



Procédés plasmas pour l'optimisation des matériaux intervenant dans le management thermique et la passivation de composants de puissance hyperfréquences à base de GaN et AlGaN

Cyril Duquenne

► To cite this version:

Cyril Duquenne. Procédés plasmas pour l'optimisation des matériaux intervenant dans le management thermique et la passivation de composants de puissance hyperfréquences à base de GaN et AlGaN. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Nantes, 2008. Français. NNT: . tel-00457286

HAL Id: tel-00457286

<https://theses.hal.science/tel-00457286>

Submitted on 17 Feb 2010

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
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

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

Année : 2008

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Procédés plasmas pour l'optimisation des matériaux intervenant dans le management thermique et la passivation de composants de puissance hyperfréquences à base de GaN et AlGaN

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des Matériaux
Spécialité : Plasma et couches minces

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Cyril Duquenne

Le 14 octobre 2008, devant le jury ci-dessous

Président	Chantal Leborgne, <i>Professeur, GREMI, CNRS, université d'Orléans</i>
Rapporteurs	Rémy Mévrel, <i>Ingénieur, ONERA, Chatillon</i> Gérard Henrion, <i>Directeur de recherche, LSGS, CNRS, université de Nancy</i>
Examineurs	Marie-Paule Besland, <i>Chargée de recherche, CNRS, IMN, université de Nantes</i> Christian Brylinski, <i>Professeur, LMI, université Claude Bernard de Lyon</i> Yves Scudeller, <i>Professeur, LGMPA, université de Nantes</i> Mohamed Abdou Djouadi, <i>Professeur, CNRS, IMN, université de Nantes</i> Pierre-Yves Tessier, <i>Maître de conférence, CNRS, IMN, université de Nantes</i>
Membres invités	Sylvain Delage, <i>Manager, Alcatel-Thales III-V Lab</i> Raphaël Aubry, <i>Ingénieur, Alcatel-Thales III-V Lab</i>

Directeur de thèse : Mohamed-Abdou Djouadi, IMN, université de Nantes

Co-directeurs : Marie-Paule Besland, IMN, université de Nantes -

Pierre-Yves Tessier, IMN, Ecole polytechnique de l'université de Nantes

Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) – CNRS, 2 rue de la Houssinière, NANTES

ED : 0366 -367

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

Année : 2008

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Procédés Plasmas pour l'optimisation des matériaux intervenant dans le management thermique et la passivation de composants de puissance hyperfréquences à base de GaN et AlGaN

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences des Matériaux
Spécialité : Plasma et couches minces

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Cyril Duquenne

Le 14 Octobre 2008, devant le jury ci-dessous

Président	Chantal Leborgne, <i>Professeur, GREMI, CNRS, Université d'Orléans</i>
Rapporteurs	Rémy Mévrel, <i>Ingénieur, ONERA, Chatillon</i> Gérard Henrion, <i>Directeur de recherche, LSGS, CNRS, Université de NANCY</i>
Examineurs	Marie-Paule Besland, <i>Chargée de recherche, CNRS, IMN, Université de Nantes</i> Christian Brylinski, <i>Professeur, LMI, Université Claude Bernard de Lyon</i> Yves Scudeller, <i>Professeur, LGMPA, Université de Nantes</i> Mohamed Abdou Djouadi, <i>Professeur, CNRS, IMN, Université de Nantes</i> Pierre-Yves Tessier, <i>Maître de conférence, CNRS, IMN, Université de Nantes</i>
Membres Invités	Sylvain Delage, <i>Manager, Alcatel-Thales III-V Lab</i> Raphaël Aubry, <i>Ingénieur, Alcatel-Thales III-V Lab</i>

Directeur de thèse : Mohamed-Abdou Djouadi, IMN, Université de Nantes

Co-directeurs : Marie-Paule Besland, IMN, Université de Nantes -

Pierre-Yves Tessier, IMN, Ecole Polytechnique de l'université de Nantes

Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) – CNRS, 2 rue de la Houssinière, NANTES

ED : 0366 -367

A ma famille....

« La science consiste à passer d'un étonnement à un autre. »

[Aristote]

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison. »

[Henri Poincaré]

“La science est une chose merveilleuse... tant qu'il ne faut pas en vivre!”

[Albert Einstein]

REMERCIEMENTS

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'institut des matériaux Jean Rouxel de Nantes. Il n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Mes remerciements vont en premier lieu à mes encadrants. Mohammed Abdou Djouadi pour m'avoir accueilli en 2004 à l'occasion d'un stage, puis pour m'avoir confié le projet de thèse qui constitue ce manuscrit. J'ai également pu apprécié sa constante disponibilité, ses compétences scientifiques, les longues discussions que nous avons eues, ainsi que son constant souci d'offrir le meilleur à ses étudiants.

Je tiens à remercier Pierre-Yves Tessier, co-encadrant de tous les instants, pour son assistance, son écoute, son enthousiasme, ses précieux conseils, et pour la rigueur scientifique dont il fait preuve. Il fait parti des encadrants qui m'ont permis de prendre du recul, et au contact duquel j'ai beaucoup appris au niveau scientifique, technique mais également humain.

