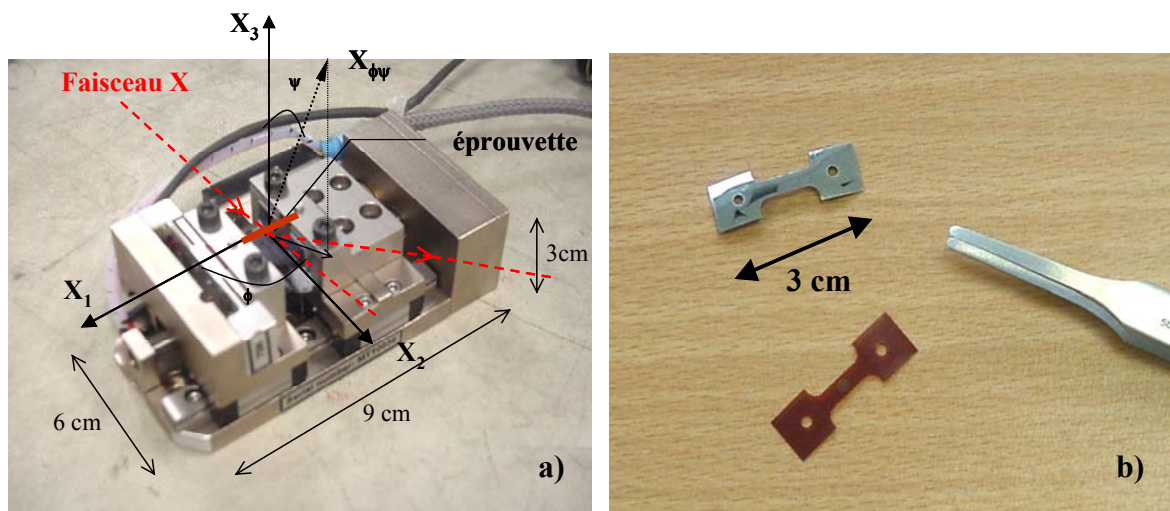
crystallographiques (CER), prenant en compte cette anisotropie du matériau, permet une description plus juste du comportement mécanique du matériau. Notées  $S_1^{hkl}$  et  $S_2^{hkl}$ , ces constantes interviennent alors dans la relation liant les angles d'Euler à la contrainte dans les cristallites orientées selon les plans (hkl) par la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma\sin^2\psi + 2S_1^{hkl}\sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_0}\right). \quad (3.19.)$$

Il est à noter que  $\left\langle \frac{1}{2}S_2^{hkl} \right\rangle V_d = \frac{1+\nu}{E}$  et  $\left\langle S_1^{hkl} \right\rangle V_d = -\frac{\nu}{E}$ , où  $V_d$  est le volume diffractant. On retrouve ainsi l'équation 3.18. en effectuant la moyenne de l'équation 3.19. sur l'ensemble des cristallites.

### 3.1.3.2.2. Détermination des CER

Afin de déterminer les CER, un appareillage constitué du diffractomètre Seifert utilisé au LMP de Poitiers pour la méthode des  $\sin^2\psi$ , couplé à une machine de traction uniaxiale, a été employé. La machine de traction utilisée était un module de tension Deben 300 N, équipée d'une cellule de chargement de 75 N, permettant une mesure de la force appliquée avec une précision supérieure à 0,1 N (voir fig. 3.14.a) [Bad 2002]. Les films étaient déposés sur des éprouvettes de traction type « dog bone » en Kapton (polyimide) de 125  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (fig. 3.14.b)), et dont la longueur était de 30 mm (partie utile de 10 mm) et 65 mm (partie utile de 20 mm).



**Fig. 3.14. a) Machine de traction Deben 300 N utilisée, couplée à un diffractomètre, pour la détermination des CER. b) Echantillons de Kapton type « dog bone », nu et revêtu de MoCr, utilisés pour ces tests.**

Les CER sont déterminées par l'étude de l'évolution des courbes représentant le  $\sin^2\psi$  en fonction de la charge appliquée. En effectuant l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire du film et du substrat, la connaissance de la charge appliquée et la mesure des déformations engendrées, selon deux configurations d'angles d'Euler  $\phi$  et  $\psi$  différentes, permettent d'accéder aux CER du matériau en utilisant la méthode des  $\sin^2\psi$ . En particulier, pour  $\phi = 0$ ,

$$\varepsilon_{0,\psi} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz})\sin^2\psi + \varepsilon_{zz} \quad (3.20.)$$

Pour cette étude, les pics (200), (211), (310) et (321) ont été mesurés pour 6 à 7 angles  $\psi$  compris entre 0 et 70° et pour des états de charge allant de 4,5 à 18,5 N avec un pas de 2 N.

### **3.1.4. Imagerie par microscopie électronique**

Deux types de microscopie électronique ont été utilisées pour réaliser des photographies des couches déposées : la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique à transmission.

#### 3.1.4.1. Le microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB utilisé dans cette étude est un JEOL-6400 F à émission de champ, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à x200000. La tension d'accélération des électrons utilisée est de 7 kV, et la distance détecteur-échantillon varie entre 9 et 14 mm.

Les échantillons sont préalablement collés sur des plots métalliques à l'aide de laque d'argent, et sont métallisés par un film de platine de 3 nm d'épaisseur, déposé par pulvérisation magnétron, afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support et d'éviter ainsi l'accumulation de charges sur l'échantillon.

### 3.1.4.2. Le microscope électronique à transmission (MET)

Le MET employé dans cette étude est un Hitachi HF 2000 utilisant un canon à émission de champ (FEG, pour Field Emission Gun), et permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à  $\times 1500000$ . Les électrons sont accélérés sous une tension de 200 kV. La résolution de Scherzer (ponctuelle) de ce microscope est de 0,23 nm, et la résolution linéaire de 0,1 nm.

Les échantillons sont préalablement amincis par un amincisseur mécanique jusqu'à une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , puis par un amincisseur ionique Baltec à flux d'argon, sous un courant ionique de 0,5 mA et une accélération des ions de 4 kV. L'amincissement ionique s'effectue par deux canons à ions jusqu'à percer l'échantillon. Le biseau ainsi obtenu présente donc une épaisseur variant entre quelques couches atomiques (sur les bords du trou) et 50  $\mu\text{m}$  (dans les zones non soumises à l'amincissement ionique).

### **3.1.5. Analyse élémentaire des dépôts**

Les films déposés ont été analysés par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X-ray), par MEB et par MET. Le MEB utilisé est un JEOL-5400, et la zone analysée par EDX est la taille de la zone imagée par le MEB, généralement comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}^2$ . Le MET est celui présenté précédemment, et est équipé d'une sonde EDX permettant l'analyse d'une zone d'environ 1 nm de diamètre.

La précision de l'analyse par spectroscopie EDX est d'environ 1 %. L'étalonnage est réalisé sur des standards et les corrections établies par la méthode ZAF (calcul tenant compte du numéro atomique Z, du coefficient d'absorption A et de la fluorescence F).

En outre, il est à noter que la poire de diffusion des électrons implique une profondeur d'analyse beaucoup plus élevée que la largeur de la zone analysée. Dans le cas de l'analyse par MEB, étant donné que les films analysés ont une épaisseur inférieure au  $\mu\text{m}$ , la zone analysée englobe une partie du substrat et les résultats de ces caractérisations sont une moyenne sur l'épaisseur de la couche. Cependant dans la mesure où le substrat est en Si et où les films déposés ne contiennent pas cet élément, la profondeur d'analyse ne perturbe pas les résultats. Dans le cas d'analyses par MET, les problèmes liés au substrat n'apparaissent pas car l'analyse s'effectue sur des coupes transverses, et la profondeur d'analyse dépend de l'épaisseur de la zone analysée, puisque les échantillons amincis sont d'épaisseur variable.

### 3.1.6. Nano-indentation

La dureté plastique et le module d'Young réduit ont été évalués par nano-indentation sur les films déposés, en fonction de la charge appliquée. Ces analyses ont été réalisées à l'université Maszaryk de Brno en République Tchèque avec le Dr. Vilma Bursikova. L'appareil utilisé était un Fischerscope H100, équipé d'un indenteur Vickers (pyramide à base carrée). La dureté plastique  $H_{pl}$  traduit la résistance du matériau face à la déformation plastique, et le module d'Young réduit  $E_r$  est défini par :  $E_r = \frac{E}{1-\nu^2}$ , où  $E$  est le module d'Young du matériau considéré et  $\nu$  son coefficient de Poisson. Par analyse des courbes de charge-décharge telles que celle présentée sur la fig. 3.15., il est possible de calculer  $H_{pl}$  et  $E_r$  selon les formules suivantes :

$$H_{pl} = \frac{L}{A} = \frac{L}{26.43h_r^2}, \quad (3.21.)$$

où  $L$  est la charge appliquée,  $A$  est l'aire de l'empreinte laissée par l'indenteur après déformation plastique,  $h_r$  est la profondeur d'indentation laissée par l'indenteur après l'application de la charge  $L$  (voir fig. 3.15. ), et le coefficient 26,43 est déterminé comme le rapport géométrique existant entre  $A$  et  $h_r$  pour un indenteur Vickers.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1}{E_r} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (3.22.)$$

$$\text{avec } E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dL}{dh} \Big|_{h_{max}}, \quad (3.23.)$$

où  $E_{eff}$  est appelé module d'Young effectif,  $E_i$  et  $\nu_i$  sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur (ici en diamant),  $h_{max}$  est la profondeur maximale d'indentation et  $A_p$  est la projection de l'aire de l'empreinte laissée par l'indenteur (pour un indenteur Vickers,  $A/A_p = 1,0785$ ).

Selon ces formules, les valeurs de  $H_{pl}$  et  $E_r$  ont été calculées, en fonction de la charge appliquée, par le logiciel de traitement associé à la machine de nano-indentation.

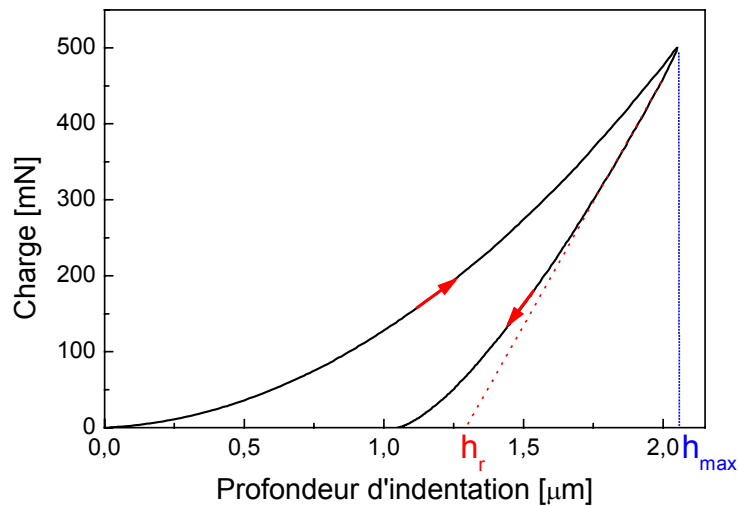


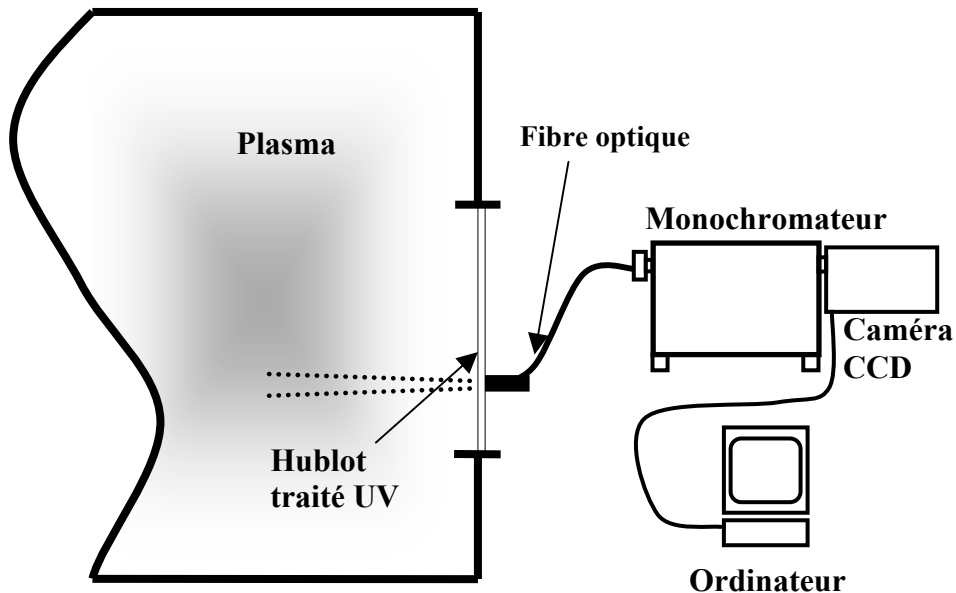
Fig. 3.15 . Courbe de charge-décharge réalisée sur un substrat de silice

## 3.2. Techniques de caractérisation du plasma

### 3.2.1. Spectroscopie d'émission optique

Le plasma a été analysé par spectroscopie d'émission optique. Cette technique non perturbatrice permet de caractériser les espèces présentes dans le plasma en analysant les longueurs d'onde des radiations émises par celles-ci. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, certains processus collisionnels dans les plasmas, tels que la désexcitation électronique ou la recombinaison, sont des processus radiatifs. Les énergies, donc les longueurs d'onde, des photons émis lors de ces réactions correspondent à des transitions tabulées entre niveaux électroniques quantifiés. La mesure des longueurs d'onde correspondantes permet donc de déterminer les ions et neutres présents dans le plasma, et il est alors possible, en particulier, de caractériser qualitativement l'évolution du taux d'ionisation des espèces pulvérisées en effectuant le suivi des variations de l'intensité des raies émises par les différentes particules.

Le dispositif utilisé pour l'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique est représenté schématiquement sur la fig. 3.16.. Les radiations émises par le plasma sont recueillies à l'aide d'une fibre optique au travers d'un hublot en quartz afin de transmettre les radiations sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde ultra-violet/visible. La fibre



*Fig. 3.16. Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie d'émission optique.*

optique, d'un diamètre de 200  $\mu\text{m}$ , assure le transport du signal lumineux depuis le hublot jusqu'à la fente d'entrée réglable du monochromateur. La position de la fibre peut être ajustée verticalement afin d'étudier les variations spatiales de la composition du plasma. Dans cette étude la fibre était située entre la spire et le substrat, afin d'étudier la post-ionisation des espèces pulvérisées.

Le monochromateur a pour objectif de disperser spatialement le signal lumineux incident, grâce à un réseau optique, et d'envoyer les radiations, séparées selon des angles différents en fonction de leurs longueurs d'onde, vers le capteur CCD. Le monochromateur utilisé dans cette étude est un Acton Research Spectra Pro 500i, de distance focale 0,5 m, muni de trois réseaux holographiques différents. Les fentes d'entrée, réglables entre 10 et quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ , étaient réglées à 10  $\mu\text{m}$  pour avoir la meilleure résolution possible, dans le cas de la cible de MoCr, et à 20  $\mu\text{m}$  pour la cible de carbone, en raison de la faible intensité lumineuse émise par le plasma. Nous avons utilisé le réseau de 3600 traits/mm pour l'étude du plasma de MoCr (correspondant à une résolution de 0,025 nm dans la plage 190-450 nm) et celui de 2400 traits/mm pour l'étude du plasma de C (résolution variant entre 0,035 nm et 0,05 nm selon les gammes de longueurs d'onde étudiées dans la plage 190-1000 nm). Les gammes spectrales s'étendaient de 190 à 430 nm pour l'étude en MoCr, et de 190 à 740 nm pour l'étude en carbone.

La caméra CCD est employée pour comptabiliser les photons recueillis à la sortie du monochromateur pour chaque longueur d'onde de la plage étudiée. Elle fournit ainsi à l'ordinateur l'intensité émise pour chaque longueur d'onde, permettant de construire le

spectre de raies d'émission optique. La caméra utilisée est de marque Princeton Instruments, et comporte un réseau de 512x512 pixels de 24  $\mu\text{m}$  de côté chacun, définissant ainsi la résolution associée au monochromateur. Les temps d'acquisition peuvent varier de quelques centièmes de seconde à quelques secondes.

La calibration du système a été réalisée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure (Hg) pour les deux réseaux utilisés, sur les raies de longueurs d'onde 253,652 nm, 404,656 nm et 546,074 nm.

Les différentes raies analysées <sup>[Kur 1995, NIST]</sup> sont, pour l'étude du MoCr, les raies du  $\text{Mo}^*$  (308,562 et 313,259 nm), du  $\text{Mo}^{+*}$  (281,615 nm), du  $\text{Cr}^*$  (428,972 nm) du  $\text{Cr}^{+*}$  (313,206 nm), de l' $\text{Ar}^*$  (420,067 nm) et de l' $\text{Ar}^{+*}$  (427,753 nm). Pour l'étude du plasma avec une cible de carbone, nous avons suivi l'évolution des raies du  $\text{C}^*$  (193,090 nm), du  $\text{C}_2^*$  (516,524 nm), du  $\text{C}^{+*}$  (426,73 nm), de l' $\text{Ar}^*$  (425,118 nm) et de l' $\text{Ar}^{+*}$  (427,753 nm).

### 3.2.2. Caractérisation électrique

Enfin, les caractéristiques électriques de la décharge ont été mesurées en fonction des paramètres de dépôt.

Ces mesures ont porté sur les valeurs de courant  $I_c$  et de tension  $V_c$  recueillies sur la cible lorsqu'elle est alimentée en continu, par le biais d'un voltmètre et d'un ampèremètre intégrés au générateur DC.

Par ailleurs, les valeurs de courant  $I_s$  et de tension  $V_s$  au niveau du substrat ont été relevées par l'intermédiaire d'un voltmètre, placé aux bornes d'une résistance variable, et d'un ampèremètre, en série entre le substrat et la résistance variable. En ajustant la valeur  $R$  de cette résistance, nous avons pu faire varier la tension du substrat entre le potentiel flottant ( $R = \infty$ ,  $I_s = 0$ ) et la masse ( $R = 0$  et  $I_s$  est l'intensité de court-circuit).

### **Références bibliographiques :**

[Bad 2002] K.F. Badawi, P. Villain, Ph. Goudeau et P.O. Renault, Appl. Phys. Lett., 80(25), 2002, 4705

[Dur 1994] N. Durand, L. Bimbault, K.F. Badawi et P. Goudeau, J. Phys. III France, 4, 1994, 1025

[Kur 1995] R.L Kurucz et B. Bell, Atomic Line Data, Kurucz CD-ROM n°23, 1995, Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory

[NIST] Atomic Spectral Database from National Institute of Standards and Technology

[Sch 1918] P. Scherrer, Nachr. Göttingen Gesell., 1918, 98

[Sto 1909] G.G. Stoney, Proc. Soc. London, A82, 1909, 172

[War 1950] Warren B.E., Averbach B.L., J. Appl. Phys., 21, 1950, 595



## **Chapitre 4**

### **Caractérisation du plasma**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude pour déposer les films de MoCr et de carbone, la pulvérisation magnétron ionisée, présente la particularité de permettre la création d'un plasma additionnel entre la source magnétron et le substrat. Ce plasma secondaire a pour objectif de post-ioniser les espèces après qu'elles ont été éjectées de la cible par pulvérisation magnétron, comme nous l'avons vu au chapitre 2. Afin de valider cette spécificité du procédé de dépôt employé, ce chapitre expose une caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique, pour les deux cibles utilisées. Il présente ensuite les caractéristiques électriques de la décharge d'argon, afin de permettre une meilleure compréhension du fonctionnement du réacteur, concernant en particulier le contrôle en énergie des espèces du plasma caractérisées dans la première partie du chapitre.

## **4.1. Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique**

Le plasma a été caractérisé par spectroscopie d'émission optique, pour les deux cibles utilisées (MoCr et carbone), afin de déterminer l'influence du plasma secondaire, créé par l'intermédiaire de la spire, sur l'ionisation des espèces pulvérisées. La technique de caractérisation de la décharge utilisée, dont les détails ont été présentés au chapitre 3, § 3.2.1., nous a permis d'analyser la validité de ce principe de fonctionnement.

### **4.1.1. MoCr**

Le spectre d'émission optique de la décharge, obtenu avec une cible de MoCr, est exposé sur la fig. 4.1., pour une pression d'argon  $P = 6,7$  Pa, une puissance DC dans la cible  $P_{\text{cible}} = 150$  W et une puissance RF dans la spire  $P_{\text{spire}} = 300$  W. Les différentes raies d'émission utilisées pour caractériser l'évolution relative des espèces présentes dans le plasma

sont présentées sur cette figure (les raies non indexées correspondant également à des photons émis par les mêmes espèces du plasma), et le lien entre les longueurs d'onde des photons émis et les niveaux d'énergie électroniques quantifiés auxquels se rapportent les transitions radiatives correspondantes est fourni dans le tableau 4.1..

Les variations des rapports d'intensité de raies (aires des raies d'émission) entre ion et neutre ont été étudiées, pour le Mo et le Cr, en fonction de la pression d'argon, de la puissance RF dans la spire et de la puissance DC dans la cible. Il est à noter que cette technique de caractérisation seule ne permet pas de déterminer le taux d'ionisation des espèces concernées, en revanche le suivi de l'évolution de ces rapports d'intensité rend possible une analyse qualitative des variations du taux d'ionisation.

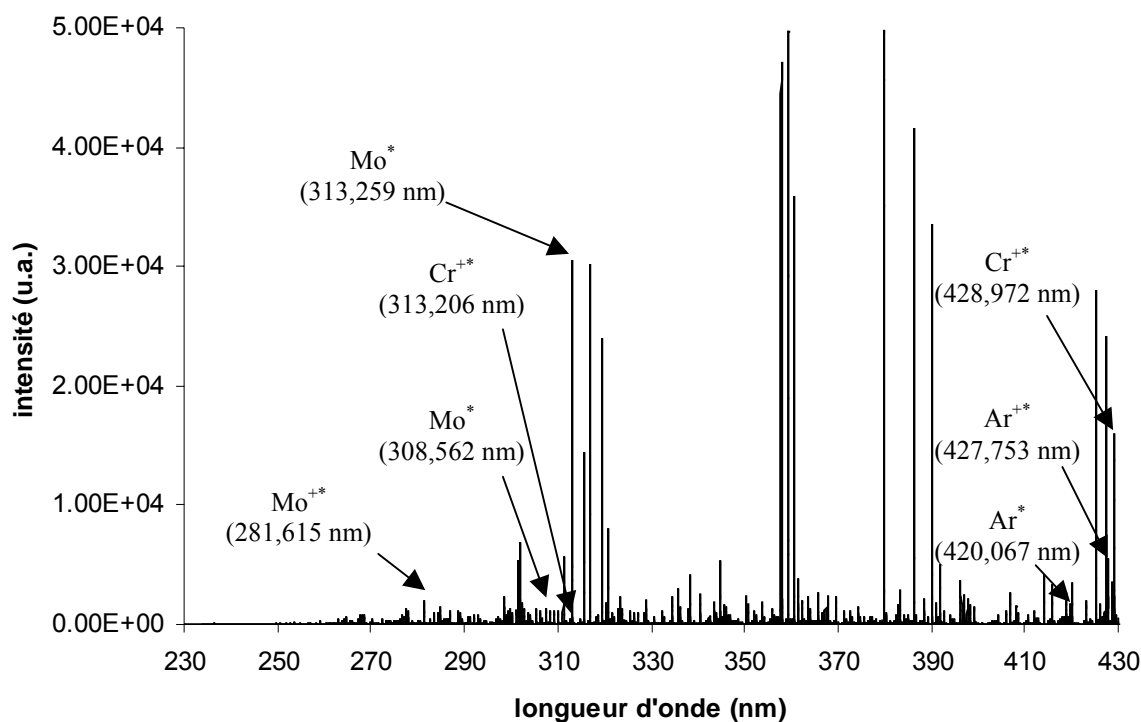
En effet, la densité  $n_i$  d'espèces radiatives dans un état  $i$ , émises lors d'une transition depuis un état  $j$ , est rapportée à l'intensité  $I_{ji}$  émise lors de cette transition par la formule suivante [Kon 2004] :

$$I_{ji} = n_i n_e C_{[f(E), \Omega(E)]} K_{(\lambda_{ij})} \frac{A_{ji}}{\sum_k A_{jk}}, \quad (4.1.)$$

où  $n_e$  est la densité électronique,  $C_{[f(E), \Omega(E)]}$  est la constante réactionnelle de cette transition, dépendant de la distribution en énergie des électrons et de leur section efficace de collision,  $K_{(\lambda_{ij})}$  est la réponse du spectromètre à la longueur d'onde  $\lambda_{ij}$ , et  $A_{ji}$  et  $A_{jk}$  sont les coefficients d'émission spontanée pour les transitions respectives  $j \rightarrow i$  et  $j \rightarrow k$ .

Etant donné que la densité électronique et la distribution en énergie des électrons n'ont pu être caractérisées (en effet leur détermination nécessite une sonde de Langmuir, dont l'utilisation est impossible dans notre cas, étant donné les valeurs élevées de potentiel plasma en présence de puissance RF dans la spire, ou fait appel à des techniques auxquelles nous n'avons pas accès), la détermination des concentrations en espèces radiatives, et donc le taux d'ionisation des espèces pulvérisées, n'a pas été possible.

Mais dans la mesure où l'objectif de cette étude était uniquement d'obtenir des tendances d'évolution de ce taux d'ionisation pour valider le principe de fonctionnement du procédé IMS, de telles investigations n'ont pas été indispensables.



**Fig. 4.1.** Spectre d'émission optique du plasma, avec une cible de MoCr, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$  et  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , et raies d'émission utilisées pour l'analyse du comportement de la décharge.

Particule analysée	Longueur d'onde des photons émis (nm)	Niveau d'énergie le plus bas de la transition électronique (eV)	Niveau d'énergie le plus haut de la transition électronique (eV)
Mo*	308,562	2,08	6,09
	313,259	0,00	3,96
Mo*+	281,615	1,67	6,07
Cr*	428,972	0,00	2,89
Cr*+	313,206	2,48	6,44
Ar*	420,067	11,55	14,50
Ar*+	427,753	18,46	21,35

**Tableau 4.1.** Correspondance entre les longueurs d'onde des photons émis lors des transitions électroniques radiatives et les niveaux quantifiés d'énergie impliqués, pour les diverses particules caractérisées <sup>[Kur 1995, NIST]</sup>.

#### 4.1.1.1. Influence de la pression d'argon

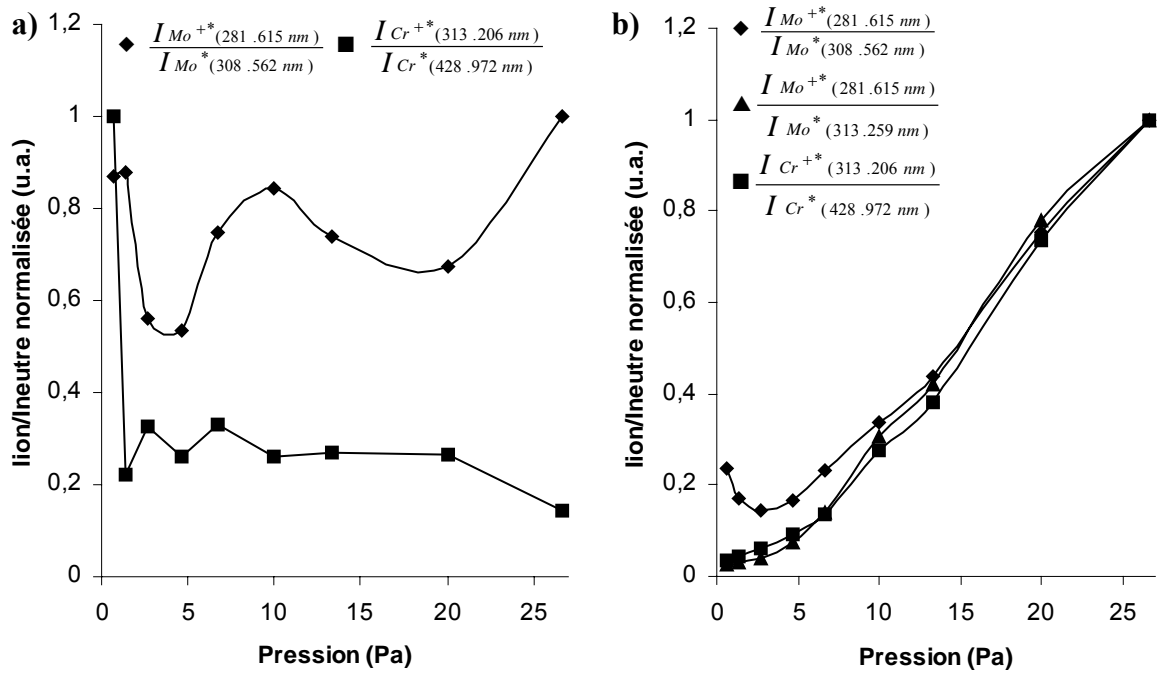
L'influence de la pression d'argon sur l'ionisation des espèces pulvérisées est représentée sur la fig. 4.2., pour  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  (fig. 4.2.a)) et  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  (fig. 4.2.b)). D'abord, on peut remarquer que deux raies différentes ont été utilisées pour la caractérisation du  $\text{Mo}^*$  (voir également tableau 4.1.). En effet, comme le soulignent les travaux de Nakano et al. [Nak 2000], concernant une étude par spectroscopie d'émission optique d'un plasma de Cu/Ar, une augmentation du rapport d'intensités des raies ion/neutre n'est pas nécessairement due à une augmentation du rapport des concentrations en espèces correspondantes dans le plasma. Ainsi, pour une espèce donnée, les photons émis lors d'une transition revenant à l'état fondamental peuvent être directement réabsorbés par des atomes de la même espèce dans leur état fondamental. Il est ainsi possible de créer une suite d'excitations d'atomes sans qu'aucune lumière ne soit émise à l'extérieur du plasma. On parle alors de plasma opaque (ou optiquement épais) pour la longueur d'onde considérée. Cependant ce phénomène ne concerne que des transitions en lien avec l'état fondamental, car le nombre et la durée de vie des atomes dans un état excité donné ne suffiraient pas à rendre le plasma opaque pour les longueurs d'onde correspondant à des transitions liées à cet état (et vers d'autres états excités). En outre, ce type de phénomène se produit rarement dans les plasmas froids, en raison de la pression trop basse, et de la densité du plasma trop faible. Comme le montre le tableau 4.1., la raie du Mo à 313,259 nm correspond à une transition entre l'état fondamental et un niveau se situant à une énergie supérieure de 3,96 eV. Afin de vérifier que les phénomènes de réabsorption pour les transitions revenant à l'état fondamental étaient négligeables dans notre cas (sans quoi les mesures n'auraient pas été représentatives des phénomènes réels se produisant dans le plasma), nous avons comparé l'évolution des

rappports  $\frac{I_{\text{Mo}^{+*}(281.615 \text{ nm})}}{I_{\text{Mo}^*(308.562 \text{ nm})}}$  et  $\frac{I_{\text{Mo}^{+*}(281.615 \text{ nm})}}{I_{\text{Mo}^*(313.259 \text{ nm})}}$ . Comme le montre la fig. 4.2.b), les variations

de ces rapports sont similaires. Nous en avons donc déduit que le plasma n'était pas opaque pour la raie du Mo à 313,259 nm, et en raison de sa forte intensité, cette raie a été conservée pour la suite de cette étude. De la même manière, la raie d'émission du Cr à 428,972 nm est due à une transition liée à l'état fondamental. Dans la mesure où les rapports d'intensité

$\frac{I_{\text{Cr}^{+*}(313.206 \text{ nm})}}{I_{\text{Cr}^*(428.972 \text{ nm})}}$  suivent la même évolution que ceux du Mo, et comme aucune raison a priori

ne s'oppose à ce que les deux éléments suivent le même comportement, car les énergies d'excitation considérées pour le Mo, le Cr et l'Ar, ainsi que les énergies d'ionisation



**Fig. 4.2.** Evolution des rapports  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$  en fonction de la pression, pour  $P_{cible} = 150$  W, a)  $P_{spire} = 0$  et b)  $P_{spire} = 300$  W.

du Mo et du Cr, sont similaires, nous avons considéré que le plasma était également transparent pour la raie du Cr à 428,972 nm.

En l'absence de puissance RF dans la spire, les variations des rapports d'intensité de raies ion/neutre, pour le Mo comme pour le Cr, ne sont pas significatives (fig. 4.2.a)). En revanche, pour  $P_{spire} = 300$  W (fig. 4.2.b)), on observe une augmentation très importante et

quasi-linéaire des rapports  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$  pour des pressions d'argon supérieures à 2,7

Pa. (La diminution apparente observée sur la fig. 4.2.b) entre 0,67 et 2,67 Pa est due à l'imprécision liée à la faible intensité des raies pour ces pressions, et la variation engendrée

n'est pas significative.) Cette augmentation des rapports  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$ , pour  $P > 2,7$  Pa,

s'explique par l'accroissement, avec la pression, de la quantité de particules dans le plasma (électrons, ions et espèces pulvérisées), donc du nombre de collisions nécessaires à l'ionisation des atomes métalliques et à leur excitation. Et même si ces espèces sont, en moyenne, de moins en moins énergétiques à mesure de l'augmentation de pression en raison de la thermalisation engendrée, leur énergie est suffisante pour exciter et ioniser les atomes de

Mo et de Cr, dont les seuils d'ionisation sont faibles (6,77 eV pour le Cr et 7,1 eV pour le Mo) en comparaison du seuil d'ionisation de l'argon (15,76 eV).

#### 4.1.1.2. Influence de la puissance RF dans la spire

La fig. 4.3. présente l'évolution des rapports d'intensité de raies d'émission  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$ , en fonction de la puissance RF dans la spire, pour  $P_{cible} = 150$  W et  $P = 6,7$  Pa. Cette pression a été choisie afin que la thermalisation des espèces soit suffisamment élevée et donc que le plasma secondaire créé via la spire soit efficace sur l'ionisation des espèces pulvérisées (comme nous l'avons montré au paragraphe précédent, cette zone correspond à des pressions supérieures à 2,7 Pa). Elle a également été choisie suffisamment faible pour que l'effet magnétron reste effectif, à savoir inférieure à 13,3 Pa [Min 2003].

Lorsque la puissance RF dans la spire augmente, les rapports d'intensité de raies augmentent également, de manière quasiment linéaire. En effet, l'augmentation de la puissance RF dans la spire entraîne une intensification du plasma secondaire, donc un accroissement de la densité du plasma entre la cathode et le porte-substrat, c'est-à-dire une augmentation de la quantité d'espèces chargées (principalement des électrons et des ions  $Ar^+$ )

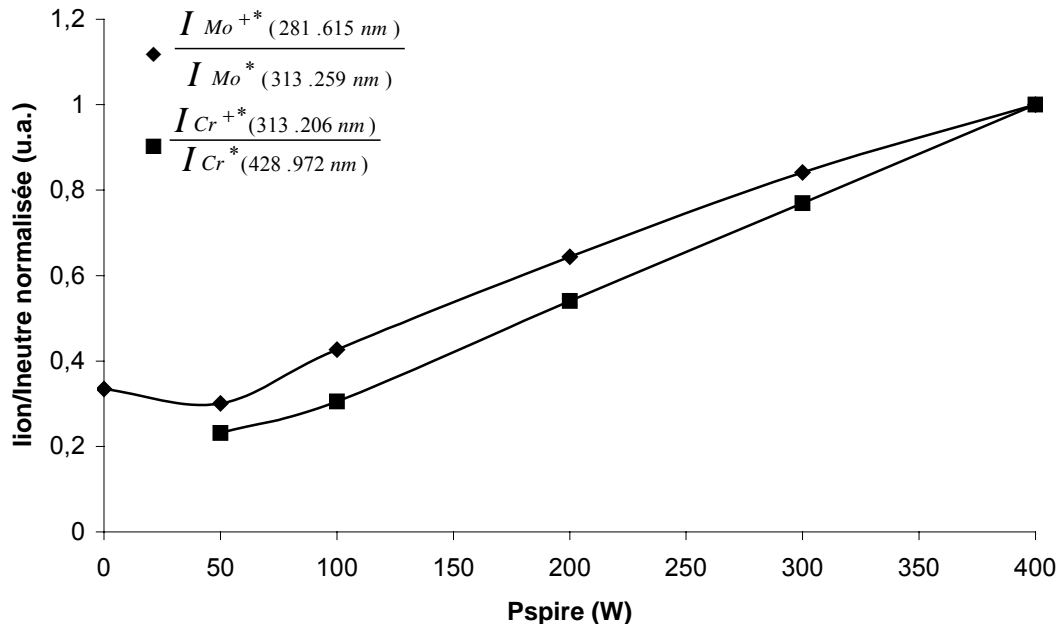


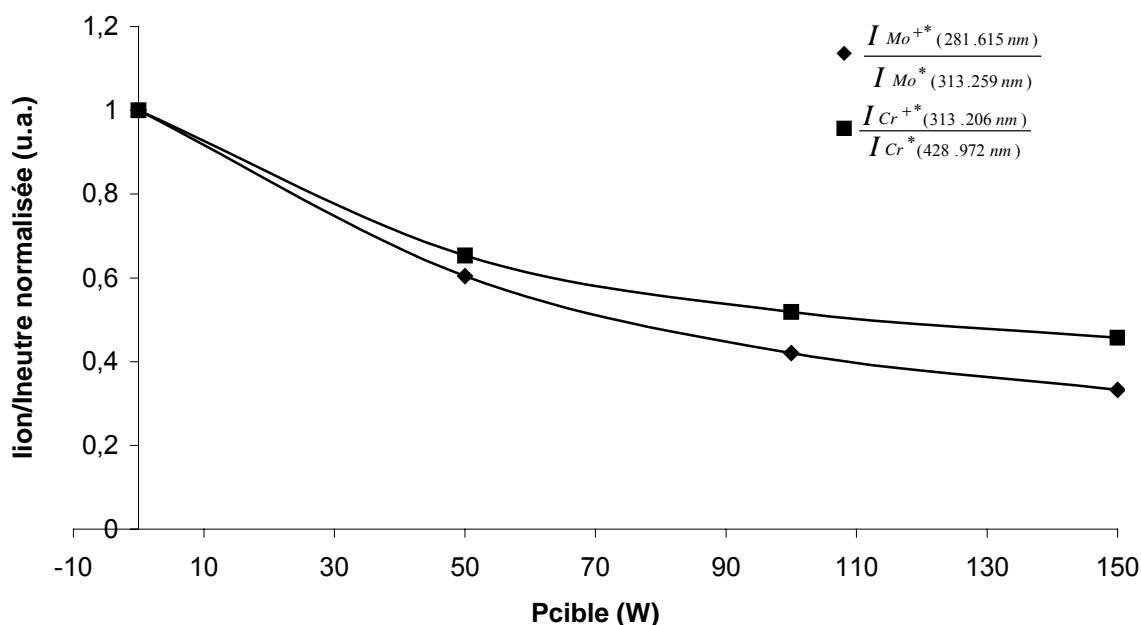
Fig. 4.3. Evolution des rapports  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$  en fonction de la puissance RF dans la spire, pour  $P = 6,7$  Pa et  $P_{cible} = 150$  W.



et d'atomes d'argon métastables dans cette zone. Il s'ensuit que les collisions entre les atomes de métal pulvérisés (excités, métastables ou dans leur état fondamental), les électrons et les atomes d'argon métastables, donc les réactions d'ionisation par collision électronique et par réaction de Penning, sont plus nombreuses. Par conséquent, le taux d'ionisation des espèces pulvérisées augmente avec la puissance RF dans la spire. Ces caractérisations valident donc le comportement attendu du dispositif expérimental d'IMS utilisé.

#### 4.1.1.3. Influence de la puissance dans la cible

Enfin, nous avons étudié l'effet de la puissance appliquée à la cathode magnétron, à pression et puissance RF dans la spire constantes, sur l'évolution du taux d'ionisation des espèces pulvérisées. La fig. 4.4. expose les variations des rapports d'intensité de raies d'émission  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$ , en fonction de la puissance DC appliquée à la cathode, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{spire} = 300 \text{ W}$ . On observe sur cette figure une diminution des rapports d'intensité considérés lorsque la puissance appliquée à la cathode augmente.



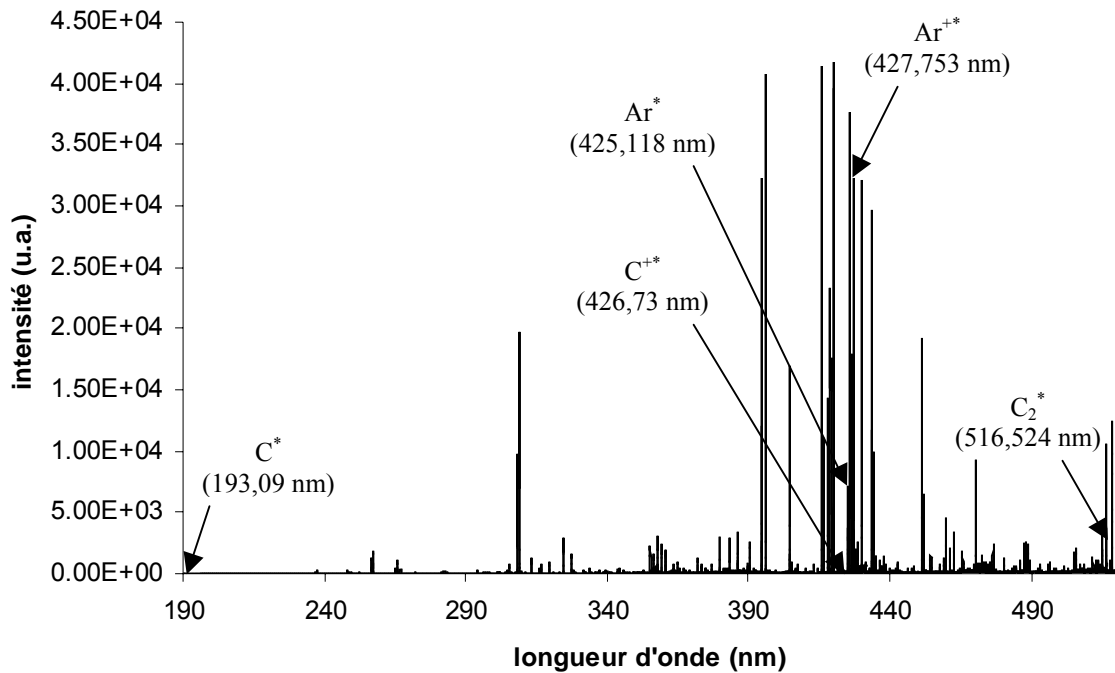
**Fig. 4.4. Evolution des rapports  $\frac{I_{Mo^{+*}}}{I_{Mo^*}}$  et  $\frac{I_{Cr^{+*}}}{I_{Cr^*}}$  en fonction de la puissance DC appliquée à la cathode magnétron, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{spire} = 300 \text{ W}$ .**

Un tel phénomène est attribué par Andrew et al. <sup>[And 2000]</sup> à la baisse de la concentration en argon dans le plasma lorsque la puissance sur la cathode augmente. En effet, lorsque la puissance sur la cathode augmente, les flux de Mo et de Cr dans le plasma augmentent également. La thermalisation des atomes énergétiques pulvérisés (ici Mo et Cr), lorsque ceux-ci entrent en collision avec des particules du plasma, en particulier des atomes d'argon, conduit alors à une augmentation de la température du gaz d'autant plus importante que les flux d'espèces pulvérisées sont importants. Ceci entraîne alors une diminution de la densité d'argon dans la région de thermalisation. Ce phénomène, qui a déjà fait l'objet de plusieurs études <sup>[Ros 1998, Hof 1983, Ros 1988]</sup>, est généralement dénommé raréfaction de l'argon. Il induit une diminution de l'ionisation des espèces pulvérisées par le plasma secondaire, étant donné que la raréfaction entraîne une baisse de la concentration d'argon avec l'augmentation de la puissance cible, et donc du nombre de collisions entre les particules du plasma assurant l'ionisation.

Finalement, ces résultats montrent que le taux d'ionisation des espèces pulvérisées augmente avec le rapport  $\frac{P_{spire}}{P_{cible}}$ . Il est à noter que ces évolutions ont été obtenues avec une polarisation continue (DC) de la cible, mais que le même type de comportement, non présenté ici, est observé lorsque la cible est polarisée à l'aide d'un générateur RF.

### 4.1.2. Carbone

Le plasma a également été caractérisé par spectroscopie d'émission optique avec une cible de carbone. Le spectre obtenu, pour  $P = 6,7$  Pa,  $P_{cible} = 150$  W et  $P_{spire} = 300$  W, est présenté sur la fig. 4.5.. On observe sur cette figure que l'intensité de la raie correspondant au carbone à 193,09 nm est très faible et que la raie attendue pour le  $C^+$  à 426,726 nm n'est pas visible, même pour une puissance RF de 300 W dans la spire, censée exalter l'excitation des différentes espèces. Nous n'avons donc pas pu caractériser l'évolution du rapport d'intensité des raies  $\frac{I_{C^{+*}}}{I_{C^*}}$  en fonction des paramètres du procédé. Cependant, dans la mesure où le potentiel d'ionisation du carbone (11,26 eV) est inférieur à celui de l'argon (14,76 eV), il est très probable qu'une fraction du carbone pulvérisé est ionisée par le plasma secondaire. En outre, les intensités de raies observées (voir chapitre 3, § 3.2.1.) augmentent avec la puissance



**Fig. 4.5. Spectre d'émission optique du plasma, avec une cible de MoCr, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$  et  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , et raies d'émission utilisées pour l'analyse du comportement de la décharge.**

RF dans la spire, en moyenne d'un facteur 10 environ entre  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  (sauf la raie du  $\text{C}^+$ , qui n'est jamais visible), laissant ainsi apparaître une excitation importante des éléments considérés par le plasma secondaire. En particulier, l'intensité de la raie de C à 193,09 nm augmente de 180 pour  $P_{\text{spire}} = 0$  à 1700 pour  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  (pour un temps d'acquisition supérieur à celui présenté sur la fig. 4.5.).

Pour ces raisons, nous considérerons dans la suite de cette étude que le taux d'ionisation des atomes de carbone augmente avec la puissance RF dans la spire, et qu'en présence du plasma secondaire, il augmente également avec la pression, comme nous l'avons observé avec la cible de MoCr.

## 4.2. Caractéristiques électriques de la décharge

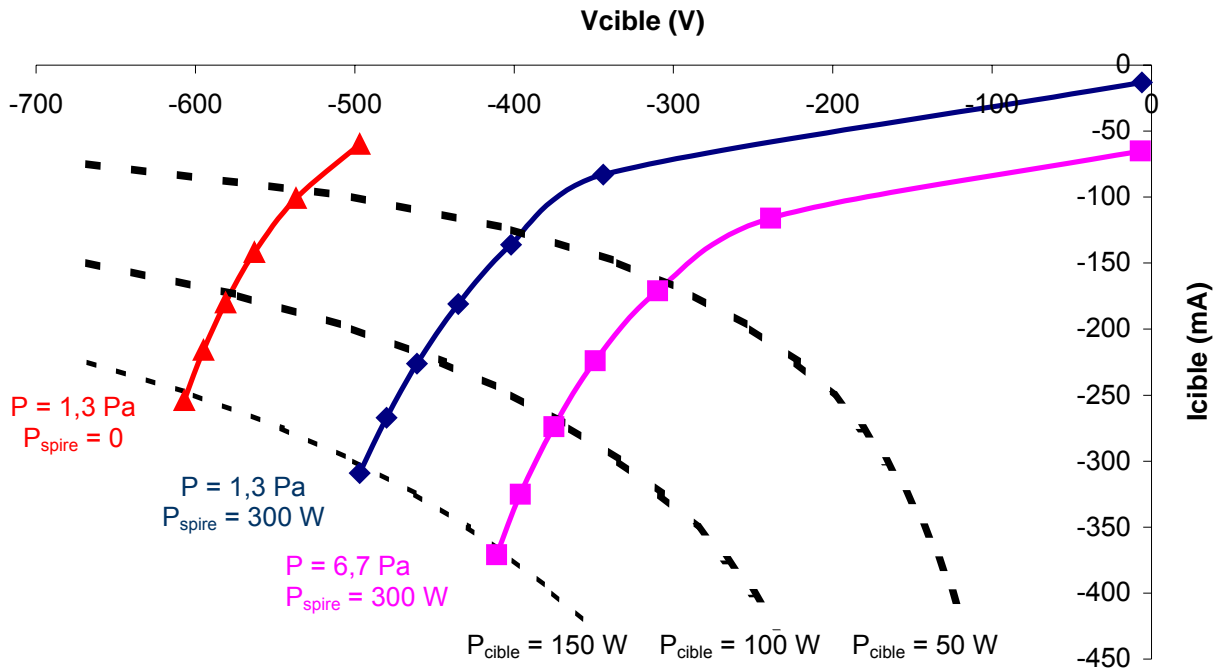
Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 3 (§ 3.2.2.), les caractéristiques électriques du fonctionnement de la décharge ont été évaluées avec la cible de carbone et celle de MoCr.

### 4.2.1. Caractéristiques électriques de la source magnétron

La mesure du courant et de la tension électriques recueillis sur la cible, pour différentes pressions, puissances RF dans la spire et puissances appliquées à la source magnétron, ont permis de réaliser le réseau de courbes présenté sur la fig. 4.6.. Ces caractéristiques ont été obtenues avec la cible de carbone, pour une alimentation continue (DC) de la source magnétron. En outre, les courbes représentées à puissance cible fixe ont été obtenues d'après la loi  $P_{\text{cible}} = V_{\text{cible}} \times I_{\text{cible}}$ .