Une mention spéciale à Marie-Paule Besland, également co-encadrante de ce projet, pour son accueil, sa patience, sa bonne humeur, son soutien, ses corrections de forme, de style, et naturellement d'orthographe. Elle m'a accueilli et formé lors de mon premier stage à l'IMN, fait découvrir ce qu'était le fabuleux monde de la recherche. Elle m'a ensuite accordé sa confiance pour ce projet de thèse. Elle fait partie des encadrants sur qui j'ai pu compter quand ça n'allait pas, toujours pleine de bons conseils. Animatrice par excellence du laboratoire, elle l'est aussi dans les projets. Pour tout cela un grand merci.

Pendant cette thèse, j'ai eu la chance d'avoir trois fabuleux encadrants dont les compétences et les caractères très différents, mais complémentaires, ont permis d'aboutir à ce manuscrit. Pour tout cela un grand merci à tous les trois.

Je remercie de plus Yves Scudeller pour ces conseils avisés en thermique et sa disponibilité.

Je souhaiterais également remercier Benoît Angleraud pour ses qualités humaines et la relecture de ce manuscrit, ainsi que Pierre-Yves Jouan pour sa constante bonne humeur et ses conseils avisés sur l'AIN et les magnétrons.

Je tiens à remercier Sylvain Delage, Raphaël Aubry et Christian Brylinski du 3-5 Lab, pour leurs bonnes humeurs permanentes, leurs sympathies, leurs constants soutiens et intérêts qu'ils ont porté à ce projet et avec qui la collaboration fut un véritable plaisir. Je salue particulièrement leurs manières de travailler avec efficacité, rigueur, enthousiasme, humour et ouverture d'esprit.

Merci à Rémy Mévrel et Gérard Henrion pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour leurs critiques constructives, ainsi qu'à Chantal Leborgne pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, dans la bonne humeur qui la caractérise.

Un grand merci à toutes les personnes, techniciens, secrétaires, ingénieurs, informaticiens et chercheurs qui m'ont apporté leurs aides, leurs connaissances, et se sont toujours rendus disponibles et arrangeants au cours de ce projet : Alain Barreau, Eric Gautron, Franck Petitgas, Jacques Guillet, Catherine Rochas, Dominique Averty, Guilaine Nicolas, Thérèse Hizemberg, Annie Simon, Yannic. Mauboussin, Jean-Charles Riquier, Mireille Richard-Plouet, Jean-Yves Mevellec, Pierre-Emmanuelle Petit, Richard Beschara. Nicole Langlois, Leona Nistor, Mihai Ganchu...

Je souhaite remercier toute l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'institut, Agnes Granier, Christophe Cardieau, Antoine Goullet pour m'avoir accueilli dans l'équipe et encouragé.

Je souhaite remercier Andreas Kolish et Barbara Abendorff pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans leur laboratoire. Ainsi que Phillipe Regeny et Michel Gendry du LEOM pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur leur fabuleux équipement et de participer au match de foot du vendredi après midi. Merci également à Y.Cordier du CHREA pour la fourniture de substrat AlN épitaxié. Et à Fabien Benedic pour la fourniture de substrat diamant nano-c.

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans la rencontre de Thomas, Francois, Julien, Victor, Karim, Ivaylo, Fady, Jean-Marc, Emeline, Akram, Fouad, Samuel, Floriant, Boryana, Jean-Batiste, Marc, Martin, Aurélien

Merci encore aux amis de Nantes avec qui j'ai partagé de si bons moments pendant ces trois années, sans oublier tous les autres, Teddy, François, Thomas, Julien, Claire, Antoine, Simon, Vincent, Ismaël, Sara, Sacha, Maxime, François & Caro, Fanny, Lucie, Bastien...

J'adresse tout particulièrement mes remerciements les plus profonds à ma famille, tout d'abord à mes parents pour tout ce qu'ils ont fait pour que je puisse en arriver là, et pour leur soutien, ainsi qu'à Céline et Flo pour tout ce qu'ils m'ont apporté.

Merci également à Claude et Marie-claire pour l'intérêt qu'ils ont toujours porté à tout ce que je faisais et pour leur soutien moral. Ainsi qu'à Claire, Denis et leurs trois magnifiques enfants, Rémi, Pauline et Nina pour tous ces moments passer en leur compagnie pendant ces trois années à Nantes.

Je souhaiterais remercier mes regrettés grands parents et mémère pour qui je garde des souvenirs si affectueux.

Enfin mes derniers remerciements vont à ma douce et tendre Marie-Sylvie qui m'a toujours compris, tant apporté à tous les niveaux, été de si bons conseils, épaulé lors de la rédaction de ce mémoire et surtout qui a donné naissance à ce petit ange qu'est Juliette.

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE.....	1
INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART.....	9
1.1 MECANISME DE CROISSANCE DES COUCHES MINCES.....	10
1.1.1 LES MODES DE CROISSANCE	10
1.1.2 CLASSIFICATION MACROSCOPIQUE DES COUCHES MINCES :.....	12
1.2 LE NITRURE D'ALUMINIUM	14
1.2.1 STRUCTURE ET PROPRIETE	14
1.2.2 APPLICATIONS DES COUCHES MINCES DE NITRURE D'ALUMINIUM.....	17
1.2.3 SYNTHSE DES COUCHES MINCES DE NITRURE D'ALUMINIUM	18
1.3 LE NITRURE DE BORE.....	21
1.3.1 STRUCTURE ET PROPRIETES	21
1.3.2 APPLICATION DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE BORE.....	23
1.3.3 SYNTHSE DE COUCHES MINCES DE NITRURE DE BORE.	24
1.3.4 STRUCTURE DES COUCHES DE NITRURE DE BORE	24
1.3.5 REVUE DES ETUDES SUR L'ADHERENCE DES FILMS DE NITRURE DE BORE.....	26
1.4 CONDUCTIVITE THERMIQUE DES COUCHES MINCES DIELECTRIQUES	28
1.4.1 TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES PROPRIETES THERMIQUES.....	31
1.4.2 CONDUCTIVITE THERMIQUE MESUREE SUR LES COUCHES MINCES.....	33
CHAPITRE 2 PROCEDES EXPERIMENTAUX UTILISES.....	35
2.1 LES PLASMAS FROIDS	36
2.1.1 GRANDEUR CARACTERISTIQUE DES PLASMAS FROIDS	37
2.1.2 INTERACTIONS ENTRE PARTICULES DANS LES PLASMAS FROIDS	38
2.1.3 REACTION DANS LES PLASMAS FROID	40
2.1.4 GAINE, POTENTIEL PLASMA ET POTENTIEL FLOTTANT.....	42
2.1.5 LA PULVERISATION CATHODIQUE PAR PLASMA	43
2.1.6 PROCEDE MAGNETRON.....	44
2.1.7 REACTEURS EXPERIMENTAUX.....	47
2.2 ANALYSE DES PLASMAS MAGNETRON	49
2.2.1 SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE (OES)	49
2.2.2 SONDE DE LANGMUIR	50

2.3	ANALYSES DES COUCHES MINCES.....	58
2.3.1	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	58
2.3.2	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR).....	60
2.3.3	SPECTROSCOPIE RAMAN	61
2.3.4	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET).....	62
2.3.5	MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	62
2.3.6	SPECTROSCOPIE DE DISPERSION D'ENERGIE DE RAYONS X (EDX).....	63
2.3.7	MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM)	63
2.3.8	ANALYSE DES ATOMES DE REcul (ERDA).....	64
2.3.9	ANALYSES DES CONTRAINTES RESIDUELLES	64
2.3.10	ANALYSES ELLIPSOMETRIQUES	64

CHAPITRE 3 ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE NITRURE D'ALUMINIUM..... 65

3.1	ÉTUDE DU PROCEDE DE SYNTHÈSE	66
3.1.1	CONFIGURATIONS MAGNETIQUES	66
3.1.2	PROPRIETES ELECTRIQUES DU PLASMA.....	69
3.1.3	MESURE PAR SONDE DE LANGMUIR	72
3.1.4	TEMPERATURE DE SUBSTRAT	84
3.2	CROISSANCE DU NITRURE D'ALUMINIUM.....	87
3.2.1	EFFET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	87
3.2.2	CARACTERISATIONS DES FILMS ALN	96
3.2.3	EFFET DE L'ÉPAISSEUR	103
3.2.4	EFFET DU SUBSTRAT.....	106

CHAPITRE 4 ELABORATION DE COUCHES MINCES DE NITRURE DE BORE..... 115

4.1	PROCEDE DE DEPOT MAGNETRON AVEC POLARISATION DC PULSEE HAUTE TENSION	116
4.2	COMPARAISON DES MESURES DE CONTRAINTES IN SITU ET EX SITU	118
4.2.1	MESURE <i>IN-SITU</i>	119
4.2.2	MESURE <i>EX-SITU</i>	120
4.3	EFFET DU PROCEDE DE RELAXATION DE LA CONTRAINTE	123
4.3.1	ANALYSE FTIR ET HRTEM DES FILMS	123
4.3.2	UTILISATION D'UNE COUCHE BUFFER DE H-BN. MULTICOUCHE ALN/H-BN/C-BN.....	127

CHAPITRE 5 CARACTERISATION THERMIQUE DES COUCHES MINCES 137

5.1	PRINCIPE DES MICRO-CAPTEURS THERMIQUES.....	138
5.1.1	PRINCIPE DE LA MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE	138
5.1.2	DIFFERENTS TYPES DE MICRO-CAPTEURS	139
5.1.3	DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	140

5.2	SENSIBILITE DES MICRO-CAPTEURS	144
5.2.1	IDENTIFICATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	144
5.2.2	REGIMES DE DIFFUSION ET SENSIBILITE AUX DIFFERENTS PARAMETRES.....	145
5.2.3	CHOIX DU MODELE DE DIFFUSION THERMIQUE	148
5.2.4	CHOIX DU MICRO-CAPTEUR.....	151
5.3	MESURES PRELIMINAIRES.....	152
5.3.1	CALIBRATION	152
5.3.2	CARACTERISATION DES FILMS DE SiO ₂	153
5.3.3	CARACTERISATION DE FILMS ORGANO-SILICIÉS	155
5.3.4	CARACTERISATION DE FILMS DE CARBONE NANOSTRUCTURES.....	157
5.4	CARACTERISATION THERMIQUE DES FILMS DE NITRURE D'ALUMINIUM	162
5.4.1	FILMS ALN DE TYPE 1	162
5.4.2	FILMS ALN DE TYPE 2	166
5.4.3	ETUDE COMPARATIVE DES CONDUCTIVITES THERMIQUES DES FILMS ALN	171
5.4.4	POTENTIALITES DU CBN POUR LA PASSIVATION:	175
<u>CONCLUSION GENERALE.....</u>		181
<u>LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS.....</u>		185
<u>REFERENCES</u>		187
<u>ARTICLES DE REVUES INTERNATIONALES.....</u>		192

GLOSSAIRE

AFM : Atomic Force Microscopy ou Microscope à Force Atomique

AlN: Nitrure d'Aluminium

Al₂O₃ : Oxyde d'Aluminium

AlP : Phosphure d'Aluminium

B₄C : Carbure de Bore

BeO : Oxyde de Béryllium

BN : Nitrure de Bore

BP : Phosphure de Bore

CCD : Charge-Coupled Device, ou détecteurs à couplage de charge.