Lorsque la puissance appliquée à la source augmente, on observe une augmentation du courant de cible et de sa tension de polarisation. En outre, à puissance constante sur la source magnétron, l'augmentation de la puissance RF dans la spire tend à accroître le courant sur la cible, en raison de l'augmentation du flux d'ions sur celle-ci, due à l'accroissement de la densité du plasma. De la même manière, l'augmentation de la pression d'argon provoque également un accroissement du flux d'ions sur la cible et par conséquent une augmentation du courant sur celle-ci. Par ailleurs, comme la puissance sur la cible est fixe, on observe une diminution de la tension de polarisation de la cible. Le même type de résultats est observé par Konstantinidis <sup>[Kon 2004]</sup> dans le cadre de plasmas magnétron d'argon amplifiés par une spire RF.

Nous pouvons conclure que le plasma additionnel généré par la spire excitée en radiofréquence influence considérablement les caractéristiques électriques de la décharge magnétron DC appliquée sur la cible : l'augmentation de la puissance dans la spire se traduit par une augmentation de la densité du plasma qui entraîne une forte augmentation du courant sur la cible. La puissance RF dans la spire est donc un paramètre supplémentaire qui s'ajoute à la puissance cible et à la pression, et qui rend possible le choix des conditions de pulvérisation de la cible, courant et tension, indépendants dans une certaine plage de fonctionnement.

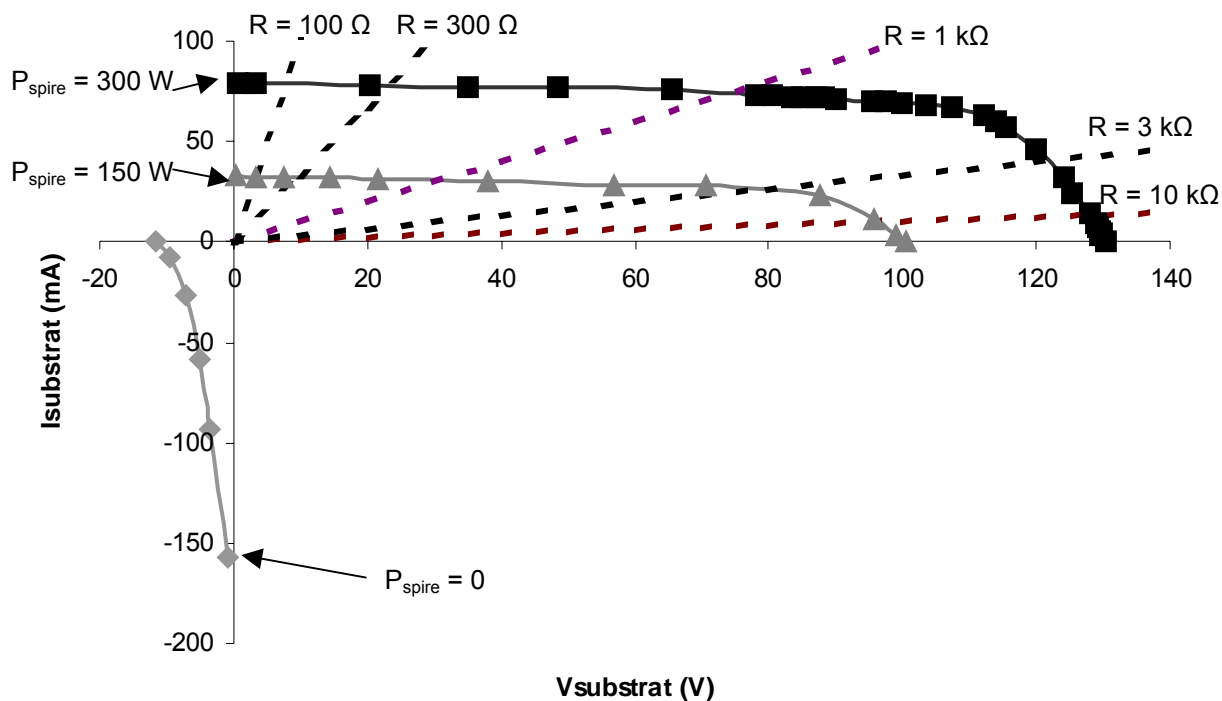


*Fig. 4.6. Variations de la tension de polarisation de la cible en graphite en fonction du courant recueilli sur celle-ci, pour diverses valeurs de pression d'argon, de puissance RF dans la spire et de puissance DC appliquée à la source magnétron.*

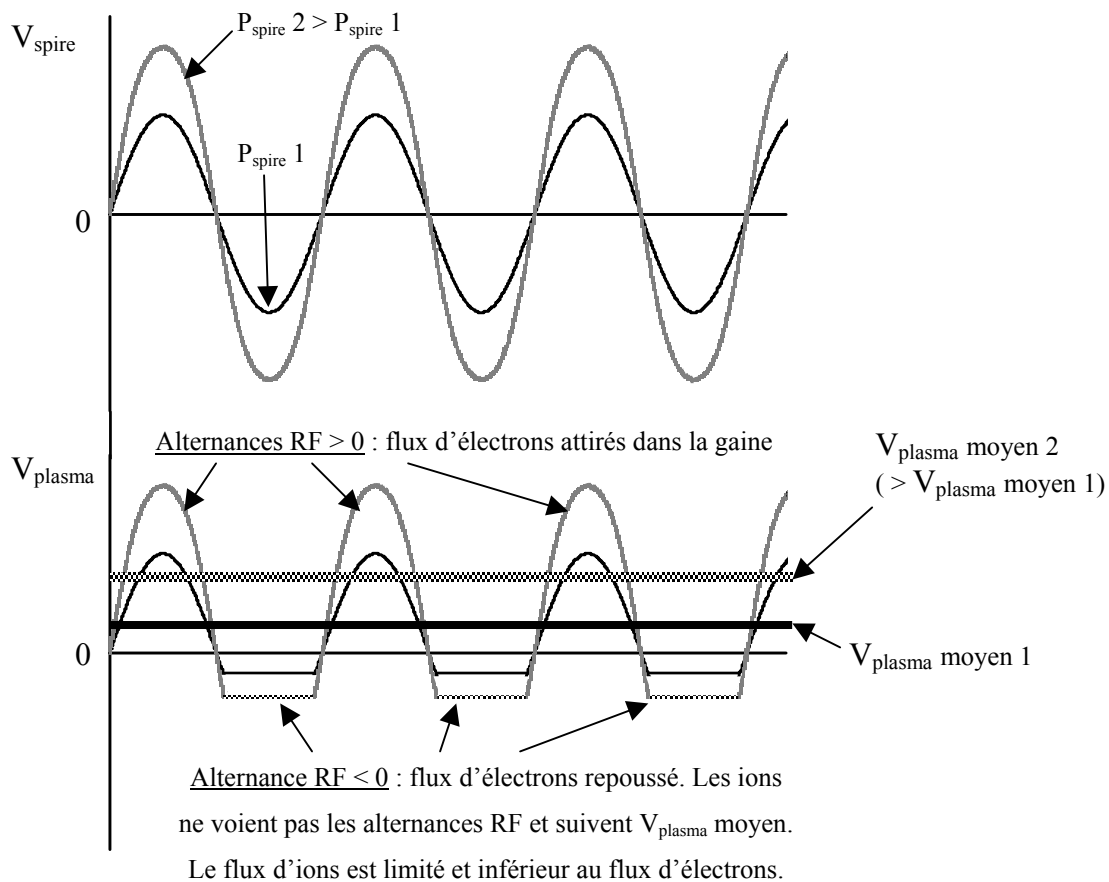
#### 4.2.2. Caractéristiques électriques au niveau du substrat

Les caractéristiques électriques mesurées au niveau du substrat, avec une cible de carbone, sont présentées sur la fig. 4.7., pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{cible} = 150 \text{ W}$  et trois puissances RF dans la spire : 0, 150 et 300 W. En l'absence de puissance RF dans la spire, le potentiel du substrat ainsi que le courant recueilli sur celui-ci sont négatifs. Lorsque la puissance RF dans la spire augmente, on observe un déplacement du potentiel substrat vers les valeurs positives.

Le schéma présenté sur la fig. 4.8. permet d'expliquer ce comportement. En effet, pour un plasma donné, l'accroissement de la puissance RF entraîne une augmentation de l'amplitude des alternances RF de la tension sur la spire. Les électrons, dont la mobilité est très importante, suivent ces alternances et sont successivement attirés et repoussés par l'évolution de la différence de potentiel dans la gaine existant au niveau de la surface de la spire, en contact direct avec le plasma. En revanche, les ions, dont l'inertie est beaucoup plus importante que celle des électrons, sont peu perturbés par les alternances RF de la tension appliquée à la spire et leur mouvement est déterminé principalement par les potentiels moyens dans la gaine. Il en résulte que sur les alternances négatives de la tension RF, le flux d'ions attirés dans la gaine est beaucoup plus faible que celui des électrons sur les alternances



**Fig. 4.7.** Variation de l'intensité recueillie au niveau du substrat, en fonction du potentiel de celui-ci, pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{cible} = 150 \text{ W}$  et  $P_{spire} = 0, 150 \text{ et } 300 \text{ W}$ , et droites  $V_{substrat} = R \times I_{substrat}$  pour différentes valeurs de  $R$ .



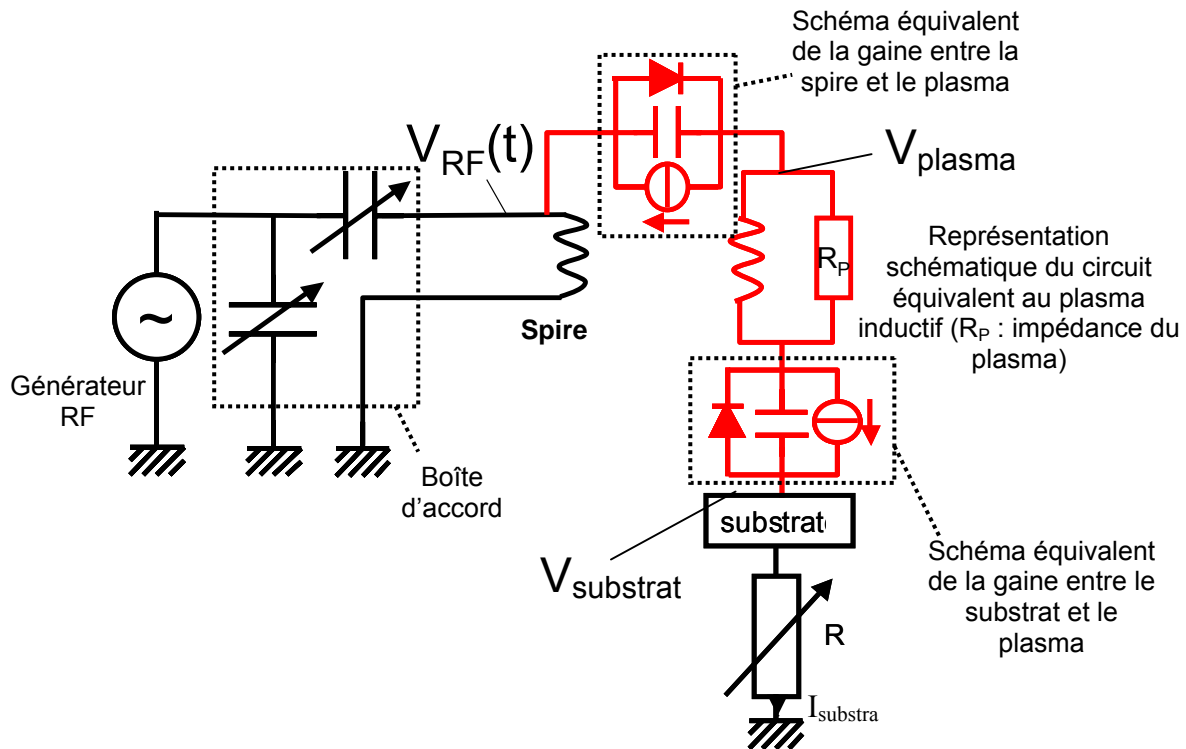
**Fig. 4.8.** Représentation schématique des variations du potentiel plasma avec les alternances RF de la tension dans la spire.

positives de la tension RF. Il s'ensuit que la valeur moyenne de la tension RF vue par le plasma n'est pas nulle mais positive, en raison du redressement des alternances négatives due à l'inertie des ions. Par conséquent, le potentiel plasma augmente d'autant plus que la tension RF, et donc la puissance, appliquée à la spire est élevée. Etant donné que le potentiel flottant du substrat suit les variations du potentiel plasma, il tend donc à augmenter vers les valeurs positives lorsque la puissance RF augmente. (En réalité, la différence entre potentiel plasma et potentiel flottant dépend de la température électronique du plasma, qui évolue avec la puissance RF dans la spire, mais cet effet n'est que peu significatif en comparaison avec les variations du potentiel plasma).

Pour permettre une vision simplifiée du comportement du plasma, le schéma présenté sur la fig. 4.9. expose la représentation classiquement utilisée pour décrire le comportement électrique d'un plasma inductif RF. Sur cette figure, le comportement dans les gaines est schématisé par une diode couplée à un générateur de courant et un condensateur pour symboliser la mobilité électronique sur les alternances RF positives (diode) et le courant d'ions limité sur les alternances négatives (générateur de courant). Comme nous le signalions précédemment, le comportement de la gaine vis-à-vis de la puissance RF transmise au plasma peut être assimilé à un montage redresseur de tension. Selon ce modèle, même si la tension RF appliquée à la spire est symétrique par rapport à 0 V, la tension moyenne vue par le plasma est positive pour peu que le courant d'ions soit plus faible que le courant électronique (ce qui est le cas).

En outre, on observe sur la fig. 4.7. une augmentation du courant recueilli sur le substrat avec la puissance RF dans la spire. Cet accroissement est dû à l'augmentation de la densité du plasma avec  $P_{\text{spire}}$ , précédemment observée par spectroscopie d'émission optique. Comme le courant ionique dans une gaine est proportionnel à la densité d'ions du plasma, le courant ionique sur le substrat augmente avec la puissance RF dans la spire.

De plus, comme le montrent les courbes  $V_{\text{substrat}} = R \times I_{\text{substrat}}$  représentées sur la fig. 4.7., l'ajustement de la valeur R de la résistance placée entre le porte-substrat et la masse (voir fig. 4.9.) permet de choisir les conditions de bombardement ionique de la couche au travers de la variation du potentiel du substrat, et donc de l'énergie d'accélération des ions due à la différence de potentiel dans la gaine entre plasma et substrat.



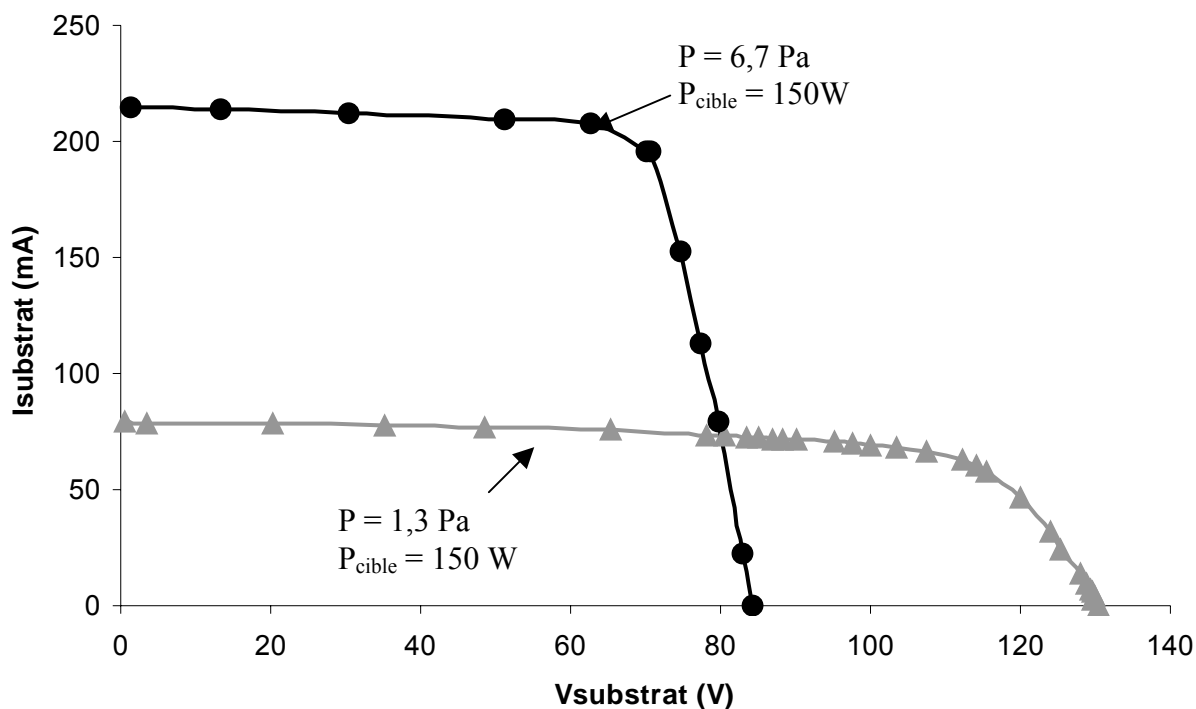
**Fig. 4.9. Schéma représentatif du comportement électrique du plasma inductif généré par la spire ( $V_{RF}$ ,  $V_{plasma}$  et  $V_{substrat}$  sont les potentiels respectifs de la spire, du plasma et du substrat).**

Enfin, la fig. 4.10. expose la variation du comportement des caractéristiques électriques du plasma lorsque la pression change, pour  $P_{spire} = 300 \text{ W}$ . A  $6,7 \text{ Pa}$ , le potentiel du substrat est moins élevé qu'à  $1,3 \text{ Pa}$ . Cet effet est lié à la variation de l'impédance du plasma avec la pression. En effet, lorsque la pression augmente, l'impédance du plasma diminue, car le plasma est plus dense donc plus conducteur, en particulier en présence de puissance RF dans la spire, et par conséquent le potentiel plasma, donc le potentiel substrat, diminue.

D'autre part, l'augmentation de courant observée lors de l'augmentation de la pression de  $1,3$  à  $6,7 \text{ Pa}$  est due, ici également, à l'augmentation de la densité d'ions dans le plasma.

L'étude des caractéristiques électriques au niveau du substrat a également été réalisée avec la cible de MoCr. L'évolution du potentiel flottant et du courant recueilli sur le substrat lorsque celui-ci est relié à la masse est présentée sur la fig. 4.10., pour  $P_{cible} = 150 \text{ W}$  et trois pressions d'argon différentes :  $0,67$ ,  $1,3$  et  $6,7 \text{ Pa}$ .





**Fig. 4.10.** Variation de l'intensité recueillie au niveau du substrat, en fonction du potentiel de celui-ci, pour  $P_{spire} = 300\text{ W}$  et deux pressions d'argon : 1,3 et 6,7 Pa.

Pour les trois pressions étudiées, le potentiel flottant, négatif en l'absence de puissance RF dans la spire, augmente vers les valeurs positives à mesure de l'augmentation de la puissance RF dans la spire (fig. 4.10.a)). De plus, les potentiels mesurés en présence du plasma secondaire sont d'autant plus élevés que la pression est faible.

Le courant recueilli sur le substrat (relié à la masse) se déplace également depuis des valeurs négatives, en l'absence du plasma inductif lié à la spire, vers des valeurs d'autant plus positives que la puissance RF dans la spire est importante (fig. 4.10.b)). En outre, le courant obtenu en présence du plasma secondaire augmente avec la pression d'argon.

Les évolutions observées sont donc similaires à celles obtenues avec la cible de carbone. En outre, le même type de comportement a été obtenu, pour les deux cibles utilisées, lorsque la cible était polarisée indifféremment en radio-fréquence ou en continu.

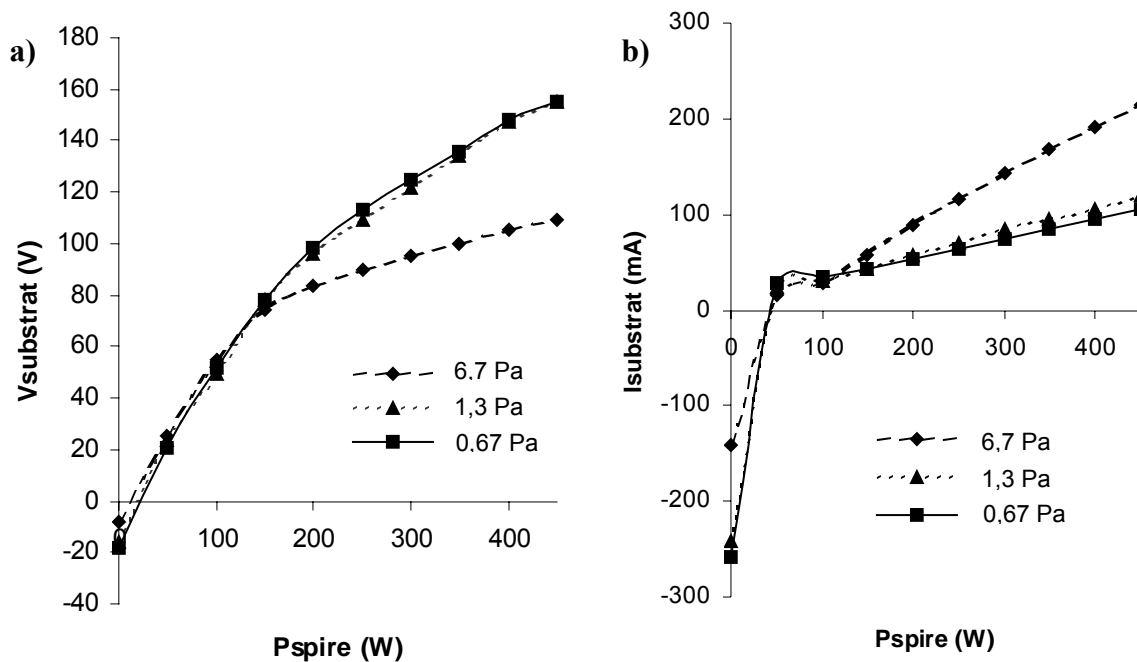


Fig. 4.10. Evolution, en fonction de la puissance RF appliquée à la spire, a) du potentiel flottant et b) du courant recueilli sur le substrat lorsqu'il est relié à la masse, pour une cible en MoCr,  $P_{cible} = 150$  W, et pour  $P = 0,67, 1,3$  et  $6,7$  Pa.

### 4.3. Conclusion

L'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique a permis de valider le comportement attendu de la décharge IMS avec une cible de MoCr. En effet, il a été montré que le taux d'ionisation du Mo et du Cr augmente avec le rapport entre la puissance RF dans la spire et la puissance appliquée à la cible, pour des pressions d'argon supérieures à 2,67 Pa. De plus, l'ionisation par le plasma secondaire des espèces pulvérisées est d'autant plus importante que la pression est élevée, pour des pressions inférieures à 26,7 Pa.

Cette analyse n'a pu être effectuée avec la cible de carbone, en raison de la trop faible intensité des raies de  $C^+$ . Cependant, au vu de l'évolution de l'excitation des espèces par le plasma secondaire, nous avons supposé que le comportement avec cette cible est similaire à celui observé avec la cible de MoCr.

L'étude des variations des caractéristiques électriques, courant et tension, de la cible et du substrat a montré que le plasma secondaire influence très fortement le comportement de la décharge. Ainsi, en agissant sur la puissance RF dans la spire et sur la pression d'argon, il est possible de choisir les conditions de pulvérisation de la cible, et en ajustant également la

valeur de la résistance placée entre le porte-substrat et la masse, les conditions énergétiques de bombardement ionique (flux et énergie par ion) du substrat peuvent être contrôlées dans une large gamme de valeurs. Par conséquent, il apparaît possible de faire varier les propriétés mécaniques et microstructurales des films déposés par la modification des paramètres du dispositif expérimental de dépôt.

## **Références bibliographiques :**

- [And 2000] Y. Andrew, J.H. Booske, S. Lu, T.G. Snodgrass et A.E. Wendt, Plasma Sources Sci. Technol., 9, 2000, 562
- [Hof 1983] D.W. Hoffman, Thin Solid Films, 107, 1983, 353
- [Kon 2004] S. Konstantinidis, "Diagnostic de plasmas magnétron ionisés. Application aux décharges amplifiées par boucle d'induction radiofréquence et au magnétron pulsé à haute puissance », Thèse de l'Académie Universitaire Wallonie-Bruxelles, 2004.
- [Kur1995] R.L. Kurucz et B. Bell, Atomic Line Data, Kurucz CD-ROM n°23, 1995, Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory
- [Min 2003] T. M. Minea, B. Angleraud, N. Mubumbila, P.Y. Tessier et G. Turban, Surf. Coat. Technol., 174-175, 2003, 49
- [Nak 2000] T. Nakano, N. Ohnuki et S. Baba, Vacuum, 59, 2000, 581
- [NIST] Atomic Spectral Database from National Institute of Standards and Technology
- [Ros 1988] S.M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 1988, 19
- [Ros 1998] S.M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. B, 16, 1998, 3008

# **Chapitre 5**

## **Couches minces de MoCr**

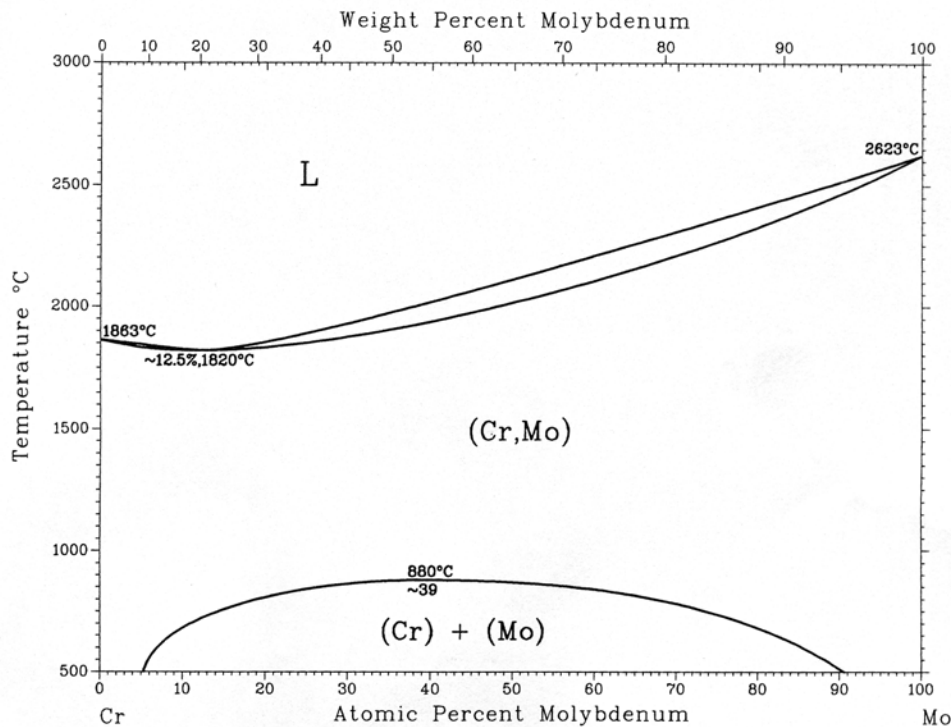
Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de couches minces d'une solution solide de molybdène et de chrome. Après avoir dressé un état de l'art sur cet alliage et expliqué les raisons qui nous ont poussé à étudier ce système, nous exposerons les principaux résultats obtenus sur la structure et les propriétés des films élaborés, puis nous présenterons les résultats obtenus concernant le contrôle des contraintes résiduelles dans ces films par pulvérisation magnétron ionisée.

## **5.1. L'alliage MoCr : bilan des connaissances**

L'alliage utilisé dans cette étude est une solution solide de molybdène (Mo) et de chrome (Cr). Comme le montre la figure 5.1. <sup>[Ven 1987]</sup>, le système Mo-Cr est caractérisé par des solutions continues à l'état solide comme à l'état liquide, et par l'absence de phases intermédiaires. A l'état solide, les deux éléments sont toujours miscibles au-delà de 880°C. En-dessous de cette température, leur miscibilité mutuelle dépend de la concentration de l'alliage considéré pour les deux éléments. Cependant, comme le procédé d'élaboration des couches minces utilisé dans cette étude synthétise des phases qui sont hors équilibre thermodynamique, les limites classiques de miscibilité ne sont pas respectées. En outre, comme le chrome et le molybdène sont des matériaux réfractaires (leurs températures de fusion sont de 1863°C pour le Cr et 2623°C pour le Mo <sup>[Ven 1987]</sup>), donc à mobilité réduite, le caractère « hors équilibre thermodynamique » des couches élaborées est d'autant plus marqué.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, cet alliage est très utilisé, principalement dans les proportions de 80% massiques de Mo (correspondant à environ 68% atomiques), pour la réalisation de MEMS par ingénierie de contraintes. En effet, l'utilisation de matériaux réfractaires déposés par PVD est particulièrement intéressante pour l'élaboration de structures par ingénierie de contraintes, dans la mesure où la faible mobilité atomique de ces éléments permet un meilleur contrôle des contraintes intrinsèques.



**Fig. 5.1. Diagramme de phases de l'alliage binaire Mo-Cr** <sup>[Ven 1987]</sup>.

Comme le montre le brevet américain 5693983 <sup>[US 1997]</sup>, cet alliage présente une bonne adhésion à des substrats de verre, couramment utilisés dans la réalisation de MEMS, et son caractère réfractaire lui confère une résistance à la chaleur relativement importante, évitant ainsi d'éventuelles détériorations lors de traitements thermiques, courants dans la fabrication du type de composants envisagés. A titre d'exemple, l'utilisation de couches d'Al est problématique dans des procédés où les températures s'élèvent à 300 ou 400°C, gamme typique de températures pour le dépôt de couches minces par CVD (Chemical Vapor Deposition) lors de la fabrication de micro-systèmes.

En outre le MoCr bénéficie d'une meilleure conductivité électrique, dont l'optimisation est indispensable pour les applications visées, que le chrome pur (la conductivité du Cr est de  $7,74 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$  et celle du Mo de  $18,7 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) <sup>[US 1997]</sup>.

D'autre part, la fabrication de MEMS à base de Si nécessite des étapes de gravure chimique liquide par des solutions telles que  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , HF,  $\text{CHCOOH}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dont l'attaque sur le molybdène est beaucoup plus importante que sur le chrome. Des tests présentés dans le brevet américain sus-cité ont montré que la gravure humide du MoCr par ce type de solutions est similaire à celle du Cr. De plus ces tests démontrent que des couches de MoCr ne sont pas affectées, de même que le Cr, lors du nettoyage par une solution contenant  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alors que ce type de solution dissoudrait une couche de Mo pur. Parmi les



alliages réfractaires, le MoCr présente donc l'avantage de pouvoir être mis en forme par gravure humide. La gravure du MoTa, par exemple, nécessite une gravure sèche par des procédés tels que la gravure plasma, technique lourde de mise en oeuvre et dont les résultats présentent souvent des problèmes d'uniformité.

L'ensemble de ces tests sur des alliages de Mo et Cr en diverses proportions permettent de conclure que les couches d'alliages contenant entre 15 et 85% atomiques de Mo peuvent être gravées, par les techniques classiques en fabrication microélectronique, plus facilement que du Mo pur, et ont une conductivité électrique supérieure à celle du Cr pur. Ainsi la résistivité électrique d'une couche de Cr épaisse de 100 nm, déposée par pulvérisation, est comprise entre 10 et 30  $\Omega/\text{carré}$ , tandis que celle d'une couche de MoCr déposée par le même procédé peut atteindre moins de 3  $\Omega/\text{carré}$  [US 1997].

Tous ces aspects font du MoCr un des meilleurs candidats pour la réalisation de micro-systèmes par ingénierie de contraintes. Cependant, très peu d'études ont été effectuées sur cet alliage, outre celles citées dans le chapitre 1. Mais ces dernières s'intéressent davantage à la réalisation de MEMS qu'à l'étude du matériau en lui-même.

Chambers et al. [Cha 1995] ont étudié la croissance par MBE (Molecular Beam Epitaxy) de films de  $\text{Cr}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$  sur substrats de MgO. Dans cette étude, les auteurs s'intéressent principalement au MoCr pour son paramètre de maille dans les proportions  $\text{Cr}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$ , car celui-ci s'accorde presque parfaitement avec le paramètre de maille du MgO. Ils s'intéressent également à l'interface film/substrat, mais ce dernier est en MgO, et dans le cadre de l'utilisation du MoCr envisagée ici – l'ingénierie de contraintes – les substrats utilisés sont généralement en verre ou en Si. Enfin, aucune caractérisation sur les propriétés du matériau n'est présentée.

Meyvantsson et al. [Mey 2004] proposent une étude concernant la croissance hétéro-épitaxiale de films de  $\text{Cr}_{0,63}\text{Mo}_{0,37}$ , par pulvérisation DC magnétron, sur substrats de MgO. Les caractérisations effectuées concernent la résistivité des films, l'influence de la température de dépôt sur les propriétés structurales des films, et les modes de croissance des couches. Cependant les épaisseurs considérées (0,4 à 15 nm) sont hors du champ d'applications de la fabrication de MEMS par ingénierie de contraintes. En outre, à de telles épaisseurs, les propriétés structurales, mécaniques et électriques des films sont très différentes de celles des films considérés dans la présente étude, dont les épaisseurs sont toujours supérieures à 100 nm, et donc peu comparables.

Park et al. [Par 1995] ont étudié le comportement de films de MoCr, déposés par pulvérisation magnétron DC, face à la corrosion dans des solutions concentrées d'acide

chlorhydrique. En raison de la formation spontanée d'une couche de passivation, l'alliage MoCr semble ainsi être très résistant à la corrosion dans HCl. Cet article présente également quelques caractérisations du MoCr par DRX et XPS, qui permettent d'affirmer que les films déposés sont constitués d'une solution solide des deux éléments, dans une phase cubique centrée, et d'en évaluer le paramètre de maille, dont l'évolution est quasi-linéaire entre ceux du Mo et du Cr, en fonction de la concentration des deux éléments dans l'alliage. Un autre article de la même équipe <sup>[Has 1998]</sup> fait état du caractère nano-cristallin des films de MoCr élaborés.

Ces deux études sont les plus abouties, à l'heure actuelle, sur la caractérisation des couches minces de MoCr. Cependant, même si elles présentent quelques caractéristiques de cet alliage, aucune étude complète concernant ses propriétés structurales, et encore moins mécaniques, n'a été effectuée. L'étude qui suit a pour objectif de compléter l'étendue des connaissances sur ce sujet.

## **5.2. Structure des films déposés**

Notre objectif étant de décrire les caractéristiques des couches minces de MoCr, nous sommes tout d'abord intéressés aux variations morphologiques de ces couches en fonction des diverses conditions de dépôt, ainsi qu'aux variations de la vitesse de dépôt associées aux différentes morphologies observées. Ensuite, une analyse de leur composition a été réalisée afin d'évaluer d'éventuels écarts par rapport à la stœchiométrie de la cible, ainsi que la présence d'impuretés, et permettre ainsi une meilleure compréhension des propriétés caractérisées ultérieurement. L'étude de la répartition des éléments Mo et Cr nous a permis de compléter cette analyse en apportant une description fine de l'arrangement cristallographique dans les films déposés. Après avoir étudié les films en termes de morphologie macroscopique et d'agencement élémentaire, nous avons enrichi cette description de leur microstructure par une caractérisation de la taille des cristallites, des microdéformations dans celles-ci et de leur orientation cristallographique (texture), en lien avec l'énergie de bombardement de la couche en croissance. En outre, afin de parfaire cet exposé des propriétés microstructurales des couches minces de MoCr, pouvant influencer l'ensemble de leurs propriétés, nous avons ajouté à l'analyse des caractéristiques du volume de la couche une étude de la nature chimique de l'interface entre la couche et le substrat. Enfin, les propriétés mécaniques des couches déposées, module d'Young et dureté, ont été déterminées et mises en relation avec les

caractéristiques microstructurales précédemment évaluées. La détermination du module d'Young, en particulier, était nécessaire à une meilleure compréhension des mécanismes de contraintes impliqués lors de l'utilisation du MoCr pour la réalisation de microdispositifs par ingénierie de contraintes.

Cette étude, censée améliorer l'état des connaissances sur cet alliage très utilisé en ingénierie de contraintes, a évalué l'influence de l'énergie de bombardement de la couche en croissance sur les diverses caractéristiques examinées, étant donné que ce paramètre influence l'état de contraintes des couches, comme nous l'avons vu au chapitre 1.

Toutefois, cette énergie de bombardement n'a pas été estimée de manière quantitative, car elle aurait nécessité une mise en œuvre lourde (analyse et énergie des espèces ionisées par spectroscopie de masse), dépassant le cadre de cette étude, à savoir la caractérisation du MoCr en couches minces.

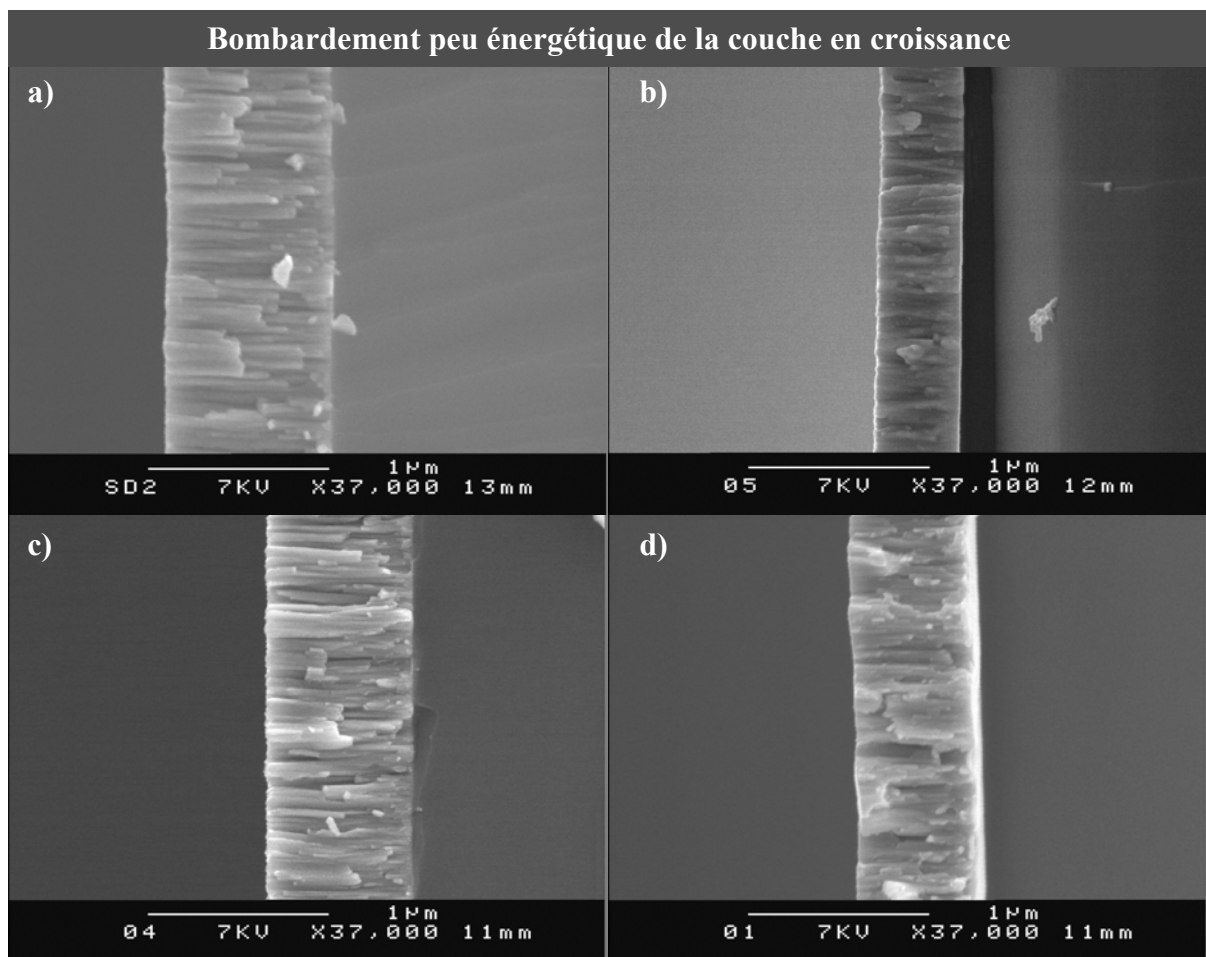
### **5.2.1. Morphologie des couches**

Des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été effectuées afin de caractériser la morphologie des couches minces déposées, avec une puissance sur la cible de 150 W. Lorsque le bombardement de la couche en croissance est peu énergétique, c'est-à-dire dans tous les cas lorsque le substrat est au potentiel flottant, les couches présentent une morphologie colonnaire (voir chapitre 1, partie 1.3.). La fig. 5.2. présente ainsi plusieurs conditions de dépôt de couches conduisant à des morphologies colonnaires. Tous ces dépôts sont réalisés au potentiel flottant, et dans la gamme de pression considérée (0,67 à 6,7 Pa), en l'absence de puissance appliquée dans la spire, ou à 6,7 Pa, avec une puissance appliquée dans la spire, les morphologies sont colonnaires.

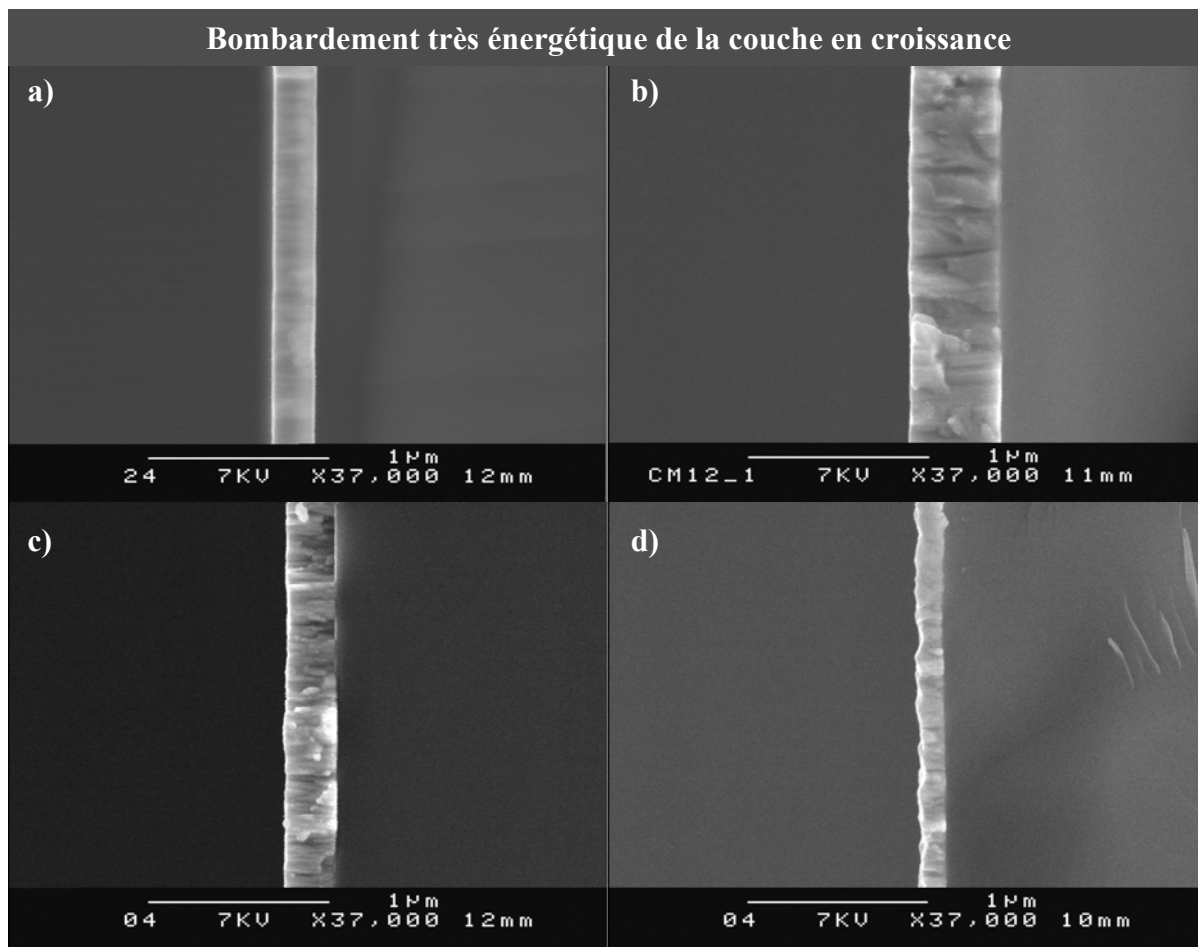
A l'inverse, lorsque le bombardement de la couche en croissance est très énergétique, typiquement lorsque la différence de potentiel dans la gaine excède 75 V, la morphologie colonnaire fait place à une morphologie généralement plus dense, comme le montre la fig. 5.3.. Ce changement de morphologie est attribué aux conséquences d'un bombardement intense de la couche en croissance : remplissage des vides inter-colonnaires, érosion des pics et insertion d'atomes énergétiques dans le volume de la couche (voir chapitre 1, fig. 1.10.).

Lorsque le bombardement de la couche est moyennement énergétique, le type de morphologie observée varie entre des couches colonnaires et des couches denses, en fonction des conditions de dépôt.

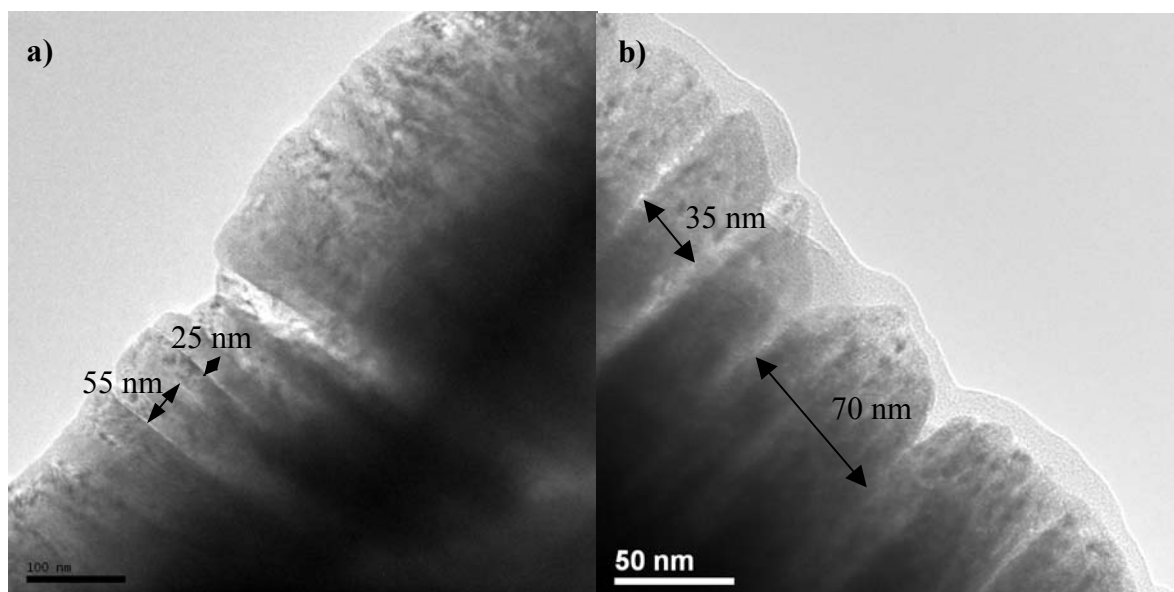
Des caractérisations par Microscopie Electronique à Transmission (MET) ont également été effectuées afin de caractériser la morphologie des couches. Dans le cas de couches à morphologie colonnaire, le diamètre des colonnes a été mesuré dans plusieurs conditions de dépôt (voir fig. 5.4. pour la méthode de mesure). Dans chaque couche étudiée, le diamètre des colonnes varie généralement entre 20 et 80 nm environ. Les distances intercolonnaires ont également été mesurées en fonction des conditions de dépôt, mais cette problématique est abordée ultérieurement.