CVD : Chemical Vapour Deposition ou dépôt par voie Chimique

DC : Direct Current correspond à une alimentation continue

DRX : Diffraction des Rayons X

FPEE : Fonction de partition des électrons en énergie.

FPUW : Film Force per Unit Width ou contrainte dynamique par unité d'épaisseur

GaN : Nitrure de Gallium

GaAs : Arsenic de Gallium

HEMT : High Electron Mobility Transistor ou Transistor à Haute Mobilité Électronique.

HfO₂ : Oxyde d'hafnium

IBAD : Ion Beam Assisted Deposition ou Dépôt Assisté par faisceau d'ion.

LED : Light-Emitting Diode ou diodes électroluminescentes

LMH : Largeur à mi-hauteur

Lpm : Libre parcours moyen

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MEMS & NEMS : Micro / Nano Electro-Mechanical System ou Micro / Nano système électromécanique

MgO : Oxyde de Manganèse

OES : Optical Emission Spectroscopy ou Spectroscopie d'émission optique

OPF : Orientation Préférentielle

PI : Potentiel d'ionisation

PLD : Pulsed Laser Deposition ou dépôt par ablation laser

PVD : Physical Vapor Deposition ou Dépôt par voie physique.

PZT : Titano-Zirconate de Plomb

RF : Radio Fréquence

SAW : Surface Acoustic Wave ou Guide d'onde acoustique de surface.

SiC : Carbure de Silicium

SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy ou Spectroscopie de Masse d'ion secondaire.

SiO₂ : Oxyde de Silicium

SiN ou Si₃N₄: Nitrure de Silicium

SOI : Silicon On Insulator

HRTEM / TEM : High Resolution Transmission Electron Microscope ou Microscope Electronique à Transmission Haute Résolution

UV : Ultra Violet

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy ou Spectroscopie de Photoélectron X

III-V : Composé constitué d'éléments situés dans la troisième et la cinquième colonne du tableau périodique des éléments.

INTRODUCTION

Nous côtoyons quotidiennement le fruit des avancées technologiques dans le domaine des couches minces. Les couches minces sont typiquement des matériaux de 10 nm à quelques micromètres d'épaisseur, recouvrant la surface d'un autre matériau. La modification de la surface d'un matériau permet d'en modifier, parfois profondément, les propriétés pour des applications allant du domaine de l'optique à la microélectronique, en passant par la mécanique, la décoration, l'agroalimentaire, la biologie et la médecine. On retrouve ainsi des couches minces sur les surfaces de verre pour les rendre plus résistantes et anti-réfléchissantes, pour réduire le passage du rayonnement infra-rouge ou pour les rendre auto-nettoyantes. Les couches minces permettent également d'accroître la biocompatibilité de prothèses et autres pacemakers couramment utilisés en médecine. Elles sont également omniprésentes comme revêtement des outils de coupe utilisés en mécanique afin de les rendre plus résistants ou dans les moteurs sur les cylindres et les soupapes. Enfin, aujourd'hui, les couches minces sont des matériaux qui apparaissent dans la fabrication de tout un ensemble de produits de la microélectronique intégrés dans les téléphones portables, les disques compacts et les écrans plats par exemple.

Cette utilisation croissante et massive est principalement due à l'industrie microélectronique qui fut la première à utiliser abondamment le dépôt de couches minces sous vide et surtout qui a drainée le développement de nouveaux procédés toujours plus performants, devant répondre à la demande de ce domaine en croissance exponentielle depuis 50 ans. Aujourd'hui, elle est devenue une technologie clé pour de multiples applications industrielles. En effet, pour de nombreux types de matériaux, la technique de mise en œuvre préférentielle, pour l'intégration de dispositifs dans un procédé de fabrication, est majoritairement le dépôt en couches minces, suivi généralement d'une ou plusieurs étapes de gravure localisée.

Les techniques de dépôt et de gravure de couches minces ont aussi permis d'aller vers une miniaturisation très poussée des composants et dispositifs électroniques grâce à l'intégration d'un nombre toujours plus important de fonctions sur une même puce. Toutefois, cette course vers l'intégration et la miniaturisation est limitée par des problèmes intrinsèques, notamment la faible dissipation thermique des composants, qui, à fréquence élevée, ne permet pas d'évacuer la chaleur générée. La première mention de « barrière thermique » ou thermal wall¹ a été faite par Intel en 2004, qui a atteint cette limite sur ces microprocesseurs. Pour dépasser cette limite et augmenter les performances des microprocesseurs, le design des puces a alors été modifié de manière à intégrer plusieurs processeurs sur une même puce plutôt que d'accroître la fréquence d'un seul processeur. Ce point est actuellement devenu un enjeu de premier plan pour les composants fonctionnant à haute fréquence et haute puissance. En effet, la capacité à évacuer la chaleur de la zone active des composants est aujourd'hui reconnue comme étant un facteur majeur limitant les performances des systèmes haute fréquence.

Cette étude s'effectue dans ce contexte, l'objectif est de mettre au point et valider la synthèse par procédé plasma de couches minces (de 50 nm à 10 μ m), à basse température ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), d'un matériau possédant des propriétés diélectriques et une forte conductivité thermique afin de passiver les composants semiconducteurs à base de GaN.

A l'heure actuelle, les performances des transistors de puissance de type HEMT (High Electron Mobility Transistor) à base de GaN, bien que largement supérieures aux performances des HEMT GaAs, sont directement limitées dans leur fonctionnement en puissance par la résistance thermique présente entre le canal du transistor et la source froide du système amplificateur. Dans la configuration actuelle, la passivation primaire des composants est réalisée par une double couche SiO_2/SiN et la passivation secondaire est effectuée en utilisant un matériau polymère. Ces deux matériaux ont en commun une faible conductivité thermique ($1\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$). La chaleur n'est alors extraite du canal du transistor élémentaire que dans le demi-espace qui mène au substrat. L'objet de cette étude est de proposer une alternative pour la passivation secondaire des transistors par un matériau ayant une plus forte conductivité thermique permettant une évacuation de la chaleur dans le demi-espace supérieur.

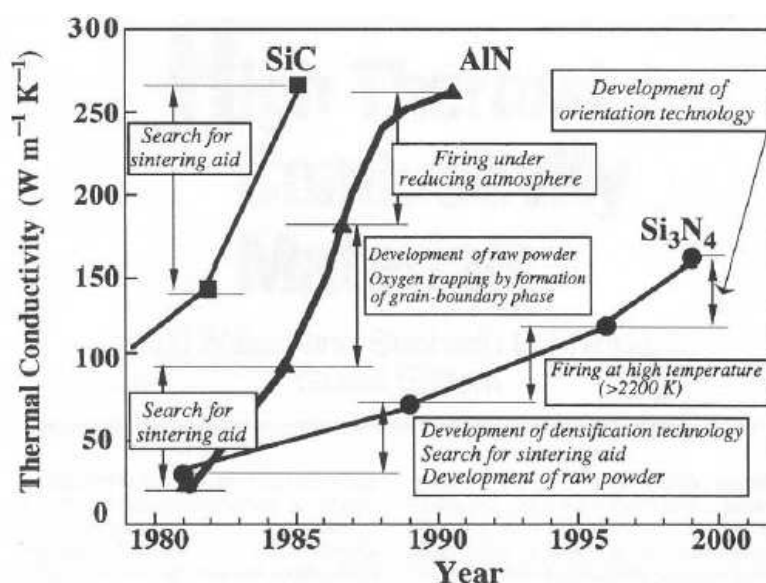
Il existe peu de matériaux diélectriques également bons conducteurs thermiques. Ce sont exclusivement des matériaux constitués d'éléments chimiques légers appartenant aux deux premières lignes du tableau périodique. Le diamant est le matériau conducteur thermique par excellence ; viennent ensuite plusieurs matériaux binaires : BN, SiC, BeO, BP, AlN, GaN, Si, et AlP.

Une faiblesse des couches à base de diamant vis à vis de l'application qui nous intéresse est leur faible dilatation thermique, nettement différente de celle des matériaux du substrat. Cette propriété pourrait occasionner des contraintes lors de cycles en température, pouvant aller jusqu'à la rupture, ou tout au moins la génération de défauts étendus nuisibles à la fiabilité du composant. Un autre problème relatif à ces couches est leur température de synthèse relativement élevée et donc difficilement compatible avec le procédé de fabrication du composant. Tous les autres matériaux diélectriques à forte conductivité thermique connus sont des composés comprenant des liaisons inter atomiques ioniques (I–VII et II–VI). D'une manière générale, une forte ionicité des liaisons conduit à des matériaux hygroscopiques ou solubles dans l'eau, c'est à dire fragiles et susceptibles d'auto dopage par les défauts ponctuels intrinsèques (lacunes et interstitiels) et présentant une tenue médiocre au champ électrique.

Le composé potentiellement isolant le moins ionique est le carbure de silicium (SiC). Ce dernier a une forte conductivité thermique ($400\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ en monocristal), une tenue raisonnable au champ électrique ($E_b \approx 2\text{ MV/cm}$), un coefficient de dilatation assez proche de celui du GaN, mais une énergie de bande interdite inférieure à celle de GaN (3,45 eV), ce qui le disqualifie a priori comme matériau de passivation primaire des HEMTs GaN, mais pas comme matériau de passivation secondaire et matériau de supports de ponts.

Les nitrures d'éléments III, AlN et BN, paraissent a priori de bons compromis. Ils présentent des bandes interdites de grande largeur, supérieures à 5 eV, une bonne tenue au champ électrique ($> 5 \text{ MV/cm}$), une forte résistivité ($> 10^{12} \text{ ohm.cm}$) et leurs coefficients de dilatation thermique sont proches de celui du GaN. Comme pour le diamant, la conductivité thermique des monocristaux de nitrure de bore dépasse $1000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

L'examen de l'évolution de la conductivité thermique des meilleures céramiques est un indicateur intéressant pour évaluer le gain que peut apporter l'optimisation du procédé de fabrication du matériau non-monocristallin. En juin 2001, le « MRS bulletin »² publiait une revue de l'évolution des améliorations de la conductivité thermique des céramiques SiC, AlN et Si_3N_4 pour la période 1980-2000, comme illustrée sur la figure suivante.



Evolution de la conductivité thermique des matériaux céramiques SiC, AlN et Si_3N_4 au cours de la période 1980-2000².