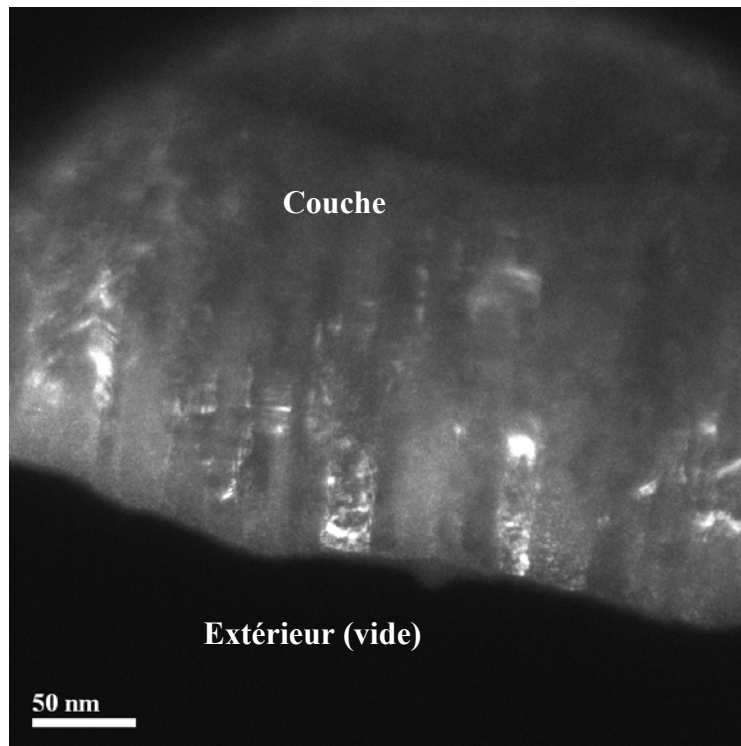
**Fig. 5.2. Clichés MEB de couches minces de MoCr en coupe, déposées au potentiel flottant, avec a)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $t_{\text{dépôt}} = 20 \text{ min}$ , b)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , c)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , et d)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ .**



**Fig. 5.3. Clichés MEB de couches minces de MoCr en coupe, déposées avec a)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ ,  $V_{\text{bias}} = -75 \text{ V}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 45 \text{ min}$ , b)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ ,  $V_{\text{bias}} = -100 \text{ V}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , c)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ ,  $V_{\text{bias}} = -105 \text{ V}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , et d)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ ,  $V_{\text{bias}} = -300 \text{ V}$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ .**



**Fig. 5.4. Clichés MET de couches minces de MoCr en coupe transverse, déposées avec a)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , et b)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $t_{\text{dépôt}} = 20 \text{ min}$ , et mesures du diamètre des colonnes.**



*Fig. 5.5. Clichés MET en champ sombre, dont les zones claires sont les parties diffractantes selon les plans (110), d'une couche de MoCr déposée au potentiel flottant, avec  $P = 1,3 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 0$ .*

De plus, des caractérisations MET effectuées en champ sombre, technique permettant d'isoler les cristallites orientées selon une direction cristallographique donnée, ont montré que dans le cas de morphologies colonnaires, les colonnes sont constituées de plusieurs grains, dont la largeur est parfois inférieure à celle des colonnes, comme le montre la fig. 5.5.. Cette image en champ sombre, sur lesquelles seules les cristallites orientées selon les plans (110) apparaissent en clair sur fond sombre, met en évidence le caractère polycristallin de ces structures.

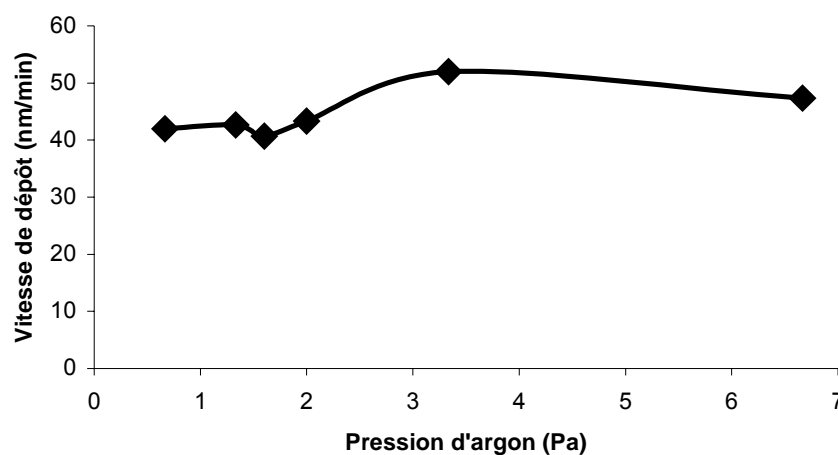
En outre, une comparaison rapide des fig. 5.2. et 5.3. met en lumière des variations dans les épaisseurs de couches dont le temps de dépôt est identique, ce qui traduit des variations de la vitesse de dépôt. Afin de quantifier ces variations, nous avons effectué une étude sur la vitesse de dépôt en fonction des différents paramètres expérimentaux.

## 5.2.2. Vitesse de dépôt

Etant donné que 3 sources magnétron différentes ont été utilisées (voir chapitre 2, § 2.3.), nous nous contenterons de comparer les résultats élaborés à partir de la même source, nous ne tenterons pas de comparer les vitesses de dépôt obtenues avec les diverses sources, dans la mesure où l'objectif de cette étude n'est pas d'étudier l'influence du type de source magnétron utilisée. Les résultats suivants ont été obtenus avec la source magnétron US'Gun II R.F. Planar Magnetron et une puissance sur la cible de 150 W. Après avoir étudié l'effet de la pression sur la vitesse de dépôt, nous nous intéresserons à l'influence de la puissance RF dans la spire, puis à celle de la polarisation du substrat.

La fig. 5.6. présente l'influence de la pression sur la vitesse de dépôt, pour des substrats au potentiel flottant, sans puissance dans la spire. Il apparaît que la vitesse de dépôt, comprise entre 40 et 50 nm/min, varie peu avec la pression, même si elle est légèrement plus élevée à haute pression qu'à basse pression. Cette différence peut s'expliquer par plusieurs phénomènes.

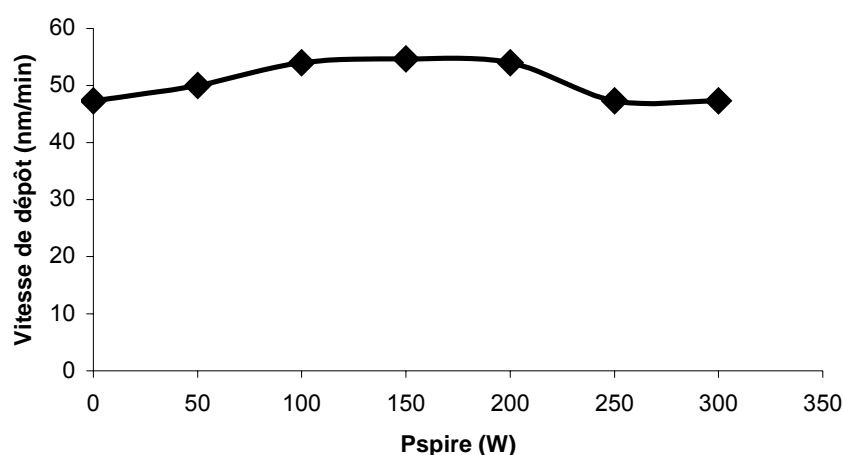
A haute pression, le nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  disponibles pour pulvériser la cible étant plus élevé qu'à basse pression, le nombre d'atomes pulvérisés par unité de temps est plus élevé, même si cet effet est contrebalancé par la perte d'énergie liée aux collisions dans la gaine, qui entraîne une baisse du rendement de pulvérisation par ion. En outre, à basse pression, la perte d'énergie des espèces pulvérisées au cours de leur trajet est plus faible qu'à haute pression, car les collisions sont moins nombreuses entre la cible et le substrat, et cet effet tend à



*Fig. 5.6. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression d'argon, pour des substrats au potentiel flottant, en l'absence de puissance appliquée dans la spire.*

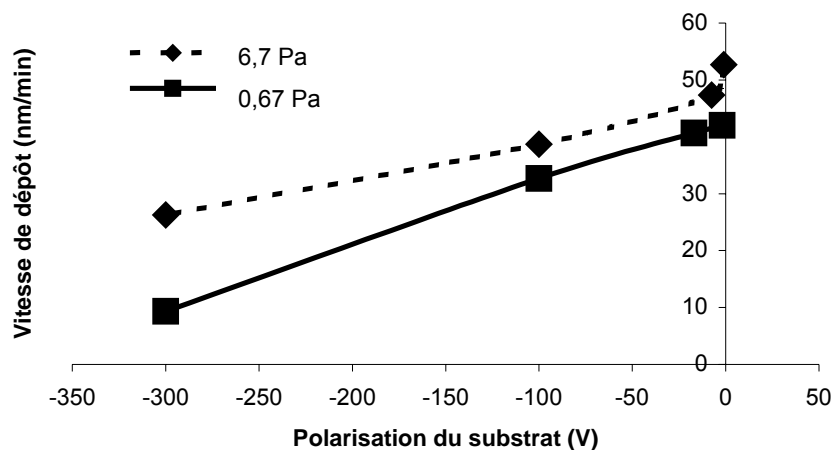
augmenter la compacité de la couche. Cet effet est accentué par le bombardement de la couche en croissance par les atomes d'argon rétrodiffusés sur la cible, qui restent très énergétiques après rétrodiffusion et peuvent favoriser une densification du film.

La fig. 5.7. présente les variations de la vitesse de dépôt avec la puissance RF d'alimentation de la spire, pour des substrats au potentiel flottant et une pression d'argon de 6,7 Pa. On voit ici également que la vitesse de dépôt évolue peu avec la puissance dans la spire. Il s'ensuit que l'ionisation des espèces pulvérisées dans la spire RF ne semble pas affecter la vitesse de dépôt, comme le soulignent Rosnagel et Hopwood <sup>[Ros 1994]</sup> dans le cadre de l'étude de films métalliques élaborés par IMS (en décharge d'argon), dont la vitesse de dépôt est souvent égale à celle observée en pulvérisation magnétron conventionnelle. Au contraire, les travaux de Angleraud et al. <sup>[Ang 2003]</sup> sur des films de  $CN_x$  montrent que la vitesse de dépôt est beaucoup plus élevée en IMS qu'en pulvérisation magnétron conventionnelle. Cette différence de comportement peut s'expliquer par une différence de type de décharge. En effet, le gaz utilisé pour le dépôt de  $CN_x$  est  $N_2$ , qui entraîne une réactivité des espèces dans le plasma, ainsi qu'à la surface du film et de la cible, et permet d'expliquer des différences en termes de vitesse de dépôt. En particulier, la nitruration de la cible induit une modification de l'énergie de sa surface, conduisant à une augmentation de son rendement de pulvérisation. En comparaison, le gaz de décharge, l'argon, utilisé dans cette étude est chimiquement inerte vis-à-vis des espèces pulvérisées. Et même si l'augmentation de l'ionisation des espèces du plasma mène à une légère augmentation du courant sur la cible (à 6,7 Pa, pour une puissance sur la cible de 150 W, le courant passe de 0,5 A, sans puissance RF dans la spire, à 0,6 A à



**Fig. 5.7. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF d'alimentation de la spire, pour des substrats au potentiel flottant et une pression de 6,7 Pa.**





**Fig. 5.8. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat, en l'absence de puissance RF appliquée dans la spire, pour des pressions de 0,67 et 6,7 Pa.**

300 W de puissance RF dans la spire), la diminution de la tension d'autopolarisation de celle-ci, puisque la puissance reste constante, contrebalance l'augmentation du nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  frappant la cible par une diminution de leur tension d'accélération, donc de leur énergie.

La fig. 5.8. présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat, pour des pressions de 0,67 et 6,7 Pa, en l'absence de puissance RF dans la spire. On observe une diminution de la vitesse de dépôt lorsque la polarisation négative sur le substrat augmente, pour les deux valeurs de pression de dépôt. En outre, comme nous l'avons déjà observé sur la fig. 5.6., la vitesse de dépôt est moins élevée à faible pression qu'à haute pression.

Deux mécanismes principaux permettent d'expliquer cette diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la polarisation négative du substrat. D'une part, les fortes polarisations négatives entraînent une accélération importante des ions du plasma et donc un bombardement ionique très énergétique de la couche en croissance. Ce phénomène densifie le film et diminue ainsi son épaisseur. D'autre part, l'intensité énergétique de ce bombardement favorise la repulvérisation du film au cours de sa croissance, et mène ainsi à une forte diminution de la vitesse de dépôt. Cet effet est d'autant plus marqué à basse pression, en raison des phénomènes invoqués dans l'étude de la vitesse de dépôt en fonction de la pression.

Les résultats illustrés par la fig. 5.8. mettent en évidence l'effet combiné de la pression et de la polarisation du substrat, mais ils ont été obtenus en l'absence de puissance RF dans la spire. Aucune étude de l'effet combiné des trois paramètres sur la vitesse de dépôt n'a pu être effectuée sur la même source magnétron. En revanche, des tests sur les autres sources ont

montré que l'effet présenté sur ces courbes est également observé en présence du plasma secondaire créé par la spire RF. Ainsi, pour une puissance RF de 300 W sur la spire et une pression d'argon de 6,7 Pa, la vitesse de dépôt chute de 31 nm/min au substrat flottant, à 11 nm/min pour une polarisation du substrat de  $-170$  V par rapport au potentiel plasma. A 300 W d'alimentation de la spire, pour une pression de 0,67 Pa, elle diminue de 39 nm/min lorsque le substrat est au potentiel flottant, à 17 nm/min lorsque le substrat est polarisé à  $-180$  V par rapport au plasma.

Ces résultats, bien que relatifs par rapport aux précédents, tendent à montrer que l'effet de la polarisation du substrat sur la vitesse de dépôt est accentué en présence du plasma secondaire, en particulier à haute pression. En effet, cette diminution de la vitesse de dépôt est due au bombardement de la couche en croissance par des ions d'autant plus énergétiques que la tension d'accélération dans la gaine est élevée. Comme la densité du plasma, donc la quantité d'ions présents dans celui-ci, augmente avec la puissance RF dans la spire (voir chapitre 4), l'impact sur la repulvérisation du film en croissance, et donc sur la vitesse de dépôt, est plus important en présence du plasma secondaire. En outre, comme l'effet de la puissance RF dans la spire sur l'ionisation du plasma est plus important à haute pression (voir chapitre 4), les conséquences en terme de vitesse de dépôt sont d'autant plus marquées à 6,7 qu'à 0,67 Pa.

Enfin, concernant le type d'excitation électrique de la source magnétron - DC ou RF – les vitesses de dépôt sont plus faibles en RF : pour une même puissance d'alimentation, 150 W, de la source magnétron, les vitesses moyennes en DC sont de 45 nm/min et de 15 nm/min en RF. Cette différence s'explique par des types de décharge très différents en DC et en RF. En effet, le couplage entre le plasma et le dépôt de puissance RF ne fait pas intervenir les mêmes mécanismes. En particulier, le maintien de la décharge, dû principalement à l'émission d'électrons secondaires en DC, est également dû aux processus de volume engendrés par l'oscillation de la gaine cathodique en RF <sup>[Min 1998]</sup>. Dans ce cas, ces différences entraînent une chute de la tension de polarisation de la cible, qui évolue de 300 V à 140 V entre une excitation DC et RF de la source, pour une pression de 6,7 Pa d'argon. Dans la mesure où le rendement de pulvérisation n'est pas linéaire pour des tensions de polarisation de cible comprises entre 100 et 200 eV (voir chapitre 2, tableau 2.1.), cette différence de comportement de la décharge conduit à une réduction importante de la vitesse de dépôt.

Cependant les évolutions observées sur la vitesse de dépôt en fonction des paramètres du procédé sont similaires en RF et en DC. Ainsi, la présence du plasma secondaire lié à la

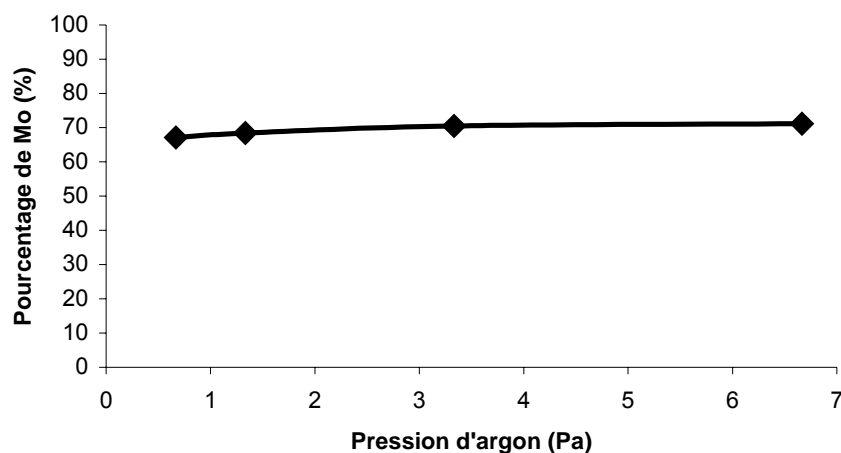
spire n'affecte pas la vitesse de dépôt, tandis que la polarisation du substrat peut la réduire drastiquement pour de fortes polarisations négatives.

Cette réduction de la vitesse de dépôt liée à la polarisation du substrat est due, comme nous l'avons vu, à une repulvérisation du film en cours de croissance. Dans la mesure où les films déposés sont constitués de divers éléments, des phénomènes de repulvérisation sélective, conduisant à une modification de la stœchiométrie des films, peuvent se produire. Afin d'estimer les modifications éventuelles engendrées, une étude de la composition des couches a été réalisée.

### **5.2.3. Composition des films déposés**

La composition des films a été caractérisée par spectroscopie EDX (voir chapitre 3, § 3.1.5.) pour différentes conditions de dépôt, afin d'évaluer d'éventuels écarts de composition par rapport à la cible, et de permettre ainsi une meilleure compréhension des propriétés des couches. La composition obtenue correspond à une moyenne de la composition sur l'épaisseur de la couche. Pour les figures 5.9. à 5.11., seuls les pourcentages relatifs de Mo et Cr dans les films ont été conservés, et les figures exposent seulement la composition en Mo, la composition en Cr étant complémentaire sur la base de 100%. Les éventuels éléments autres que ceux-ci, constituant des impuretés, ne sont pas présentés sur ces figures afin de permettre une comparaison directe avec la composition de la cible. La cible utilisée pour cette étude était composée de 80% massiques de Mo et 20% massiques de Cr, correspondant à environ 68,4% atomiques de Mo et 31,6% de Cr.

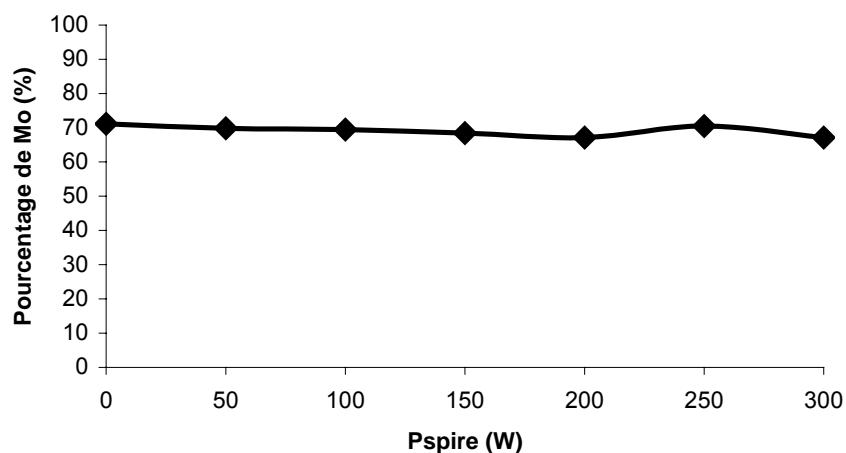
La fig. 5.9. montre les variations de la composition en Mo en fonction de la pression de dépôt, dans des films élaborés en l'absence de puissance RF dans la spire, les substrats étant au potentiel flottant. La composition obtenue varie très peu (entre 68,5% pour  $P = 0,67$  Pa et 71% pour  $P = 6,7$  Pa) et présente sensiblement la même stœchiométrie que la cible utilisée. Dans la mesure où la précision de la spectroscopie EDX est d'environ 1%, les légères variations observées ne sont pas considérées comme significatives.



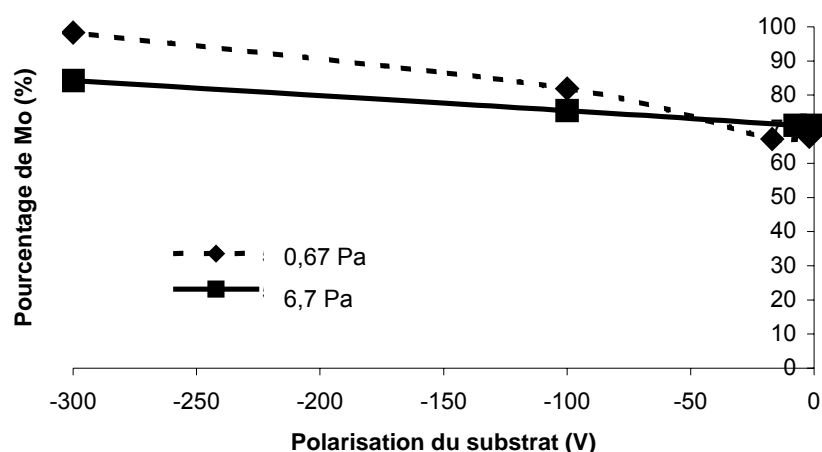
**Fig. 5.9.** Evolution de la composition en Mo en fonction de la pression de dépôt, dans des couches déposées en l'absence de puissance RF dans la spire, pour des substrats au potentiel flottant.

La fig. 5.10. représente l'évolution de la composition en Mo, en fonction de la puissance RF dans la spire, pour des films déposés à une pression d'argon de 6,7 Pa, sur des substrats au potentiel flottant. De même que pour l'évolution en fonction de la pression, les variations de composition ne sont pas significatives ( $\pm 2\%$  environ par rapport à la composition de la cible).

Enfin, la fig. 5.11. présente les variations de la composition en Mo en fonction de la polarisation du substrat, pour des films élaborés à des pressions de dépôt de 0,67 et 6,7 Pa. Pour ces deux pressions, le taux de Cr dans les couches diminue avec l'augmentation de la polarisation négative du substrat, et cet effet est davantage marqué pour une pression de 0,67 Pa. Ce comportement est directement lié à la réduction de la vitesse de dépôt, observée



**Fig. 5.10.** Evolution de la composition en Mo en fonction de la puissance RF d'alimentation de la spire, dans des couches déposées à  $P = 6,7$  Pa, pour des substrats au potentiel flottant.



**Fig. 5.11. Evolution de la composition en Mo en fonction de la polarisation du substrat, dans des couches déposées en l'absence de puissance RF dans la spire, pour des pressions de 0,67 et 6,7 Pa.**

précédemment dans les mêmes conditions expérimentales, causée par la repulvérisation du film en cours de croissance. En effet, cette repulvérisation, par les ions et neutres énergétiques, s'effectue de manière sélective sur le Cr car son rendement de pulvérisation est plus élevé que celui du Mo (voir chapitre 2., tableau 2.1.), en partie car il est plus léger (leurs masses molaires respectives étant  $96 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $52 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Cet effet, lié à la polarisation du substrat lors du dépôt de couches minces, a fait l'objet de plusieurs études, dans des solutions solides métalliques diatomiques, comme le soulignent les travaux de Ramarotafika [Ram 1995] sur des films de WTi ou ceux de Rudeck et al. [Rud 1989] sur des couches d'AlCu.

Cette modification de la stœchiométrie par rapport à celle de la cible peut ainsi résulter en une quasi absence de Cr dans les conditions de bombardement les plus intenses. Ainsi, pour une polarisation de  $-300 \text{ V}$  et une pression de  $0,67 \text{ Pa}$ , le taux de Cr dans les couches descend en-dessous des 2%, alors qu'il représente plus de 31,5% du matériau de la cible.

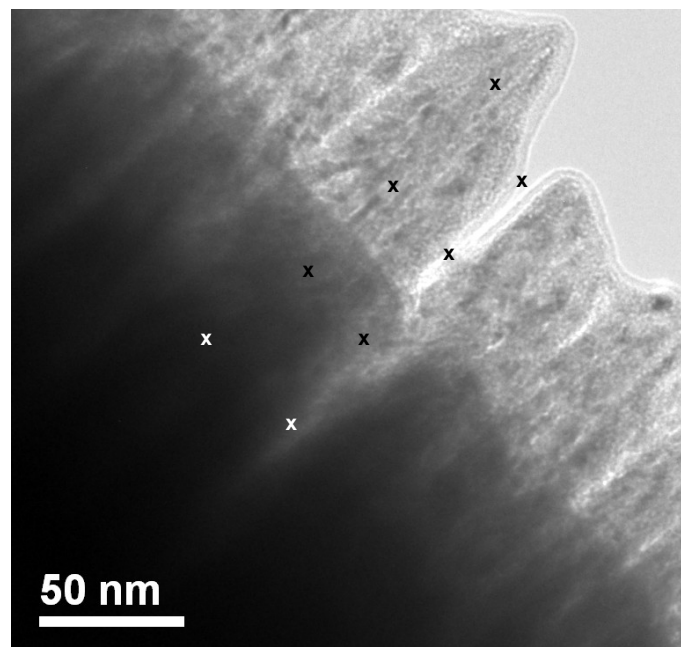
En outre, en présence du plasma secondaire lié à la spire RF, l'accentuation de l'effet sur la vitesse de dépôt précédemment observé s'accompagne d'une sélectivité de repulvérisation elle aussi intensifiée, en particulier à haute pression. Ainsi, pour une puissance RF d'alimentation de la spire de  $300 \text{ W}$ , une pression d'argon de  $6,7 \text{ Pa}$  et une polarisation du substrat de  $-170 \text{ V}$  par rapport au plasma, les films déposés ne contiennent que du Mo.

Les résultats présentés jusqu'alors ont établi le lien existant entre les paramètres procédé et la composition des couches déposées, cependant les valeurs exposées représentent une moyenne de la composition sur des zones larges, et ne permettent pas de repérer d'éventuelles inhomogénéités dans les films. Afin de statuer sur cette problématique, des

caractérisations complémentaires ont été réalisées sur des zones beaucoup plus réduites, par spectroscopie EDX en microscopie électronique à transmission. Cette technique permet d'analyser des zones à l'aide d'une sonde d'un diamètre d'environ 1 nm, et les profondeurs de couches analysées correspondent à l'épaisseur après amincissement ionique, qui varie de quelques couches atomiques en surface à quelques dizaines de nanomètres.

Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons à morphologie colonnaire, élaborés dans diverses conditions expérimentales, et dont la composition globale (mesurée par EDX) était semblable à celle de la cible. Elles ont permis de caractériser la composition à différents endroits de la couche, repérés par des croix sur la figure 5.11., entre les colonnes et au sein de celles-ci. Chaque type d'endroit (par exemple « entre les colonnes au niveau de la surface ») a été caractérisé de manière systématique au minimum une dizaine de fois le long de la couche.

Aucune différence significative de composition n'a été relevée dans aucun des cas entre les différentes zones sondées, les compositions restant conformes à celles de la cible, et laissant apparaître une homogénéité de la solution solide MoCr à l'échelle de la sonde considérée ( $\approx \text{nm}^3$ ), sans ségrégation ni phénomène de diffusion de surface.



*Fig. 5.12. Localisation, représentée par des croix, des zones caractérisées en spectroscopie EDX par microscopie à transmission électronique.*

Enfin, les analyses présentées jusqu'ici faisaient abstraction des éventuelles impuretés observées lors de la caractérisation des couches par spectroscopie EDX. Cependant les analyses effectuées ont mis en valeur un certain nombre d'entre elles, les principaux éléments étant Al et Fe, outre le Si du substrat et l'O dû à l'oxydation de la surface. Les taux d'impuretés contenues dans les couches sont généralement compris entre 0 et 10%, même s'ils peuvent parfois atteindre 20%. Le taux de Fe est la plupart du temps inférieur à 1%, et est attribué à la pulvérisation de l'acier de la spire, dans la mesure où sa présence n'apparaît que dans les couches pour lesquelles le plasma secondaire a été utilisé. La présence de taux parfois élevés d'Al dans les couches est imputée à deux phénomènes : la pulvérisation du « nez » de la source magnétron, en duraluminium, ainsi que la présence d'Al dans le réacteur en raison de campagnes expérimentales d'AlN effectuées pour d'autres études, dont l'adhérence et la dureté importantes en font un matériau très difficile à éliminer des parois et de la spire. De même que pour le Fe, les taux d'Al observés sont plus élevés en présence du plasma secondaire, qui favorise la pulvérisation des parois ainsi que des matériaux présents sur la spire.

Il est à noter que l'incorporation d'argon n'a jamais été observée, et que sa présence éventuelle dans les films est donc largement inférieure à 1%.

L'homogénéité de composition des films, à l'échelle évaluée en MET – quelques centaines d'atomes étant donnée l'épaisseur en bord de couche et la sonde utilisée - a posé la problématique d'une éventuelle sur-structure des éléments Mo et Cr dans l'alliage, à savoir d'une organisation périodique éventuelle des deux éléments au sein de la solution solide. Afin d'évaluer la validité d'une telle possibilité, des analyses par DRX, ainsi que par diffraction d'électrons en sélection d'aire (SAED – Selection Area Electron Diffraction) par MET, ont été réalisées.

#### **5.2.4. Arrangement cristallographique**

La diffraction d'électrons en sélection d'aire est une technique de diffraction d'électrons par microscopie électronique à transmission qui permet de réaliser des clichés de diffraction, c'est-à-dire une visualisation du réseau réciproque de l'échantillon, moyennés sur une aire diffractante plus large – ici d'un diamètre de 400 nm - que celle utilisée en micro-diffraction d'électrons – d'un diamètre variant de quelques dizaines à une centaine de nm.

D'après les travaux de Park <sup>[Par 1995]</sup> et Hashimoto <sup>[Has 1998]</sup>, le MoCr est nano-cristallin, par conséquent la zone analysée en SAED regroupe effectivement un grand nombre de cristallites. Les clichés obtenus donnent alors une image du réseau réciproque sur l'ensemble des cristallites contenues dans l'aire sélectionnée, et permettent ainsi d'accéder aux distances inter-réticulaires des parties cristallisées de cette zone. En comparant les distances ainsi obtenues aux distances théoriques du matériau, cette technique peut permettre de mettre en valeur d'éventuelles sur-structures, dont les distances inter-réticulaires sont théoriquement multiples des distances dans le matériau en solution solide.

Dans la mesure où les distances inter-réticulaires du MoCr ne sont pas tabulées, une première approche a consisté à les évaluer en appliquant une « loi des mélanges » aux distances inter-réticulaires du Mo et du Cr cubiques centrés, selon la formule suivante :

$$d_{\text{MoCr}}(\text{hkl}) = 0,6842 \times d_{\text{Mo}}(\text{hkl}) + 0,3158 \times d_{\text{Cr}}(\text{hkl}), \quad (5.1.)$$

où  $d_{\text{MoCr}}(\text{hkl})$ ,  $d_{\text{Mo}}(\text{hkl})$  et  $d_{\text{Cr}}(\text{hkl})$  sont respectivement les distances inter-réticulaires correspondant aux plans dans la direction (hkl) du MoCr, du Mo et du Cr. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1.. Dans ce tableau, les valeurs des distances inter-réticulaires  $d(\text{hkl})$  sont obtenues à partir des paramètres de maille  $a$  du Mo, égal à 0,31472 nm <sup>[Han 1938]</sup>, et du Cr, égal à 0,28839 nm <sup>[Swa 1955]</sup>, selon la formule suivante :

$$d(\text{hkl}) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (5.2.)$$

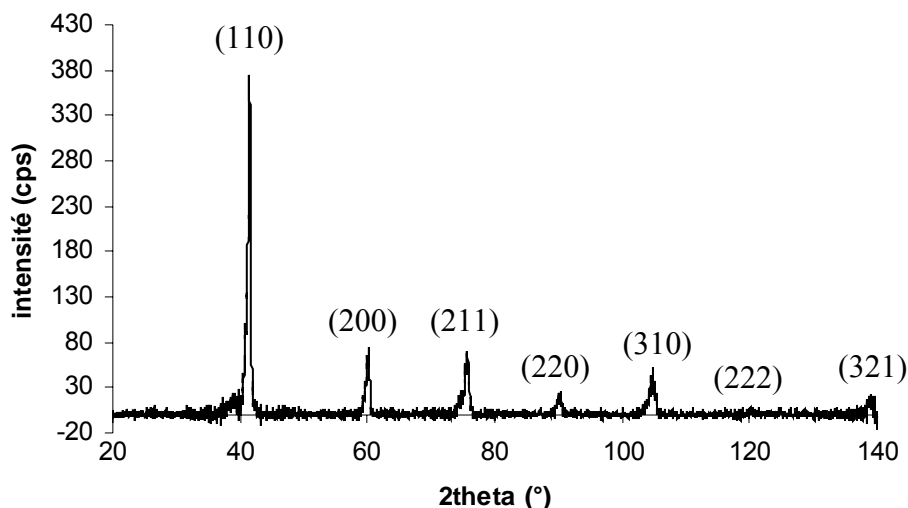
pour un réseau cubique centré.

Cette approche est justifiée par les travaux de Park <sup>[Par 1995]</sup> et Hashimoto <sup>[Has 1998]</sup> sur l'alliage MoCr, qui montrent que l'évolution de  $d_{\text{MoCr}}(\text{hkl})$  est quasi-linéaire entre  $d_{\text{Mo}}(\text{hkl})$  et  $d_{\text{Cr}}(\text{hkl})$ , et que la structure cristallographique de l'alliage est de type cubique centrée. Afin de valider ces hypothèses, le tableau 5.1. présente également les valeurs des distances inter-réticulaires obtenues expérimentalement par DRX sur la cible de MoCr utilisée, dont le diagramme en montage  $\theta$ - $2\theta$  est exposé sur la fig. 5.13..

	d(110) (nm)	d(200) (nm)	d(211) (nm)	d(220) (nm)	d(310) (nm)	d(222) (nm)	d(321) (nm)
Mo	0,222	0,157	0,128	0,111	0,1	0,091	0,084
Cr	0,204	0,144	0,118	0,102	0,091	0,083	0,077
MoCr calculé	0,216	0,153	0,125	0,1085	0,0975	0,088	0,082
MoCr expérimental	0,218	0,154	0,126	0,109	0,097	0,089	0,082

**Tableau 5.1. Distances inter-réticulaires du Mo, du Cr, et du MoCr calculée selon une loi des mélanges.**





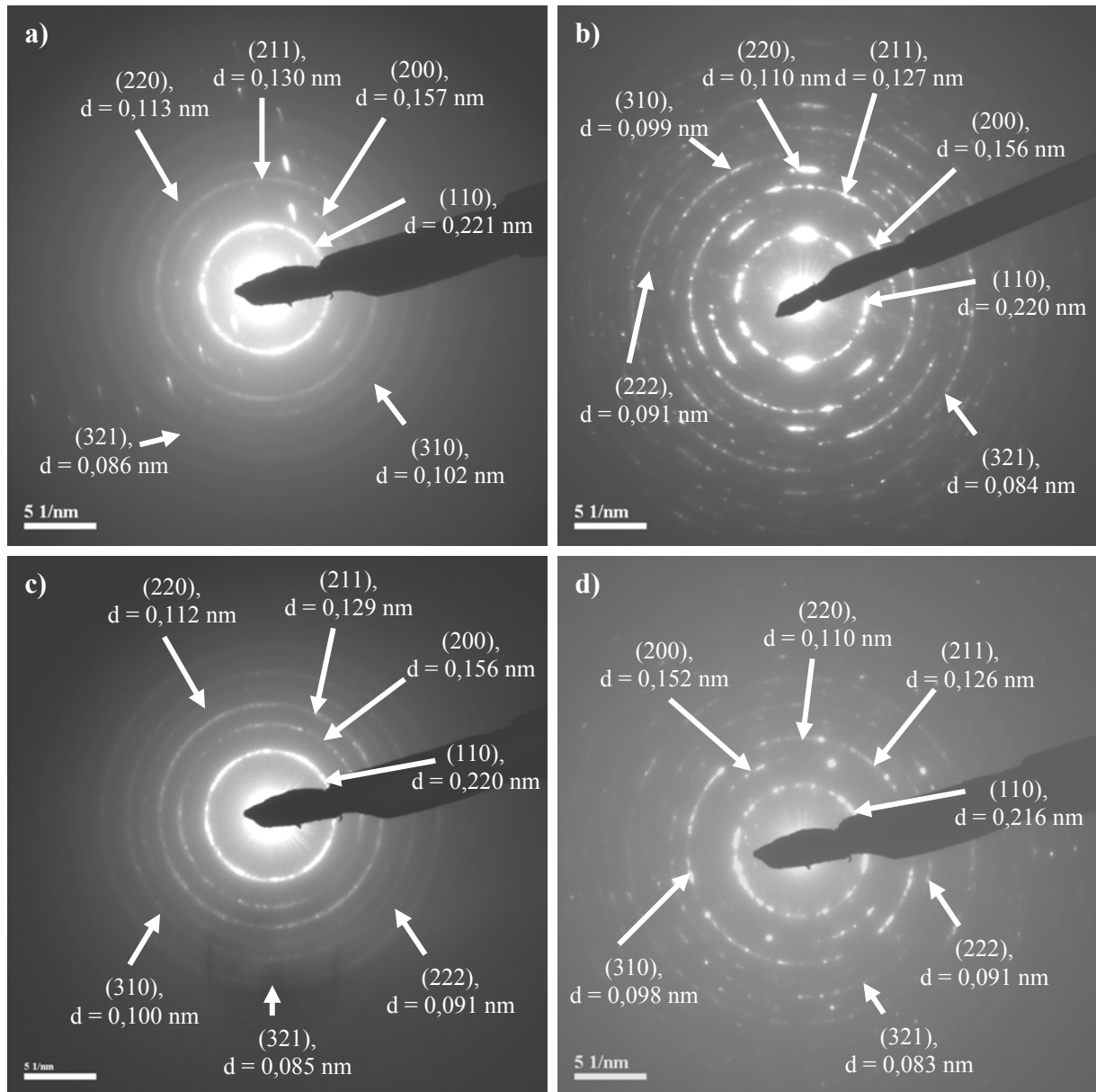
**Fig. 5.13. Diagramme DRX en montage  $\theta$ - $2\theta$  de la cible de MoCr (68,42% de Mo)**

Les valeurs calculées et expérimentales présentent une bonne concordance. Additionnées au diagramme DRX de la cible de MoCr (fig. 5.13.), elles permettent d'affirmer que l'alliage considéré est bien constitué d'une seule phase cubique centrée.

Tous les diagrammes DRX réalisés sur les couches minces de MoCr présentent, avec des rapports d'intensité variables, les mêmes raies de diffraction que la cible, et valident ainsi la présence d'une phase unique cubique centrée dans tous les films déposés. Cependant la présence de ces raies ne permet pas de statuer sur le caractère aléatoire, ou au contraire sur une éventuelle organisation périodique, du réseau cristallin.

Les clichés SAED de la fig. 5.14., réalisés sur 4 conditions de dépôt différentes choisies pour leur stœchiométrie sensiblement égale à celle de la cible, ne permettent pas d'identifier de raies additionnelles aux raies théoriques et à celles observées en DRX sur la cible de MoCr.

On peut remarquer sur ces clichés que les distances inter-réticulaires sont souvent légèrement différentes de celles attendues. Cette différence est due d'une part à l'imprécision de la mesure liée à la largeur des anneaux de diffraction, et d'autre part à des variations intrinsèques du paramètre de maille due à la présence de contraintes résiduelles ou de légers écarts de composition par rapport à celle de la cible. De plus certains anneaux de diffraction n'ont pas été indexés. Ceux-ci correspondent à des indices plus élevés que (321), et dans le but de déterminer une éventuelle sur-structure du réseau cristallin, leur indexation n'apporterait aucun élément supplémentaire dans la mesure où les raies de sur-structure attendues sont censées se situer à une distance inter-réticulaire qui soit un multiple de celles déjà observées. Donc à moins qu'un anneau correspondant à un multiple d'une distance inter-



**Fig. 5.14. Clichés SAED, distances inter-réticulaires et directions cristallines correspondantes, obtenus pour une aire diffractante de 400 nm de diamètre, sur des films de MoCr déposés au potentiel flottant, à a)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ , b)  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ , c)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ , et d)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 200 \text{ W}$ .**

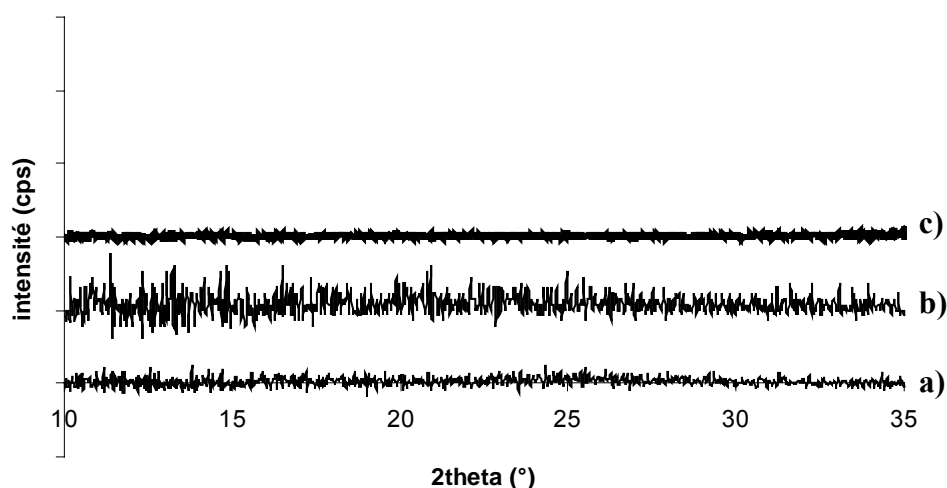
réticulaire d'ordre supérieur à (321) ne soit superposé avec un anneau correspondant à une direction de diffraction comprise entre (110) et (321), ces clichés SAED ne permettent pas de mettre en valeur une périodicité additionnelle aux distances inter-réticulaires attendues dans le réseau cristallin de MoCr sur les échantillons observés.

Afin de confirmer ces assertions, des diagrammes DRX ont été réalisés aux faibles angles  $2\theta$ , en incidence faible afin que le signal reçu soit maximal. En effet selon la loi de

Bragg, pour chaque orientation cristallographique,  $d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}$ , où  $d$  est la distance inter-réticulaire,  $n$  l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée et  $\theta$  l'angle d'incidence des rayons X. Par conséquent, pour des distances inter-réticulaires comprises entre environ 0,25 nm et 0,9 nm, zone dans laquelle les sur-structures du MoCr sont les plus probables (correspondant à des sur-structures des directions (100), (110), (111) et (211)), les angles  $\theta$  varient entre  $5^\circ$  et  $17,5^\circ$ , correspondant à des angles  $2\theta$  entre  $10^\circ$  et  $35^\circ$ . Les diagrammes DRX correspondant à ces zones sont présentés sur la fig. 5.15., pour trois conditions de dépôt différentes.

Aucune sur-structure n'est visible sur ces diagrammes DRX, et finalement aucune sur-structure n'a été mise en évidence par les deux techniques mises en œuvre, pour l'ensemble des échantillons testés. La répartition des éléments Mo et Cr semble donc aléatoire dans les cristallites de MoCr.

Néanmoins, si les techniques utilisées n'ont pas conduit à la mise en évidence d'une éventuelle sur-structure dans les couches déposées, les informations qu'elles apportent permettent d'accéder à de nombreuses autres informations structurales, telles que la taille des grains ou les microdéformations.



**Fig. 5.15. Diagrammes DRX en montage  $\theta$ - $2\theta$  de couches de MoCr réalisés en incidence faible, pour des couches déposées au potentiel flottant, avec a)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$ , b)  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 0$  et c)  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ .**

## 5.2.5. Taille des grains et microdéformations

Afin de compléter la description microstructurale des couches déposées, destinée à une meilleure compréhension des propriétés de l'alliage MoCr, nous nous sommes intéressés aux tailles des cristallites ainsi qu'aux microdéformations qu'elles contiennent, et nous avons cherché à mettre ces caractéristiques en relation avec l'énergie apportée au film en cours de dépôt.

La taille des grains dans les couches déposées a été estimée par trois méthodes différentes, à savoir en utilisant la formule de Scherrer, la méthode de la largeur intégrale, et en mesurant directement la taille des grains sur des images MET en champ sombre. La méthode de la largeur intégrale a également permis d'accéder aux microdéformations dans les cristallites.

La méthode de la largeur intégrale, présentée dans le chapitre 3 (§ 3.1.2.3.2.) mène à l'obtention de 9 valeurs différentes pour les tailles de grains et les microdéformations, correspondant aux 3 types de correction instrumentale et de séparation des effets utilisés : Cauchy, Gauss ou parabolique.

Bien que la méthode de la largeur intégrale puisse conduire à des valeurs absolues différentes de la méthode de Warren-Averbach <sup>[War 1950]</sup>, les valeurs obtenues permettent toutefois d'étudier les variations relatives de la taille des grains et des microdéformations en fonction des paramètres de dépôt.

Concernant les tailles de grains, les calculs effectués selon les types de correction et de séparation des effets appliqués ont conduit, dans certains cas, à des valeurs totalement aberrantes (négatives voire complexes !). Seule l'utilisation de la correction instrumentale et de la séparation des effets de type Gauss a mené à des valeurs réalistes. Par conséquent, c'est ce type de profil qui a été conservé pour le calcul des tailles de grains et des microdéformations. Concernant ces dernières, dans la mesure où les écarts entre les différents types de profil ne dépassaient que rarement 20% (voir tableau 5.2.), et comme le nombre sans

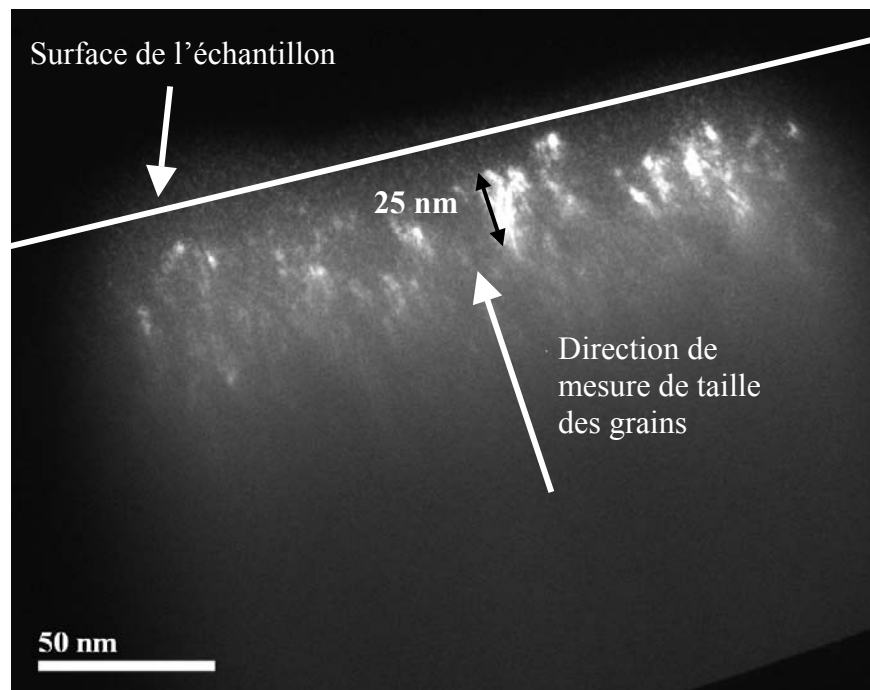
	SE Cauchy	SE Parabolique	SE Gauss
CI Cauchy	0,004393	0,004423	0,004175
CI Parabolique	0,004394	0,004394	0,004412
CI Gauss	0,004349	0,004351	0,004407

**Tableau 5.2. Evaluation du paramètre  $\varepsilon^*$  selon le type de profil et de correction instrumentale adopté, pour un film déposé au potentiel flottant, avec  $P = 1,3 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 0$ . (CI pour Correction Instrumentale et SE pour Séparation des Effets).**

unité  $\varepsilon^*$  n'est utilisé que pour évaluer les variations relatives des microdéformations en fonction des conditions de dépôt, le choix du type de profil effectué semble adapté aux exigences des conclusions désirées.

Enfin, pour évaluer la validité des résultats obtenus par ces deux méthodes diffractométriques, des mesures ont également été effectuées sur des images MET en champ sombre, en sélectionnant les domaines orientés selon les plans (110), toujours dans un souci de cohérence avec les autres méthodes. Ces mesures ont été effectuées sur une moyenne d'une centaine de grains pour chaque échantillon. Pour chaque grain, la mesure a été réalisée dans le sens de croissance de la couche, c'est-à-dire perpendiculairement à la surface des films. En effet, l'information obtenue en DRX est strictement liée à la direction sondée dans l'espace réciproque, et dans la géométrie  $\theta-2\theta$  choisie, l'information est perpendiculaire à la surface, donc la taille des grains déterminée par les deux méthodes diffractométriques correspond à la dimension du grain perpendiculairement à la surface du film. Comme le montre la fig. 5.16., la taille mesurée correspond souvent à la plus grande dimension des grains, étant donné que dans la plupart des cas on observe une élongation de ceux-ci dans la direction de croissance.

Le tableau 5.3. propose une comparaison entre les tailles de grains obtenues par les méthodes de Scherrer et de la largeur intégrale, en corrélation avec les microdéformations obtenues par la méthode de la largeur intégrale.



**Fig. 5.16.** Image MET en champ sombre, selon les plans (110), d'un film déposé au potentiel flottant, avec  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 0$ .

Pression (Pa)	Puissance RF dans la spire (W)	Polarisation relative du substrat (V)	Taille de grains par la méthode de Scherrer (nm)	Taille de grains par la méthode de la largeur intégrale (nm)	Taille moyenne des grains mesurées sur les images MET (nm)	Micro-déformations(x10 <sup>3</sup> )
6,7	0	0	8,8	11	9,7	7,83
0,67	0	-300	14,8	12,5	13,6	4,3
1,3	0	0	23,7	84,3	23,5	4,41
0,67	0	-100	10,1	11,2		6,89
6,7	0	-100	10	12,1		5,96
6,7	300	0	16,1	15,9	15,1	4,39
6,7	100	0	11,1	12,9		6,02
6,7	200	0	29,6	61,1	28,0	3,98
0,8	0	0	31,2	72,9		3,76

**Tableau 5.3. Comparaison des tailles de grains obtenues pour différentes conditions de dépôt par la méthode de Scherrer, de la largeur intégrale et par mesure sur des clichés MET, et microdéformations obtenues par la méthode de la largeur intégrale.**

Pour plus de la moitié des valeurs – non surlignées dans le tableau 5.3. – les tailles de grains obtenues par les deux méthodes diffractométriques sont très proches. En revanche, certains résultats – surlignés en gris - présentent des différences importantes, de l'ordre de 100 %. La corrélation avec les microdéformations montre que ces valeurs correspondent, globalement, aux taux de microdéformations les plus faibles, c'est-à-dire aux échantillons pour lesquels l'erreur commise par la méthode de Scherrer est censée être la moins élevée ! Nous avons vu précédemment que la méthode de la largeur intégrale pouvait, dans certains cas, conduire à des valeurs aberrantes. Cette assertion est confirmée par les travaux de Durand et al. [Dur 1994], qui refusent de prendre en considération les tailles de grains obtenues par cette méthode, contrairement aux microdéformations dont la détermination semble valable. Dans le cas présent, la majorité des tailles de grains déterminées par la méthode de la largeur intégrale sont proches de celles calculées par la formule de Scherrer, et semblent donc dignes d'être prises en compte. En revanche, il semblerait que dans le cas de fortes différences entre les deux méthodes, la formule de Scherrer soit plus fiable. Afin de s'assurer de la validité de cette hypothèse, une comparaison a été réalisée avec les mesures effectuées sur les images MET en champ sombre. Les résultats sont également exposés dans le tableau 5.3..

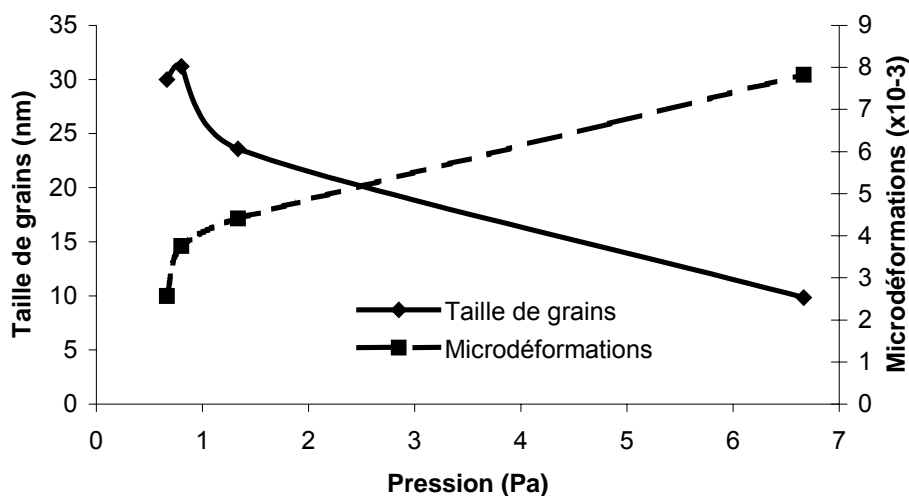
Les tailles ainsi déterminées montrent que dans le cas de fortes différences entre les deux méthodes, la méthode de la largeur intégrale conduit effectivement à des erreurs très importantes, alors que les résultats obtenus par les deux autres techniques sont très proches. En outre, pour toutes les autres valeurs, les mesures effectuées sur les images MET présentent une très bonne corrélation avec les deux autres techniques.

Les résultats suivants concernant les tailles de grains ont été obtenus en effectuant une moyenne entre les valeurs obtenues par les différentes techniques, après avoir exclu les valeurs erronées déterminées par la méthode de la largeur intégrale.

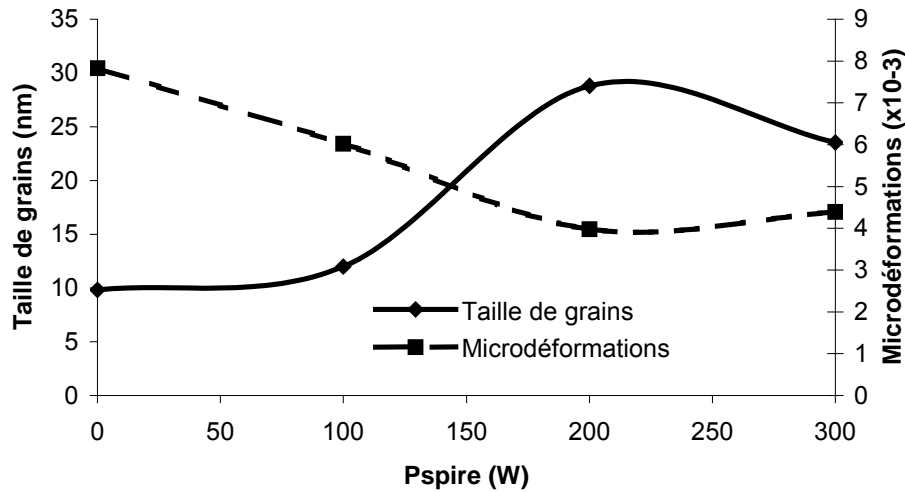
La fig. 5.17. présente les variations de la taille de grains et des microdéformations en fonction de la pression de dépôt, pour des films élaborés au potentiel flottant, sans puissance RF dans la spire.

Lorsque la pression diminue, on observe une augmentation de la taille des grains, conjointement à une diminution des microdéformations. Ce comportement peut s'expliquer en termes d'énergie apportée au film au cours de sa croissance. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les variations du libre parcours moyen font que cette énergie est plus élevée à basse pression qu'à haute pression. L'augmentation de l'énergie apportée au film au cours du dépôt induit une augmentation de la mobilité atomique, et favorise ainsi l'augmentation de la taille des grains, ainsi que la réduction, par migration, de la quantité de défauts ponctuels dans les domaines cristallisés. Le même type de comportement concernant l'évolution de la taille des grains est observé par Miller et al. <sup>[Mil 1994]</sup> sur des films de Ni déposés par pulvérisation magnétron.

La fig. 5.18. présente les variations de la taille des grains et des microdéformations dans des couches minces déposées au potentiel flottant, à  $P = 6,7$  Pa, en fonction de la puissance RF d'alimentation de la spire. Lorsque la puissance RF augmente, la taille des grains augmente jusqu'à  $P_{spire} = 200$  W, puis elle décroît légèrement. De même que pour l'influence de la pression, les microdéformations suivent l'évolution inverse.



**Fig. 5.17. Evolution de la taille des grains (110) et des microdéformations en fonction de la pression d'argon, pour des films déposés au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire.**



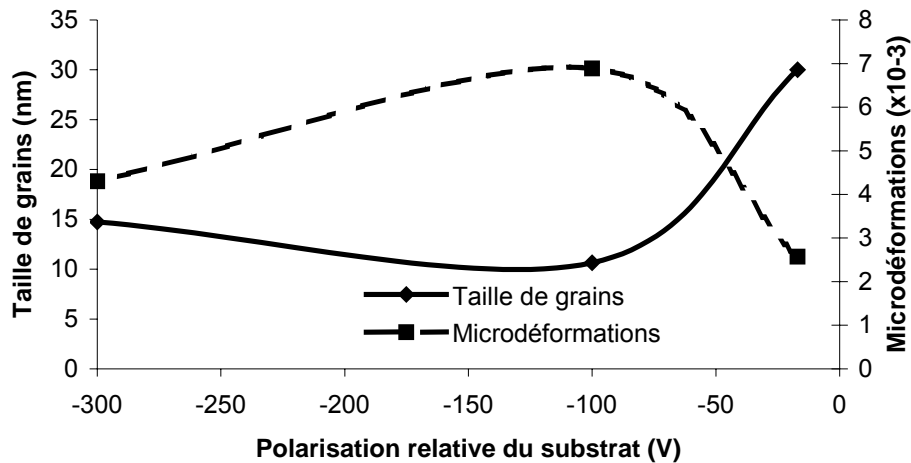
**Fig. 5.18. Evolution de la taille des grains (110) et des microdéformations en fonction de la puissance RF dans la spire, pour des films déposés au potentiel flottant, à  $P = 6,7$  Pa.**

Ce comportement peut également s'expliquer en termes d'énergie apportée au film en cours de dépôt : jusqu'à 200 W, l'augmentation de la puissance RF, et donc du flux d'ions sur la surface du film, engendre un apport croissant d'énergie à la couche au cours du dépôt, qui provoque un accroissement de la mobilité atomique dans le film et promeut une augmentation de la taille des grains, ainsi qu'une baisse de la quantité de défauts. Au-delà de 200 W, en revanche, l'intensification du bombardement de la couche provoque la création de défauts ponctuels, de lacunes, d'interstitiels, de dislocations, qui influent sur la taille des grains et tendent à la diminuer. Ce phénomène, en fonction de l'énergie moyenne par atome déposé, est également observé par Chiu et al. <sup>[Chi 1999]</sup> dans des films d'Ag élaborés par pulvérisation magnétron ionisée.

La fig. 5.19. montre l'évolution de la taille des grains et des microdéformations en fonction de la polarisation du substrat, pour des films déposés à  $P = 0,67$  Pa, en l'absence de puissance RF dans la spire.

Lorsque la polarisation négative du substrat augmente, la taille des grains diminue considérablement jusqu'à  $V_s = -100$  V, puis subit une augmentation jusqu'à  $V_s = -300$  V. Les microdéformations, ici également, suivent une évolution inverse.





*Fig. 5.19. Evolution de la taille des grains et des microdéformations en fonction de la polarisation relative du substrat, pour des films déposés à  $P = 0,67$  Pa, en l'absence de puissance RF dans la spire.*

La diminution de la taille des grains observée (ainsi que l'augmentation des microdéformations) est liée à un bombardement du film en croissance très intense énergétiquement, comme nous l'avons observé de manière moins marquée à forte puissance RF dans la spire. En revanche, à très forte polarisation négative du substrat, l'augmentation de la taille des grains, alliée à une baisse conséquente des microdéformations, est attribuée à une forme de recristallisation à très forte énergie de bombardement, probablement due à la présence de pics thermiques locaux, selon le modèle de Davis explicité dans le chapitre 1 [Dav 1993].

## 5.2.6. Texture

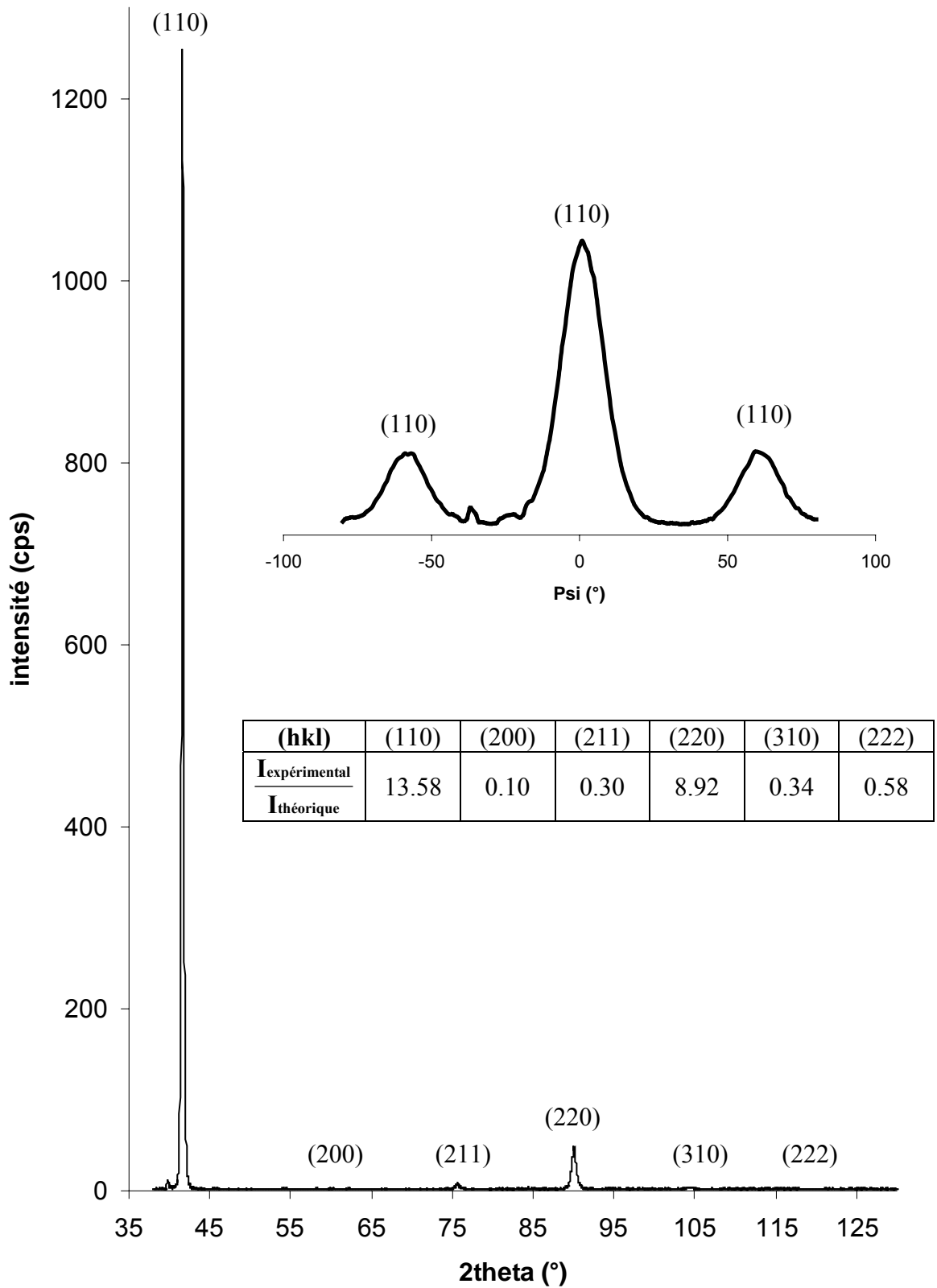
Après avoir analysé la taille des cristallites, en lien avec l'énergie du bombardement en cours de dépôt, et afin de parfaire cet exposé de la microstructure des couches de MoCr, nous avons également étudié les variations de l'orientation cristallographique de ces cristallites.

Ainsi, les analyses DRX effectuées en configuration  $\theta$ - $2\theta$  nous ont permis d'estimer les variations de texture dans les films élaborés, en fonction des conditions de synthèse. Cependant, pour plus de précision sur ces résultats, des analyses additionnelles de « rocking curves » (voir chapitre 3, § 3.1.2.2.2.), permettant, à  $\theta$  fixé, de sonder les plans non parallèles à la surface de l'échantillon, ont été réalisées sur le diffractomètre Seifert du LMP de Poitiers, en collaboration avec Pierre-Olivier Renault et Philippe Goudeau.

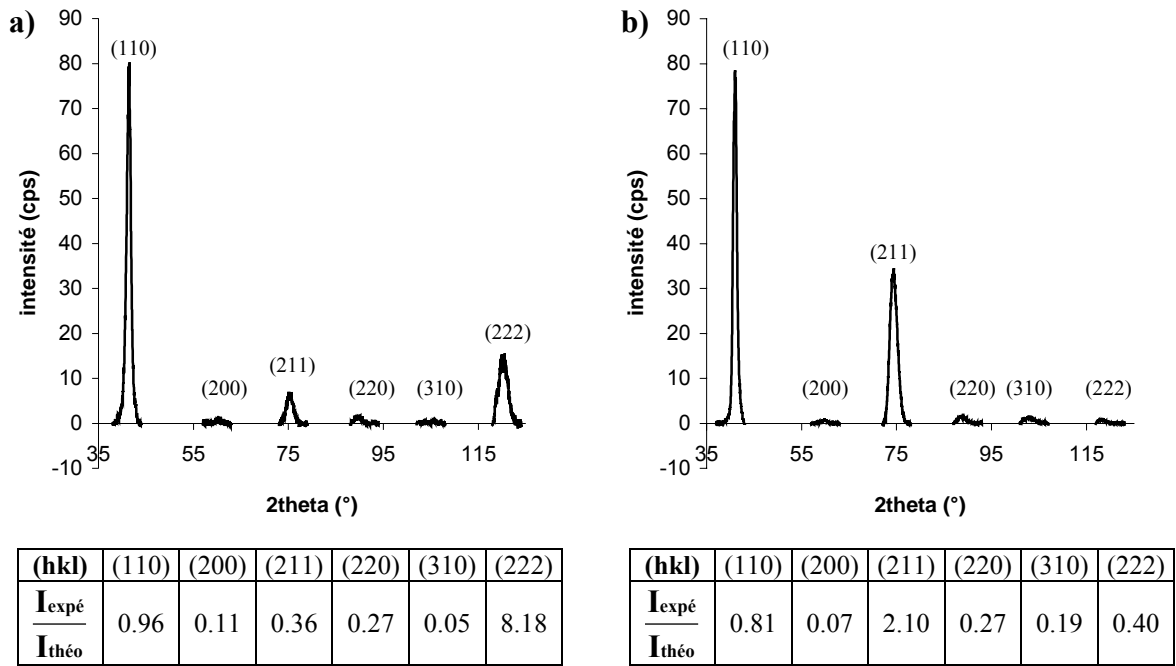
La fig. 5.20. présente l'analyse, en montage  $\theta$ - $2\theta$ , et en rocking curve, d'un film déposé au potentiel flottant, à  $P = 0,67$  Pa, en l'absence de puissance dans la spire. Les rapports d'intensité entre les pics expérimentaux et théoriques (calculés, voir chapitre 3, § 3.1.2.2.1.) mettent très clairement en évidence une texture (110) : ces rapports sont beaucoup plus élevés pour les pics (110) et (220) que pour tous les autres pics. Cette texture est confirmée par la rocking curve effectuée sur le pic (110) de cet échantillon, sur laquelle apparaissent seulement 3 maxima à  $-60^\circ$ ,  $0^\circ$  et  $60^\circ$ , correspondant aux positions de Bragg, en  $\psi$ , du pic (110).

Comme le montrent les fig. 5.21. et 5.22., d'autres textures ont pu être mises en évidence par l'analyse des diagrammes en montage  $\theta$ - $2\theta$  et en rocking curve. La corrélation entre les textures identifiées et les paramètres de dépôt a permis de dégager le comportement suivant :

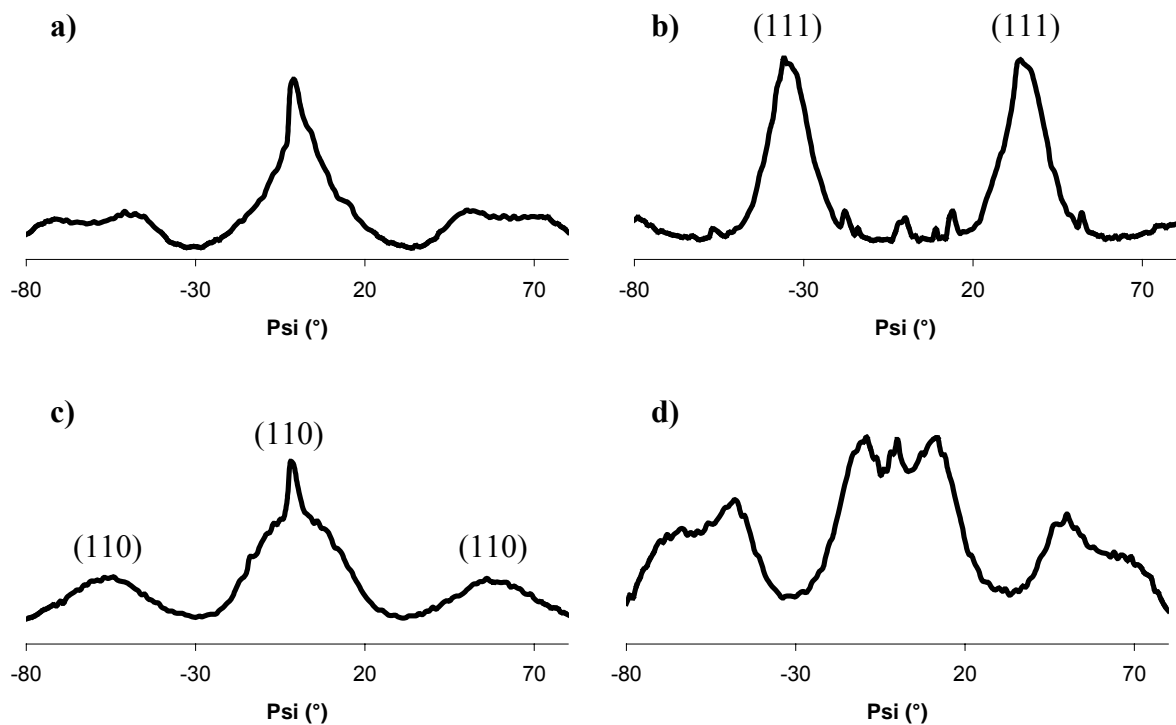
- A très faible bombardement de la couche en croissance, les couches présentent une texture (111), telles que celles présentées sur les fig. 5.21.a) et 5.22.b), élaborées à haute pression, sans polarisation du substrat et avec une puissance RF nulle ou faible dans la spire. (Sur une rocking curve du pic (110), l'orientation (111) apparaît pour  $\psi = 35,3^\circ$ .)
- Lorsque l'énergie de bombardement du film en croissance s'intensifie, les couches présentent des textures très faibles ou larges. Ainsi, la largeur des pics exposés sur la fig. 5.22.c) fait apparaître une texture (110) « large », c'est-à-dire pour laquelle les cristallites sont globalement orientées selon la direction (110), mais avec une certaine dispersion angulaire par rapport à cette direction.
- A forte énergie de bombardement, les films présentent une texture (110) telle que celle présentée sur la fig. 5.20..
- Si l'on augmente encore le bombardement de la couche en croissance, les films présentent des textures mal définies, on parle de texture isotrope, même si les diffractogrammes analysés montrent parfois des textures légères sur certains pics ou au contraire des orientations manquantes. Ainsi, l'échantillon correspondant à la fig. 5.21.b) présente une légère texture (211), mais les intensités des autres pics montrent également une assez forte composante isotrope. De même, les diagrammes des fig. 5.22.a) et d) montrent des composantes isotropes pour lesquelles certaines orientations manquent.
- Enfin, dans des conditions très importantes d'énergie de bombardement, i.e. en l'absence de puissance RF dans la spire, pour une polarisation du substrat de  $-300$  V



*Fig. 5.20. Diagramme DRX en montage  $\theta$ - $2\theta$ , rapport entre les intensités de pics expérimentales (de ce diagramme) et théoriques, et rocking curve du pic (110) d'un film élaboré au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire et à  $P = 0,67$  Pa.*



**Fig. 5.21.** Diagrammes DRX de zones, en montage  $\theta$ - $2\theta$ , et rapports entre les intensités de pics expérimentales (de ces diagrammes) et théoriques, pour des échantillons déposés en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 6,7$  Pa et a) au potentiel flottant, b) à  $V_s = -100$  V.



**Fig. 5.22.** Diagrammes DRX en rocking curves, réalisés sur le pic (110) de films déposés à a)  $P = 0,67$  Pa,  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $V_s = -100$  V, b)  $P = 6,7$  Pa,  $P_{\text{spire}} = 100$  W et au potentiel flottant, c)  $P = 6,7$  Pa,  $P_{\text{spire}} = 200$  W et au potentiel flottant, et d)  $P = 6,7$  Pa,  $P_{\text{spire}} = 300$  W et au potentiel flottant.

et une pression de 0,67 Pa, condition dans laquelle nous avons montré qu'une recristallisation du film se produisait, les films présentent une texture (110).

Les textures (111) et (110) sont les plus fréquemment observées dans les films polycristallins cubiques centrés, comme le montrent un certain nombre d'études sur des films de Mo et de Cr déposés par pulvérisation [Har 1997, Kar 1994, Zha 2002]. Ces études montrent que la texture (110) est favorisée pour les films les plus minces ( $< 1,6 \mu\text{m}$  pour les films de Cr et  $< 1 \mu\text{m}$  pour les films de Mo), alors que la texture (111) se développe dans les films les plus épais. Dans la mesure où les films caractérisés ont des épaisseurs comprises entre 0,5 et 0,8  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur des films ne semble pas être un paramètre déterminant pour les évolutions de texture observées. En revanche, Okolo et al. [Oko 2004] soulignent que les plans (110) sont les plus denses dans les matériaux cubiques centrés, que l'énergie de surface de ces plans est la plus faible de tous les plans (hkl) pour ce type de réseau, et que par conséquent, les grains tendent à croître avec leurs plans (110) parallèles à la surface pour des raisons de minimisation d'énergie de surface.

En outre, Ishiguro et al. [Ish 1998] observent une transition de texture (111) vers (110), dans des films de Mo élaborés par pulvérisation, lorsque l'énergie de bombardement du film en croissance augmente. Ces études permettent alors d'expliquer l'évolution de texture observée dans les films de MoCr. En effet, lorsque l'énergie de bombardement de la couche en croissance augmente, la texturation (111) du film laisse place à une texture (110), pour des raisons de minimisation d'énergie de surface. Les textures très faibles ou larges observées entre ces deux orientations préférentielles peuvent alors être interprétées comme une transition du passage de l'une à l'autre. L'apparition de textures isotropes sous bombardement intense est encore mal comprise, mais est probablement liée au taux de micro-déformations très élevé dans les cristallites. Enfin, dans des conditions de bombardement extrêmement élevées, la recristallisation s'effectue selon une texture (110) pour des raisons de minimisation d'énergie de surface étant donné l'intensité du bombardement.

### **5.2.7. Liaisons chimiques à l'interface Si/MoCr**

Enfin, après avoir évalué les caractéristiques structurales des couches dans leur épaisseur, nous nous sommes intéressés à la nature chimique de l'interface entre le substrat et le film, afin de permettre une meilleure connaissance de la transition entre Si et MoCr, dont la

nature des liaisons chimiques peut avoir un impact sur l'adhérence des couches ainsi que sur leur capacité à être gravées dans le cadre d'applications par ingénierie de contraintes (voir § 5.1.). Dans ce but, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie de photo-électrons X (XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy), couplée à de l'érosion ionique afin de déterminer l'emplacement de l'interface pour en évaluer la nature chimique.

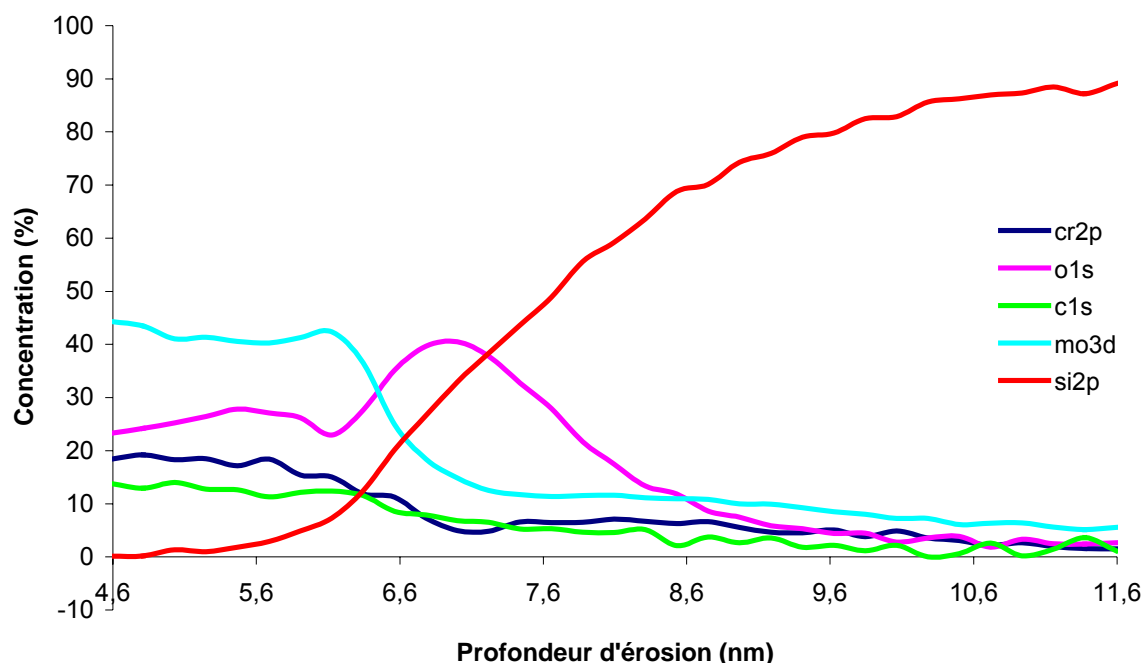
Ces analyses ont été effectuées sur un échantillon déposé au potentiel flottant, à une pression d'argon de 6,7 Pa, en l'absence de puissance RF dans la spire. L'épaisseur du film correspondant était d'environ 7 nm.

Des séquences successives d'érosion ont été réalisées par bombardement de la surface de l'échantillon sous balayage d'un faisceau d'ions argon, dont les caractéristiques étaient les suivantes :

- Le courant de chauffage du filament, source d'électrons, était de 1,49 A, correspondant à un courant d'émission électronique de 15 mA.
- La pression d'argon était de 5,6  $\mu$ Pa.
- L'accélération des ions était de 4,3 keV.
- Le courant ionique correspondant sur l'échantillon était de 800 nA.
- La taille de la zone érodée résultante, sur l'échantillon, était d'environ 1 mm<sup>2</sup>, sachant que la taille de la zone analysée est de 0,3 x 0,7 mm<sup>2</sup>.

Après chaque séquence d'érosion, les divers éléments analysés étaient le Mo (pic 3d 5/2), le Cr (pic 2p 3/2), le C (pic 1s), le O (pic 1s) et le Si (pic 2p). Les valeurs de positions de pics présentées sont déduites d'ajustements des spectres (« fits ») effectués systématiquement après soustraction du fond continu. En outre, les énergies de liaison avaient été étalonnées de manière absolue (calibration en position et en dispersion) sur les pics de l'Au 4f 7/2 et du Cu 2p 3/2. Les énergies de liaison théoriques présentées sont tirées du Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy <sup>[Mou 1995]</sup>.

La fig. 5.23. expose l'évolution des concentrations des différents éléments contenus dans le film en fonction de la profondeur d'érosion. La profondeur d'érosion a été évaluée en considérant le maximum de concentration en O comme représentant l'interface ; 32 séquences ayant été nécessaires pour atteindre ce point, il a été considéré que ce nombre correspondait aux 7 nm d'épaisseur de la couche d'origine. Dans la mesure où les concentrations des divers éléments évoluent très peu avant 4,6 nm d'érosion et après 11,6 nm, seules les concentrations entre ces deux instants sont représentées.



**Fig. 5.23.** Evolution de la concentration des divers éléments du film en fonction du temps d'érosion de celui-ci.

La diminution de la concentration en Mo et en Cr, associée à l'accroissement des concentrations en Si et en O, à partir de 6,1 nm d'érosion, est caractéristique de l'interface. En effet, l'augmentation du taux de Si est due à l'apparition du signal lié au substrat et celle de l'O représente l'oxyde natif de silicium présent sur le substrat.

Cette dernière assertion est confirmée par les spectres présentés sur la fig. 5.24., qui expose les variations de l'énergie de liaison du pic de Si 2p en fonction de la profondeur d'érosion. Ces spectres présentent, entre 6,3 et 7,9 nm, l'apparition d'un pic, aux alentours de 103 eV, caractéristique de l'oxyde de silicium.

La fig. 5.25., présentant l'évolution de l'énergie de liaison du pic d'O 1s en fonction de la profondeur d'érosion, corrobore les observations faites sur la fig. 5.24. concernant la présence de l'oxyde de silicium.

Jusqu'à 6,1 nm d'érosion, ce pic se situe à environ 530,6 eV, position caractéristique des oxydes de chrome et de molybdène (530,7 eV pour le  $\text{MoO}_2$ , 530,4 eV pour le  $\text{MoO}_3$ , 531,0 eV pour le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et 530,2 eV pour le  $\text{CrO}_3$ ). Le déplacement du pic vers 532,6 eV entre 6,3 nm et 7,2 nm est caractéristique de la liaison  $\text{SiO}_2$ , et correspond à l'augmentation du taux d'O observée sur la fig. 5.23..

La fig. 5.26., présentant les variations de l'énergie de liaison du Cr 2p, corrobore la présence d'oxydes de chrome entre 5,7 et 6,1 nm d'érosion : les pics correspondant présentent une composante aux alentours de 577 eV, et les positions relatives aux oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  et

CrO<sub>3</sub> sont respectivement 576,9, 576,3 et 578,3 eV. En outre, le déplacement des pics à partir de 7,2 nm d'érosion, de 574,4 eV (Cr métallique) à 574,0 eV, est caractéristique de la présence de siliciures de chrome (CrSi<sub>2</sub>) à l'interface. En effet, ce déplacement se situe au-delà du maximum de concentration en O (fig. 5.25.), c'est-à-dire en-dessous de la couche d'oxyde natif. Cet effet est confirmé par la présence de siliciures de molybdène, comme le montre la fig. 5.27.

Cette figure, présentant les variations de l'énergie de liaison du Mo 3d en fonction de la profondeur d'érosion, met ainsi en évidence le déplacement de ce pic à partir de 7,6 nm d'érosion, de 227,9 eV (Mo métallique) à 227,5 eV (MoSi<sub>2</sub>). En revanche, la présence d'oxydes de Mo n'est pas aussi flagrante que celle des oxydes de Cr. En effet, les pics du Mo 3d correspondant au MoO<sub>2</sub> et au MoO<sub>3</sub> sont censés se situer respectivement à 229,3 et 232,6 eV, et leur contribution au pic Mo 3d est nettement moins évidente que dans le cas du Cr.

Cependant, une certaine réserve est émise quant à l'interprétation de ces résultats, dans la mesure où la formation de siliciures observée en-dessous de la couche d'oxydes pourrait provenir de l'effet du bombardement ionique utilisé pour éroder le film. En effet, celui-ci, en brisant les liaisons Si-O de la couche d'oxyde natif, pourrait résulter en des réactions chimiques entre le Si et les éléments métalliques Cr et Mo.

En outre, selon plusieurs études, la phase MoSi<sub>2</sub> ne se forme qu'en présence d'un apport d'énergie conséquent par recuit [Sch 1979, Cai 1994] ou par bombardement ionique [Gon 2005]. Cependant, certaines études [Mau 2006] mentionnent la formation de MoSi<sub>2</sub> à l'interface Mo/Si dans des structures multicouches déposées par pulvérisation magnétron en décharge d'argon, en l'absence de chauffage ou de polarisation du substrat, donc dans des conditions énergétiques peu intenses. La formation de siliciures de molybdène à l'interface film/substrat est donc possible, mais nous ne pouvons statuer avec certitude sur son existence dans le cas du film étudié présentement.

Enfin, la fig. 5.28. montre les variations de la position du pic de C 1s en fonction de la profondeur d'érosion. Ce pic, localisé à environ 282,7 eV, correspond à la formation de liaisons entre le carbone de pollution et le molybdène (Mo<sub>2</sub>C à 282,7 eV) et/ou le chrome (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> à 282,8 eV).



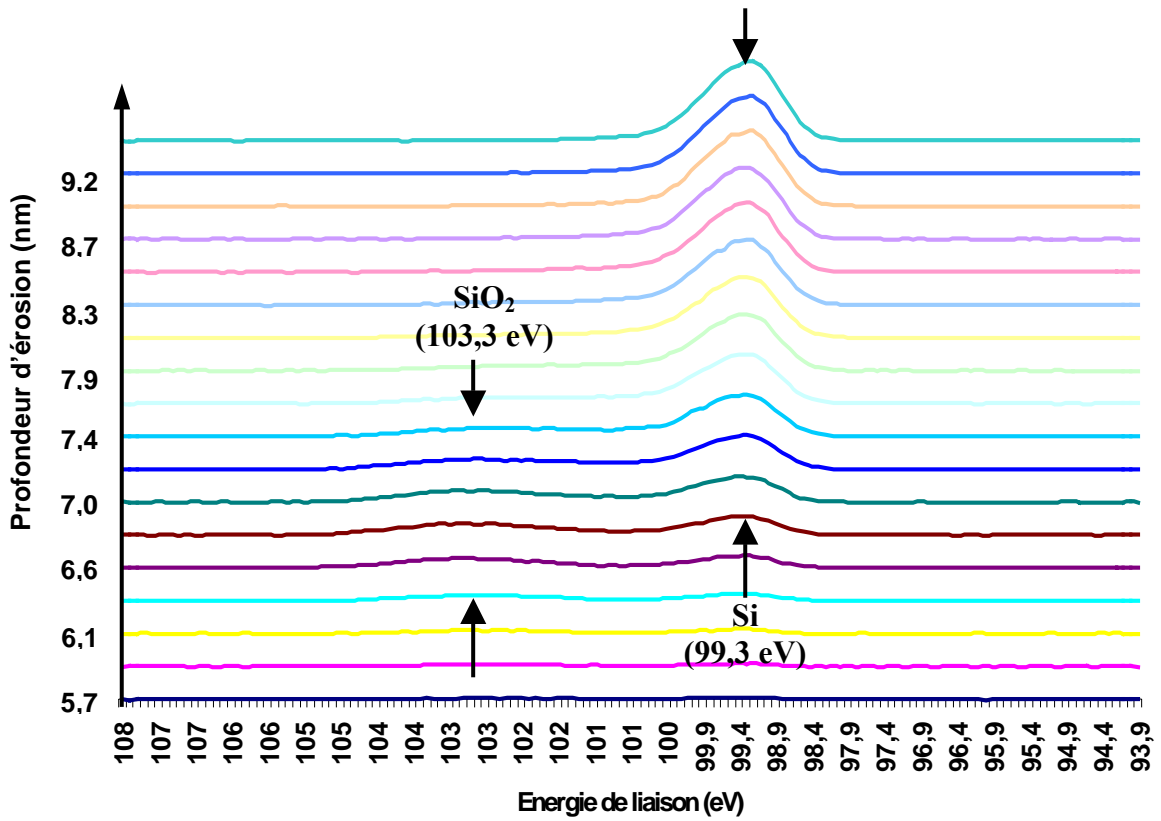


Fig. 5.24. Evolution de l'énergie de liaison du pic de Si 2p en fonction de la profondeur d'érosion.

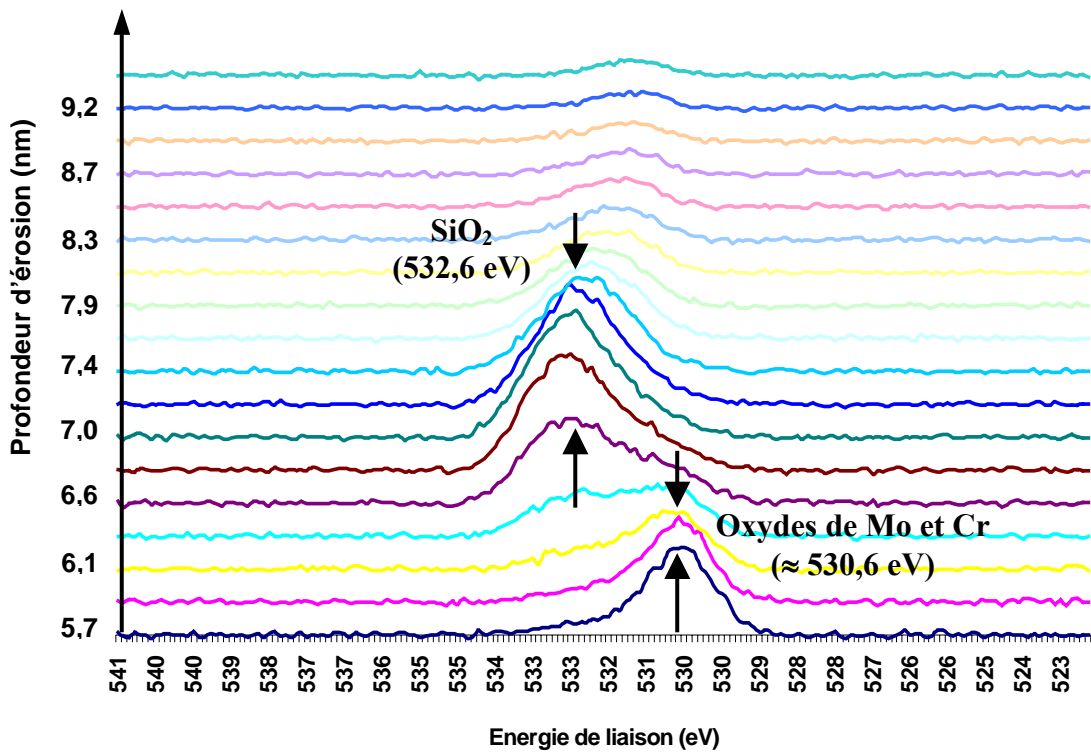


Fig. 5.25. Evolution de l'énergie de liaison du pic d'O 1s en fonction de la profondeur d'érosion.

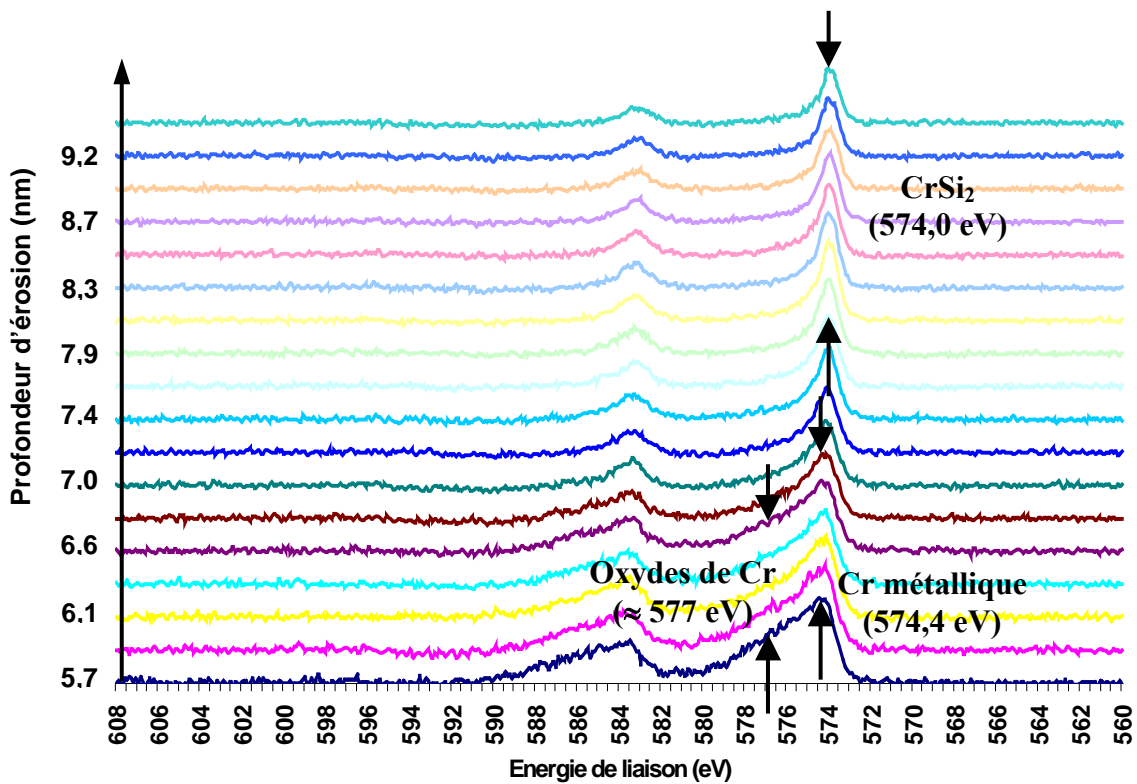


Fig. 5.26. Evolution de l'énergie de liaison du pic de Cr 2p en fonction de la profondeur d'érosion.

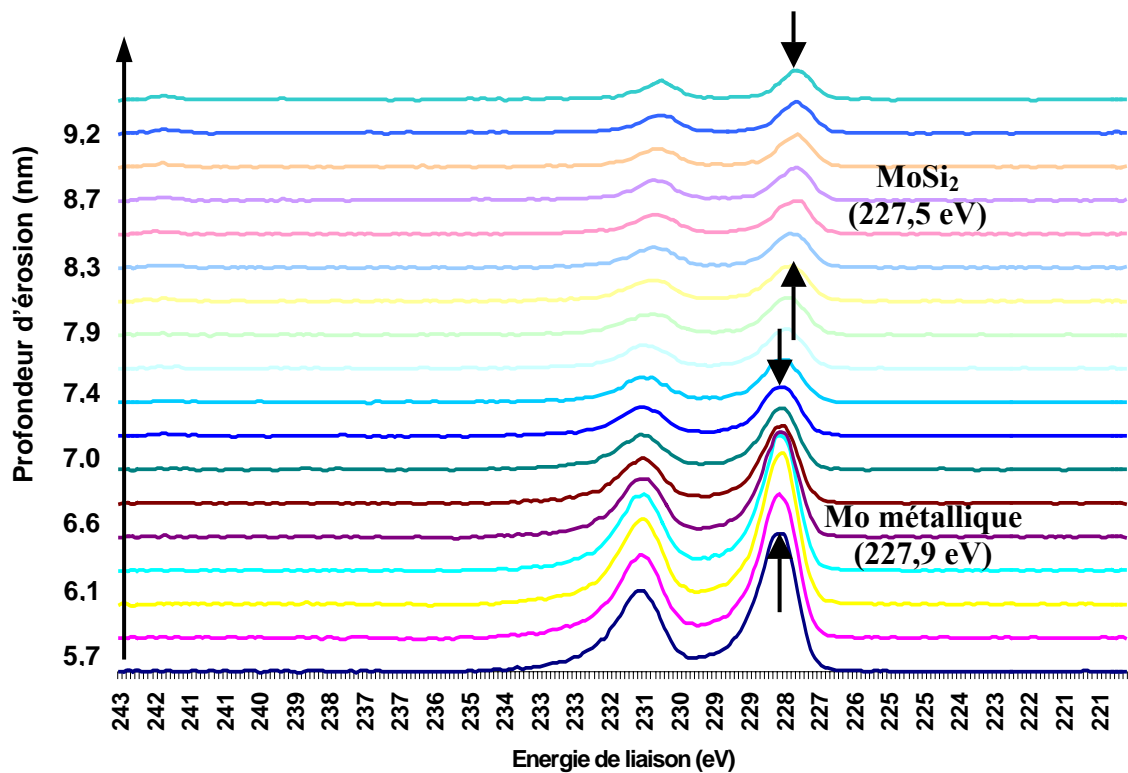
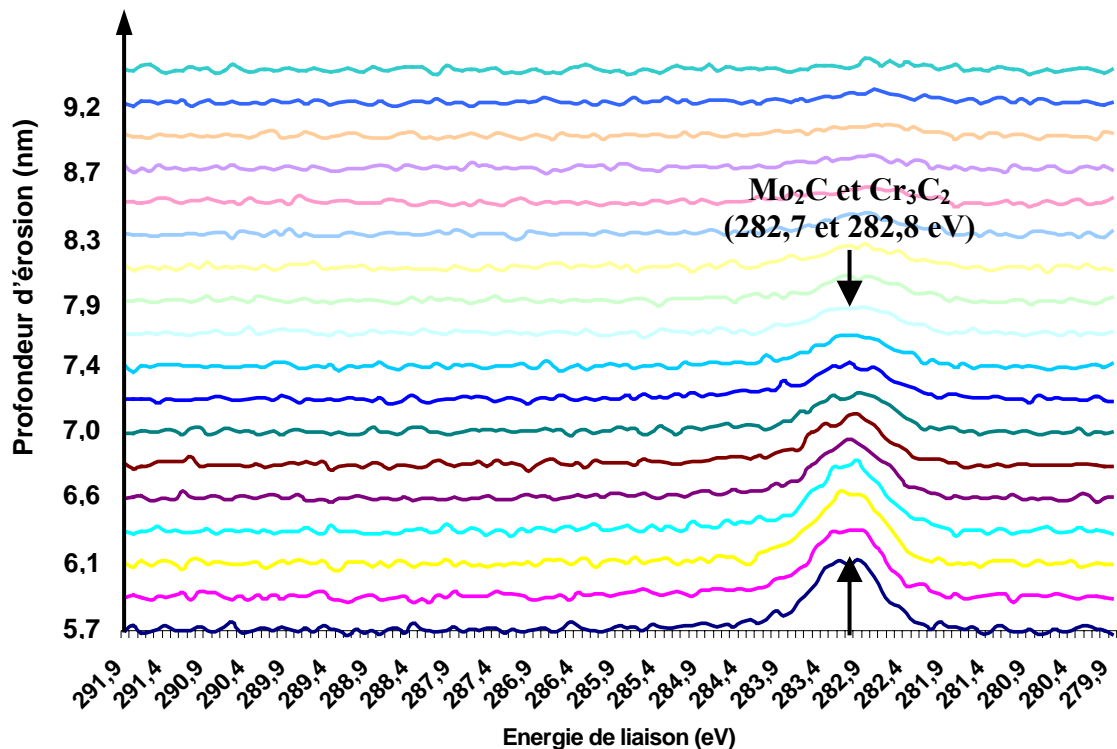


Fig. 5.27. Evolution de l'énergie de liaison du pic de Mo 3d en fonction de la profondeur d'érosion.



*Fig. 5.28. Evolution de l'énergie de liaison du pic de C 1s en fonction de la profondeur d'érosion.*

Cependant, étant donné que les déplacements de pics de Cr et Mo correspondant à ces carbures ne sont que de 0,1 à 0,2 eV (227,8 eV pour le Mo<sub>2</sub>C et 574,2 eV pour le Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), donc de l'ordre de la précision de la mesure, il semble très difficile de déterminer si les carbures présents dans la couche sont des carbures de molybdène et/ou de chrome.

Finalement, l'analyse de ces spectres XPS fait apparaître que l'interface du film caractérisée, d'une épaisseur d'environ 2 nm, est constituée d'oxydes de silicium et de chrome, sous lesquels se situent probablement des siliciures de molybdène et de chrome. De plus, ces analyses mettent en valeur une petite quantité de carbures métalliques.