Au regard de ces éléments, les couches minces d'AlN et de BN apparaissent comme des candidats potentiels pour ce type d'applications. Malheureusement, peu de résultats sont disponibles sur les propriétés thermiques des couches minces de nitrure de bore, ainsi que de nitrure d'aluminium et plus généralement sur la conductivité des couches minces.

Cette étude est donc centrée sur l'évaluation des couches minces d'AlN ou de BN comme matériau de substitution des couches de passivation actuelles. Les couches minces d'AlN et de BN ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron réactive en plasma d'argon et d'azote, technique de dépôt parfaitement compatible avec les autres étapes technologiques du procédé de fabrication des composants.

Les propriétés d'un matériau en couches minces, d'épaisseur de l'ordre du μm , peuvent se révéler très différentes des propriétés du matériau monocristallin. En particulier, la méthode

d'élaboration en couche mince peut largement modifier la microstructure du matériau et donc ses propriétés. Au niveau de la conduction thermique, des effets structuraux ou microstructuraux tels que les défauts, impuretés, dislocations ou joints de grains peuvent faire obstacle à la propagation de la chaleur. Comme toute technique complexe, le procédé de pulvérisation cathodique magnétron nécessite une optimisation de tous les paramètres expérimentaux afin de pouvoir obtenir un matériau de bonne qualité cristalline. Ce point a ainsi constitué une part très importante de l'étude qui se place dans le cadre de l'évaluation des possibilités offertes par le procédé de pulvérisation cathodique pour la synthèse de films d'AlN et de BN en vue d'applications de ces films comme couche de passivation à forte conductivité thermique. **L'un des objectifs de cette étude est de déterminer les relations qui existent entre la microstructure des films et les paramètres du procédé de synthèse afin d'en optimiser les propriétés. L'autre objectif est de caractériser les propriétés thermiques des films minces obtenus et de mettre en relation leurs propriétés physico chimiques et microstructurales avec leurs propriétés thermo physiques.**

Ainsi, le chapitre 1 présente les mécanismes de croissance des couches minces, puis se focalise sur la description de l'avancée des recherches concernant les deux matériaux étudiés dans ce manuscrit, l'AlN et le BN. Enfin, ce chapitre présente un état de l'art des méthodes permettant l'évaluation des propriétés thermo physiques des matériaux en couches minces, ainsi qu'une revue des résultats obtenus.

Le chapitre 2 est dédié à la présentation du procédé de dépôt et expose les notions de physique des plasmas froids, essentielles à la compréhension des plasmas de pulvérisation cathodique. Les techniques de caractérisation des plasmas et des couches minces synthétisées sont également présentées dans ce chapitre.

L'étude du procédé de synthèse et la caractérisation des films d'AlN sont présentées en détail au chapitre 3. Ce chapitre débute par une analyse fine du procédé magnétron et notamment de l'effet du champ magnétique du magnétron sur les propriétés du plasma à l'aide de mesures par sonde de Langmuir et par spectroscopie d'émission optique. Dans un second temps, l'effet des paramètres plasma sur les propriétés des films d'AlN est abordé. Dans ce cadre, une analyse fine des films synthétisés a été réalisée avec la mise en œuvre de tout un arsenal de techniques de caractérisation (diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge et Raman, microscopie à force atomique, microscopie électronique à balayage, microscopie électronique à transmission) et a abouti à une description la plus précise possible de la structure cristalline, de la texture, de la microstructure et de la morphologie des couches. En fin de chapitre, les effets de l'épaisseur du film et de la nature du substrat sur le mode de croissance des films AlN sont exposés afin de comprendre les mécanismes de croissance des films de nitrure d'aluminium par pulvérisation magnétron à basse température.

De la même manière, le chapitre 4 présente l'étude du dépôt de couches minces de BN par pulvérisation magnétron. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec «L'institute of ion beam physics and material research » de Rossendorf, qui a tenté de lever le

verrou technologique que constitue la faible adhérence des films de c-BN. En effet, nous avons utilisé un procédé original de relaxation de la contrainte in situ, mis au point par nos collègues allemands, pour obtenir des films de cBN épais sur différents substrats. Des caractérisations par technique FTIR (Fourier Transform Infra Red spectroscopy) et TEM (Transmission Electron Microscopy) ont été systématiquement effectuées sur les films obtenus. Nous présenterons dans ce chapitre les résultats obtenus et nous en tirerons des conclusions concernant les conditions de synthèse et la structure des films de BN.

Enfin, le chapitre 5 présente la méthode de mesure mise au point pour caractériser les propriétés thermiques de couches minces et met en relation les propriétés physico-chimiques des films avec les valeurs de conductivité thermique mesurées. Ce chapitre compare également les résultats de mesure à un modèle théorique, qui permet d'expliquer la dégradation de la conductivité thermique dans les films minces. Cette comparaison nous amène à définir les paramètres critiques qui influencent significativement la conductivité thermique d'un matériau sous forme de couche mince. Il se conclut par une étude des potentialités des films d'AlN et de BN pour la dissipation thermique.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui rappellera les résultats les plus importants obtenus lors de ce travail de thèse et nous dresserons les perspectives qu'ouvre cette étude.