### **5.2.8. Propriétés mécaniques des couches**

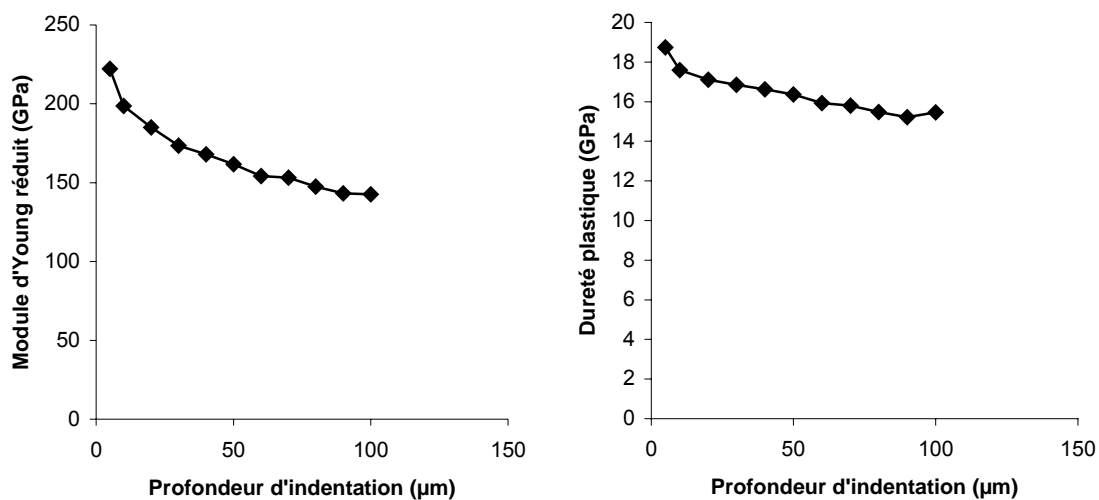
Dans le cadre de cette étude sur l'alliage MoCr, outre les analyses structurales présentées précédemment, des caractérisations des propriétés mécaniques ont également été effectuées. Ainsi, des évaluations de la dureté et du module d'Young des films déposés ont été réalisées par nano-indentation, ainsi qu'une estimation des constantes d'élasticité radio-cristallographiques (CER), par DRX couplée à des tests de traction.

### 5.2.8.1. Dureté et module d'Young

Les tests de nano-indentation réalisés sur les films déposés ont permis d'évaluer les évolutions de la dureté plastique  $H_{pl}$  et du module d'Young réduit  $E_r$  en fonction de la charge appliquée. Ces analyses ont été réalisées à l'université Maszaryk de Brno en République Tchèque, en collaboration avec Vilma Bursikova. Comme le montre la fig. 5.29., ces valeurs évoluent considérablement avec la charge appliquée.

Cette évolution est due à l'accroissement de la contribution du substrat : plus la profondeur d'indentation est importante, plus le substrat contribue à la réponse de l'ensemble film/substrat sollicité par l'indenteur. Les valeurs de module d'Young et de dureté obtenues sont donc d'autant plus proches de celles du film que la charge appliquée est faible. De plus, étant donné que le module d'Young réduit et la dureté plastique des films sont supérieures à celles du substrat, comme le montre la fig. 5.29., et comme les valeurs obtenues sont toujours partiellement dues à la contribution du substrat, les résultats représentent toujours une minoration des propriétés réelles du matériau.

Dans le cas présent, la charge la plus faible utilisée est de 5 mN. Les résultats présentés concernant l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés mécaniques des films seront donc évalués pour cette charge. Ces valeurs, d'un point de vue quantitatif, ne permettent pas d'estimer avec précision les propriétés mécaniques du matériau, mais dans la



*Fig. 5.29. Variations du module d'Young réduit (gauche) et de la dureté (droite) en fonction de la profondeur d'indentation, pour un échantillon déposé au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 0,67$  Pa.*

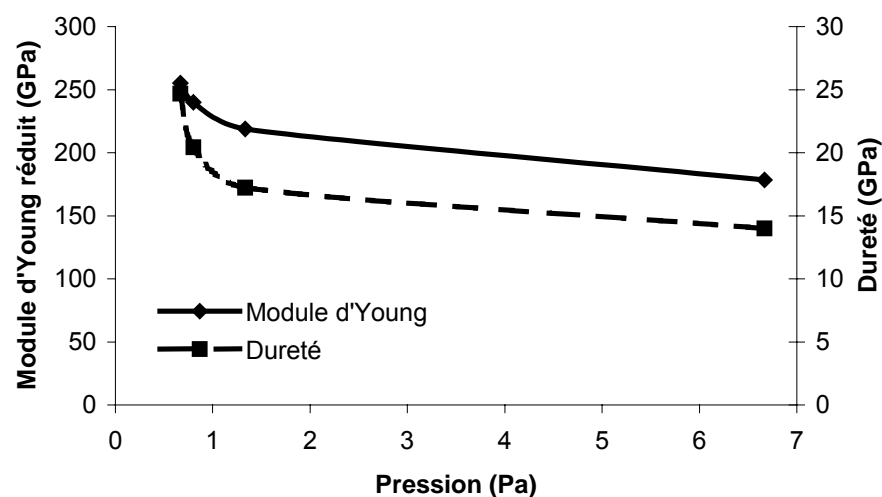
mesure où tous les résultats obtenus présentent un rapport  $\frac{h_{\max}(5mN)}{e_{\text{film}}}$  compris entre 0,2 et 0,3 (où  $h_{\max}$  (5 mN) et  $e_{\text{film}}$  sont la profondeur maximale d'indentation pour une charge de 5 mN et l'épaisseur du film testé), le suivi qualitatif de leurs évolutions semble pertinent.

La fig. 5.30. présente l'évolution du module d'Young réduit et de la dureté plastique en fonction de la pression de dépôt, pour des films déposés au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire.

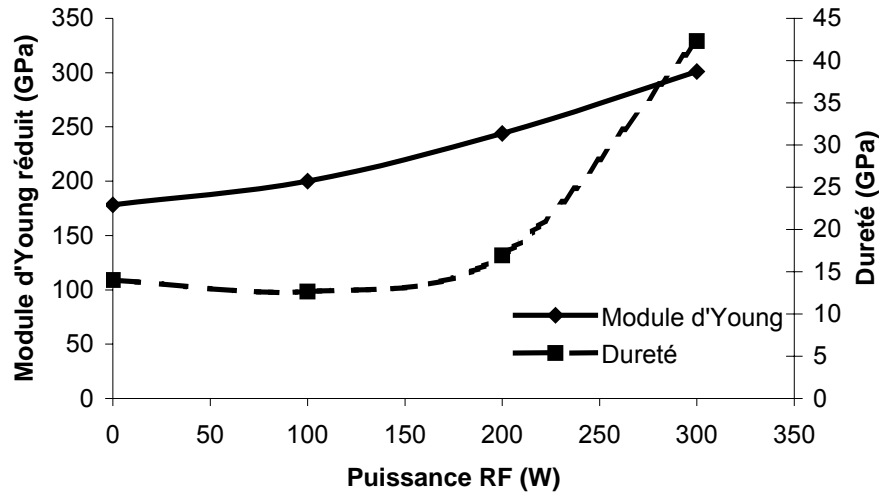
Les deux quantités augmentent lorsque la pression de dépôt diminue. Cette augmentation est attribuée à une augmentation de la compacité des couches ainsi qu'à une diminution des défauts ponctuels (comme l'ont montré les analyses par la méthode de la largeur intégrale), qui entraîne une résistance plus élevée à la déformation plastique ainsi qu'une élasticité plus importante. Le même type de comportement est observé par Mani et al. [Man 2005] sur des couches de TiC déposées par pulvérisation RF, et attribué à la densification des couches suite aux mécanismes d' « atomic peening ».

La fig. 5.31. présente les variations de ces quantités en fonction de la puissance RF dans la spire, pour des films élaborés à une pression de 6,7 Pa au potentiel flottant.

Les deux quantités augmentent avec la puissance RF dans la spire (on constate une très légère diminution de la dureté entre 0 et 100 W, mais celle-ci est imputée à une marge d'erreur, et par conséquent vue comme une stagnation). Ce comportement s'explique par la



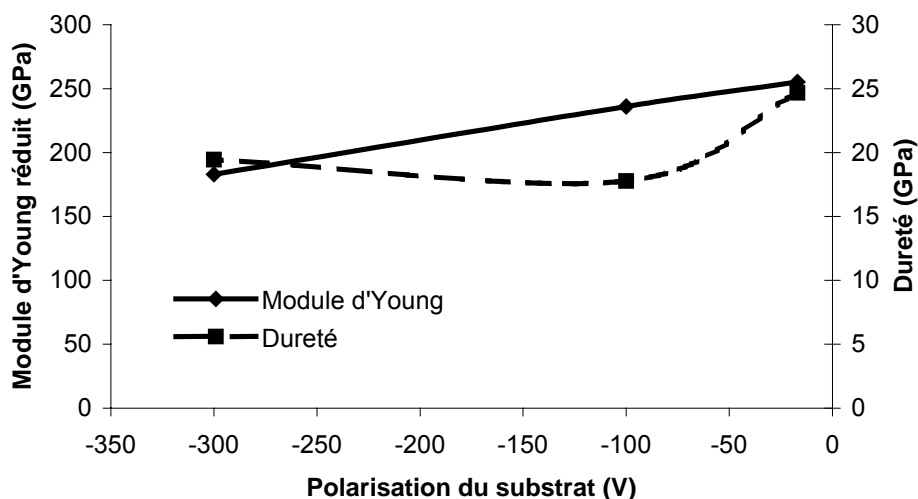
**Fig. 5.30. Evolution du module d'Young et de la dureté plastique en fonction de la pression d'argon, pour des films déposés au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire.**



*Fig. 5.31. Evolution du module d'Young et de la dureté plastique en fonction de la puissance RF dans la spire, pour des films déposés à  $P = 6,7$  Pa et au potentiel flottant.*

densification des couches, en particulier par le remplissage des vides inter-colonnaires avec l'augmentation du flux d'ions, à mesure de l'augmentation de l'énergie apportée au film en cours de croissance (atomic peening) par le biais de la post-ionisation des espèces, due à la puissance RF dans la spire.

Enfin, la fig. 5.32. expose les variations du module d'Young réduit et de la dureté plastique des films en fonction de la polarisation négative du substrat, pour des films déposés à 0,67 Pa d'argon en l'absence de puissance RF dans la spire.



*Fig. 5.32. Evolution du module d'Young et de la dureté plastique en fonction de la polarisation du substrat, pour des films déposés à  $P = 0,67$  Pa, en l'absence de puissance RF dans la spire.*

Le module d'Young réduit diminue avec la polarisation négative du substrat. Entre 0 et  $-100$  V, ce comportement peut être attribué à une augmentation de la densité de défauts ponctuels, effet que nous avons montré précédemment (microdéformations). Il pourrait également être lié à la variation de composition des films, qui subissent une repulvérisation sélective du Cr dans cette plage de variation. En effet, selon les travaux de Davidson et al. sur des solutions solides de Mo(Rh) <sup>[Dav 1968]</sup>, la baisse de la concentration en élément additionnel dans des films de Mo peut entraîner une réduction du module d'Young. Concernant l'échantillon déposé à  $-300$  V, en raison de la faible épaisseur du film (140 nm), la profondeur d'indentation pour une charge de 5 mN est de l'ordre de l'épaisseur du film, et entraîne donc une très forte contribution du substrat. La valeur du module d'Young réduit du film à 5 mN, à épaisseur comparable aux précédents résultats, est par conséquent logiquement beaucoup plus élevée que celle obtenue ici, ce qui semblerait cohérent avec les phénomènes de recristallisation mis en valeur précédemment sur ce point. En effet ces phénomènes, en réduisant la densité de défauts ponctuels, tendraient effectivement à augmenter le module d'Young ainsi que la dureté. Concernant cette dernière, on observe également une diminution entre 0 et  $-100$  V, pour les raisons invoquées ci-dessus à propos des variations du module d'Young dans cette plage de valeurs, et la légère augmentation observée entre  $-100$  et  $-300$  V devrait être plus marquée si l'on suit le même raisonnement concernant l'épaisseur de l'échantillon déposé à  $-300$  V.

Enfin, comme nous l'avons souligné, les valeurs de module d'Young et de dureté obtenues sont une sous-estimation due à l'effet du substrat. Cette sous-estimation semble très importante pour le module d'Young : les valeurs obtenues sont comprises entre 165 et 230 GPa (ces valeurs sont obtenues à partir de celles du module d'Young réduit, en prenant un coefficient de Poisson égal à celui du Mo pur, 0,321 <sup>[Mod 2001]</sup>), alors que la valeur pour le Mo massif est de 330 GPa et celle du Cr de 280 GPa. Néanmoins, les études effectuées par Wroblewski et al. <sup>[Wro 1995]</sup> sur des films de Mo sur Si déposés sous assistance par faisceau d'ions proposent des valeurs de module d'Young, déterminées par nano-indentation, qui valent 70% de la valeur du Mo massif (donc 230 GPa), tandis que la même étude, sur des films de Ni, aboutit à une valeur en accord avec la valeur du matériau massif. Cette sous-estimation pourrait donc provenir d'une propriété intrinsèque au Mo, dont le module d'Young en couche mince serait inférieur à celui du Mo massif, même si une telle différence n'est généralement observée que pour de très faibles épaisseurs de films. En outre, plusieurs études font état d'une diminution du module d'Young avec la taille des grains dans les matériaux

nano-cristallins. Ainsi, Latapie et Farkas <sup>[Lat 2003]</sup> signalent un tel comportement dans du Fe nano-cristallin pour des tailles de grains inférieures à 20 nm, ce qui correspond à la taille observée sur de nombreux échantillons analysés dans cette étude. De même, Villain et al. <sup>[Vil 2002]</sup> observent également une réduction du module dans des multicouches de W/Cu lorsque la période d'alternance des couches passe de 24,0 nm à 3,1 nm.

En revanche les valeurs de dureté obtenues, comprises entre 13 et 42 GPa, sont extrêmement élevées en comparaison de celles du Mo pur, comprises entre 1,5 et 6,5 GPa selon la microstructure. Une comparaison avec la dureté de nitrures  $\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ , pour différentes valeurs de  $x$ , présente une gamme de valeurs de dureté comprises entre 13 et 28 GPa <sup>[Hon 1999]</sup>, alors que les nitrures métalliques sont censés avoir une dureté beaucoup plus élevée que les métaux purs. Dans la mesure où les valeurs observées ici sont une sous-estimation probable des valeurs réelles, des caractérisations supplémentaires, couplées à des simulations atomistiques concernant l'impact sur la dureté de l'introduction de Cr dans le réseau de Mo, doivent être menées afin d'expliquer la dureté considérable des films déposés.

#### 5.2.8.2. Constantes d'Elasticité Radiocristallographiques

La détermination des Constantes d'Elasticité Radio-Cristallographiques (CER) nécessitait un échantillon dont l'intensité diffractée en DRX soit la plus élevée possible, et présentant des contraintes résiduelles quasiment nulles afin que la déformation engendrée sur le substrat de Kapton soit minimale. La condition remplissant au mieux ces critères est le dépôt d'un film au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire et à  $P = 0,8$  Pa. L'épaisseur du film déposé était 550 nm. Etant donnée la durée de l'expérience (une semaine), les CER n'ont pu être déterminées que sur cet échantillon.

Parmi l'ensemble des pics analysés, seuls les pics correspondant aux plans (211) parallèles à la surface sont réellement exploitables. En effet, le pic (110) aurait pu être exploité, mais la précision eut été médiocre car la méthode des  $\sin^2\psi$  est d'autant plus précise que l'angle  $\theta$  est grand (voir § 3.1.3.2.1.), et le pic (211), situé à environ  $75^\circ$  en  $2\theta$ , est celui qui présente l'intensité calculée (théorique) la plus élevée après le pic (110).

La fig. 5.33. représente l'évolution de la déformation des distances inter-réticulaires correspondant à ces plans, en fonction de la charge appliquée et de l'angle  $\psi$ . On constate sur cette figure une dispersion des points autour des droites attendues, montrant que la qualité des

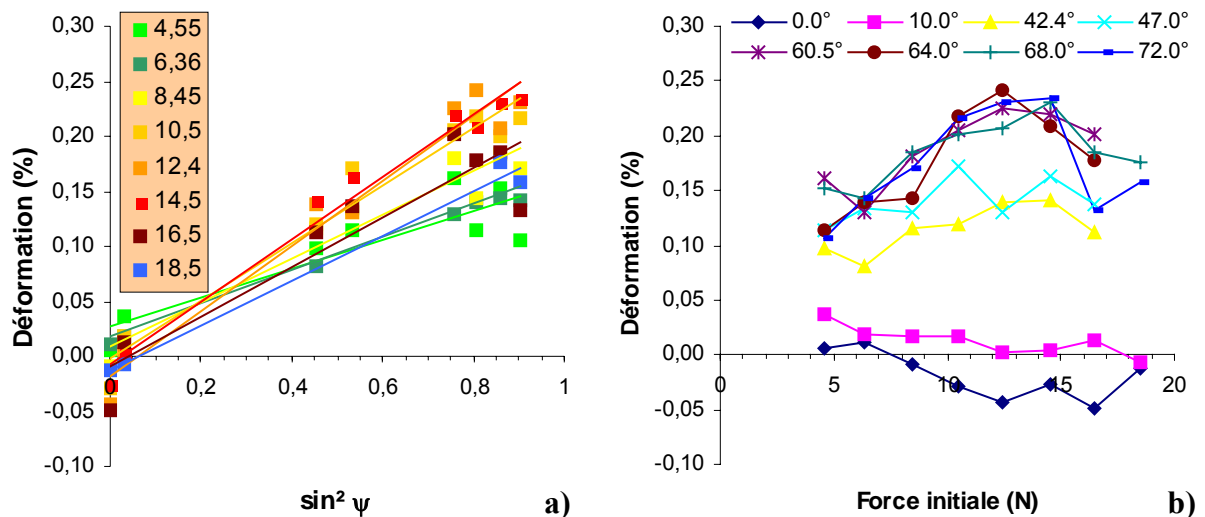


mesures doit être améliorée en termes de cristallinité d'échantillon caractérisé et d'intensité de la source X en particulier. Néanmoins certains résultats et tendances ont pu être obtenus à partir de ces mesures.

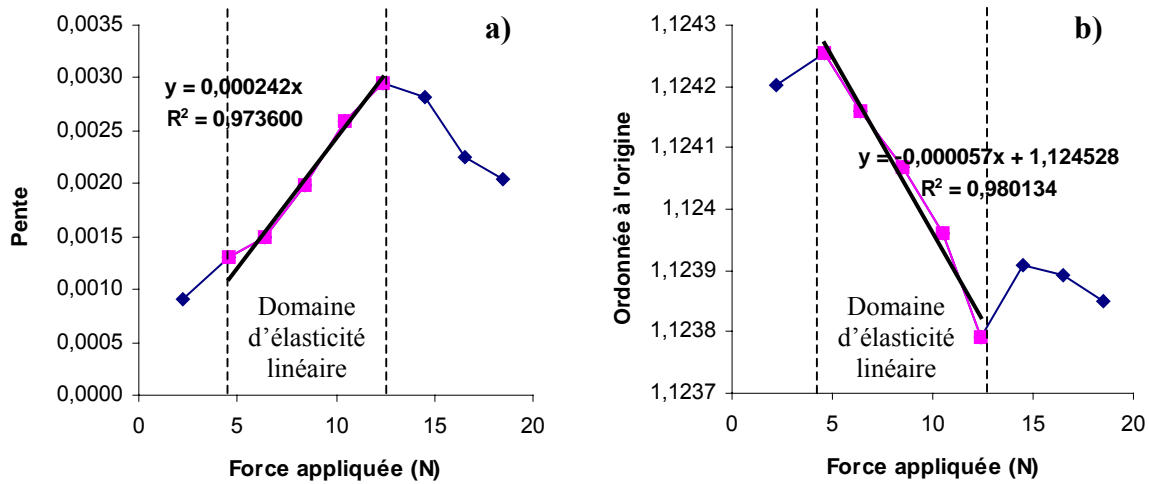
On observe sur la fig. 5.33.a) une augmentation de la pente positive des droites, représentative de contraintes de tension, lorsque la charge augmente, jusqu'à 12,4 N. Cette valeur correspond à la déformation élastique maximale observée sur la fig. 5.33. b), d'environ 0,25% pour les plans situés à 64° de la surface. Au-delà de cette charge, on observe une stagnation puis une décroissance de la déformation avec la charge appliquée, correspondant à une déformation plastique ou à une rupture fragile du matériau. Des fissures apparaissent ( $\varepsilon$  constant) à partir de ce point ainsi que des décohésions du film ( $\varepsilon$  diminue) : les ruptures se produisent généralement aux joints de grain dans des structures polycristallines peu cohésives.

En outre, la fig. 5.33.b) montre que les plans parallèles à la surface ( $\psi = 0^\circ$ ) subissent une contraction, tandis qu'on observe une dilatation des plans dans la direction perpendiculaire (au-delà de  $\psi = 60^\circ$ ). Cette observation correspond au comportement attendu en traction uniaxiale.

Concernant la détermination des constantes d'élasticité, le module d'Young et le coefficient de Poisson du film caractérisé ont pu être évalués sur le pic (211) à partir de l'évolution de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes  $\varepsilon = f(\sin^2 \psi)$  en fonction de la force appliquée. Ces évolutions sont représentées sur la fig. 5.34., et ont été interpolées par



**Fig. 5.33. Résultats obtenus par DRX couplée à un essai de traction, sur la déformation des distances inter-réticulaires correspondant aux plans (211). a) Evolution de la déformation en fonction du  $\sin^2 \psi$  pour les différentes charges appliquées (en N). b) Evolution de la déformation en fonction de la charge appliquée pour les différents angles  $\psi$  de mesure.**



**Fig. 5.34. Variations, en fonction de la force appliquée, a) de la pente et b) de l'ordonnée à l'origine des droites  $\varepsilon = f(\sin^2\psi)$ , et interpolation linéaire des ces variations dans le domaine d'élasticité linéaire.**

des droites dans le domaine d'élasticité linéaire, c'est-à-dire pour des forces comprises entre 4,55 et 12,4 N. A partir des pentes de ces deux droites, le coefficient de Poisson  $\nu_f$  et le module d'Young  $E_f$  du film ont été déterminés selon les formules suivantes, valables pour un milieu isotrope, dans l'hypothèse d'un état de contrainte uniaxial appliqué [Bad 2002] :

$$\nu_f = \frac{-m^*}{P^* + m^*} \quad (5.3.)$$

$$\text{et } E_f = \frac{1}{e_f} \left( \frac{1}{b(P^* + m^*)} - E_s e_s \right), \quad (5.4.)$$

où  $P^*$  et  $m^*$  sont les pentes des droites d'interpolation linéaire de l'évolution, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites  $\varepsilon = f(\sin^2\psi)$ ,  $e_f$  et  $e_s$  sont les épaisseurs respectives du film et du substrat,  $E_s$  est le module d'Young du substrat (ici pour le Kapton,  $E_s = 5,17$  GPa), et  $b$  est la largeur de la partie utile de l'éprouvette de traction (ici  $b = 6$  mm).

Les interpolations linéaires présentées sur la fig. 5.34. donnent  $P^* = 0,000242$  et  $m^* = -0,000057$ , qui conduisent aux constantes d'élasticité suivantes :  $E_f = 440 \pm 150$  GPa et  $\nu_f = 0,31$ .

La valeur obtenue pour le coefficient de Poisson est proche de celle du Mo pur (0,321 [Mod 2001]), tandis que celle du module d'Young est beaucoup plus élevée (330 GPa pour le Mo pur). Néanmoins, les incertitudes sur cette valeur sont très importantes, et une modification des potentiels interatomiques, due à l'introduction de 31,58 % atomiques de Cr dans le Mo cubique centré, pourrait induire une augmentation du module d'Young par rapport à celui du Mo pur. Ainsi, une précédente étude sur les solutions solides de Mo-(Rh) a montré qu'un tel

effet conduisait à une augmentation de 6% sur cette valeur, constatée pour 27% atomiques de Rh [Dav 1968].

Ensuite, cette valeur n'a été calculée que pour les plans (211). Cependant l'anisotropie du Mo est faible. En effet, son coefficient d'anisotropie de Zener est de 0,72 [Dav 1968], et mène à des valeurs de module d'Young extrêmes comprises entre 293 GPa pour les plans (111) et 348 GPa pour les plans (110), en considérant la théorie de Hill (moyenne entre celle de Reuss et celle de Voigt) et un module macroscopique moyen de 330 GPa. De plus, il a été montré que l'introduction de Rh en solution solide de Mo(Rh) augmentait l'isotropie du Mo, jusqu'à atteindre l'isotropie parfaite pour 26% de Rh [Dav 1968]. Nous serions donc en droit d'attendre une augmentation de l'isotropie du Mo par l'introduction de 31,5 % de Cr. Dans ce cas, les valeurs déterminées à partir du pic (211) seraient valables pour l'ensemble des directions cristallographiques.

Enfin, étant donné les différences considérables observées entre les valeurs de module d'Young déterminées par nano-indentation et par la méthode des  $\sin^2\psi$ , et au vu des arguments avancés en faveur d'une très faible anisotropie du MoCr, nous considérerons, pour la détermination des contraintes résiduelles par la méthode des  $\sin^2\psi$ , que le MoCr est isotrope, et que son module d'Young ainsi que son coefficient de Poisson sont égaux à ceux du Mo massif.

## **5.3. Contraintes dans les films**

### **5.3.1. Hypothèses**

Les contraintes résiduelles dans les films déposés ont été analysées par deux méthodes différentes : la méthode de la courbure et la méthode des  $\sin^2\psi$ , dont le principe est décrit au chapitre 3 (§ 3.1.3.).

Ces contraintes résiduelles, comme le souligne le chapitre 1, peuvent résulter de trois contributions : les contraintes thermiques, les contraintes extrinsèques et les contraintes intrinsèques.

La contribution des contraintes thermiques a été négligée dans cette étude. En effet, les mesures de température effectuées précédemment au niveau du substrat avaient montré que la température de dépôt n'excédait pas 150° C (ces mesures de température ne sont pas présentées ici). En considérant une température ambiante de 20°C, en assimilant les

constantes élastiques du MoCr à celles du Mo pur massif, sachant que les coefficients d'expansion thermique du Mo, du Cr et du Si sont respectivement de  $4,8 \cdot 10^{-6}$  [Beg 2000],  $4,9 \cdot 10^{-6}$  [Dub 1997] et  $2,76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Tay 1964], la contrainte thermique maximale liée à la température de dépôt, en appliquant une loi des mélanges pour l'obtention du coefficient thermique du MoCr, est de 130 MPa (voir chapitre 1, § 1.2.1.). Cette contrainte maximale est donc très faible, et nous la négligerons dans la suite de cette étude.

Les contraintes extrinsèques, dues à l'incorporation d'oxygène, d'hydrogène, d'eau ou de gaz inertes dans les couches, n'ont pas été considérées dans l'analyse des contraintes résiduelles. En effet, nous avons fait l'hypothèse que l'oxydation des films ne s'effectuait qu'en surface, et comme l'épaisseur des films déposés est toujours supérieure à 100 nm, cette contribution a été négligée. L'incorporation d'eau et d'hydrogène n'a pas été étudiée. L'incorporation de gaz rares, dans le cas présent, d'argon, a également été négligée car les analyses par spectroscopie EDX ont conclu que les taux d'argon dans les films étaient très inférieurs à 1 %, et que comme le souligne le § 2.3.3. du chapitre 1, aucune preuve n'existe quant à l'influence de l'incorporation d'argon sur les contraintes résiduelles.

Enfin, étant donné que les contraintes de cohérence ne sont généralement rencontrées que dans les films épitaxiés, l'analyse des contraintes résiduelles présentée ici considère uniquement les contraintes intrinsèques liées à la croissance des films en fonction des paramètres de dépôt.

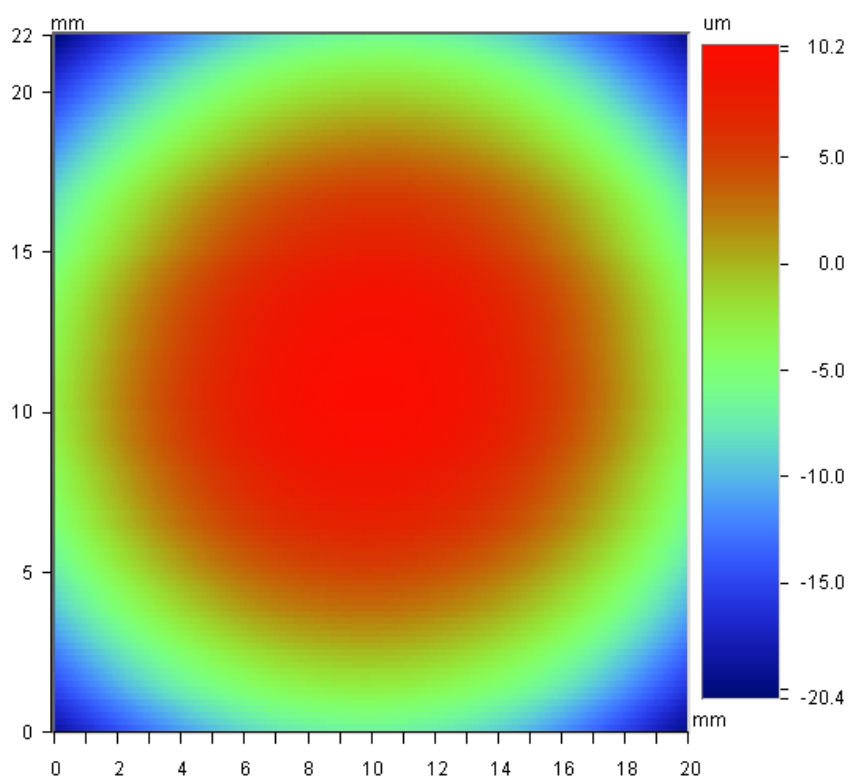
En outre, l'utilisation des méthodes d'analyse employées est soumise à un certain nombre d'hypothèses.

Tout d'abord, les deux méthodes sont basées sur l'hypothèse d'un état de contraintes biaxial à symétrie de révolution. Cette assumption a été vérifiée sur un échantillon carré de 25 mm de côté, pour un film déposé au potentiel flottant, à  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , présentant une contrainte de compression, mesurée par la méthode de la courbure, de  $-1,9 \text{ GPa}$ . Un profil en 3 dimensions a été réalisé sur cet échantillon par profilométrie, par interpolation d'un ensemble de 110 profils. Sur ce profil en 3 dimensions, exposé sur la fig. 5.35., les zones de même hauteur sont représentées par des cercles concentriques, caractéristiques d'un état de déformation biaxial à symétrie de révolution. On peut en déduire qu'il en est de même pour l'état de contrainte, et dans la mesure où la répartition spatiale des contraintes dans le film est régie par la géométrie du système de dépôt, la généralisation de la validité de cette hypothèse à l'ensemble des films déposés semble pertinente.

Plus spécifiquement, l'utilisation de la méthode des  $\sin^2\psi$  suppose que le matériau est homogène, isotrope et que les déformations s'effectuent dans le domaine d'élasticité linéaire.

Ces conjectures, comme nous l'avons précisé précédemment, seront admises pour l'application de cette méthode. De plus, la précision sur la mesure de la déformation des distances inter-réticulaires est dépendante de l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (voir chapitre 3, § 3.1.3.2.1.). Les pics de diffraction considérés pour l'analyse diffractométrique des contraintes résiduelles correspondent aux plans (211), (220) et (321), et sont donc situés à des angles  $2\theta$  suffisamment élevés (respectivement à environ  $75^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $139^\circ$ ) pour garantir une bonne précision de mesure.

Ensuite, l'application de la formule de Stoney est soumise à l'hypothèse d'une épaisseur de film très inférieure au substrat. Les films élaborés ont une épaisseur maximale d' $1\ \mu\text{m}$ , et sont déposés sur des substrats de Si d'épaisseur  $240\ \mu\text{m}$ . En outre, l'épaisseur du film et du substrat doivent être très faibles devant les dimensions latérales de l'échantillon. Etant donné que les substrats sont des rectangles de  $5 \times 25\ \text{mm}^2$ , les conditions géométriques d'application de la formule de Stoney sont considérées comme valables. Pour finir, la valeur de contrainte déterminée par cette formule représente une moyenne sur l'épaisseur du film, et présuppose donc que la contrainte est constante en fonction de l'épaisseur. Afin de tester la validité de cette assertion, une étude concernant la variation des contraintes résiduelles dans l'épaisseur du film a été effectuée.



**Fig. 5.35. Profil en 3 dimensions réalisé par profilométrie sur un échantillon déposé au potentiel flottant, à  $P = 6,7\ \text{Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 300\ \text{W}$ .**

Enfin, dans la mesure où les contraintes dans les films déposés en appliquant une puissance DC ou RF dans la cathode magnétron présentent des valeurs similaires, le type d'excitation de la cathode n'est pas explicité.

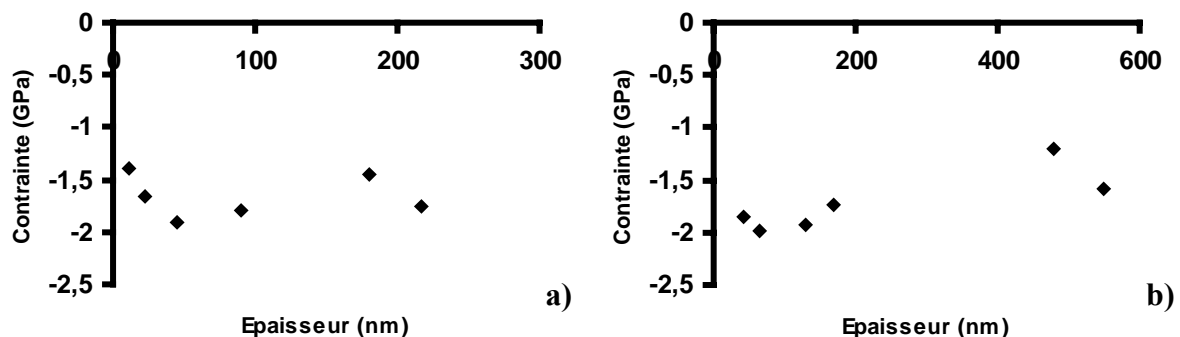
### 5.3.2. Influence de l'épaisseur des films déposés

L'influence de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles a été étudiée par la méthode de la courbure, pour deux conditions de dépôt :

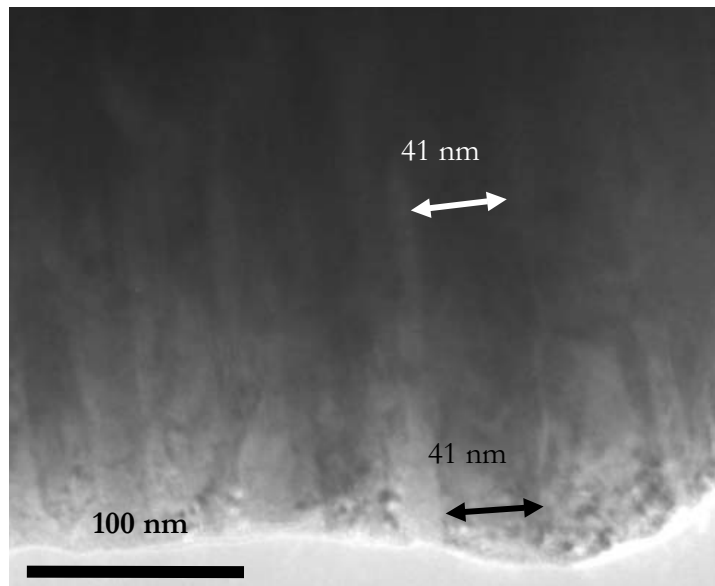
- pour des épaisseurs comprises entre 10 et 220 nm, en l'absence de puissance RF dans la spire, pour une pression d'argon de 6,7 Pa et une polarisation du substrat de  $-75$  V (fig. 5.36.a)),
- pour des épaisseurs variant entre 40 et 550 nm, au potentiel flottant, avec une puissance RF de 300 W dans la spire et une pression de 6,7 Pa (fig. 5.36.b)).

Pour ces deux conditions expérimentales, les contraintes sont compressives, de valeur  $-1,65 \pm 0,25$  GPa dans le premier cas, et  $-1,6 \pm 0,4$  GPa dans le second. Cette faible variation des contraintes résiduelles avec l'épaisseur du film peut trouver une explication partielle dans la morphologie des couches observée.

La fig. 5.37. montre une image MET du film élaboré dans la seconde condition de dépôt. Les mesures réalisées sur les dimensions des structures colonnaires de cet échantillon ne font pas apparaître de variations significatives de la largeur des colonnes sur l'épaisseur de film visible.



*Fig. 5.36. Influence de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles du film, estimées par la méthode de la courbure, pour des échantillons élaborés a) en l'absence de puissance RF dans la spire, pour  $P = 6,7$  Pa et  $V_s = -75$  V, b) au potentiel flottant, avec  $P_{spire} = 300$  W et  $P = 6,7$  Pa.*



**Fig. 5.37. Image MET d'un film réalisé au potentiel flottant, avec  $P_{spire} = 300 W$  et  $P = 6,7 Pa$ , et dimensions latérales d'une structure colonnaire constituant le film.**

L'étude des structures colonnaires est généralement dédiée à l'analyse des contraintes de tension. Néanmoins, un certain nombre d'études utilisent la morphologie des colonnes pour expliquer les variations de contraintes résiduelles avec l'épaisseur. En particulier, Janssen et al. <sup>[Jan 2003, Jan 2004]</sup> se sont intéressés aux variations des contraintes résiduelles, dans des films de Cr déposés par pulvérisation. Le passage de contraintes de tension à faible épaisseur, à des contraintes compressives pour des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres, dans les mêmes conditions d'élaboration que la première des deux conditions présentées ici, est expliqué par une variation de la largeur des colonnes, plus larges à la surface qu'à l'interface. Dans le cas présent, l'absence de variation de la largeur des colonnes pourrait donc permettre d'expliquer la faible amplitude de variation des contraintes dans la gamme considérée.

Ensuite, de nombreuses publications mentionnent la présence d'un pic de contraintes à faible épaisseur ou une évolution de la contrainte dans les premières dizaines de nanomètres. Ainsi, une étude menée par Vink et al. <sup>[Vin 1991]</sup> sur des films minces de Mo montre que la contrainte évolue entre 40 et 200 nm d'épaisseur de film : les contraintes de tension sont importantes pour les films les plus minces et se relaxent lorsque l'épaisseur du film augmente. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Adams et al. <sup>[Ada 1995]</sup> sur des films minces de Mo déposés par pulvérisation qui montrent qu'il existe un pic de contraintes compressives pour une épaisseur de 20 nm, et qu'au-delà de cette épaisseur, la contrainte moyenne dans le film atteint une valeur quasi constante. Les études de Thompson et Carel <sup>[Tho 1996]</sup> sur des films

minces de Cr et d' Au vont également dans ce sens. Les travaux de Djouadi [Djo 1993] concluent que si les avis ne convergent pas pour les épaisseurs inférieures à 10 nm, pour des épaisseurs supérieures à celle-ci, la contrainte dans les films est indépendante de leur épaisseur, que ce soit pour des films diélectriques ou métalliques.

Il apparaît donc, au regard de ces études, qu'il existe souvent une dépendance de la contrainte avec l'épaisseur du film, pour des couches épaisses de moins de 200 nm. Dans le cadre de cette étude, aucune dépendance nette n'a été observée sur les deux conditions caractérisées, pour des épaisseurs supérieures à 10 nm. Le même type de comportement avait été observé par Debelle sur des films compressifs de Mo élaborés par pulvérisation ionique [Deb 2005]. Afin de s'affranchir d'une éventuelle influence de l'épaisseur des films déposés sur les contraintes résiduelles, nous avons choisi de n'étudier, pour la suite de cette étude, que des couches dont les épaisseurs sont supérieures à 200 nm.

### **5.3.3. Influence de la pression d'argon**

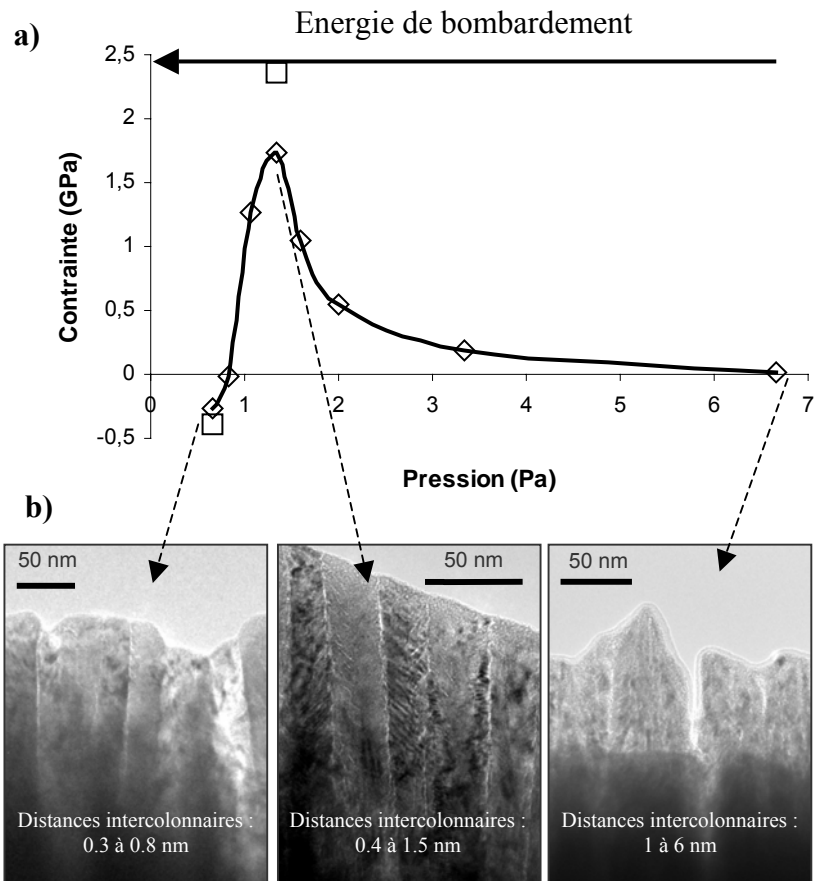
Les contraintes résiduelles dans les films de MoCr, estimées par les méthodes de la courbure et des  $\sin^2\psi$ , sont représentées sur la fig. 5.38.a), pour des films élaborés au potentiel flottant et en l'absence de puissance RF dans la spire.

Concernant les résultats obtenus pour chaque échantillon par la méthode des  $\sin^2\psi$ , la plupart sont issus de mesures effectuées sur deux pics différents parmi les trois utilisés dans cette étude, en privilégiant les deux pics les plus intenses. La fig. 5.39. propose un exemple de détermination des contraintes résiduelles par cette méthode, utilisant les pics (220) et (321). On peut remarquer que la dispersion des valeurs expérimentales autour des droites de régression linéaire correspondant à l'interpolation des mesures effectuées sur ces pics est relativement faible. En outre, ces droites sont quasiment confondues, et les valeurs de contraintes déduites de ces mesures sont donc sensiblement égales puisqu'elles sont directement déduites de la pente de ces droites. Etant donné que la plupart des échantillons caractérisés présentaient ces similitudes en fonction des pics utilisés, la pente que nous avons considérée pour le calcul des contraintes résiduelles est issue de l'ensemble des mesures expérimentales obtenues sur les deux pics utilisés pour chaque échantillon. Cette pente correspond à celle de la droite en trait plein sur la fig. 5.39..

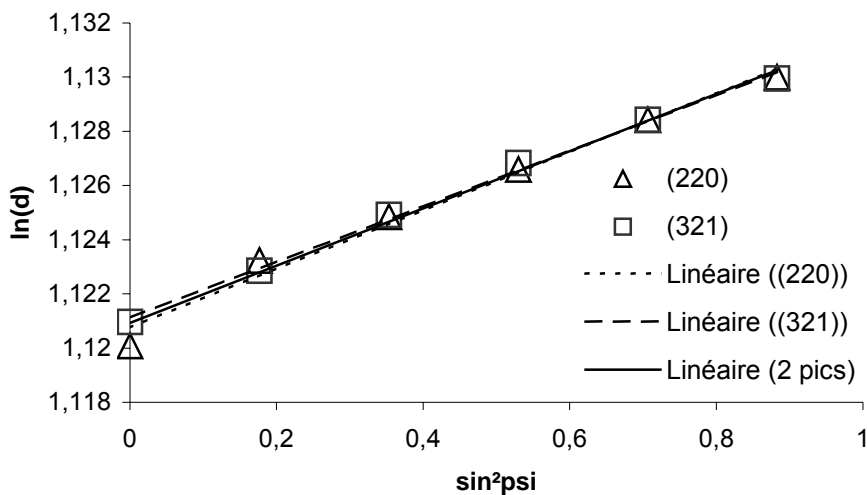


Les résultats obtenus par la méthode de la courbure montrent une augmentation des contraintes de tension de 0,1 à 1,7 GPa lorsque la pression baisse de 6,7 Pa à 1,3 Pa, suivie d'une diminution à partir de 1,3 Pa, jusqu'à une contrainte de -0,3 GPa à 0,67 Pa. Les résultats issus de la technique des  $\sin^2\psi$  présentent également un changement de l'état de contrainte, en tension à 1,3 Pa ( $\sigma = 2,1$  GPa) et en compression à 0,67 Pa ( $\sigma = -0,4$  GPa).

Alors que les valeurs de contraintes compressives déduites des deux techniques sont proches, la valeur de contrainte de tension obtenue à 1,3 Pa par diffractométrie est significativement plus élevée que celle obtenue par la méthode de la courbure. Cette différence entre les résultats obtenus par les deux techniques peut être attribuée à plusieurs phénomènes. Tout d'abord, comme le soulignent Malhotra et al. <sup>[Mal 1997]</sup> dans le cadre d'une étude réalisée sur des films de Mo déposés par pulvérisation magnétron, les valeurs obtenues par la méthode des  $\sin^2\psi$  à partir d'un ensemble de plans cristallographiques d'un échantillon texturé, peuvent ne pas être représentatives de la contrainte moyenne du film. Dans notre cas, un certain nombre d'échantillons présentent une texture (110) ou (111) qui pourrait permettre d'expliquer d'éventuelles dissimilarités entre les résultats issus des deux techniques, cependant l'échantillon en question est très peu texturé. Cette différence pourrait également provenir d'une mauvaise estimation du module d'Young, étant donné que nous avons utilisé celui du Mo pur. Une surestimation de ce module, telle que celle suggérée par les résultats de nano-indentation, conduirait alors à des valeurs de contraintes plus faibles et permettrait d'expliquer les différences observées. Cependant, comme nous l'avons souligné lors de l'analyse des valeurs de module d'Young obtenues par diffractométrie, il est possible que le module d'Young du MoCr soit plus élevé que celui du Mo massif, et dans ce cas la différence entre les valeurs obtenues par les deux méthodes serait d'autant plus importante. Une étude sur des films de Mo pur <sup>[Vin 1991]</sup> suggère des pertes locales de couplage intercolonnaire, dues à des porosités dans les espaces intercolonnaires, comme cause de la différence observée, et plus généralement la présence de vides aléatoirement distribués, qui relaxeraient localement la contrainte et génèreraient une réduction de la contrainte moyenne du film. Cette dernière explication semble la plus réaliste pour expliquer les différences observées entre les deux techniques de caractérisation, pour les contraintes de tension. En effet, la méthode des  $\sin^2\psi$  donne la valeur de la contrainte uniquement dans les domaines diffractants, tandis que celle de la courbure analyse la contrainte moyenne sur le volume total du film, à savoir sur les domaines diffractants et non-diffractants, et le modèle de Vink et al. propose une explication prenant source dans des domaines non analysés par la méthode des  $\sin^2\psi$ .



**Fig. 5.38.** a) Contraintes résiduelles, estimées par les méthodes de la courbure ( $\diamond$ ) et des  $\sin^2\psi$  ( $\square$ ), en fonction de la pression d'argon, pour des films déposés au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire. b) Images MET et estimations des distances intercolonnaires, pour des films élaborés au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 0,67$  Pa (gauche),  $P = 1,3$  Pa (centre) et  $P = 6,7$  Pa (droite).



**Fig. 5.39.** Variations de  $\ln(d)$  ( $d$  étant la distance inter-réticulaire) en fonction du  $\sin^2\psi$ , pour les plans (220) et (321), et droites de régressions linéaires correspondant à ces variations, pour chaque pic et pour l'ensemble des deux pics, pour un film élaboré au potentiel flottant, en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 1,3$  Pa.

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1, le modèle de Hoffman <sup>[Hof 1976]</sup> attribue, dans les films métalliques, le comportement contraintes/pression observé aux variations des distances inter-colonnaires engendrées par l'énergie des particules incidentes bombardant la surface du film durant sa croissance. En effet, lorsque ce bombardement est faible (typiquement, ici, pour  $P = 6,7$  Pa), la morphologie colonnaire est poreuse, et il n'y a pas d'interaction entre les colonnes. Lorsque la pression diminue, le libre parcours moyen des espèces du plasma augmente, l'énergie des espèces bombardant le substrat s'intensifie, et ces particules remplissent partiellement les vides intercolonnaires et les réduisent. Les distances moyennes résultantes entre colonnes induisent le développement de forces attractives interatomiques de part et d'autre des vides intercolonnaires, c'est-à-dire de contraintes de tension dans le film. Enfin, en-dessous d'une distance intercolonnaire critique, i.e. au-delà d'une certaine énergie apportée au film en croissance (ici pour  $P < 0,8$  Pa), les forces répulsives générées entre les structures colonnaires conduisent à un état de contraintes macroscopiquement compressif dans le film.