Chapitre 1 ETAT DE L'ART

Ce travail porte sur deux points : la synthèse de nitrure d'aluminium et de bore par dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) et la caractérisation physico-chimique et thermo physique de ces deux matériaux. Dans cette optique ce chapitre présente un état de l'art des mécanismes de croissance des couches minces ainsi que les différents types de couches minces répertoriés, les matériaux qui seront étudiés dans ce manuscrit ainsi que les mécanismes de conduction de la chaleur dans les couches minces, les méthodes utilisées pour la caractérisation thermo-physique des couches minces et les principaux résultats de mesures obtenues.

1.1 Mécanisme de croissance des couches minces

Le dépôt PVD d'une couche mince nécessite le transport, puis la condensation d'atomes sur le substrat. Le transport s'effectue généralement au travers d'un vide poussé, puis la condensation des atomes sur le substrat provoque la croissance d'une couche mince.

Cette croissance s'effectue dans le cas des dépôts PVD en plusieurs étapes :

- L'étape de nucléation, pendant laquelle les atomes sont adsorbés sur la surface du substrat.
- L'étape de diffusion, pendant laquelle les atomes diffusent sur la surface du substrat puis s'agglomèrent entre eux pour former des clusters.
- L'étape de coalescence, pendant laquelle les clusters s'agglomèrent pour former des germes qui recouvrent progressivement le substrat.
- L'étape de croissance du germe, qui s'effectue d'une part selon un plan parallèle à la surface du substrat et d'autre part selon un plan perpendiculaire.

Le nombre de germes formés et les vitesses de croissance dépendent à la fois du nombre, de l'énergie, du type d'atomes incidents, ainsi que de la température et des caractéristiques chimiques et physiques de la surface du substrat.

1.1.1 Les modes de croissance

Lorsqu'un matériau est déposé sur un substrat, il ne va pas nécessairement recouvrir la surface du substrat. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables (Figure 1-1):

- le mode de croissance bidimensionnel (2D) : le matériau se dépose couche atomique après couche atomique, couramment appelé mode de croissance *Frank-Van der Merwe*.
- le mode de croissance tridimensionnel (3D) : le matériau croît en îlots 3D sur le substrat, mode appelé *Volmer-Weber*.
- un mode mixte commençant par une croissance 2D, puis 3D à partir d'une certaine épaisseur. Ce mode de croissance est appelé *Stranski-Krastanov*.

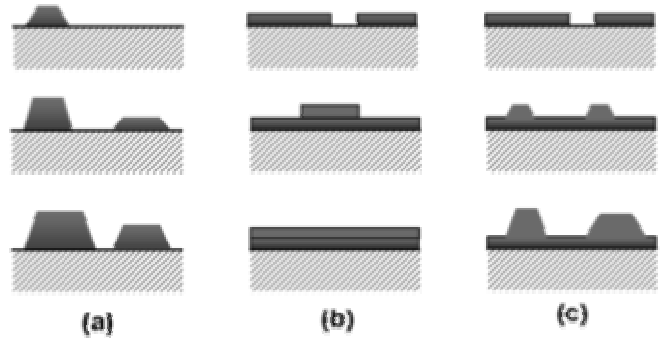


Figure 1-1 : Représentation schématisée des modes de croissance des couches minces (a) mode de Volmer-Weber 3D, (b) mode de Frank-van der Merwe ou 2D (c) mode de Stranski-Krastanov ou 2D/3D.³

Le mode de croissance du film dépend des énergies de surface du système film substrat (γ_{film} et $\gamma_{substrat}$), de l'énergie d'interface entre le substrat et le matériau ($\gamma_{film-substrat}$), ainsi que du bilan énergétique :

$$\Delta\gamma = \gamma_{film} - \gamma_{substrat} + \gamma_{film-substrat} \quad (I-1)$$

- Lorsque $\Delta\gamma < 0$, le mode de croissance est noté 2D et correspond à une croissance bidimensionnelle des couches, monocouche par monocouche sur la surface du substrat. Il est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes.
- Lorsque $\Delta\gamma > 0$, le mode de croissance est noté 3D et correspond à une croissance tridimensionnelle. Ce mode de croissance donne lieu à la formation d'îlots se développant dans toutes les directions aux premiers stades du dépôt. Ce type de croissance intervient lorsque les atomes déposés sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat.
- Lorsque $\Delta\gamma$ évolue pendant la croissance. Au premier stade du dépôt, le mode de croissance est 2D puis devient 3D. Cette transition est généralement associée à une relaxation de l'énergie emmagasinée dans le film, due à la différence de paramètre de maille film-substrat.

Ces éléments théoriques permettent de décrire globalement la croissance des films. Mais d'autres mécanismes tels que l'évolution des contraintes internes dans les films pendant la croissance, sont également à prendre en compte. Il est aussi important de rappeler que les techniques PVD peuvent mettre en jeu des espèces de forte énergie conduisant à des cascades de collisions en volume ou du moins en subsurface (quelques nm à quelques dizaines de nm, en fonction de l'énergie, de la surface). Ces cascades de collisions génèrent des phénomènes d'implantation, de pulvérisation, de diffusion, et de rétrodiffusion d'atomes dont il faudra aussi tenir compte pour comprendre les mécanismes de croissance

1.1.2 Classification macroscopique des couches minces :

Les couches minces présentent une variété importante de morphologies et de structures fonction des paramètres de croissances. Plusieurs classifications ont été proposées, la première est celle de Thornton⁴, présentée Figure 1-2. Celle-ci a été réalisée à partir d'observations expérimentales de couches métalliques déposées par pulvérisation.