Afin de confirmer la validité de ce modèle dans le cas présent, des caractérisations MET ont été réalisées, et les images correspondantes sont exposées sur la fig. 5.38.b). Des mesures effectuées sur une dizaine d'images pour chaque échantillon montrent que la gamme de distances intercolonnaires, variant entre 1 et 6 nm pour  $P = 6,7$  Pa, se réduit à 0,4 à 1,5 nm pour  $P = 1,3$  Pa, et diminue encore pour atteindre 0,3 à 0,8 nm pour  $P = 0,67$  Pa. Cette description morphologique du film et sa corrélation avec la pression (ou l'énergie de bombardement du film en croissance) ainsi qu'avec les contraintes est en bon accord avec la théorie d'Hoffman.

Les trois techniques utilisées pour caractériser l'influence de la pression d'argon sur les contraintes résiduelles ont donc conduit à des résultats cohérents, et ont identifié l'énergie apportée au film en croissance par les atomes du plasma (au travers de la modification du libre parcours moyen, et par conséquent de la morphologie du film) comme étant le principal paramètre responsable des variations de contraintes observées.

#### **5.3.4. Influence de la polarisation du substrat**

L'impact des variations de polarisation du substrat sur les contraintes résiduelles est présenté sur la fig. 5.40. a), en l'absence de puissance RF appliquée à la spire, pour  $P = 0,67$

Pa et  $P = 6,7$  Pa. Les contraintes sont représentées en fonction de la polarisation relative du substrat,  $V_{\text{bias}}$ , c'est-à-dire de la différence de potentiel entre le substrat et la masse. Dans la mesure où le potentiel plasma n'est déterminé que par la pression dans ce cas, et que pour les deux pressions considérées, sa valeur est positive, l'échelle considérée est représentative de l'accélération des ions du plasma dans la gaine (la différence de potentiel étant alors négative).

Pour  $P = 6,7$  Pa, la technique de la courbure indique une augmentation quasi linéaire de la contrainte compressive, depuis une valeur très faible (0,08 GPa) pour  $V_{\text{bias}} = 0$ , jusqu'à  $-3,4$  GPa pour  $V_{\text{bias}} = -300$  V.

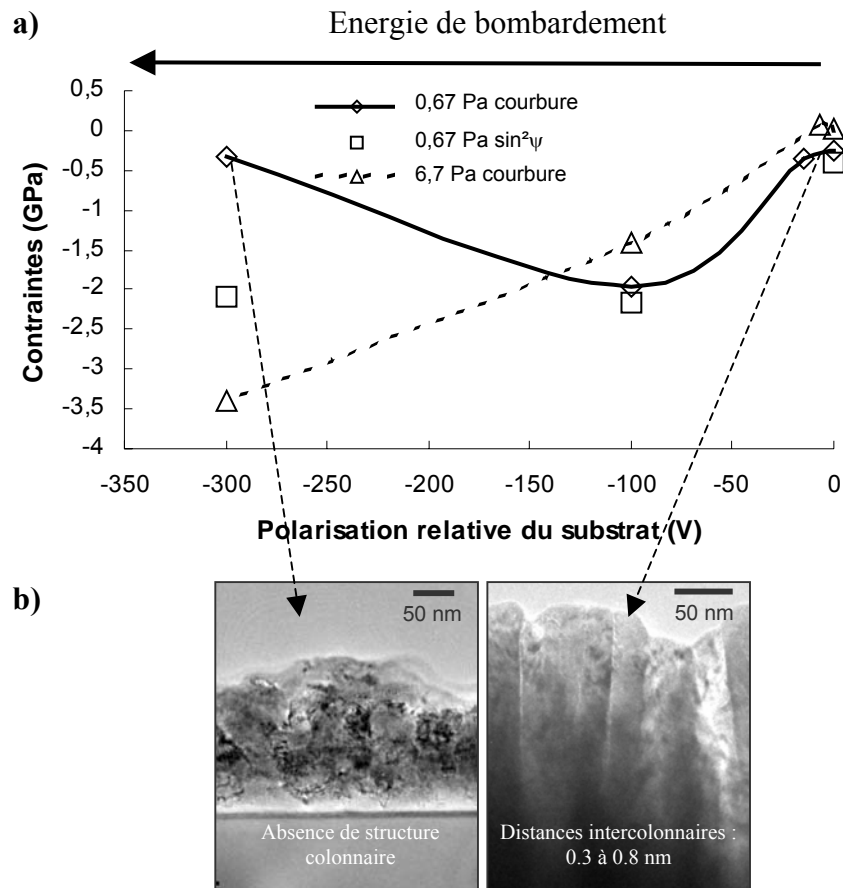
Cette augmentation de la contrainte avec l'énergie de bombardement de la surface du film en croissance est en accord avec le modèle de Windischmann <sup>[Win 1987]</sup>, décrit dans le chapitre 1, et basé sur les distorsions volumétriques engendrées par les déplacements d'atomes dus au phénomène d'« atomic peening ». Ces distorsions sont responsables des contraintes compressives, d'autant plus importantes que l'énergie totale de bombardement de la couche l'est.

Pour  $P = 0,67$  Pa, la technique profilométrique indique une intensification de la contrainte de  $V_{\text{bias}} = -17$  V ( $\sigma = -0,3$  GPa) à  $V_{\text{bias}} = -100$  V ( $\sigma = -2,0$  GPa), lorsque l'énergie de bombardement ionique de la couche augmente au travers de la modification de la polarisation relative du substrat. Les mesures diffractométriques présentent une tendance similaire.

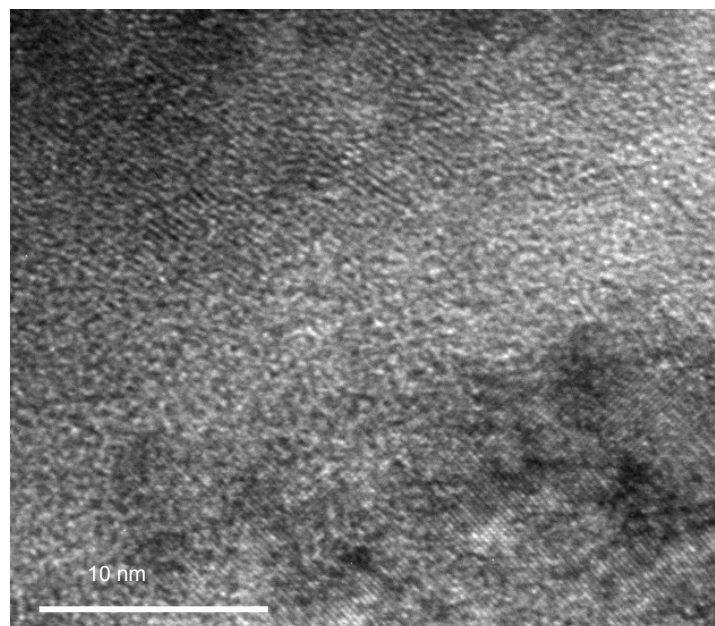
En revanche, alors que la technique de la courbure dénote une relaxation de la contrainte entre  $V_{\text{bias}} = -100$  V et  $V_{\text{bias}} = -300$  V ( $\sigma = -0,3$  GPa), les observations par DRX indiquent une stagnation de la contrainte :  $\sigma = -2,2$  GPa pour  $V_{\text{bias}} = -100$  V et  $\sigma = -2,1$  GPa pour  $V_{\text{bias}} = -300$  V. A la différence des dissimilarités observées entre les deux méthodes au § 5.2.2.2., une telle divergence ne peut pas être attribuée à des différences de principe de mesure ou à une mésestimation du module d'Young du film.

D'après la fig. 5.40.b), la morphologie des films à  $V_{\text{bias}} = -300$  V est très dense, sans aucune structure colonnaire. Cette observation microstructurale, en comparaison avec les précédentes, confirme le fait que cette condition de dépôt est réellement singulière.

Deux points importants doivent être pris en considération concernant l'évolution observée sur la fig. 5.40.b).



**Fig. 5.40.** a) Contraintes résiduelles, estimées par les méthodes de la courbure et des  $\sin^2\psi$ , en fonction de la polarisation relative du substrat, pour des films déposés en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 0,67 \text{ Pa}$  et  $6,7 \text{ Pa}$ . b) Images MET et estimations des distances intercolonnaires, pour des films élaborés en l'absence de puissance RF dans la spire, avec  $P = 0,67 \text{ Pa}$ , et à  $V_{\text{bias}} = -300 \text{ V}$  (gauche) et au potentiel flottant (droite).



**Fig. 5.41.** Image MET d'un film déposé en l'absence de puissance RF dans la spire, à  $P = 0,67 \text{ Pa}$  et  $V_{\text{bias}} = -300 \text{ V}$ .

D'abord, le comportement observé à  $P = 0,67$  Pa est très différent de celui observé à  $P = 6,7$  Pa, dans la mesure où l'augmentation de la contrainte compressive avec la polarisation du substrat, attendue selon le modèle de Windischmann, n'est pas observée pour  $V_{\text{bias}} = -300$  V : une stagnation est analysée par la technique des  $\sin^2\psi$ , et une relaxation par la méthode de la courbure. La relaxation ou stagnation des contraintes, dans des conditions de bombardement très intenses (ici à faible pression et très forte polarisation du substrat), plutôt qu'une augmentation indéfinie, est un phénomène qui a déjà été observé, et qui a été décrit et modélisé par Davis <sup>[Dav 1993]</sup>. Ce modèle, présenté en détails dans le chapitre 1, est basé sur la compétition entre les contraintes compressives causées par « atomic peening », et la relaxation de ces contraintes due à des pics thermiques locaux. Les trois techniques utilisées pour caractériser ce point particulier semblent en accord avec cette théorie : la stagnation ( $\sin^2\psi$ ) ou la relaxation (courbure) sont typiques des cas étudiés par le modèle de Davis, et la destruction des morphologies colonnaires, observée sur les images MET, apparaissent comme une conséquence directe du bombardement extrêmement énergétique du film en croissance dans ce cas. Par ailleurs, la repulvérisation sélective du Cr, ainsi que la réduction de la vitesse de dépôt, précédemment observées, viennent confirmer ces assomptions.

Ensuite, pour ce point particulier, la divergence entre les valeurs déterminées par les méthodes de la courbure ( $\sigma = -0,3$  GPa) et des  $\sin^2\psi$  ( $\sigma = -2,1$  GPa) dénotent un état de contrainte différent à l'intérieur des cristallites et dans le volume entier du film. Par conséquent, la forte contrainte compressive dans les cristallites doit être contrebalancée par une relaxation de cette contrainte entre les cristallites. L'image MET de la fig. 5.41. expose une cristallite dans le coin droit, en bas de l'image, et une zone située entre deux cristallites à l'opposé de l'image. Celle-ci, sensiblement amorphe, est constituée de courts segments de plans atomiques et d'un nombre très élevé de dislocations et de nano-porosités. Autour de ces vides de dimension atomique, des contraintes de tension peuvent être générées dans des zones amorphes de films métalliques, comme le soulignent les travaux de Floro et al. <sup>[Flo 2003]</sup>, et mener à une réduction apparente de la contrainte macroscopique totale déterminée par les mesures de courbure, en comparaison avec celles déterminées par DRX. Cette interprétation est conforme au modèle de Davis, qui considère que les pics thermiques induisent des changements locaux dans le matériau, qui peuvent résulter en une recristallisation dans certaines parties du film, comme le montre par ailleurs l'augmentation de la taille des grains pour cette condition de dépôt, et en une création de vides dans d'autres parties.

Le principal paramètre impliqué dans la formation de contraintes par le biais de la modification de la polarisation du substrat a été déterminé, par trois techniques différentes, comme étant l'énergie cinétique apportée au film en croissance via la tension d'accélération des ions.

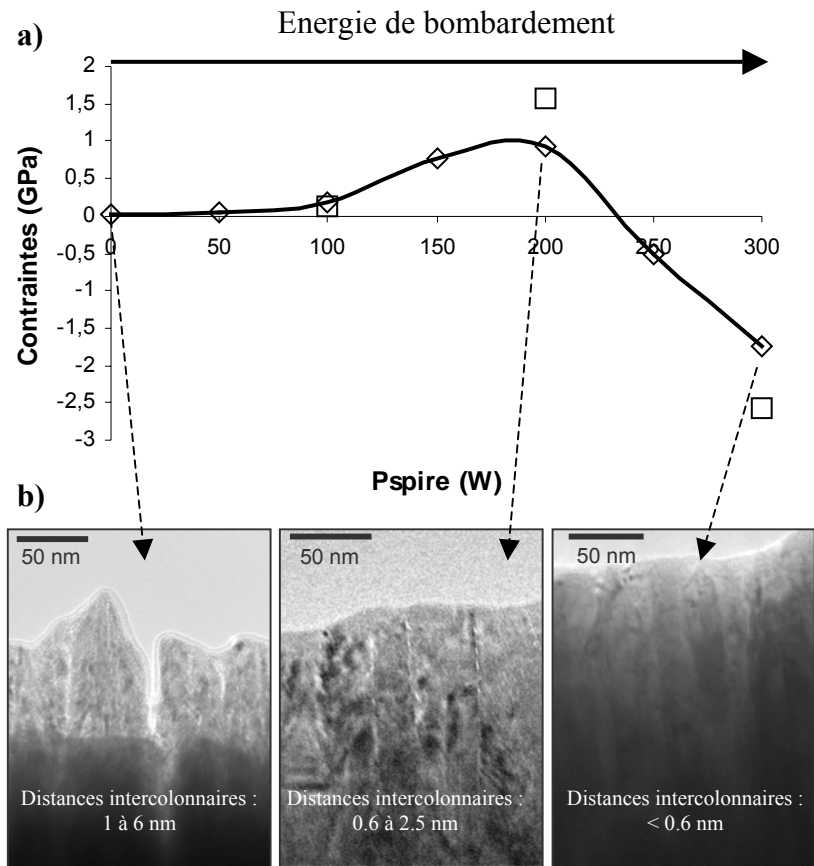
### **5.3.5. Influence de la puissance appliquée à la spire R.F.**

La fig. 5.42.a) présente l'influence de la puissance RF appliquée à la spire sur les contraintes résiduelles, estimées par la méthode de la courbure et des  $\sin^2\psi$ , pour des films déposés au potentiel flottant et à  $P = 6,7$  Pa.

Lorsque la puissance RF augmente, des contraintes de tension, mesurées par la méthode de la courbure, se développent dans le film à partir de 0,1 GPa à  $P_{\text{spire}} = 0$ , jusqu'à 0,9 GPa à  $P_{\text{spire}} = 200$  W. Cette évolution est suivie d'un renversement rapide de tendance vers les contraintes compressives, jusqu'à -1,7 GPa à  $P_{\text{spire}} = 300$  W. Des différences entre les deux méthodes de mesure, similaires à celles signalées au § 5.3.3., sont observées.

Les films présentés sur les images MET de la fig. 5.42.b) présentent des morphologies colonnaires. La mesure des vides intercolonnaires révèle que lorsque la puissance RF appliquée à la spire augmente, la distance entre colonnes, comprise entre 1 et 6 nm à  $P_{\text{spire}} = 0$ , évolue entre 0,6 et 2,5 nm à  $P_{\text{spire}} = 200$  W. Pour  $P_{\text{spire}} = 300$  W, la plupart des vides intercolonnaires sont invisibles sur les micrographies, ce qui est caractéristique d'un film très dense. Ces résultats sont également conformes au modèle de Hoffman.

On peut remarquer que le comportement observé est similaire à celui observé au § 5.3.3. lorsque l'on augmente l'énergie apportée au film en croissance. Cependant, dans ce cas, l'énergie totale apportée au film l'est par le biais d'une variation du flux d'ions, et la quantité d'ions accélérés dans la gaine entre plasma et substrat est le principal paramètre responsable des modifications morphologiques qui engendrent les variations de contrainte. Contrairement aux phénomènes impliqués dans le cas de variations de pression, l'énergie des particules neutres ne joue ici aucun rôle dans l'évolution de la contrainte, puisque la pression reste constante.



**Fig. 5.42. a) Contraintes résiduelles, estimées par les méthodes de la courbure ( $\diamond$ ) et des  $\sin^2\psi$  ( $\square$ ), en fonction de la puissance RF appliquée à la spire, pour des films déposés au potentiel flottant et à  $P = 6,7$  Pa. b) Images MET et estimations des distances intercolonnaires, pour des films élaborés au potentiel flottant, avec  $P = 6,7$  Pa, et à  $P_{spire} = 0$  (gauche),  $P_{spire} = 200$  W (centre) et  $P_{spire} = 300$  W (droite).**

Le même type de comportement en fonction de la puissance RF appliquée à la spire a été observé par Chiu et al. [Chi 1999 bis] sur des films d'Ag déposés également par pulvérisation magnétron ionisée au potentiel flottant. Une augmentation des contraintes de tension, suivie d'un renversement de tendance vers le domaine compressif est mentionné dans cette étude, même si la gamme de contraintes est beaucoup plus réduite (-0,5 à 0,2 GPa) étant donné que l'Ag est un élément à forte mobilité, contrairement au MoCr, qui est un alliage réfractaire.

En revanche, ces travaux sont réalisés sur un système monoatomique, donc non soumis à la repulvérisation sélective, contrairement au MoCr. Et comme nous l'avons montré précédemment, la composition des films évolue très peu dans les conditions de synthèse présentées sur la fig. 5.42.a), ce qui n'est pas le cas pour toutes les conditions de synthèse. En d'autres termes, contrairement à l'effet de la polarisation du substrat, la seule variation de la puissance RF appliquée à la spire permet d'obtenir une large gamme de valeurs de contraintes résiduelles, en tension et en compression, avec une stœchiométrie contrôlée. Ces



considérations confèrent à la pulvérisation magnétron ionisée un avantage certain par rapport à la pulvérisation magnétron conventionnelle. Ce système pourrait donc permettre de réaliser des micro-objets par ingénierie de contraintes tels que ceux présentés au chapitre 1, avec une composition chimique contrôlée, par le biais de structures multi-couches à gradient de contraintes résiduelles contrôlées uniquement par la variation de la puissance RF appliquée à la spire.

L'influence sur les contraintes résiduelles des différents paramètres du système de dépôt a été étudiée en ne faisant jamais varier plus d'un seul paramètre, afin d'identifier sans ambiguïté le rôle de chacun dans les mécanismes responsables du développement de contraintes intrinsèques dans les films. Afin de valider avec une certitude maximale les phénomènes identifiés, et ce de manière la plus exhaustive possible, nous avons également étudié l'effet combiné des différents paramètres.

### **5.3.6. Influence combinée des différents paramètres**

L'influence combinée des paramètres du système de dépôt sur les contraintes résiduelles a été étudiée par la méthode de la courbure. Il est à noter que les résultats présentés correspondent à des échantillons réalisés sur une source magnétron différente de celle utilisée précédemment. C'est la raison pour laquelle les valeurs de contraintes, selon les conditions de dépôt, ne sont pas compatibles avec celles précédemment exposées. Néanmoins des évolutions qualitatives peuvent être dégagées afin de valider la conformité aux tendances précédemment identifiées.

La fig. 5.43.a) présente les variations des contraintes résiduelles en fonction de la puissance RF appliquée à la spire, pour des films déposés avec le substrat à la masse et à des pressions d'argon de 0,67, 1,3 et 6,7 Pa. Dans la mesure où le substrat est à la masse, et où le potentiel flottant évolue en fonction de la pression et de la puissance RF dans la spire, comme le montre la fig. 5.43.b), la différence de potentiel entre plasma et substrat, i.e. la tension d'accélération des ions dans la gaine, varie à mesure de l'augmentation de la puissance RF dans la spire.

On observe, pour les trois pressions étudiées, une diminution de la contrainte vers le domaine compressif lorsque la puissance dans la spire augmente. Pour  $P_{\text{spire}} = 0$ , le comportement est conforme aux observations précédentes : les contraintes sont quasi nulles à

6,7 Pa, en tension à 1,3 Pa et en compression à 0,67 Pa. Pour  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ , les contraintes, compressives, sont du même ordre aux trois pressions étudiées, en revanche pour  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , les contraintes sont d'autant plus compressives que la pression est élevée.

Etant donné que la tension d'accélération est toujours plus faible à haute pression qu'à basse pression (voir fig. 5.43.b)), ces observations font très clairement apparaître l'effet du flux d'ions sur la contrainte. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, le taux d'ionisation des espèces du plasma est d'autant plus élevé que la pression est élevée. Il s'ensuit que le flux d'ions bombardant le substrat augmente avec la pression. Par conséquent, le remplissage des vides intercolonnaires est beaucoup plus efficace à haute pression qu'à basse pression, car la quantité d'ions accélérés dans la gaine est plus élevée, et résulte en une intensité de contraintes compressives plus élevée à 6,7 Pa qu'à 0,67 Pa lorsque la puissance RF appliquée à la spire est de 300 W, même si la tension d'accélération est plus faible. Selon cette théorie, la courbe représentée pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$  doit passer par un maximum de contraintes en tension entre  $P_{\text{spire}} = 0$  et  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ , non représenté ici.

La fig. 5.44., représente les variations des contraintes résiduelles dans des films déposés avec une puissance RF de 300 W dans la spire, à trois pressions différentes, en fonction de la polarisation relative du substrat par rapport au potentiel flottant,  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}}$ , où  $V_{\text{substrat}}$  et  $V_{\text{flottant}}$  sont les potentiels respectifs du substrat et du potentiel flottant. En effet, la polarisation relative du substrat, dans cette configuration – pour  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  – ne nécessite pas l'usage d'un générateur externe, car la valeur élevée du potentiel plasma, et donc du potentiel flottant (voir fig. 5.43.b)), permet des différences de potentiel dans la gaine élevées par le seul ajustement de la valeur de la résistance placée entre le porte-substrat et la terre. Pour cette raison, nous avons adopté une convention différente de celle utilisée précédemment – différence entre le potentiel substrat et la terre - pour la polarisation relative du substrat, car elle est plus représentative de l'accélération des ions dans la gaine ionique.

Cette figure fait apparaître, pour une pression de 6,7 Pa, un maximum de contraintes de tension pour  $V_{\text{bias}} = -25 \text{ V}$ . Même si ce point n'est pas totalement comparable avec le maximum de contraintes en tension attendu précédemment sur la fig. 5.43.a), il confirme la forte probabilité de la présence de celui-ci. On remarque de plus sur ces courbes le même type de comportement que celui présenté sur la fig. 5.43.a). En effet, pour  $-50 \text{ V} < V_{\text{bias}} < 0 \text{ V}$ , la contrainte est d'autant plus basse que la pression est faible. En raisonnant en termes microstructuraux, cette situation pourrait s'expliquer par des distances intercolonnaires

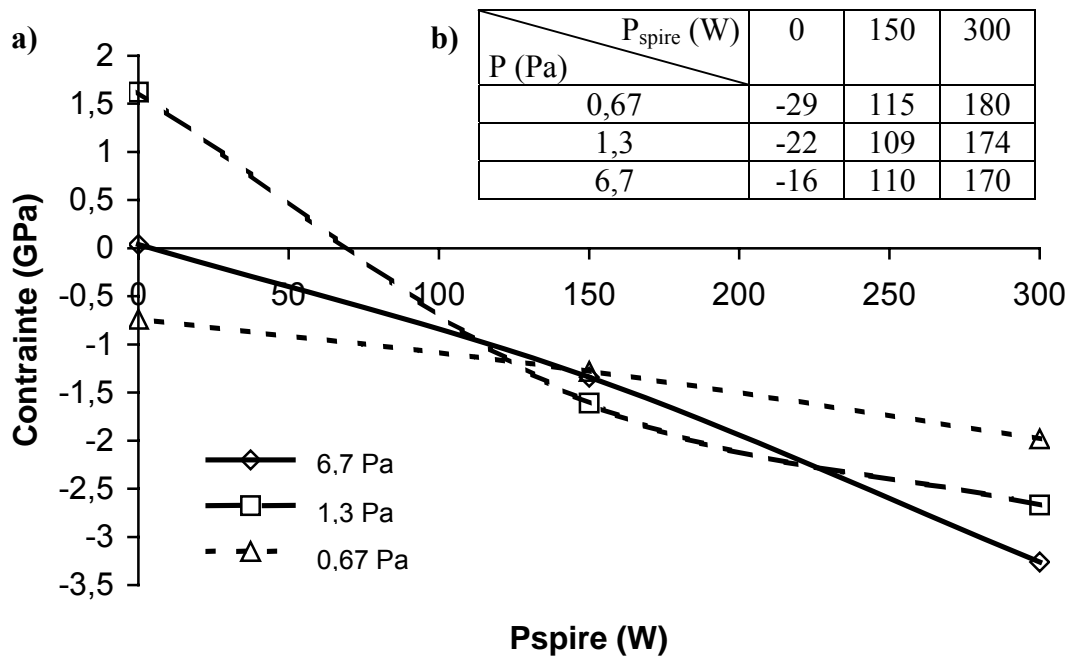


Fig. 5.43. a) Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la puissance RF appliquée à la spire, pour des films déposés avec le substrat à la masse, à trois pressions différentes. b) Variations du potentiel flottant en fonction de la pression et de la puissance RF appliquée à la spire, en V.

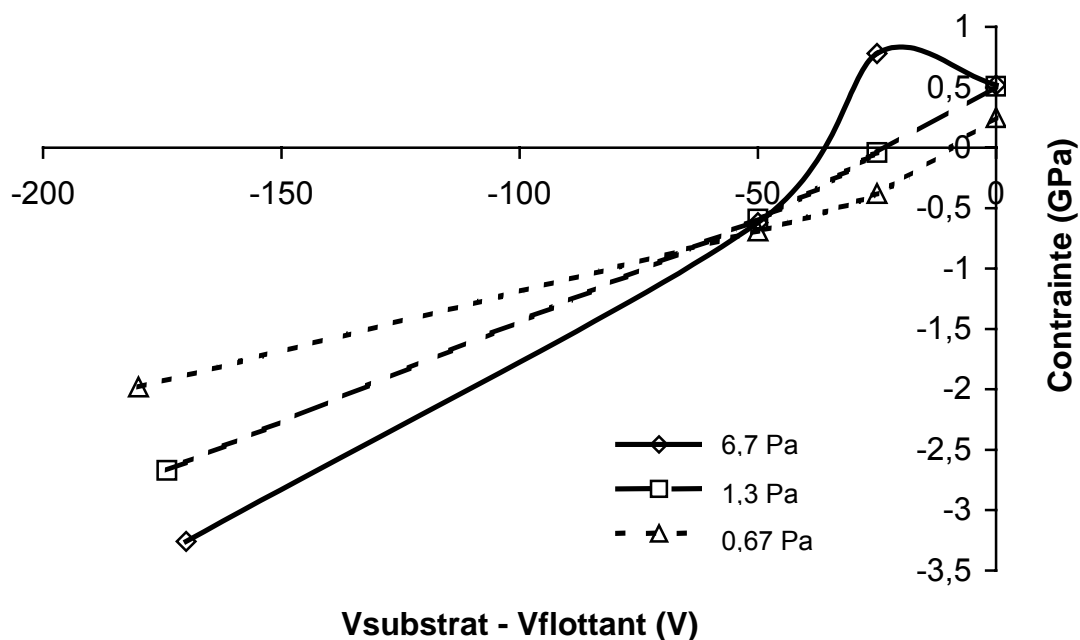


Fig. 5.44. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la polarisation relative du substrat, pour des films déposés avec  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , à trois pressions différentes.

d'autant plus grandes que la pression est élevée, comme nous l'avons observé précédemment lors de l'étude de l'influence de la pression de dépôt sur les contraintes résiduelles. Il est à noter que l'égalité de la contrainte mesurée pour  $V_{\text{bias}} = 0 \text{ V}$ , aux pressions de 1,3 et 6,7 Pa n'est pas synonyme de distances intercolonnaires égales : il est très probable que ces distances soient plus élevées à 6,7 Pa qu'à 1,3 Pa, vu que pour  $-25 \text{ V} < V_{\text{bias}} < 0 \text{ V}$ , la contrainte augmente à 6,7 Pa alors qu'elle diminue à 1,3 Pa. Par ailleurs, la quasi égalité des contraintes pour  $V_{\text{bias}} = -50 \text{ V}$ , en comparaison des contraintes observées pour  $-50 \text{ V} < V_{\text{bias}} < 0 \text{ V}$ , peut s'expliquer par une efficacité d'autant plus importante du remplissage des vides intercolonnaires (car le flux d'ions l'est), en fonction de la polarisation du substrat, que la pression est élevée, comme nous le soulignons auparavant. En d'autres termes, l'énergie globale de bombardement de la couche en croissance évolue d'autant plus rapidement que la pression est élevée, et entraîne des variations de contraintes d'autant plus importantes. Cette assertion est confirmée par le comportement observé pour  $-180 \text{ V} < V_{\text{bias}} < -50 \text{ V}$  : plus la pression est élevée, plus les contraintes le sont.

L'ensemble de ces observations est donc parfaitement cohérent avec l'étude de l'influence des paramètres indépendants effectuée précédemment. Il souligne très clairement l'effet de l'énergie totale apportée au film en cours de croissance sur l'état de contraintes résiduelles de la couche. Cet apport peut s'effectuer par le biais de l'énergie cinétique des atomes neutres du plasma (effet de la pression d'argon), par la variation de l'accélération des ions dans la gaine (effet de la polarisation du substrat), via la modification du flux d'ions sur le substrat (effet de la puissance RF appliquée à la spire), ou par l'effet simultané des trois contributions. Dans ce dernier cas, l'influence du flux d'ions modifie considérablement le comportement lié aux deux autres paramètres et confère à la pulvérisation magnétron ionisée des plages de variation, en termes de contrôle des contraintes résiduelles, beaucoup plus larges qu'en pulvérisation magnétron conventionnelle.

## **5.4. Bilan : lien entre les contraintes, les propriétés des films et l'énergie totale apportée à la couche en croissance.**

Le tableau 5.4. regroupe, de manière schématique, les principales tendances concernant les variations des caractéristiques des films de MoCr étudiées dans ce chapitre, en fonction du niveau qualitatif d'énergie apportée par les particules du plasma à la couche en croissance.

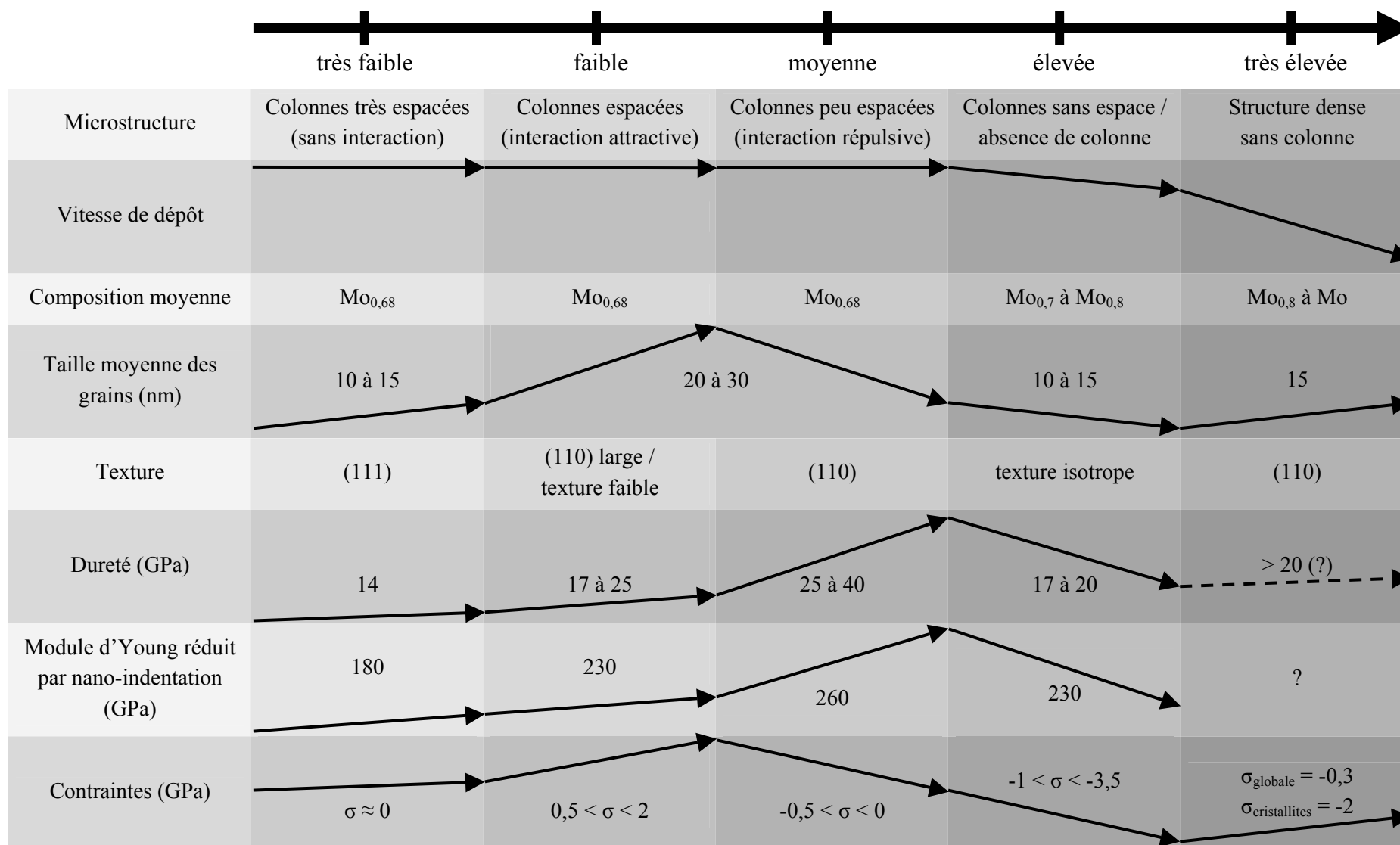
Ces principales tendances ont été discutées précédemment, et les propriétés des films ont généralement été expliquées en lien avec les autres propriétés étudiées ou en terme d'apport énergétique au film durant sa croissance. L'influence des contraintes résiduelles sur les autres caractéristiques n'a généralement pas été soulignée, dans la mesure où les interactions entre les différentes propriétés permettaient de fournir des explications qui ne nécessitaient pas de faire intervenir le rôle de ces contraintes. Cependant, nous souhaiterions ajouter quelques remarques concernant l'influence des contraintes résiduelles sur les propriétés des films déposés.

D'abord, les modifications de l'état de contraintes résiduelles dans les films peuvent être liées à des changements de texture. En effet, ceux-ci peuvent être provoqués par des variations de l'énergie emmagasinée dans la couche, et la présence de contraintes résiduelles contribue à ces variations. Cependant, dans la mesure où les deux effets sont induits par l'énergie totale apportée au film en cours de croissance, la corrélation entre contraintes et texture est controversée. Généralement, les deux effets sont traités séparément et attribués à l'énergie de bombardement du film [Oko 2004, Chi 1999, Bar 2003]. Les travaux de Karpenko et al. [Kar 1994] concluent à une modification simultanée des contraintes et de la texture, en lien avec l'énergie des particules incidentes sur le film. Dans le cadre de la présente étude, les variations de texture peuvent effectivement être corrélées avec les différents régimes de contraintes observés, mais étant donné que l'approche consistant à raisonner en termes d'apport énergétique au film en croissance permet d'expliquer les variations des deux caractéristiques selon des arguments similaires, elle apparaît comme étant la plus logique.

Ensuite, selon diverses études [Kar 2000, Wro 1995], la détermination du module d'Young par nano-indentation n'est pas ou très peu influencée par la présence de contraintes résiduelles.

Enfin, les contraintes résiduelles peuvent augmenter la dureté. En effet, les contraintes compressives peuvent créer une force d'opposition à la pénétration de l'indenteur dans le film qui s'ajoute à la dureté intrinsèque de celui-ci. Ainsi, plusieurs études rapportent une augmentation de la dureté des films, comprise entre 20 et 50% pour des contraintes compressives de l'ordre de 3 GPa <sup>[Kar 2000, Man 2005]</sup>, qui pourraient permettre d'expliquer les valeurs de dureté extrêmement importantes obtenues dans certaines conditions sur les films de MoCr. Mais cette dépendance n'est pas systématique, comme le souligne une étude sur des films de Mo <sup>[Wro 1995]</sup>, dans laquelle il est montré que l'état de contrainte des films n'influence pas les résultats concernant la dureté. De plus, même pour des contraintes résiduelles élevées, l'ordre de grandeur des variations de dureté dans les études sus-citées ne permet pas d'expliquer la différence entre les valeurs obtenues et celles attendues. Le raisonnement précédemment établi concernant l'influence de la densité des films en lien avec l'énergie de bombardement de la couche semble donc le plus réaliste.

## ENERGIE TOTALE APPORTEE AU FILM EN CROISSANCE



**Tableau 5.4. Résumé schématique récapitulatif des tendances de variation des différentes caractéristiques étudiées sur les films, en fonction de l'énergie totale apportée au film durant sa croissance.**

## 5.5. Conclusion

La microstructure, les propriétés mécaniques et les contraintes résiduelles de films composés d'une solution solide de MoCr contenant 68,4 % atomiques de Mo, déposés par pulvérisation magnétron ionisée, ont été caractérisées en fonction des paramètres de dépôt. Cette étude de l'alliage MoCr, très utilisé dans la fabrication de MEMS par ingénierie de contraintes, est à notre connaissance la première analyse aussi étendue des caractéristiques de ce matériau. L'énergie totale apportée au film en cours de dépôt par les espèces du plasma a été identifiée comme étant le principal paramètre déterminant les propriétés des couches déposées.

Les films de MoCr élaborés présentent une stœchiométrie homogène à l'échelle du nm, mais aucune périodicité cristallographique entre Mo et Cr au sein de la structure cubique centrée du réseau de Mo n'a été mise en évidence, mettant ainsi en exergue la répartition parfaitement aléatoire des deux éléments dans la solution solide continue. En outre, l'étude de la composition chimique de l'interface a montré la présence d'oxydes de silicium et de chrome, sous lesquels la formation de siliciures de molybdène et de chrome a été considérée comme probable. Ces analyses ont également souligné l'existence d'une petite quantité de carbures métalliques.

En fonction de l'énergie du bombardement des films par les particules incidentes, diverses morphologies ont été observées, sous la forme d'une microstructure colonnaire à dense. En présence d'un bombardement très énergétique de la couche en croissance, une diminution de la vitesse de dépôt, associée à une repulvérisation sélective du Cr, a été mise en évidence.

Les structures colonnaires polycristallines sont composées de grains oblongs dont la dimension principale moyenne varie entre 10 et 30 nm, et dont la texture dans le plan du film est soit isotrope, soit orientée (110) ou (111).

Concernant les propriétés mécaniques des couches déposées, le module d'Young n'a pu être caractérisé avec certitude, en revanche l'étude de la dureté a révélé des valeurs très élevées.

Enfin, l'analyse des contraintes résiduelles a montré qu'en agissant sur l'énergie totale apportée au film en croissance, l'état de contrainte peut en être parfaitement contrôlé, dans une large gamme de valeurs de tension et de compression s'étalant de  $-3,5$  à  $2$  GPa. Le contrôle de cet apport d'énergie peut s'effectuer par la modification de l'énergie cinétique des



atomes du plasma (variation de la pression), de la tension d'accélération des ions (variation de la polarisation du substrat) ou du flux d'ions incident (variation de la puissance RF dans la spire).

Ce dernier paramètre a été identifié comme étant particulièrement important, dans la mesure où sa seule variation permet d'obtenir de fortes contraintes de tension et de compression avec une stœchiométrie égale à celle de la cible, et où son influence modifie singulièrement l'effet des deux autres paramètres sur l'état de contraintes.

Les possibilités de contrôle de l'énergie du bombardement de la couche en croissance, offertes par la pulvérisation magnétron ionisée, pour en modifier l'état de contraintes, mais également les propriétés microstructurales et mécaniques, comme nous l'avons observé, mettent en valeur les avantages de cette technique par rapport à la pulvérisation magnétron conventionnelle.

Des caractérisations complémentaires doivent être menées concernant l'étude des liaisons chimiques à l'interface, l'analyse précise de la texture, la détermination exacte du module d'Young et la compréhension des valeurs très élevées de dureté. Cependant cette première étude pose les bases de la compréhension des propriétés de l'alliage MoCr, et place l'IMS comme étant une technique de dépôt très intéressante pour l'élaboration de MEMS par ingénierie de contraintes.

## **Références bibliographiques :**

- [Ada 1995] D.P. Adams, L.J. Parfitt, J.C. Bilello, S.M. Yalisove et Z.U. Rek, *Thin Solid Films*, 226, 1995, 52
- [Ang 2003] B. Angleraud, N. Mubumbila et P.Y. Tessier, *Diamond Relat. Mater.*, 12, 2003, 1093
- [Bad 2002] K.F. Badawi, P. Villain, Ph. Goudeau et P.O. Renault, *Appl. Phys. Lett.*, 80(25), 2002, 4705
- [Bar 2003] Z.H. Barber, C. Christou, K.F. Chiu et A. Garg, *Vacuum*, 69, 2003, 53
- [Beg 2000] M.G. Beghi et L. Luzzi, *Rev. Sci. Inst.*, 71 (1), 2000, 154
- [Cai 1994] M. Cai, D.D. Allred et A. Reyes-Mena, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12 (4), 1994, 1535
- [Cha 1995] S.A. Chambers, Y. Gao et Y. Liang, *Surf. Sci.*, 339, 1995, 297
- [Chi 1999] K.F. Chiu, M.G. Blamire et Z.H. Barber, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(5), 1999, 2891
- [Chi 1999 bis] K.F. Chiu, Z.H. Barber et R.E. Somekh, *Thin Solid Films*, 343-344, 1999, 39
- [Dav1968] D.L. Davidson et F.R. Brotzen, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, 5768
- [Dav 1993] C.A. Davis, *Thin Solid Films*, 226, 1993, 30
- [Deb 2005] A. Debelle, « Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques », Thèse de l'Université de Poitiers, 2005
- [Djo 1993] M.A. Djouadi, « Effets collisionnels et thermiques sur la contrainte interne et la structure du nitrure de bore déposé sous assistance ionique », Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, 1993
- [Dub 1997] N.A. Dubrovinskaia, L.S. Dubrovinsk, S.K. Saxena et B. Sundman, *CALPHAD*, 21 (4), 1997, 497
- [Dur 1994] N. Durand, L. Bimbault, K.F. Badawi et P. Goudeau, *J. Phys. III France*, 4, 1994, 1025
- [Flo 2003] J.A. Floro, P.G. Kotula, S.C. Seel et D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.*, 91(9), 2003, 96101
- [Gon 2005] L. Gongping, Z. Xiaodong, D. Baowei, D. Yinfeng, L. Zhengmin, Z. Dezhang, Z. Zhibin et B. Liangman, *Nucl. Techniques*, 28 (3), 2005, 221
- [Han 1938] J. Hanawalt, H. Rinn, et L. Frevel, *Anal. Chem.*, 10, 1938, 475
- [Har 1997] J.M.E Harper, K.P. Rodbell et E.G. Kolgan, *J. Appl. Phys.*, 82(9), 1997, 4319

- [Has 1998] K. Hashimoto, J. Battharai, X.Y. Li, P.Y. Park, J.H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami et K. Shimamura, Proceedings of the Symposium on Passivity and its Breakdown, 97-26, 1998, 369
- [Hof 1976] R.W. Hoffman, Thin Solid Films, 34, 1976, 185
- [Hon 1999] P. Hones, R. Sanjines, F. Lévy et O. Shojaei, J. Vac. Sci. Technol. A, 17(3), 1999, 1024
- [Ish 1998] T. Ishiguro et T. Sato, Mater. T. Jim, 39(7), 1998, 731
- [Jan 2003] G.C.A.M. Janssen, A.J. Dammers, V.G.M. Sivel et W.R. Wang, Appl. Phys. Lett., 83(16), 2003, 3287
- [Jan 2004] G.C.A.M. Janssen et J.D. Kamminga, Appl. Phys. Lett., 85(15), 2004, 3086
- [Kar 2000] L. Karlsson, L. Hultman et J.E. Sundgren, Thin Solid Films, 371, 2000, 167
- [Kar 1994] O.P. Karpenko, J.C. Bilello et S.M. Yalisove, J. Appl. Phys., 76(8), 1994, 4610
- [Lat 2003] A. Latapie et D. Farkas, Script. Mater., 48, 2003, 611
- [Mal 1997] S.G. Malhotra, Z.U. Rek, S.M. Yalisove and J.C. Bilello, Thin Solid Films, 301, 1997, 45
- [Man 2005] A. Mani, P. Aubert, F. Mercier, H. Khodja, C. Berthier et P. Houdy, Surf. Coat. Technol., 194, 2005, 190
- [Mau 2006] H. Maury, P. Jonnard, J.M. André, J. Gautier, M. Roulliay, F. Bridou, F. Delmotte, M.F. Ravet, A. Jérôme et P. Holliger, Thin Solid Films, 514, 2006, 278
- [Mey 2004] I. Meyvantsson, S. Olafsson, K. Johnsen et J.T. Gudmundsson, J. Vac. Sci. Technol. A, 22(4), 2004, 1636
- [Mil 1994] M.S. Miller, F.E. Stageberg, Y.M. Chow, K.Rook et L.A. Heuer, J. Appl. Phys., 75(10), 1994, 5779
- [Min 1998] T.M. Minea, « Simulation particulière d'une décharge magnétron radio-fréquence. Comparaison à l'expérience », Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1998.
- [Mod 2001] M.B. Modi, D.K. Fork et S.K. Sitaraman, Proc. IPACK 2001-15605
- [Mou 1995] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol et K.D. Bomben, « Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy », 1995, Physical Electronics, Inc., USA
- [Oko 2004] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel et E.J. Mittemeijer, J. Appl. Phys., 95(2), 2004, 466
- [Par 1995] P.Y. Park, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami et K. Hashimoto, Corros. Sci., 37(11), 1995, 1843
- [Ram 1995] H. Ramarotafika et G. Lempérière, Thin Solid Films, 266, 1995, 267
- [Ros 1994] S.M. Rosnagel et J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B, 12 (1), 1994, 449

- [Rud 1989] P.J. Rudeck, J.M.E. Harper et P.M. Fryer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (3), 1989, 2289
- [Sch1979] R.J. Schutz et L.R. Testardi, *Appl. Phys. Lett.*, 34 (11), 1979, 797
- [Swa 1955] H.E. Swanson, R.K. Fuyat et G.M. Ugrinic, *Natl. Bur. Stand., US Circ.* 539 (0), 1955, 20
- [Tay 1964] J. Taylor, M. Mack et W. Parish, *Acta Crystallogr.*, 17, 1964, 1229
- [Tho 1996] C.V. Thompson et R. Carel, *J. Mech. Phys. Solids*, 44(5), 1996, 657
- [US 1997] J.H. Ho, R.R. Allen et T.-C. Chuang, Xerox Corporation, US Patent 5693983
- [Ven 1987] M. Ventrakaman et J.P. Neumann, « Binary Alloy Phase Diagrams », Vol. 2, édité par T.B. Massalski, ASM International, Materilas Park, Ohio, 1987, 1293
- [Vil 2002] P. Villain, Ph. Goudeau, P.-O. Renault et K.F. Badawi, *Appl. Phys. Lett.*, 81(23), 2002, 4365
- [Vin 1991] T.J. Vink, M.A.J. Somers, J.L.C. Adams et A.G. Dirks, *J. Appl. Phys.*, 70 (8), 1991, 4301
- [War 1950] Warren B.E., Averbach B.L., *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, 595
- [Win 1987] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.*, 62 (5), 1987, 1800
- [Wro 1995] A.Wroblewski, N. Chechenin, J. Bottiger, J. Chevallier, N. Karpe et J.P. Krog, *Thin Films: Stresses and Mechanical properties V. Symposium*, 1995, 723
- [Zha 2002] Z.B. Zhao, S.M. Yalisove, Z.U. Rek et J.C. Bilello, *J. Appl. Phys.*, 92(12), 2002, 7183

## **Chapitre 6**

# **Elaboration de nano-canaux de carbone amorphe**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

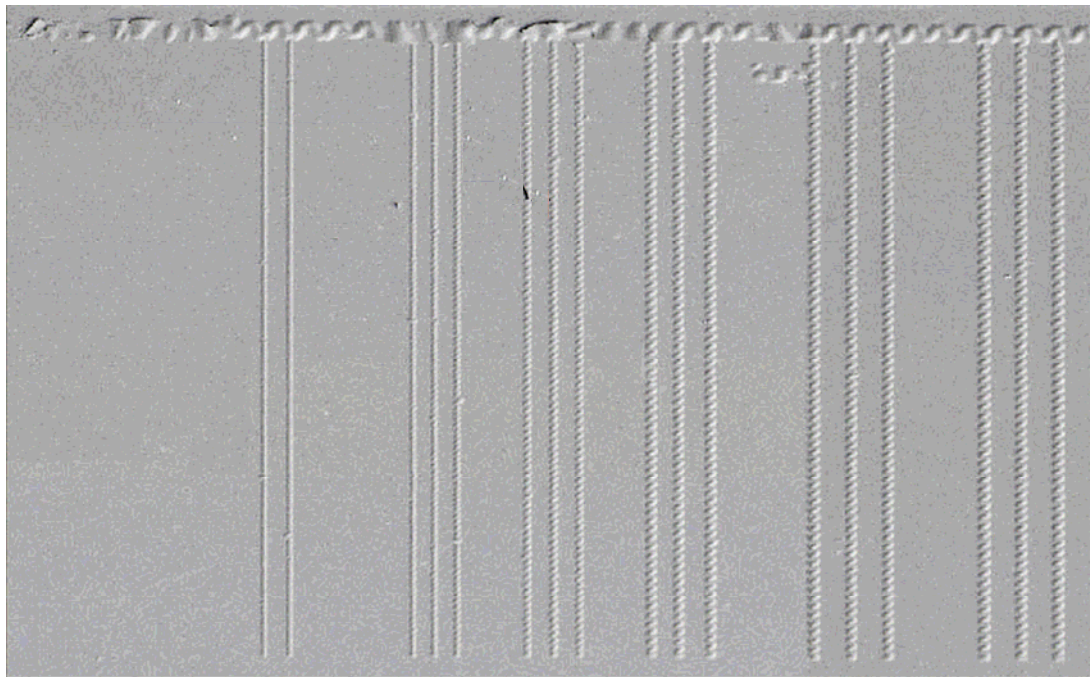
Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le procédé de pulvérisation magnétron ionisée employé dans cette étude permet, par le contrôle de l'énergie et du flux des espèces pulvérisées, de contrôler les contraintes résiduelles dans les films déposés. Dans cette section, nous nous intéressons à une application des possibilités offertes par ce procédé dans ce domaine, à savoir le contrôle des motifs de délamination engendrés par les contraintes compressives dans des films de carbone, afin d'élaborer des nano-canaux en utilisant des substrats comportant des lignes définies par photolithographie comme gabarits. Après avoir présenté les premiers résultats obtenus par cette technique, nous exposerons une caractérisation des nano-canaux obtenus. Ensuite, les résultats concernant le contrôle des contraintes dans les films de carbone, destinés à l'optimisation des objets synthétisés, seront présentés, pour conclure sur une amélioration de la technique consistant à modifier l'adhérence de la couche utilisée pour la synthèse des canaux.

## **6.1. Motifs de délamination de couches minces compressives**

La présence de fortes contraintes compressives dans une couche mince déposée sur un substrat peut engendrer sa délamination, lorsque l'énergie de déformation induite par l'état de contraintes excède la ténacité de l'interface, i.e. sa résistance à la fracture, ou l'adhérence à l'interface film-substrat <sup>[Oh 2005]</sup>. Les motifs de délamination qui en résultent peuvent présenter des morphologies très variées, comme nous l'avons souligné au chapitre 1 (§ 1.3.1.). Les mécanismes à l'origine du développement des divers types de morphologies observées ne sont pas bien compris à l'heure actuelle. Certaines études récentes se sont intéressées à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la nucléation et de la propagation des morphologies les plus couramment observées, à savoir des cloques <sup>[Cou 2004, Hut 1992]</sup>, des structures dites « en cordon de téléphone » <sup>[Moo 2002]</sup>, ou des structures à bords droits (« straight-sided ») <sup>[Cle 2000]</sup>. La plupart de ces études, principalement expérimentales,

concluent à une instabilité des divers motifs de délamination en ce qui concerne leur forme, leur taille et leur direction de propagation, difficilement prévisibles [Cle 2001, Zhu 2007]. En effet, comme le souligne l'une des rares études théoriques sur le sujet [Hut 2000], la prédiction des divers régimes de décollement d'un film sur un substrat, et des caractéristiques des motifs associés, est soumise à la connaissance des caractéristiques mécaniques du film – module d'Young, coefficient de Poisson, contraintes résiduelles, coefficients de ténacité à l'interface, ... - et liée à la présence d'imperfections, dont l'influence sur les structures de délamination est déterminante, comme le souligne une étude expérimentale de Moon et al. [Moo 2002]. Etant donné que la caractérisation des propriétés mécaniques d'un film est souvent assez délicate, comme nous l'avons vu au chapitre 5, et que la répartition des imperfections sur un système substrat/film est généralement inconnue, la prévision du comportement d'un film soumis à de fortes contraintes de compression, et à plus forte raison le contrôle des motifs de délamination induits, semble une problématique très complexe.

Cependant, une étude récente [Moo 2004] propose une méthode permettant de contrôler le type, la direction et la longueur de propagation de telles structures. La technique employée dans cette étude est basée sur la définition, par des techniques lithographiques, de zones de faible adhérence interfaciale, entourées par des zones de haute adhérence. En faisant varier la largeur des zones ainsi spécifiées, il est alors possible de faire croître des motifs de



**Fig. 6.1. Résultats du contrôle des motifs de délamination obtenus par Moon et al.**  
[Moo 2004]



délamination de trois types différents – en cordons de téléphone, à bords droits et en « varices » - selon une direction et une longueur définies, comme le montre la fig. 6.1., en déposant un film hautement compressif de DLC (Diamond Like Carbon) et en initiant les décollements du film à l'aide d'un indenteur. Par cette méthode, les auteurs parviennent à contrôler des motifs de délamination dont la dimension latérale atteint la limite inférieure de 8  $\mu\text{m}$ . Ils envisagent de plus la réalisation de réseaux de structures de décollements, et dans la mesure où les canaux ainsi créés présentent des ouvertures dont les dimensions peuvent atteindre quelques microns de largeur et une fraction de micron en hauteur, ils considèrent la possibilité de les utiliser en micro-fluidique, qui nécessite des canaux de taille micronique.

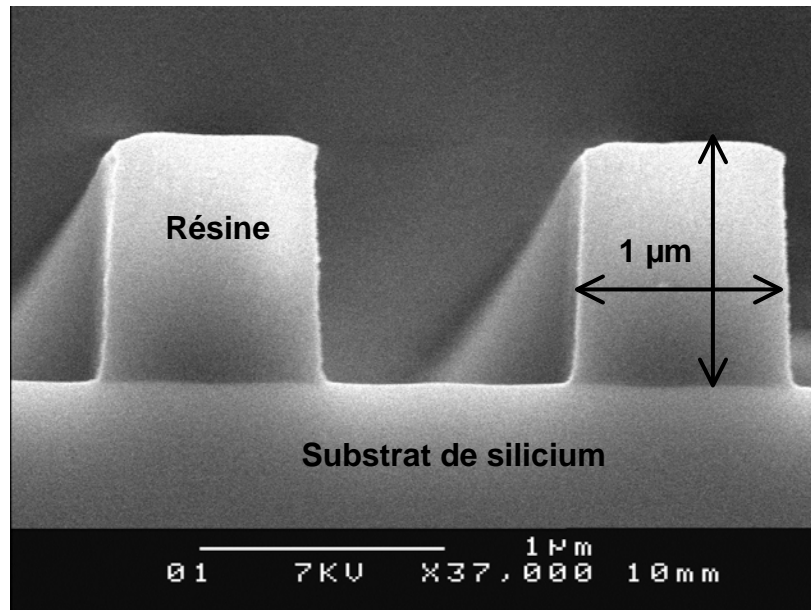
Dans la présente étude, nous proposons une technique alternative aux travaux de Moon et al. pour le contrôle des motifs de délamination, utilisant des tranchées, définies par photolithographie, comme gabarits destinés à contrôler les décollements de films de carbone hautement compressifs déposés par IMS. L'objectif de ce travail est la réalisation, par cette technique, de canaux dont la taille latérale puisse dépasser les limitations liées à la méthode employée par Moon et al..

## **6.2. Elaboration de nano-canaux par contrôle des motifs de délamination**

### **6.2.1. Croissance des nano-canaux**

Des films de carbone ont été déposés par IMS, avec une alimentation continue (DC) de la cible, sur des substrats comportant des lignes de résine définies par photolithographie. Ces lignes, dont la hauteur et la largeur sont égales à 1  $\mu\text{m}$ , sont représentées sur la fig. 6.2..

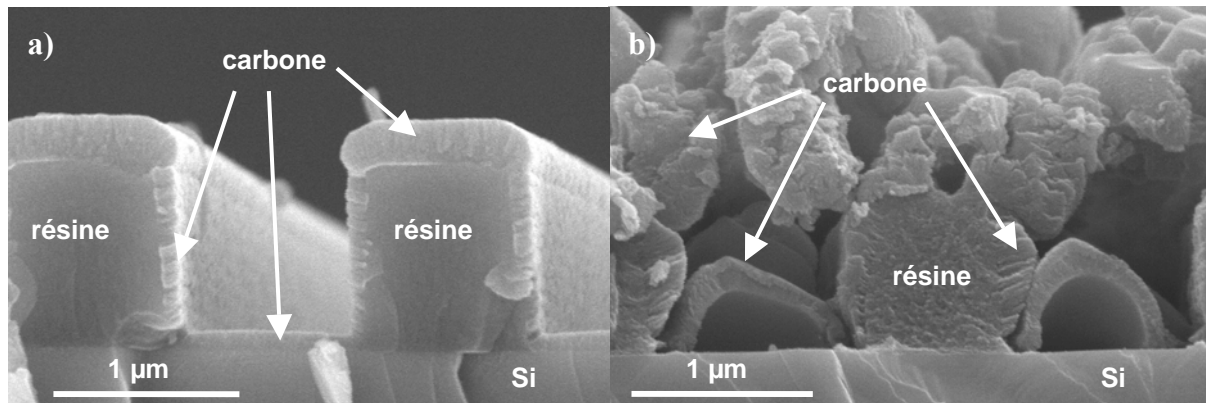
En l'absence de puissance RF dans la spire, pour des substrats reliés à la terre,  $P = 6,7$  Pa et  $P_{\text{cible}} = 150$  W, le dépôt se présente sous forme d'un film recouvrant les motifs du substrat, à savoir le fond des tranchées ainsi que le dessus et les flancs des lignes de résine, comme le montre la vue en coupe réalisée au MEB sur la fig. 6.3.a). En revanche, dans les mêmes conditions, mais avec une puissance RF de 150 W dans la spire, la morphologie du dépôt, exposée sur la fig. 6.3.b), est très différente. En effet, on observe encore un dépôt sur les flancs des lignes de résine, mais le film au fond des tranchées présente une forme de nano-



*Fig. 6.2. Photo MEB en coupe des substrats à lignes de résine utilisés pour le dépôt des films de carbone.*

canal courbé, visiblement assez compact, n'adhérant au substrat que par les arêtes entre résine et silicium. Le terme de « nano-canal » a été adopté en raison de la taille des objets obtenus, dont l'épaisseur est d'une centaine de nanomètres et les dimensions internes de quelques centaines de nanomètres. En outre, un amas de structures de carbone désordonnées recouvre l'ensemble, à savoir les lignes de résine et les espaces entre ces lignes.

La différence morphologique du film entre ces deux conditions de dépôt est attribuée à un état de contraintes compressives probablement beaucoup plus important en présence de puissance RF dans la spire. En effet, aucune mesure de contrainte n'a pu être réalisée dans ces conditions. Cependant le substrat est relié à la terre, et la présence du plasma secondaire provoque une augmentation du potentiel plasma (voir chapitre 4) et du flux d'ions sur le substrat. Dans la mesure où le fond des tranchées est en Si, donc électriquement conducteur, l'énergie de bombardement de la couche en croissance est beaucoup plus élevée avec le plasma additionnel lié à la spire, car la quantité d'ions et la tension sous laquelle ils sont accélérés sont plus importantes. Par ailleurs, des mesures de contraintes effectuées par la méthode de la courbure sur des films de carbone déposés sur substrat nu de Si dans des conditions expérimentales proches indiquaient la présence de contraintes de compression comprises entre  $-2$  et  $-3$  GPa. A titre de comparaison, en l'absence de puissance RF dans la spire, les contraintes mesurées sont généralement faibles, aux alentours de 100 MPa. La morphologie du dépôt de carbone obtenu serait donc due à un décollement de la couche lié à la présence de fortes contraintes compressives, qui induiraient une rupture d'adhérence au



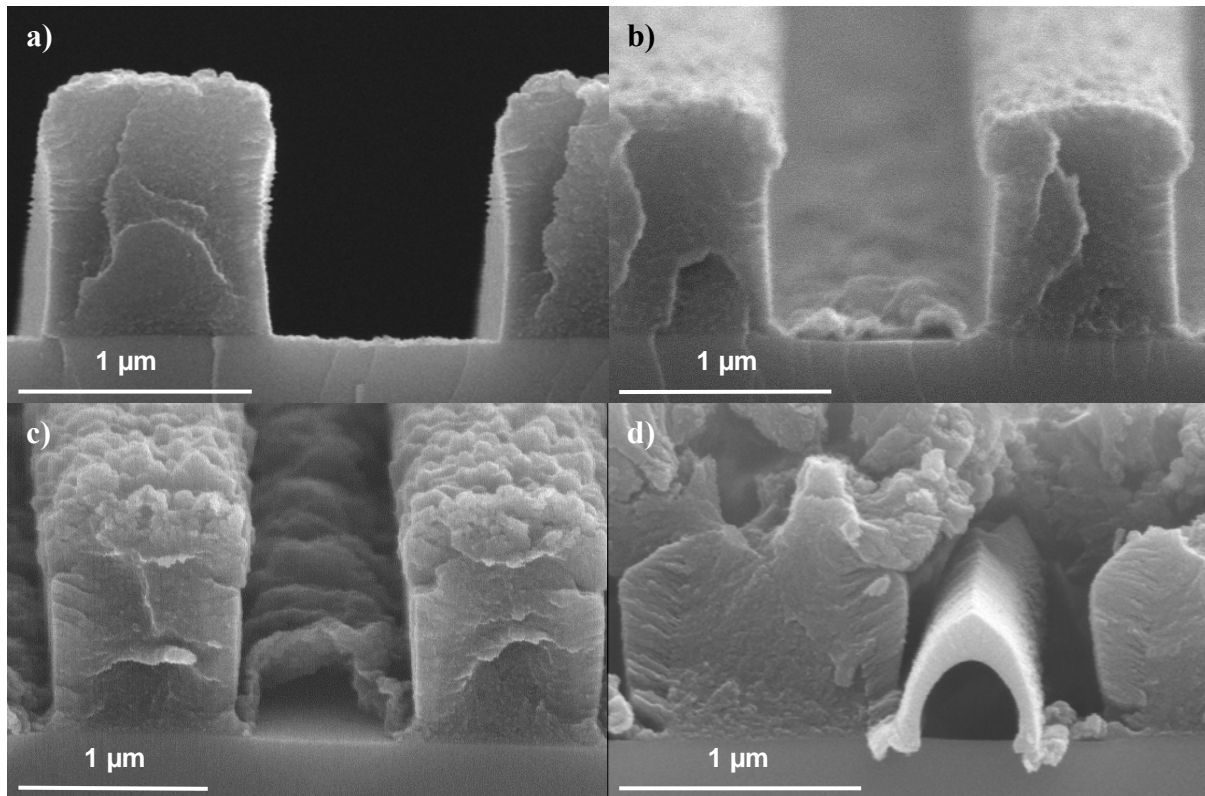
**Fig. 6.3. Photos MEB en coupe de films de carbone déposés sur des substrats de Si comportant des lignes de résine, reliés à la terre, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ , a)  $P_{\text{spire}} = 0$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 120 \text{ min}$ , et b)  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 60 \text{ min}$ .**

niveau de l'interface film/substrat au fond des tranchées.

Afin de confirmer la validité de ces hypothèses, nous avons cherché à observer la croissance de ces structures. Pour ce faire, des dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions de synthèse que celles menant aux nano-canaux présentés sur la fig. 6.3.b) (porte-substrat relié à la terre,  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{cible}} = P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ ), en faisant varier le temps de dépôt,  $t_{\text{dépôt}}$ . La fig. 6.4. présente cette étude temporelle de la croissance des nano-canaux sous forme de vues en coupe réalisées au MEB.

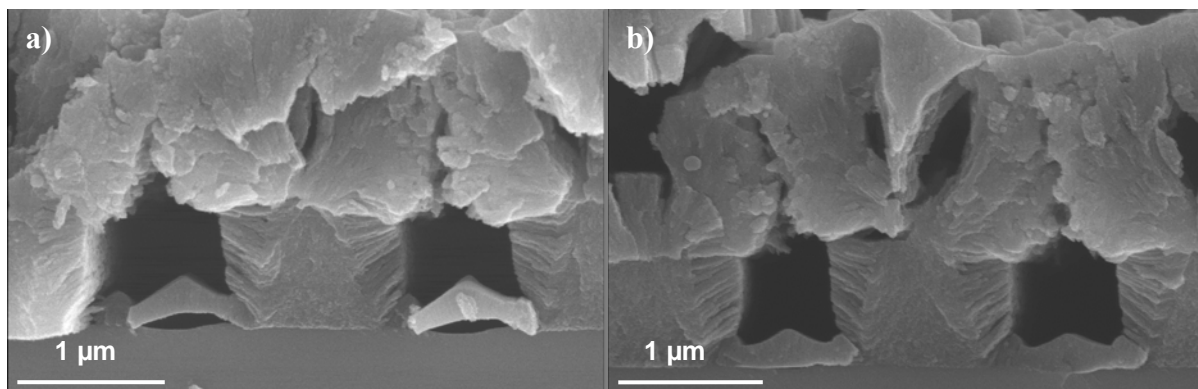
Pour  $t_{\text{dépôt}} = 7,5 \text{ min}$  (fig. 6.4.a)), une membrane très fine est visible au fond de la tranchée. Lorsque l'on double le temps de dépôt (fig. 6.4.b)), la membrane en croissance commence à s'épaissir et à se décoller du substrat. Cette tendance est confirmée par le comportement observé pour  $t_{\text{dépôt}} = 30 \text{ min}$ , comme le montre la fig. 6.4.c), sur laquelle la membrane, toujours frêle (son épaisseur est approximativement de  $50 \text{ nm}$ ), esquisse une forme de nano-canal courbé, même si cette forme est inhomogène. Enfin, pour  $t_{\text{dépôt}} = 60 \text{ min}$  (fig. 6.4.d)), le film présente une morphologie lissée de nano-canal courbe.

Ces observations vont dans le sens des hypothèses précédemment établies. En effet, le décollement du film observé dès les premières minutes de dépôt est attribué à la présence de contraintes compressives, et la déformation du film augmente à mesure de l'épaississement de la couche. La membrane est maintenue au substrat par ses bords extérieurs, qui sont solidement clampés au carbone déposé sur les flancs des lignes de résine. Le caractère frêle de la membrane, observé jusqu'à  $30 \text{ min}$  de croissance, est imputé à des déformations inhomogènes dues à la présence d'une forte contrainte associée à une épaisseur inégale du film. Lorsque le film s'épaissit, les déformations s'homogénéisent et conduisent à la structure obtenue sur la fig. 6.4.d).



**Fig. 6.4. Photos MEB en coupe de films de carbone déposés sur des substrats de Si comportant des lignes de résine, avec le porte-substrat relié à la terre,  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ , et a)  $t_{\text{dépôt}} = 7,5 \text{ min}$ , b)  $t_{\text{dépôt}} = 15 \text{ min}$ , c)  $t_{\text{dépôt}} = 30 \text{ min}$  et d)  $t_{\text{dépôt}} = 60 \text{ min}$ .**

Cette étude temporelle de la croissance des nano-canaux a également été réalisée pour des temps de dépôt plus longs que 60 min. Les résultats obtenus sont exposés sur la fig. 6.5., pour des temps de dépôt de 120 min (fig. 6.5.a)) et de 180 min (fig. 6.5.b)). D'abord, l'épaisseur des nano-canaux semble ne plus évoluer, en raison de l'amas de structures de carbone désordonnées présent au-dessus de l'ensemble lignes de résine/nano-canaux, qui obstrue les espaces entre les lignes et empêche ainsi la croissance ultérieure des nano-canaux. Ensuite, les nano-canaux s'aplatissent avec le temps de dépôt. Ce phénomène n'est pas parfaitement expliqué, mais est probablement dû à la température de dépôt. En effet, en présence du plasma secondaire, la température du substrat peut dépasser une centaine de degrés, et pourrait être à l'origine d'un ramollissement de la résine. Etant donné que les nano-canaux sont clampés sur les flancs des lignes de résine, et appuient par conséquent sur ceux-ci, ils pourraient alors relaxer leur contrainte en s'enfonçant partiellement dans la résine et en occupant ainsi une largeur plus importante. Les photos de la fig. 6.5. semblent confirmer cette hypothèse.



**Fig. 6.5. Photos MEB en coupe de films de carbone déposés sur des substrats de Si comportant des lignes de résine, avec le porte-substrat relié à la terre,  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ , et a)  $t_{\text{dépôt}} = 120 \text{ min}$  et b)  $t_{\text{dépôt}} = 180 \text{ min}$ .**

Sur cette figure, on peut distinguer au minimum trois types apparents de microstructures de carbone, à savoir le carbone constituant les nano-canaux, dont l'aspect est très dense, le carbone déposé sur les flancs des lignes de résine, présentant une morphologie colonnaire, et celui situé au-dessus de l'ensemble de ces structures, en amas de structures apparemment désordonnées. Afin de statuer sur les différences microstructurales éventuelles de ces trois types de carbone, et en particulier pour caractériser la structure cristallographique du carbone constituant les nano-canaux, diverses techniques d'analyse ont été envisagées. Cependant, en raison de la taille micrométrique des objets à caractériser, le choix d'une technique permettant d'obtenir des résultats probants et fiables a nécessité diverses tentatives.

### 6.2.2. Caractérisation structurale des nano-canaux

Une première approche a reposé sur l'utilisation d'une technique classiquement employée pour l'observation et la caractérisation de nanotubes de carbone déposés sur un substrat. Cette technique consiste à gratter le substrat à l'aide d'une pointe diamant afin de décoller les structures pour les placer sur une grille de microscopie à transmission et pouvoir ainsi caractériser les liaisons chimiques de ces structures par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) en transmission. Cependant, étant donné que la résine et les nano-canaux ont des dimensions sensiblement égales et sont composés de matériaux carbonés, il a été impossible de les différencier au MET.

Dans le but d'utiliser cette technique d'analyse, l'amincissement ionique, préalablement utilisé dans le cadre de la caractérisation des films de MoCr (voir chapitre 5), a également été envisagé. Toutefois, étant donné le rapport de masse entre les ions  $\text{Ar}^+$  utilisés

pour l'amincissement et les atomes de carbone, de graves dommages modifiant fortement la microstructure des films de carbone auraient pu être causés par la préparation des échantillons, faussant ainsi les résultats des caractérisations.

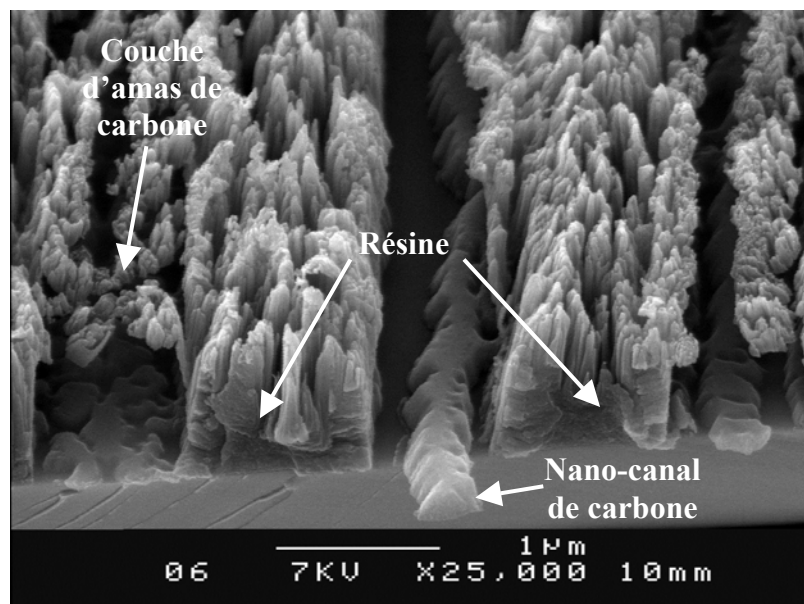
Etant donné que les analyses utilisant la microscopie électronique à transmission s'avéraient peu fiables, l'utilisation de la spectroscopie Raman a alors été envisagée. Cette méthode non-destructive, basée sur le processus de diffusion inélastique de la lumière, étudie les transitions entre niveaux énergétiques vibrationnels du réseau moléculaire ou cristallin afin de caractériser les liaisons atomiques d'un échantillon. Elle consiste à focaliser une lumière monochromatique (un laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. En effet, lors de l'interaction d'un photon avec une molécule, celui-ci est généralement transmis, mais il peut également être diffusé (émission d'un autre photon par le matériau, avec changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). Si le photon est diffusé de manière élastique par la molécule, c'est-à-dire si la longueur d'onde du photon émis est similaire à celle du photon incident, on parle de diffusion Rayleigh. En revanche si la diffusion est inélastique, l'énergie du photon émis est différente de celle du photon incident, et ce phénomène est appelé diffusion Raman. Comme ces processus sont intrinsèquement très faibles, des sources de lumière intenses telles que des lasers sont nécessaires. L'énergie émise lors de la diffusion Raman, en fonction de l'énergie incidente, est caractéristique des niveaux vibrationnels quantifiés de l'échantillon étudié, et la comparaison avec des spectres connus permet alors de caractériser les liaisons chimiques de celui-ci. Cette technique permet d'étudier des zones très réduites, étant donné que la taille de la zone analysée est déterminée par la taille du spot laser focalisé.

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareillage de micro-spectroscopie Raman Jobin-Yvon T64000, à une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm (laser à l'argon ionisé), avec une taille de faisceau d'environ 1  $\mu\text{m}^2$ , le dispositif étant équipé d'un filtre coupe-bande (filtre de notch) afin de supprimer la contribution de la diffusion Rayleigh. Un microscope optique, équipé d'un objectif x50 ou x100, a été employé pour le positionnement précis des échantillons et la focalisation du spot laser sur leur surface. Les conditions expérimentales, à savoir une puissance laser de 20 mW, une fente d'entrée du spectromètre de 200  $\mu\text{m}$  et un réseau simple de 1800 traits/mm, mènent à une résolution d'environ 5  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse des nano-canaux par spectroscopie Raman a d'abord été envisagée en coupe, en focalisant le laser sur la tranche de l'échantillon après clivage. Cependant étant

donné que la taille du spot est similaire à celle des objets à caractériser, et que la résine s'est avérée très fluorescente, chaque tentative de focalisation du spot laser sur un nano-canal s'est soldée par l'obtention d'un spectre de fluorescence de la résine, dont l'intensité, beaucoup plus élevée que celle émise par les nano-canaux, rendait le spectre totalement inexploitable. En effet, le positionnement du spot laser sur l'échantillon n'était pas suffisamment précis pour focaliser celui-ci uniquement sur les nano-canaux. La caractérisation de ces micro-objets en focalisant le laser selon la normale à l'échantillon se révéla également impossible car la couche d'amas de carbone située au-dessus des structures à observer, telle que celle visible sur les fig. 6.3.b) ou 6.4.d) pour des nano-canaux dont la formation est achevée, en empêchait l'accès au faisceau incident.

Il apparut donc indispensable d'éliminer cet amas de carbone afin de caractériser les nano-canaux par spectroscopie Raman. Une première approche consista à tenter de graver cette couche par plasma. Vu que le réacteur de pulvérisation magnétron ionisée utilisé dispose d'une ligne d'alimentation de  $N_2$ , des tentatives furent effectuées afin de tester la possibilité d'une gravure en plasma d'Ar/ $N_2$ . Cependant la maîtrise de cette technique s'est révélée particulièrement délicate, comme le montre la fig. 6.6., sur laquelle on peut observer que la gravure affecte les nano-canaux de carbone et les lignes de résine avant que la gravure de la couche supérieure ne soit achevée.

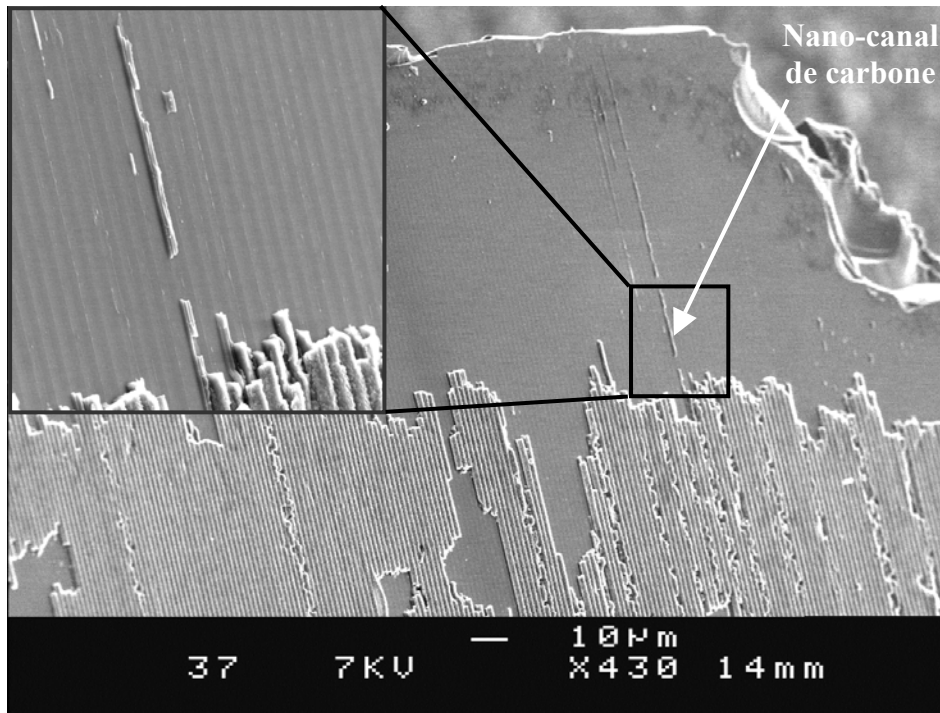


**Fig. 6.6. Image MEB d'un dépôt de carbone sur un substrat de Si comportant des lignes de résine, après 10 min de gravure en plasma d'Ar/ $N_2$ , pour des substrats reliés à la terre,  $P_{spire} = P_{cible} = 150 W$  et une pression de 0,67 Pa d'Ar et 0,67 Pa de  $N_2$ .**

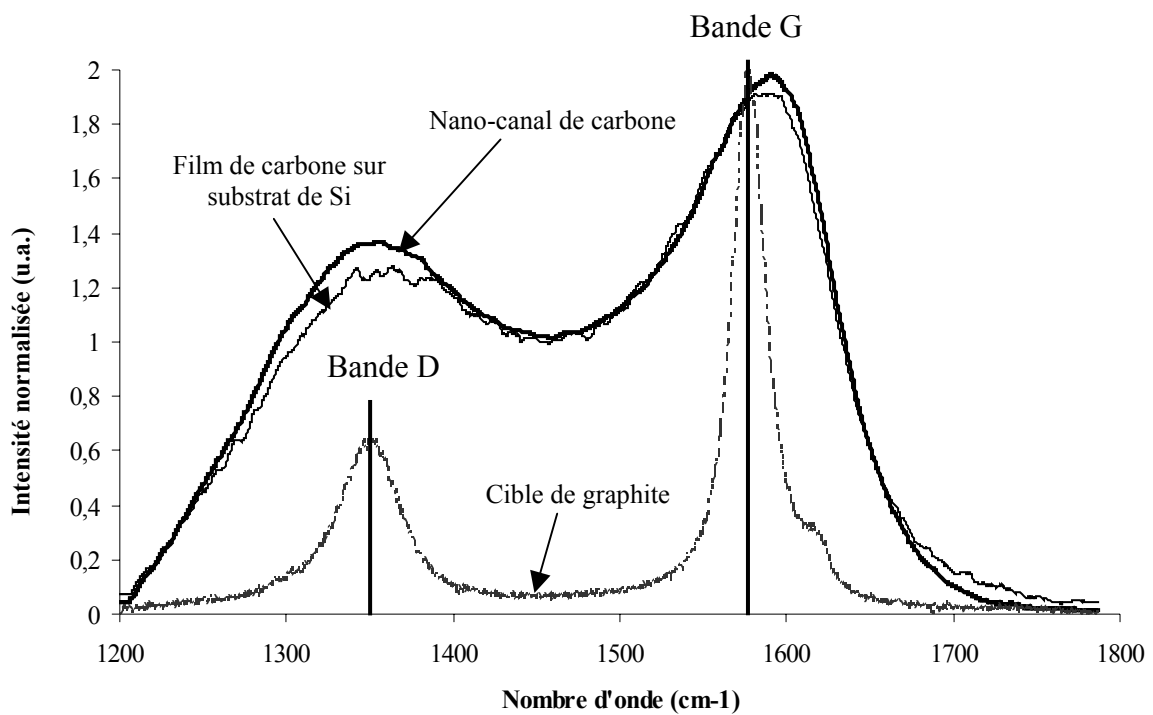
Finalement, des essais de dissolution, assistée par ultrasons, de la résine dans de l'acétone furent effectués dans le but de ne conserver sur le substrat que les nano-canaux se situant entre les lignes de résine, et que la dissolution de celles-ci provoque l'élimination de la couche de carbone supérieure, dans la mesure où cette dernière reposait sur le haut des lignes. Comme le montre la fig. 6.7., la plupart des nano-canaux furent entraînés avec la résine dans le bain d'acétone, car leur lien au substrat s'effectuait par le biais de la couche de carbone située sur le flanc des lignes. Toutefois quelques structures furent conservées sur le substrat de Si dans les zones où la résine avait été supprimée. Un doute fut émis quant à la nature de ces objets, mais le recoupement entre le caractère non-fluorescent de ces structures, établi par diffusion Raman en focalisant le faisceau laser sur celles-ci, et l'observation au microscope de la périodicité des lignes de résine permit de lever cette incertitude. En effet, ces objets se situant entre les empreintes laissées par les lignes de résine dissoutes, il ne pouvait pas s'agir de lignes couvertes d'un dépôt de carbone qui aurait masqué leur fluorescence, et par conséquent la certitude fut acquise que ces structures étaient des nano-canaux de carbone.

La signature Raman de ces micro-objets a donc pu être acquise, et le spectre correspondant, pour un temps de dépôt de 90 min, et avec un temps d'acquisition de 180 s, est présenté sur la fig. 6.8.. Par ailleurs, à titre de comparaison, cette analyse a également été effectuée sur la cible de graphite utilisée pour réaliser les dépôts, et sur des films de carbone déposés sur substrat de Si dans les mêmes conditions que les nano-canaux (substrat relié à la terre,  $P_{\text{cible}} = P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ ), avec des temps d'acquisition de 60 s, afin de comparer la microstructure des nano-canaux avec celle de films minces continus sur une zone beaucoup plus vaste. Les spectres Raman des dépôts, pour lesquels le bruit de fond a été soustrait, présentent deux composantes, comme l'illustre la fig. 6.8.. La bande G, située à environ  $1595 \text{ cm}^{-1}$ , correspond au mode actif du graphite monocristallin <sup>[Rob 2002]</sup>, c'est-à-dire aux atomes de carbone liés selon des liaisons de type  $sp^2$ , combinés en clusters graphitiques <sup>[Ani 2005]</sup>. La bande D, positionnée aux alentours de  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée au mode actif du graphite désordonné <sup>[Rob 2002]</sup>, et sa présence est par conséquent souvent attribuée au caractère nano-cristallin des films analysés <sup>[Pra 1996, Rob 2002]</sup>. Certains auteurs <sup>[The 2001]</sup> attribuent ce pic à la présence de liaisons  $sp^3$  des atomes de carbone, cependant cette attribution est controversée.



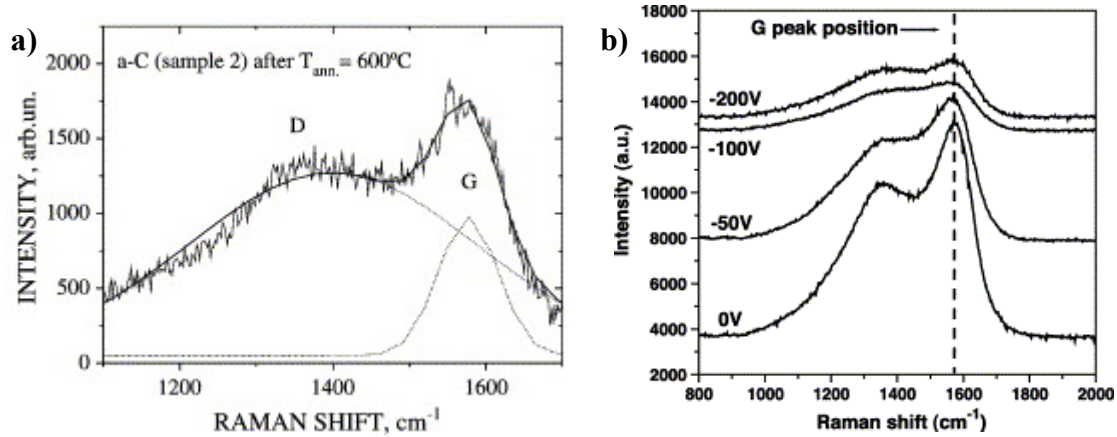


**Fig. 6.7.** Photo MEB d'un dépôt de carbone sur substrat de Si comportant des lignes de résine, après dissolution partielle, assistée par ultrasons, de la résine dans l'acétone, et mise en évidence d'un nano-canal de carbone restant sur le substrat après dissolution de la résine.



**Fig. 6.8.** Spectres Raman, en intensité normalisée, d'un nano-canal de carbone et d'un film de carbone sur substrat de Si, déposés avec le porte-substrat relié à la terre,  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{cible}} = P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ ,  $t_{\text{dépôt}} = 90 \text{ min}$ , et de la cible de graphite.

Les deux spectres Raman obtenus sur les nano-canaux et film de carbone sont similaires, et sont caractéristiques de carbone amorphe, comme le prouve la comparaison avec des spectres de carbone amorphe tirés de la littérature, proposés sur la fig. 6.9..



**Fig. 6.9. Spectres Raman obtenus sur des films de carbone amorphe par a) Anishchik et al. <sup>[Ani 2005]</sup> et b) Myung et al. <sup>[Myu 2004]</sup>.**

La fig. 6.9.a) propose un ajustement (« fit ») du spectre obtenu par deux gaussiennes, afin de déduire les positions des bandes D et G, leurs largeurs à mi-hauteur, et pouvoir ainsi tirer des informations sur la structure de l'échantillon. Un tel « fit » a été entrepris dans le cadre de la présente étude, cependant deux gaussiennes seules ne permettraient pas d'obtenir une courbe qui soit proche du spectre obtenu. Comme le but de cette analyse Raman était d'obtenir une première caractérisation des nano-canaux, le dépouillement des spectres n'a pas été approfondi.

Pour une meilleure maîtrise de la synthèse de ces objets, une étude des contraintes résiduelles a été effectuée sur des films de carbone déposés sur des substrats de Si. En effet, le chapitre 5 a permis de mettre en valeur, dans le cas de films de MoCr, la possibilité de contrôle des contraintes par le procédé IMS. Afin de connaître l'influence des différents paramètres du procédé sur l'état de contraintes des films de carbone, et transférer ces connaissances en vue de l'optimisation des nano-canaux, nous présentons les résultats obtenus par la méthode de la courbure.

## **6.3. Optimisation des conditions de synthèses des nano-canaux**

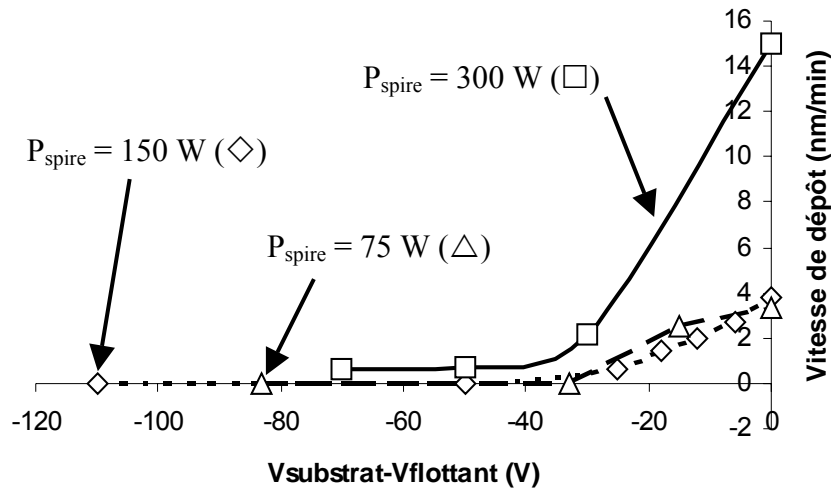
Comme nous allons le voir, la caractérisation des contraintes résiduelles a été conditionnée par l'évolution de l'épaisseur des films en fonction des conditions expérimentales. Pour cette raison, une étude concernant les variations de la vitesse de dépôt précède l'analyse des contraintes résiduelles.

Il est à noter que ces deux études n'ont pas été réalisées avec la même source magnétron que celle ayant été utilisée pour le dépôt des couches minces présentées jusqu'à présent dans ce chapitre. En outre, elles ont été réalisées avec une alimentation RF de la cible, alors que les résultats présentés jusqu'ici avaient été obtenus avec une alimentation continue (DC). Les valeurs de vitesse de dépôt et de contraintes obtenues ne sont donc pas comparables, à conditions expérimentales similaires. Toutefois, au vu des conclusions tirées dans le chapitre 5 à ce sujet, une analogie peut être réalisée en ce qui concerne les tendances obtenues.

### **6.3.1. Vitesse de dépôt des films de carbone**

La fig. 6.10. présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation relative du substrat par rapport au potentiel flottant,  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}}$ , où  $V_{\text{substrat}}$  et  $V_{\text{flottant}}$  sont les potentiels respectifs du substrat et du potentiel flottant, pour une pression de 6,7 Pa et trois puissances RF différentes dans la spire. Ces courbes ont été mesurées en ajustant la valeur du potentiel substrat, en modifiant la valeur de la résistance placée entre la masse et le porte-substrat (voir chapitre 4, § 4.2.2.).

Pour les trois puissances RF dans la spire étudiées, la vitesse de dépôt diminue lorsque la polarisation relative du substrat augmente. Pour  $P_{\text{spire}} = 75 \text{ W}$  et  $150 \text{ W}$ , la vitesse de dépôt s'annule respectivement à partir de  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -33 \text{ V}$  et  $-50 \text{ V}$  : pour des polarisations relatives négatives supérieures à ces valeurs, l'épaisseur des films n'a pu être mesurée car les substrats après dépôt n'étaient pas recouverts d'un film continu, mais étaient nus ou recouverts d'une très fine couche de poudre de carbone. Pour  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ , on observe dans tous les cas la formation d'un film continu, mais la vitesse de dépôt devient inférieure à 2 nm/min à partir de  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -30 \text{ V}$ . Toutefois, les vitesses de dépôt sont beaucoup



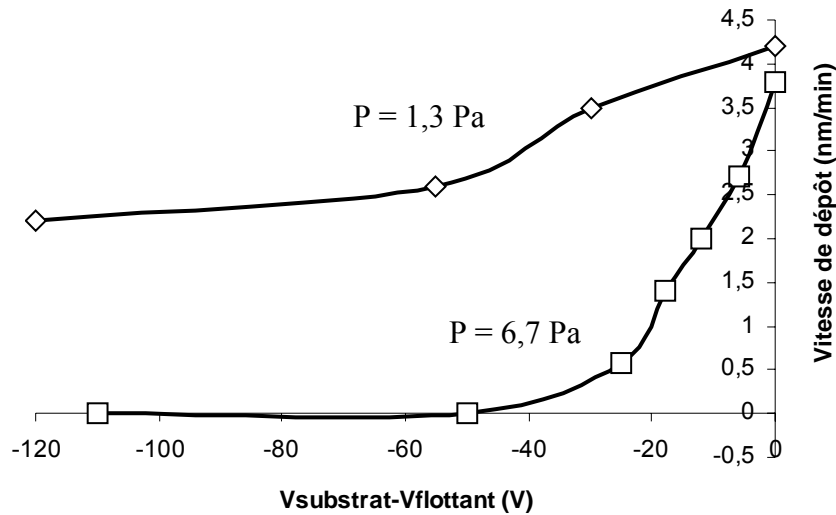
**Fig. 6.10.** Evolution de la vitesse de dépôt de films de carbone en fonction de la polarisation relative du substrat ( $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}}$ ), pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{spire}} = 75 \text{ W}$ ,  $150 \text{ W}$  et  $300 \text{ W}$ .

plus élevées dans ce cas que pour  $P_{\text{spire}} = 75 \text{ W}$  et  $150 \text{ W}$ .

D'abord, au potentiel flottant ( $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = 0$ ), l'augmentation importante de la vitesse de dépôt à forte puissance RF dans la spire est un phénomène connu dans le cas du carbone [Ang 2004]. Elle est attribuée à une augmentation de la densité du plasma, qui entraîne une intensification du courant ionique sur la cible, et par conséquent un accroissement de la vitesse de pulvérisation. Les caractérisations électriques de la source magnétron, présentées au chapitre 4 (§ 4.2.1.), confirment cette interprétation.

Ensuite, la diminution constatée avec l'augmentation de la polarisation relative du substrat, quelle que soit la valeur de  $P_{\text{spire}}$ , est due à une repulvérisation du film par les ions du plasma (principalement des ions  $\text{Ar}^+$ ), dont l'énergie augmente avec la différence de potentiel entre plasma et substrat. Une compétition s'instaure alors entre dépôt et pulvérisation du film, qui peut mener à la repulvérisation totale du film lorsque l'énergie cinétique des ions, liée à leur accélération, est suffisamment élevée. Le même type de phénomène est décrit dans le chapitre 5 (§ 5.2.2.) pour des films de MoCr, même si dans ce cas la repulvérisation totale des films n'a que rarement été observée.

Les variations de la vitesse de dépôt avec la polarisation du substrat ont également fait l'objet de caractérisations à puissance RF constante dans la spire ( $150 \text{ W}$ ), en faisant varier la pression d'argon. Les résultats correspondants sont exposés sur la fig. 6.11., pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$  et  $6,7 \text{ Pa}$ .



**Fig. 6.11.** Evolution de la vitesse de dépôt de films de carbone en fonction de la polarisation relative du substrat ( $V_{\text{substrat}} - V_{\text{floitant}}$ ), pour  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ , et  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $1,3 \text{ Pa}$ .

On constate que la diminution de la vitesse de dépôt, précédemment observée, est présente dans les deux cas, mais nettement moins importante à basse pression qu'à haute pression. Ainsi, alors que les vitesses au potentiel flottant sont semblables pour les deux pressions, la vitesse de dépôt reste supérieure à 2 nm/min jusqu'à  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{floitant}} = -120 \text{ V}$ , alors qu'elle s'annule à partir de  $-50 \text{ V}$  pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$ .

Ce comportement est imputé à une repulvérisation du film moins importante pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$  qu'à  $6,7 \text{ Pa}$ . En effet, comme nous l'avons expliqué, l'augmentation de la repulvérisation des couches de carbone avec la polarisation du substrat est principalement due à un accroissement de l'énergie des ions  $\text{Ar}^+$  via leur accélération, et comme leur densité diminue avec la pression, le phénomène de repulvérisation est également diminué.

Ces considérations concernant la vitesse de dépôt ont mis l'accent sur un certain nombre de conditions expérimentales dans lesquelles l'absence de dépôt d'un film continu a pu être notée. Pour ces conditions, les contraintes résiduelles n'ont par conséquent pas pu être mesurées. Après ces précisions importantes, nous pouvons nous intéresser aux résultats concernant la caractérisation des contraintes résiduelles dans les cas où des films continus ont été déposés.

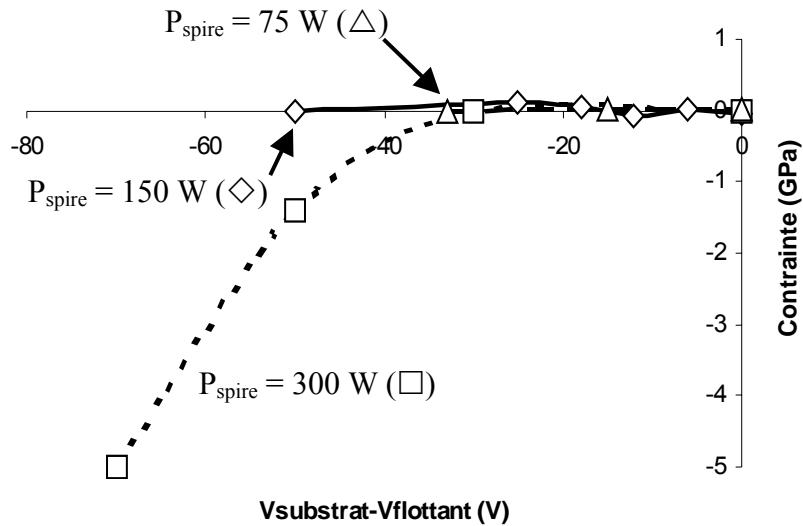
### 6.3.2. Contraintes résiduelles des films de carbone

Contrairement aux films de MoCr présentés au chapitre 5, nous avons montré que les films de carbone déposés étaient amorphes. Pour cette raison, l'analyse des contraintes résiduelles par la méthode des  $\sin^2\psi$  n'a pas été possible sur ces couches, car elle est basée sur l'étude des domaines cristallins. Cependant, la méthode de la courbure a permis d'évaluer l'influence de la pression d'argon, de la polarisation du substrat et de la puissance RF dans la spire sur les contraintes résiduelles de ces films.

La fig. 6.12. présente les variations des contraintes résiduelles en fonction de la polarisation relative du substrat par rapport au potentiel flottant,  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}}$ , pour une pression de 6,7 Pa et trois puissances RF différentes dans la spire.

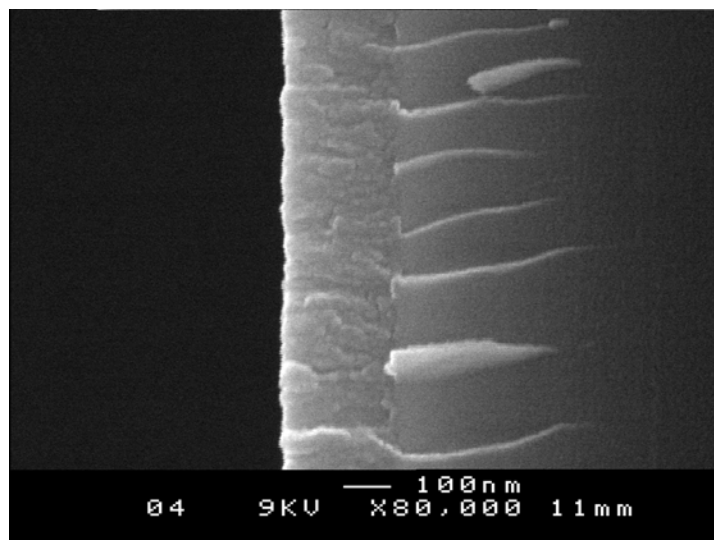
Pour  $P_{\text{spire}} = 75$  W et 150 W, la variation observée est très faible : la contrainte mesurée varie en effet entre  $-0,06$  et  $0,13$  GPa pour  $P_{\text{spire}} = 150$  W, et respectivement  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -12$  V et  $-25$  V. (Les contraintes ont été considérées comme nulles pour  $P_{\text{spire}} = 75$  W et  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -33$  V, de même que pour  $P_{\text{spire}} = 150$  W et  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -50$  V, car le film déposé se présentait sous forme d'une fine couche de poudre de carbone. Pour des polarisations relatives du substrat plus importantes, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'absence de film continu a été constatée et les contraintes n'ont donc pas pu être évaluées.) En revanche, pour  $P_{\text{spire}} = 300$  W, on observe une forte augmentation des contraintes de compression avec la polarisation relative du substrat, i.e. une augmentation de l'énergie des ions bombardant la surface du film en croissance, au travers de l'accroissement de la tension d'accélération des ions dans la gaine.

Cette incursion dans le domaine compressif, à mesure de l'augmentation de la polarisation relative du substrat, lorsque la puissance dans la spire est suffisamment élevée, est attribuée à une intensification du flux d'ions bombardant la surface lorsque  $P_{\text{spire}}$  croît. En effet, nous avons montré dans le chapitre 4 que plus la puissance RF dans la spire est élevée, plus le plasma secondaire est dense, et plus le flux d'ions arrivant sur le substrat est important. Par conséquent, lorsque  $P_{\text{spire}}$  est élevée, et que la polarisation relative du substrat s'intensifie, le phénomène d'« atomic peening » engendre une hausse des valeurs de contraintes compressives via des distorsions volumétriques, comme le souligne le modèle de Windischmann, décrit dans le chapitre 1.



**Fig. 6.12.** Evolution des contraintes résiduelles dans des films de carbone en fonction de la polarisation relative du substrat ( $V_{substrat} - V_{flottant}$ ), pour  $P = 6,7 Pa$  et  $P_{spire} = 75 W, 150 W$  et  $300 W$ .

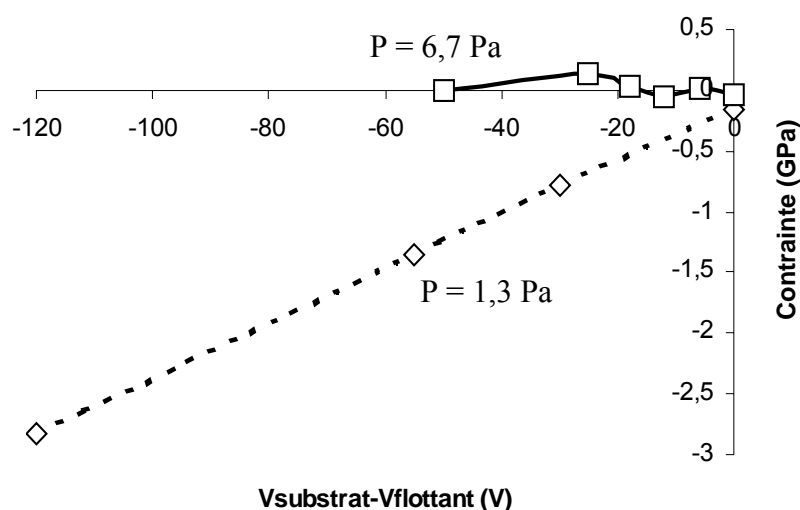
Pour de nombreux auteurs, comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, la présence de contraintes de compression dans les films de carbone est souvent associée à une hybridation  $sp^3$  des atomes de carbone, même si le lien existant entre les deux phénomènes est sujet à controverse [Rob 2002]. Dans le cas présent, comme nous l'avons expliqué à propos des caractérisations par diffusion Raman, l'hybridation du carbone constituant les nano-canaux et les films déposés n'a pu être mise en évidence. Par conséquent, la corrélation entre celle-ci et l'état de contraintes observé n'a pu être explicitée.



**Fig. 6.13.** Vue en coupe, par MEB, d'une couche de carbone déposée sur substrat de Si au potentiel flottant, pour  $P = 6,7 Pa$  et  $P_{cible} = P_{spire} = 150 W$ .

En outre, on peut observer que contrairement aux résultats obtenus sur les films de MoCr, les contraintes de tension obtenues sur les films de carbone sont très faibles, voire quasi inexistantes. Ce point pourrait s'expliquer par une mobilité atomique plus faible du carbone, comparée à celle du MoCr : comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 1, l'absence de contraintes de tension est généralement observée dans les matériaux à faible mobilité atomique. Cependant cette explication est généralement appliquée aux matériaux polycristallins [Dol 1972, Nix 1999], et nous avons montré précédemment que les films de carbone déposés sont amorphes. En revanche, même si les contraintes de tension sont très souvent associées à des morphologies colonnaires de films, ce qui n'est pas le cas ici, même pour de faibles énergies de bombardement, comme le montre la fig. 6.13., des contraintes de tension peuvent se développer dans des films amorphes (voir chapitre 1), et en particulier dans des films de carbone amorphe, comme le souligne une étude récente [Zha 2003]. Cette étude attribue les contraintes en tension à un grand nombre de vides dans le volume de la couche, c'est-à-dire au même type de phénomène que ceux observés dans la plupart des films amorphes présentant ce type d'état de contraintes (voir chapitre 1). Dans le cas présent, une faible quantité de vides n'a pu être mise en évidence, mais permettrait éventuellement d'expliquer l'absence de contraintes de tension.

Pour une puissance RF sur la spire constante (150 W), nous avons également étudié l'influence de la polarisation relative du substrat sur les contraintes, en fonction de la pression : les résultats sont présentés sur la fig. 6.14.. Lorsque la pression passe de 6,7 Pa à 1,3 Pa, on



**Fig. 6.14. Evolution des contraintes résiduelles dans des films de carbone en fonction de la polarisation relative du substrat ( $V_{substrat} - V_{flottant}$ ), pour  $P_{spire} = 150 W$ , et  $P = 6,7 Pa$  et  $1,3 Pa$ .**



observe une apparition de contraintes compressives, d'autant plus importantes que la polarisation relative du substrat est élevée. Cette intensification du phénomène d'« atomic peening » lorsque la pression diminue est à relier à l'augmentation du libre parcours moyen, qui induit une énergie plus importante des espèces du plasma en raison du nombre plus faible de collisions qu'elles subissent lors de leur trajet entre la cible et le substrat. Le même type de phénomène a été observé sur les films de MoCr (chapitre 5, § 5.3.4. et fig. 5.40.), pour lesquels l'augmentation de la contrainte compressive en fonction de la polarisation du substrat est d'autant plus rapide que la pression est faible, en l'absence de puissance RF dans la spire ou pour des polarisations relatives du substrat inférieures à 50 V, ce qui est le cas ici.

### 6.3.4. Choix de conditions expérimentales optimales

Dans la mesure où la synthèse des nano-canaux de carbone nécessite une vitesse de dépôt positive et des contraintes résiduelles de compression suffisamment importantes pour provoquer un décollement de la couche, cette étude a permis de cibler un ensemble de conditions expérimentales qui pourraient convenir à l'élaboration des nano-canaux. En effet, pour  $P = 6,7 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$  et  $-50 \text{ V} > V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} > -70 \text{ V}$ , la contrainte mesurée est comprise entre  $-1,4$  et  $-5 \text{ GPa}$ . D'autre part, pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$  et  $-55 \text{ V} > V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} > -120 \text{ V}$ , la contrainte varie entre  $-1,4$  et  $-2,8 \text{ GPa}$ .

Cependant, une étude de la composition des films par EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, voir chapitre 3, § 3.1.5.) a révélé que les taux d'impuretés dans les films, généralement compris entre 1 et 20 % en fonction de l'historique des dépôts précédents dans le réacteur d'IMS, pouvaient atteindre 50 % dans certains cas. En particulier, il a été observé que l'augmentation du rapport  $\frac{P_{\text{spire}}}{P_{\text{cible}}}$  affectait considérablement la pureté des films, et que ce rapport devait être minimisé pour éviter des taux d'impuretés trop élevés. Ce phénomène s'explique par la pulvérisation du matériau déposé sur la spire, qui résulte de l'historique des précédents dépôts (voir à ce propos l'étude réalisée sur le MoCr, § 5.2.3.), aux dépends du matériau pulvérisé de la cible, et il est d'autant plus important que la vitesse de dépôt du carbone est beaucoup plus faible que celle du MoCr.

La suite de l'étude a consisté à tenter d'optimiser les nano-canaux de carbone précédemment élaborés, en tenant compte des analyses de contraintes, de vitesse de dépôt et

de composition effectuées. Cette optimisation avait en particulier pour objectif de pallier les problèmes rencontrés précédemment, à savoir tenter de déposer les nano-canaux sans qu'une couche de carbone ne vienne obstruer les intervalles entre les lignes de résine, afin de permettre leur observation du dessus, et remédier au ramollissement de la résine pour des temps de dépôt longs. En effet, les vitesses de dépôt, obtenues dans la configuration du réacteur pour l'étude des contraintes, étant inférieures à celles ayant permis la réalisation de la première série de nano-canaux, les temps de dépôt seraient plus longs pour obtenir une épaisseur de nano-canaux comparable avec la première série. Comme le ramollissement de la résine semble s'accroître avec le temps de dépôt, nous avons cherché à remédier à ce point. Dans ce but, nous avons remplacé les substrats à motifs de résine sur Si par des substrats à motifs de silice ( $\text{SiO}_2$ ) sur Si, car la tenue mécanique de la silice à des températures de l'ordre d'une centaine de degrés est très bonne. De plus, la silice n'étant pas un matériau carboné, la caractérisation ultérieure des nano-canaux apparaît plus simple que dans le cas de la résine, pour lequel nous avons précédemment décrit les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés.

Ensuite, afin de permettre des conditions de synthèse plus directionnelles et énergétiques, dans le but de pulvériser la couche de carbone se formant au-dessus des tranchées au cours du dépôt, nous avons choisi d'abaisser la pression par rapport à la première série de nano-canaux, et la condition à  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$  et  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -110 \text{ V}$  a été conservée pour la suite de l'étude. Cette condition présente l'avantage d'établir un compromis satisfaisant entre un état de contraintes compressives relativement élevées (-2,8 GPa) et une vitesse de dépôt assez importante (2,2 nm/min). Enfin, elle garantit a priori des taux d'impuretés moins élevés que pour  $P_{\text{spire}} = 300 \text{ W}$ .

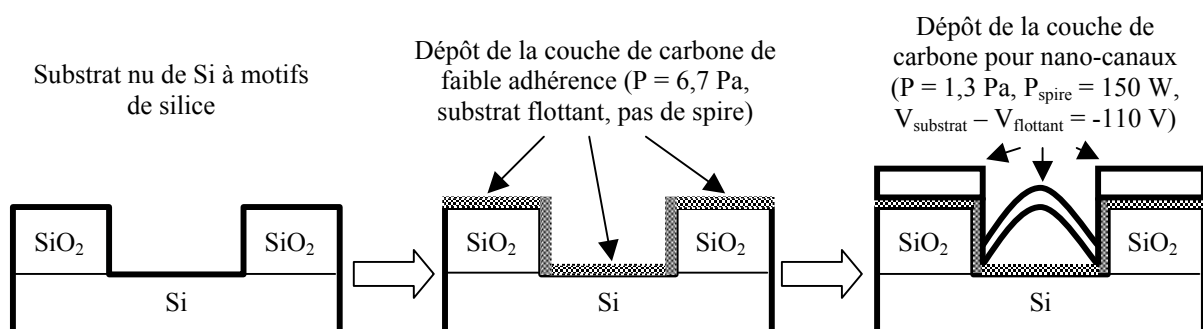
### **6.3.5. Dépôt sur substrats à motifs de silice**

Les substrats à motifs de silice, d'épaisseur  $0,6 \mu\text{m}$ , sur silicium que nous avons utilisés pour le dépôt sont constitués de divers types de motifs définis par photolithographie : ils comportent des lignes, dont l'espacement varie entre 400 nm et 800 nm, ainsi que des trous dont le diamètre est égal à  $1 \mu\text{m}$  et  $0,5 \mu\text{m}$ . Ainsi, l'influence de la dimension et de la géométrie des motifs a pu être étudiée.

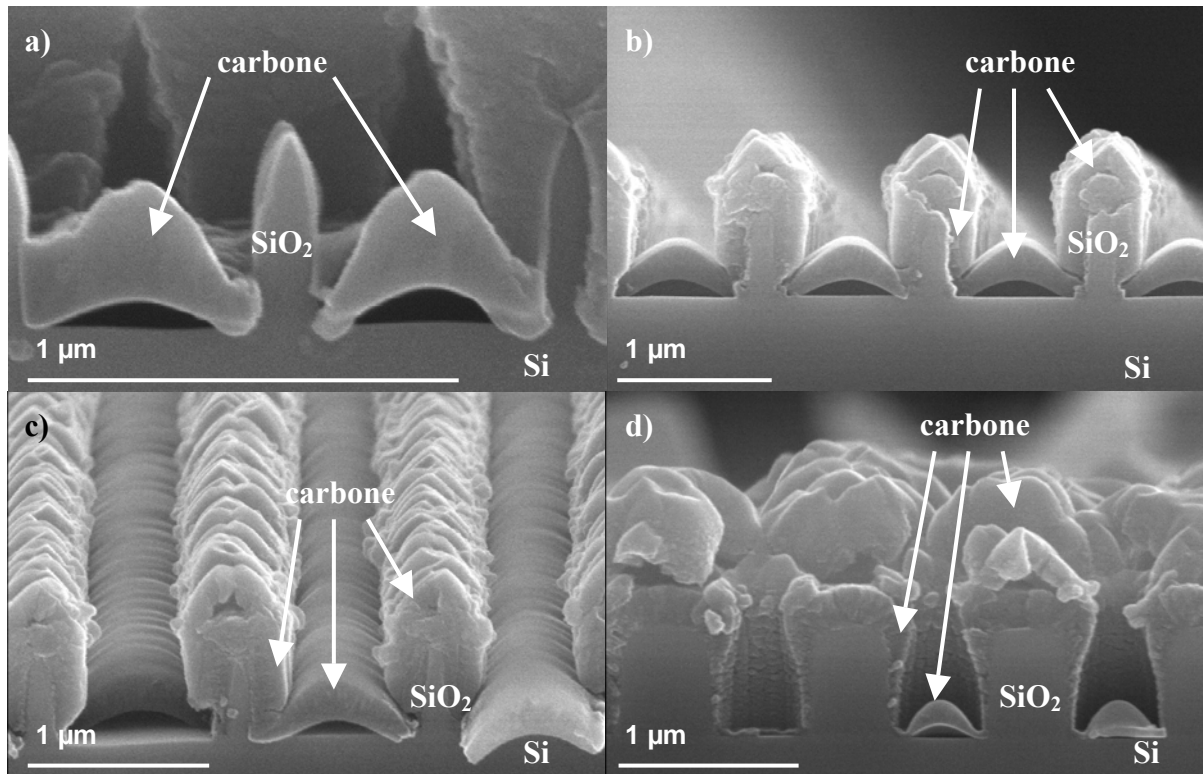
Les premiers résultats concernant le dépôt de carbone sur ces structures n'ont montré aucune délamination de la couche au fond des tranchées. Nous avons attribué ce

comportement à une adhérence plus importante des couches dans les conditions adoptées, en comparaison de celles ayant permis l'élaboration de la première série de nano-canaux. En effet, dans la mesure où ces conditions avaient été choisies pour leur caractère très énergétique, nous avons supposé que l'énergie de liaison engendrée à l'interface substrat-film était trop élevée pour permettre la délamination de la couche, même si l'état de contraintes compressives était censé avoir été sélectionné pour en permettre le décollement. Afin de remédier à cette absence de délamination, une couche intermédiaire, d'adhérence plus faible, a été interposée entre le substrat et la couche destinée à produire les nano-canaux, comme l'illustre le schéma sur la fig. 6.15. Les conditions de synthèse de cette couche intermédiaire, déposée au potentiel flottant à  $P = 6,7 \text{ Pa}$  et  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ , en l'absence de puissance dans la spire, donc dans des conditions énergétiques de bombardement de la couche en croissance faibles, confèrent au dépôt des propriétés d'adhérence largement moindres par rapport à celles de la couche consacrée à l'élaboration des nano-canaux. Le dépôt de cette couche, d'une épaisseur d'environ 20 nm, précédait directement le dépôt de celle vouée à l'élaboration des nano-canaux, sans que les échantillons ne subissent de remise à l'air.

Les résultats correspondant au dépôt de cette double-couche sur les substrats à motifs de silice sont présentés sur la fig. 6.16., pour diverses géométries de motifs. Les objets présentés sur cette figure ont été obtenus pour deux valeurs de puissance RF sur la cible :  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$  et  $P_{\text{cible}} = 300 \text{ W}$ . En effet, afin de limiter le taux d'impuretés dans les échantillons, un essai a également été réalisé en diminuant de moitié le rapport  $\frac{P_{\text{spire}}}{P_{\text{cible}}}$ .



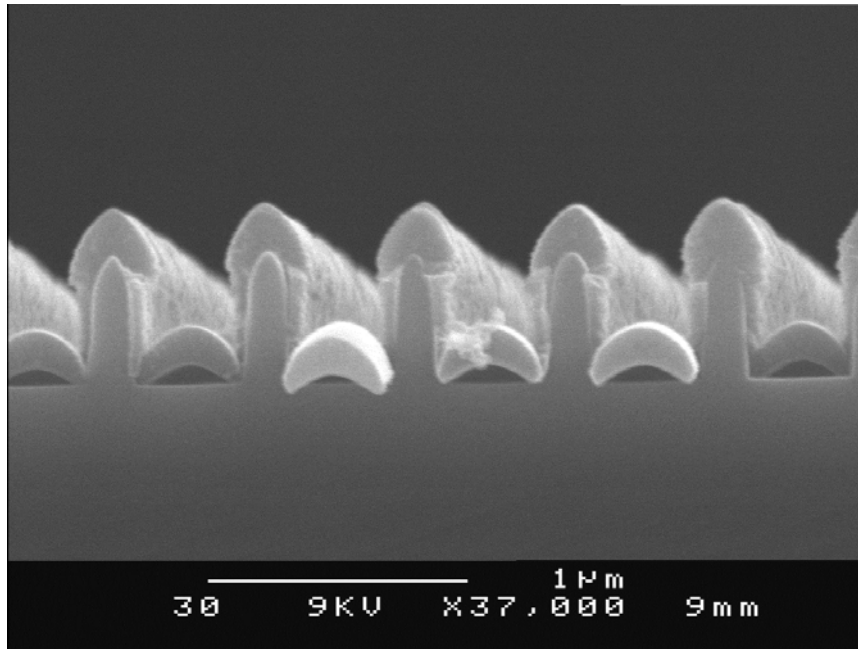
**Fig. 6.15. Schéma illustrant les étapes d'élaboration des nano-canaux par la technique de double-couche.**



**Fig. 6.16. Images MEB de films de carbone déposés sur les substrats à motifs de silice, pour  $P = 1,3 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 150 \text{ W}$ ,  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -110 \text{ V}$  ; a)  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$ , espacement entre lignes de  $500 \text{ nm}$ , b) et c)  $P_{\text{cible}} = 300 \text{ W}$ , espacement entre lignes de  $800 \text{ nm}$ , et d)  $P_{\text{cible}} = 300 \text{ W}$ , diamètre des trous de  $500 \text{ nm}$ .**

Contrairement aux nano-canaux obtenus précédemment (fig. 6.4. et 6.5.), la couche d'amas de carbone au-dessus des lignes a été pulvérisée comme attendu (fig. 6.16.b) et c)). Par conséquent la forme des nano-canaux a pu être observée non seulement en coupe, mais également dans leur longueur (fig. 6.16.c)) : le nano-canal conserve la forme de sa section dans la longueur de la tranchée. Des nano-canaux droits, correspondant au contrôle des motifs de délamination du film grâce à un gabarit constitué par des lignes de silice, ont été élaborés avec des dimensions pouvant atteindre  $500 \text{ nm}$  de taille externe, et une ouverture dont la largeur est inférieure à  $500 \text{ nm}$  et la hauteur approximative de  $80 \text{ nm}$ .

Par ailleurs, des objets submicroniques autres que des nano-canaux peuvent être réalisés par cette technique, comme le montre la fig. 6.16.d), sur laquelle sont exposés deux nano-dômes creux, correspondant au dépôt de carbone, dans les mêmes conditions, dans des trous plutôt que dans des tranchées. A gauche de l'image, on observe un trou vide, dont la vacuité est liée à la suppression, lors du clivage, du nano-dôme qu'il contenait. Au centre, l'un des deux nano-dômes a été coupé en deux durant le clivage, permettant ainsi une vue en coupe. Enfin, à droite, l'autre nano-dôme est resté entier. On peut remarquer de plus que dans ce cas, des lèvres de carbone se forment sur les bords externes du trou.



**Fig. 6.17. Image MEB d'un film de carbone déposé sur un substrat à motifs de silice, pour  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 100 \text{ W}$ ,  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$  et  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -155 \text{ V}$ , et un espacement entre lignes de silice de 400 nm.**

Enfin, la figure 6.17. présente les plus petits nano-canaux obtenus dans le cadre de cette étude, pour un espacement entre lignes de silice de 400 nm. La plupart des dépôts réalisés sur ces motifs, dans les conditions précédemment appliquées, ne menaient pas à un décollement de la couche aussi important que celui exposé sur cette figure, et n'ont donc pas été présentés. Ces nano-canaux ont été réalisés par la technique de double-couche, la couche destinée à la réalisation des nano-canaux étant déposée à  $P = 0,67 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{spire}} = 100 \text{ W}$ ,  $P_{\text{cible}} = 150 \text{ W}$  et  $V_{\text{substrat}} - V_{\text{flottant}} = -155 \text{ V}$ . Dans ces conditions, la contrainte mesurée sur substrat nu de Si est de  $-2 \text{ GPa}$ . La raison pour laquelle cette condition expérimentale, conduisant à une valeur de contrainte inférieure à celle utilisée pour la réalisation des canaux présentés sur la fig. 6.16.a), a permis d'obtenir un décollement si important de la couche de carbone, en comparaison des tentatives précédentes, n'est pas bien comprise. La reproductibilité de cette condition de dépôt devra par conséquent être testée. Néanmoins, cette figure met en exergue la possibilité d'élaborer des nano-canaux dont l'ouverture peut atteindre environ 320 nm de largeur et 70 nm de hauteur.

Le contrôle des motifs de délamination ainsi obtenu surpasse donc amplement les limitations rencontrées dans les travaux de Moon et al. <sup>[Moo 2004]</sup>, dans lesquels un tel contrôle ne pouvait être effectué sur des motifs de largeur inférieure à 8  $\mu\text{m}$ .

Les travaux de Moon et al., outre les résultats expérimentaux, proposent également un modèle mécanique des motifs de délamination. Nous avons utilisé ce modèle afin d'estimer certaines caractéristiques mécaniques des couches déposées.

### 6.3.6. Application du modèle de Moon et al. <sup>[Moo 2004]</sup> aux nano-canaux élaborés

Des calculs, basés sur le modèle développé par Moon et al. <sup>[Moo 2004]</sup>, ont été effectués afin d'évaluer le module d'Young réduit du film,  $\frac{E}{1-\nu^2}$ , où E et  $\nu$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film, ainsi que la contrainte critique au début de la délamination,  $\sigma_c$ . Dans ce modèle, le comportement de la couche, soumise à une contrainte équi-biaxiale compressive, est modélisé par celui d'une plaque de longueur infinie, de la même largeur que le film considéré sur sa largeur de délamination, qui est totalement clampé le long de ses bords droits. Ces hypothèses représentent une bonne approximation du cas étudié dans notre étude, et selon ce modèle,

$$\sigma_c = \frac{4\sigma_0}{3(w_{\max}/h)^2 + 4}, \quad (6.1.)$$

$$\frac{E}{1-\nu^2} = 12\sigma_c \left( \frac{b}{\pi h} \right)^2, \quad (6.2.)$$

où  $\sigma_0$  est la contrainte compressive dans le film non délaminé,  $w_{\max}$  est le déplacement maximal, normal au substrat, du film délaminé, h est l'épaisseur du film et b est la demi-largeur de la plaque délaminée.

Des observations à partir de photos MEB, dédiées à des mesures statistiques de ces dimensions, ont été réalisées sur un ensemble d'une vingtaine de nano-canaux déposés dans les mêmes conditions que ceux présentés sur la fig. 6.16.a). D'après ces mesures,  $w_{\max} = 80$  nm ( $\pm 8$  nm),  $b = 280$  nm ( $\pm 15$  nm), et dans la mesure où l'épaisseur n'est pas constante, une valeur moyenne de h a été évaluée à 120 nm ( $\pm 4$  nm). Etant donné que  $\sigma_0 = -2,8$  GPa, les valeurs  $\sigma_c = -2,1$  GPa ( $\pm 0,1$  GPa) et  $E/(1-\nu^2) = 14$  GPa ( $\pm 1,5$  GPa) ont été déduites de ces calculs.

Ces valeurs ne sont que très approximatives, en raison de différences importantes avec les hypothèses du modèle considéré. En effet, dans notre cas, la délamination du film semble se produire avant la fin du dépôt, comme le suggère l'étude temporelle de la croissance des nano-canaux présentée sur la fig. 6.4., tandis que dans les travaux de Moon et al., la délamination est initiée à l'aide d'un indenteur après dépôt. Cet effet mène à une surestimation de l'épaisseur considérée au début de la délamination,  $h$ , qui entraîne une sous-estimation de  $\frac{E}{1-\nu^2}$ . En outre, les lignes de silice servant au contrôle des motifs de délamination provoquent un effet d'ombrage sur le dépôt au fond des tranchées, alors que les films de carbone considérés dans le cadre des études de Moon et al. sont déposés sur des substrats plans (excepté les lignes de faible adhérence, dont l'épaisseur est de 3 nm [Moo 2004]). Ces deux effets mènent à une épaisseur de membrane inhomogène ainsi qu'à des mécanismes de croissance plus complexes que dans le modèle de Moon et al.. Enfin, le caractère ondulatoire en cordon de téléphone décrit dans ce modèle est très probablement limité, dans notre cas, par le confinement des nano-canaux entre les lignes de silice. Pour ces raisons, des études complémentaires afin de modéliser ce cas et de mesurer les caractéristiques mécaniques des films devront être menées pour mieux estimer les caractéristiques du matériau considéré et comprendre le comportement des structures observées.

Néanmoins, les valeurs de  $\sigma_c$  et  $\frac{E}{1-\nu^2}$  obtenues ne sont pas totalement aberrantes, dans la mesure où la délamination du film nécessite une contrainte compressive relativement élevée, et où une étude récente [Zho 2006] sur des films de carbone, présentant des spectres Raman semblables à ceux que nous avons obtenus, propose des résultats de mesure du module d'Young à 35 GPa environ.

Enfin, les travaux de Moon et al. envisagent l'utilisation des motifs obtenus, étant données leurs dimensions, comme canaux pour des dispositifs de micro-fluidique. Dans la mesure où les nano-canaux obtenus suite à nos travaux peuvent présenter des dimensions inférieures de plus d'un ordre de grandeur à celles présentées dans leur étude, une application en nano-fluidique pourrait être envisagée.

## 6.4. Perspective d'utilisation des nano-canaux dans des applications nano-fluidiques

Le développement de procédés de fabrication relativement simples pour la réalisation de nano-canaux destinés à des applications en nano-fluidiques est actuellement soumis à un engouement croissant, en raison des possibilités très prometteuses que ce champ d'applications offre. En particulier, la création de canaux dont le diamètre varie entre quelques nanomètres et plusieurs centaines de nanomètres peut conduire à l'exploration du comportement de molécules confinées dans un environnement à l'échelle macromoléculaire [Tur 2002]. La séparation de molécules d'ADN dans des cribles de nano-canaux est un récent exemple des possibilités offertes par ce type de composants [Han 2000]. Des solutions technologiques ont déjà été mises en œuvre afin de créer des nano-canaux, principalement dans des matériaux carbonés, et la plupart d'entre elles nécessitent des procédés comportant plusieurs étapes, qui impliquent généralement le dépôt et la gravure d'une couche sacrificielle définissant la forme du canal [Tur 1998, Sch 2001, Ili 2002, Cza 2003, Sca 2003, Can 2004, Mij 2005], et/ou l'utilisation de lithographie à faisceau d'électrons ou d'ions [Can 2004, Mij 2005, Pea 2005].

Le procédé de fabrication de nano-canaux que nous avons développé constituerait alors une solution alternative aux technologies existantes assez simple, ne nécessitant pas l'usage d'une couche sacrificielle, adaptée aux technologies classiquement utilisées en microélectronique et basse température. Toutefois, comme nous l'avons vu, il apparaît difficile de séparer les nano-canaux de leur substrat, ou d'envisager la gravure des lignes définies par photolithographie afin d'isoler les canaux sur le substrat de silicium. En outre, dans l'objectif de faire transiter des fluides dans ces structures, la tenue mécanique des canaux isolés de leurs gabarits, sur lesquels ils sont partiellement clampés, apparaît très délicate au premier abord.

Pour ces raisons, si ces nano-canaux devaient être envisagés pour des applications en nano-fluidique, ils devraient être utilisés sur leur substrat, et une éventuelle encapsulation par une couche supérieure permettrait alors d'en améliorer la tenue mécanique. Des études sont actuellement prévues afin d'étudier cette possibilité. En particulier, les travaux présentés dans ce mémoire servent de base à un projet visant à réaliser un dispositif de nanofluidique consistant en la connexion de 2 micro-réservoirs par des nanocanaux parallèles, afin d'évaluer les possibilités d'écoulement de fluides dans ces structures.



## 6.5. Conclusion

Des réseaux de nano-canaux de carbone ont été élaborés, en utilisant des substrats comportant des lignes définies par photolithographie comme gabarits pour le contrôle des structures de délamination de films présentant de fortes contraintes de compression. La caractérisation de ces nano-canaux par spectroscopie Raman a révélé une microstructure amorphe.

Par le procédé de pulvérisation magnétron ionisée utilisé, nous avons montré qu'il était possible de contrôler les contraintes résiduelles compressives des films de carbone dans une large gamme de valeur. Additionné à la technique de double-couche employée, ce contrôle des contraintes ouvre la voie à une vaste gamme de conditions de synthèse de nano-canaux par contrôle indépendant de la contrainte et de l'adhérence du film déposé.

En outre, nous avons montré qu'il était possible, en faisant varier la géométrie des motifs définis sur le substrat, de réaliser d'autres formes par ingénierie de contraintes, telles que des nano-dômes lorsque le film de carbone est déposé dans des trous plutôt que dans des tranchées.

Jusqu'à présent, les plus petits motifs de délamination contrôlée obtenus étaient limités à une largeur de 8  $\mu\text{m}$ . Par la méthode de synthèse que nous avons employée, nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des nano-canaux dont les dimensions internes peuvent atteindre 330 nm de largeur et 70 nm de hauteur. Par conséquent, de tels nano-objets pourraient être envisagés pour des applications en nano-fluidique.

Des analyses complémentaires doivent encore être menées afin de déterminer le rapport entre les contraintes résiduelles et l'hybridation des atomes de carbone dans les couches déposées, afin de caractériser les propriétés mécaniques des films élaborés, en particulier concernant leurs propriétés élastiques et leur adhérence.

En outre, des travaux sont en cours pour étudier la possibilité éventuelle d'utilisation de ces nano-canaux dans des applications nano-fluidiques, et pour tenter de synthétiser des formes différentes en diversifiant la géométrie des motifs du substrat ainsi que les contraintes et l'adhérence des couches déposées.

## **Références bibliographiques :**

- [Ang 2004] B. Angleraud et P.Y. Tessier, Surf. Coat. Technol., 180-181, 2004, 59
- [Ani 2005] V.M. Anishchik, V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, A.R. Filipp, D.P. Rusalsky, M.V. Astashynskaya, M.P. Samtsov, T.A. Kuznetsova, F. Thiery et Y. Pauleau, Thin Solid Films, 482, 2005, 248
- [Can 2004] D.M. Cannon, B.R. Flachsbarth, M.A. Shannon, J.V. Sweedler et P.W. Bohn, Appl. Phys. Lett., 7 (16), 2004, 85
- [Cle 2000] F. Cleymand, C. Coupeau, J. Colin et J. Grilhé, Eur. Phys. J. - Appl. Phys., 10, 2000, 3
- [Cle 2001] F. Cleymand, C. Coupeau et J. Grilhé, Scripta Mater., 44, 2001, 2623
- [Cou 2004] C. Coupeau, P. Goudeau, L. Belliard, M. George, N. Tamura, F. Cleymand, J. Colin, B. Perrin et J. Grilhé, Thin Solid Films, 469 - 470, 2004, 221
- [Cza 2003] D.A. Czaplewski, J. Kameoka, R. Mathers, G.W. Coates et H.G. Craighead, Appl. Phys. Lett., 23 (8), 2003, 83
- [Dol1972] F.A. Doljack et R.W. Hoffman, Thin Solid Films 12, 1972, 71
- [Han 2000] J. Han et H.G. Craighead, Science, 288, 2000, 1026
- [Hut 1992] J.W. Hutchinson, M.D. Thouless et E.G. Liniger, Acta Metall. Mater., 40 (2), 1992, 295
- [Hut 2000] J. W. Hutchinson, M.Y. He et A.G. Evans, J. Mech. Phys. Solids, 48, 2000, 709
- [Ili 2002] B. Ilic, D. Czaplewski, M. Zalalutdinov, B. Schmidt et H.G. Craighead, J. Vac. Sci. Technol. B, 20 (6), 2002, 2459
- [Mij 2005] D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel et A. van den Berg, Lab Chip, 5, 2005, 492
- [Moo 2002] M.W. Moon, J.W. Chung, K.R. Lee, K.H. Oh, R. Wang et A.G. Evans, Acta Mater., 50, 2002, 1219
- [Moo 2004] M.W. Moon, K.R. Lee, K.H. Oh et J.W. Hutchinson, Acta Mater., 52, 2004, 3151
- [Myu 2004] H.S. Myung, Y.S. Park, M.J. Jung, B. Hong et J.G. Han, Mater. Lett., 58, 2004, 1513
- [Nix 1999] W.D. Nix et B.M. Clemens, J. Mater. Res., 14 (8), 1999, 3467
- [Oh 2005] K.H. Oh, M.W. Moon et K.R. Lee, Mater. Sci. Forum, 475 - 479, 2005, 3661
- [Pea 2005] J.L. Pearson et D.R.S. Cumming, Microelec. Engin., 78-79, 2005, 343
- [Pra1996] S. Praver, K.W. Nugent, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, I. Avigal et R. Kalish, Diamond Relat. Mater., 5, 1996, 433
- [Rob 2002] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R, 37, 2002, 129

- [Sca 2003] J. Scarminio, E.L. Rigon, L. Cescato et A. Gorenstein, *J. Electrochem. Soc.*, 150(1), 2003, H17-H20
- [Sch 2001] O.G. Schmidt et N.Y. Jin-Phillipp, *Appl. Phys. Lett.*, 78 (21), 2001, 3310
- [The 2001] M.L. Theye, V. Paret et A. Sadki, *Diamond Relat. Mater.*, 10, 2001, 182
- [Tur 1998] S.W. Turner, A.M. Perez, A. Lopez et H.G. Craighead, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16 (6), 1998, 3835
- [Tur 2002] S.W.P. Turner, M. Cabodi et H.G. Craighead, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (12), 2002, 8103
- [Zha 2003] S. Zhang, H.T. Johnson, G.J. Wagner, W.K. Liu et K.J. Hsia, *Acta Mater.*, 51, 2003, 5211
- [Zho 2006] B. Zhou, L. Wang, N. Mehta, S. Morshed, A. Erdemir, O. Eryilmaz et B.C. Prorok, *J. Micromech. Microeng.*, 16, 2006, 1374
- [Zhu 2007] X.D. Zhu, K. Narumi et H. Naramoto, *J. Phys. Condens. Mat.*, 19, 2007, 236227

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

# **Conclusion générale**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés au dépôt et à la caractérisation de couches minces de MoCr et de carbone par pulvérisation magnétron ionisée, en vue d'utiliser cette technique pour la réalisation de structures micrométriques et nanométriques par ingénierie de contraintes.

Nous avons d'abord montré, par spectroscopie d'émission optique, que cette technique permet effectivement d'augmenter le taux d'ionisation des espèces pulvérisées avec la puissance dans la spire et la pression, dans le cas d'une cible de MoCr. Pour une cible de carbone, ces tendances n'ont pu être validées en raison de la faible intensité d'émission des ions  $C^+$ , mais nous avons conclu d'après les intensités d'espèces observées que le même phénomène se produisait pour le cas du carbone que pour celui du MoCr.

En outre, les caractérisations électriques de la décharge ont démontré que la présence du plasma secondaire offrait la possibilité d'un contrôle indépendant du flux et de l'énergie des ions du plasma, au niveau de la cible et du substrat, dans une large gamme de valeurs.

Cette versatilité de l'énergie de bombardement de la couche en croissance par le procédé de pulvérisation magnétron ionisée a été utilisée dans le cadre du dépôt de couches minces de MoCr. En effet, l'étude de cet alliage, très utilisé pour la fabrication de MEMS par ingénierie de contraintes, a permis la caractérisation de certaines de ses propriétés en couches minces, jusqu'alors très peu étudiées. La mise en relation des paramètres de dépôt avec la microstructure des films synthétisés, leurs propriétés mécaniques et leurs contraintes résiduelles a identifié l'énergie apportée au dépôt en cours de croissance par les espèces du plasma comme le principal paramètre influant sur les propriétés des couches déposées.

L'étude des films minces de cette solution solide cubique centrée a mis en évidence une morphologie colonnaire à dense, selon l'intensité du bombardement atomique de la couche durant son dépôt. En outre, une diminution de la vitesse de dépôt, associée à une repulvérisation sélective du Cr, pour un bombardement très énergétique, a été mise en exergue. La caractérisation des structures colonnaires a démontré leur caractère polycristallin, dans la mesure où elles sont constituées de cristallites de forme allongée, dont la dimension

principale mesure 10 à 30 nm, et dont l'orientation dans le plan du film évolue, à énergie croissante de bombardement du film, depuis une texture (111) vers une texture (110), en passant par des transitions de textures isotropes.

L'analyse des propriétés mécaniques de ces films n'a pu parvenir avec certitude à une valeur du module d'Young, cependant, des valeurs de dureté très élevées, jusqu'à 42 GPa, ont été observées.

Une corrélation entre la méthode de la courbure, celle du  $\sin^2\psi$ , et des observations MET, a mis en évidence la possibilité de contrôle des contraintes résiduelles par le procédé IMS dans une vaste plage de valeurs de tension et de compression, s'étendant de -3,5 à 2 GPa, en agissant sur l'énergie totale apportée au film en croissance, au travers de la modification des paramètres du procédé. Cet apport d'énergie peut en effet s'effectuer par la modification de l'énergie cinétique des atomes du plasma (variation de la pression), de la tension d'accélération des ions (variation de la polarisation du substrat) ou du flux d'ions incident (variation de la puissance RF dans la spire).

Finalement, la pulvérisation magnétron ionisée a parfaitement montré sa capacité au contrôle des contraintes résiduelles dans des couches minces de MoCr, et pourrait être envisagée comme technique privilégiée d'élaboration de MEMS par ingénierie de contraintes. De plus, les relations établies entre les paramètres de dépôt, la microstructure obtenue et les propriétés étudiées devraient permettre une meilleure maîtrise de l'élaboration de ce type de composants, concernant par exemple l'impact de l'énergie de bombardement du film en croissance sur la morphologie des films, leur composition, leur dureté, leur texture ou leur agencement chimique à l'interface, qui peuvent influencer sur la mise en forme de ces couches.

Certaines propriétés des films de MoCr analysées ne sont pas parfaitement expliquées, et un affinement des analyses serait nécessaire concernant la texture des films, la détermination exacte du module d'Young ainsi que les valeurs très élevées de dureté observées.

En outre, des caractérisations complémentaires pourraient se révéler utiles, d'abord par spectrométrie de masse afin d'estimer l'énergie des espèces du plasma, pour mieux évaluer son impact sur les diverses propriétés caractérisées, en particulier sur l'évolution des contraintes résiduelles.

Au vu des possibilités de contrôle de contraintes offertes par ce procédé, une application, consistant à maîtriser les motifs de délamination de couches de carbone hautement compressives en utilisant comme gabarit des lignes définies par photolithographie



sur substrat de silicium, a permis la réalisation de nano-canaux de carbone par ingénierie de contraintes. Les analyses par spectroscopie Raman ont montré que ces nano-canaux sont constitués d'une microstructure amorphe. Après avoir caractérisé les contraintes dans les films de carbone déposés par IMS, dont les valeurs principalement compressives peuvent atteindre  $-5$  GPa, une optimisation des canaux a consisté à adopter une technique de double-couche, dont la couche inférieure, d'une épaisseur de 20 nm environ et de faible adhérence, permet un contrôle indépendant de la contrainte et de l'adhérence du film déposé. Par cette méthode, des nano-canaux d'ouverture aussi réduite que 320 nm de largeur et 70 nm de hauteur ont été réalisés, alors que les tentatives de contrôle des motifs de délamination n'avaient, jusqu'à présent, pu élaborer de structures de largeur inférieure à 8  $\mu\text{m}$ . En outre, en faisant varier la géométrie des motifs du substrat, nous avons montré qu'il était possible de réaliser d'autres formes que des nano-canaux, telles que des nano-dômes, en remplaçant les lignes photo-lithographiées par des trous. Etant données les dimensions des structures élaborées, leur utilisation dans des applications nano-fluidiques est envisagée.

La possibilité d'utiliser l'IMS comme procédé de synthèse de couches minces appliquée à l'ingénierie de contraintes se trouve démontrée au travers de ce résultat très original. Son principe ouvre la voie à un large ensemble d'applications à la réalisation de micro-objets, voire de nano-objets, dont la forme est contrôlée non seulement par la déformation du film sous l'action du champ de contraintes, mais également par la structuration de la surface pour la définition du gabarit de l'objet.

Dans ce cadre, ce travail de thèse a initié, dans le groupe plasma au sein duquel j'ai effectué cette étude, un certain nombre de travaux tournés vers des développements microtechnologiques de ce procédé IMS. En particulier, des investigations sont actuellement en cours afin d'élaborer diverses formes de nano-objets, en faisant varier la géométrie des motifs des substrats utilisés, ainsi que les contraintes et l'adhérence des couches déposées. Cette dernière devrait par ailleurs faire prochainement l'objet d'estimations par couplage entre nano-indentation et AFM. Enfin, un projet concernant la réalisation d'un dispositif de nano-fluidique connectant deux micro-réservoirs grâce à un ensemble de nano-canaux parallèles est actuellement développé dans l'équipe, et s'appuie en grande partie sur les résultats présentés dans ce mémoire.



# **Annexe A – Optimisation de la forme des échantillons à l'aide du logiciel FEMLAB™**

Faculté des Sciences et des Techniques  
2, rue de la Houssinière  
44322 Nantes Cedex 3  
Tél. 02 51 12 53 15  
Serge.cormier@univ-nantes.fr

Avant de réaliser les dépôts sur les substrats de Si, nous nous sommes demandé dans quelle mesure la forme des substrats influait sur le rayon de courbure mesuré de l'ensemble substrat/film, en particulier concernant l'influence des effets de bord sur la déformation engendrée. En effet, selon les hypothèses que nous avons posées, l'état de déformation lié à la contrainte est censé être équi-biaxial. Cependant en fonction de la position latérale du plan considéré, normal à l'échantillon, dans lequel est mesuré le rayon de courbure, le profil obtenu, et donc la valeur du rayon de courbure, peuvent différer. En particulier, dans la mesure où le positionnement de la pointe du profilomètre sur l'échantillon est relativement approximatif, nous avons voulu déterminer dans quelle mesure une légère différence de positionnement latéral de cette pointe entraînait une erreur sur la détermination du rayon de courbure de l'échantillon.

Pour ce faire, des simulations de la déformation de l'échantillon ont été réalisées à l'aide du logiciel FEMLAB™, pour différentes géométries de substrat. Dans tous les cas, la forme du substrat a été prise rectangulaire, et quatre dimensions ont été considérées :

- 2,5 x 25 mm<sup>2</sup>,
- 5 x 25 mm<sup>2</sup>,
- 10 x 25 mm<sup>2</sup>,
- 20 x 25 mm<sup>2</sup>.

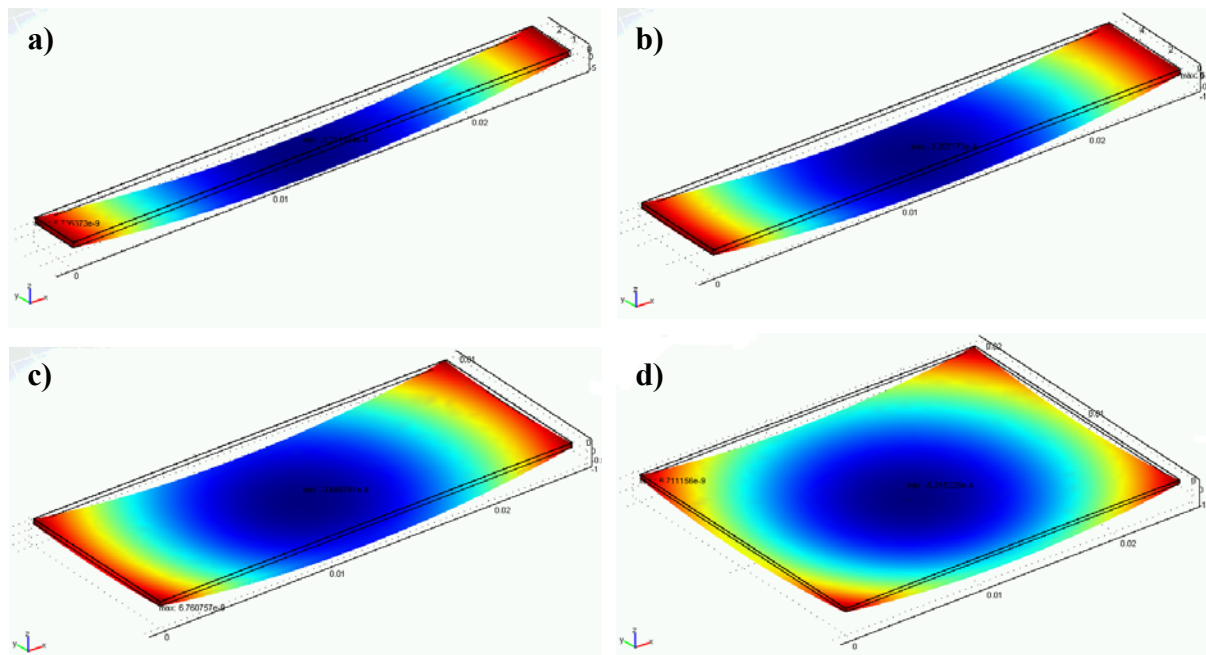
En effet, afin que la précision sur le rayon de courbure soit suffisante, une longueur de profil de 20 mm, donc une longueur de substrat de 25 mm, semblait appropriée.

Nous avons ensuite cherché à évaluer la déformation d'une telle plaque, d'épaisseur 240 μm, recouverte d'un film mince d'1 μm d'épaisseur, et soumis à une contrainte de tension d'1 GPa. La figure A.1. représente les figures de déformation de l'ensemble film/substrat obtenues.

En réalisant des profils des simulations de plaques déformées selon des plans perpendiculaires au plan formé par les axes x et y, on s'aperçoit que le rayon de courbure reste inchangé quel que soit le plan considéré, ce qui prouve que dans les conditions

considérées, les effets de bords n'ont qu'une influence minimale sur le rayon de courbure après dépôt.

En revanche, le rayon de courbure du substrat avant dépôt peut dépendre de la position latérale de la pointe du profilomètre. En effet, les substrats de Si utilisés ne sont pas parfaitement plans, et leur profil varie selon la zone considérée. Par conséquent, afin que la mesure de profil s'effectue sensiblement dans le même plan avant et après dépôt, et comme la définition des deux points extrêmes du profil s'effectue de manière approximative, nous avons intérêt à toujours positionner, par convention, la pointe à mi-largeur d'échantillon. Etant donné que l'erreur sur ce point est d'autant plus faible que le largeur du substrat l'est, et qu'un échantillon mesurant 2,5 mm de large paraissait très fragile, nous avons choisi une largeur de 5 mm.



**Fig. A.1. Figures de déformation obtenues par simulation grâce au logiciel FEMLAB™ après dépôt d'un film d'1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, soumis à une contrainte de tension d'1 GPa, déposé sur un substrat de 240  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, dont les dimensions sont a) 2,5 x 25 mm, b) 5 x 25 mm, c) 10 x 25 mm et d) 20 x 25 mm.**

## **Annexe B – Articles de revues internationales**