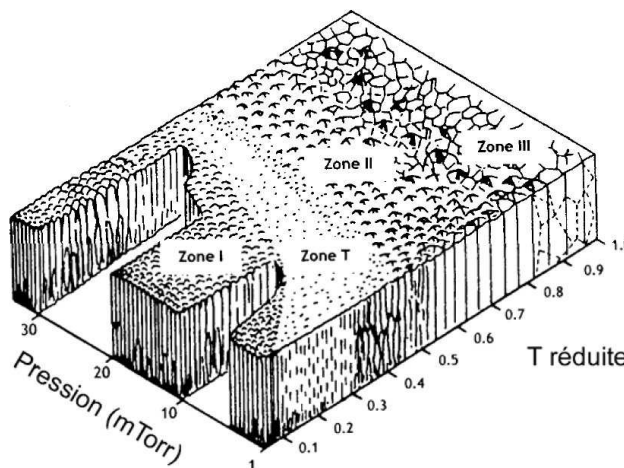


Figure 1-2 : Classification de la morphologie des couches minces de Thornton⁴, en fonction de la température réduite et de la pression.

Plusieurs zones sont définies, chacune rend compte de propriétés physico-chimiques et de morphologies de films en fonction de la température réduite définie par le rapport T_s/T_m (T_s : température du substrat pendant le dépôt et T_m : température de fusion du matériau) et de la pression du gaz pendant la synthèse. La mobilité des ad-atomes en surface dépend de la température de synthèse. L'énergie cinétique des espèces qui se déposent dépend de la pression de dépôt. Ainsi, quatre zones ou types de matériaux peuvent être distinguées :

- **La zone 1 :** le film obtenu est constitué de colonnes séparées par des espaces vides formant un film poreux. Cette morphologie s'explique par l'absence de diffusion de surface des atomes à faible température.
- **La zone T :** le film présente une morphologie fibreuse plus dense. Cette zone traduit, à basse pression, l'effet du bombardement du film en croissance par les atomes de vapeur plus énergétiques.
- **La zone 2 :** les colonnes sont séparées par des joints de grains bien définis, la structure devient très dense. La densification s'effectue grâce à la diffusion rapide des atomes à température plus élevée.
- **La zone 3 :** la microstructure est caractérisée par une taille des grains plus importante et la présence de surface de joints de grains parallèles à la surface du substrat. C'est la structure colonnaire classique rencontrée lors de l'élaboration des films métalliques par PVD. La diffusion des atomes dans le volume du film est importante et permet cette recristallisation.

Cette classification est très adaptée aux méthodes de dépôt ne mettant pas en jeu de bombardement ionique pendant la synthèse. Sous bombardement ionique modéré, Hoffman *et al.*⁵ montrent que la microstructure colonnaire de films de molybdène devient d'autant plus dense et d'autant moins poreuse que l'énergie du bombardement est élevée, passant ainsi de la zone T à la zone 2 à température ambiante. De la même manière, plusieurs études sur les oxydes ou les nitrures métalliques déposés sous assistance ionique mentionnent le même type de modification structurale en fonction de l'énergie apportée au film^{6,7,8}.

Divers auteurs ont ainsi développé des modèles de classification prenant en compte l'énergie des ions incidents⁹, l'épaisseur du dépôt, les impuretés dans les films déposés ou encore l'évolution de la texture des films¹⁰.

Cependant, la diversité des matériaux étudiés et des phénomènes mis en jeu ne permet pas de dresser un diagramme quantitatif pour l'ensemble des résultats expérimentaux. Pour les procédés de pulvérisation mettant en jeu d'important flux ionique, la classification de Arnell et Kelly¹¹, présentée Figure 1-3, semble plus appropriée. En effet, ce modèle prend en compte le rapport ion sur neutre arrivant sur le substrat, l'énergie des ions, ainsi que la température réduite.

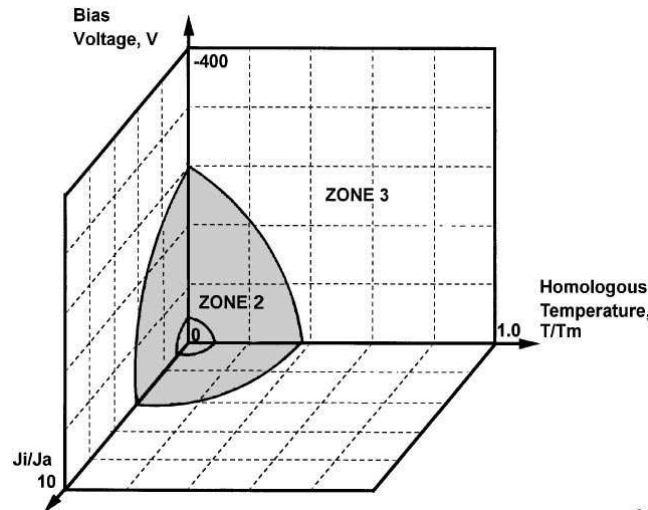


Figure 1-3 : Classification de la morphologie des couches minces selon Arnell et Kelly¹¹, en fonction de l'énergie des ions incidents (dépendant du bias Voltage), du rapport du flux d'ions sur neutre (J_i/J_a) et de la température réduite.

Dans ce diagramme la zone 2, correspond à la zone T du diagramme de Thornton et la zone 3 à la zone 2. Le bombardement ionique modifie la structure du film et son efficacité dépend du rapport du flux d'ions sur le flux de neutres, ainsi que de l'énergie des ions incidents.

Généralement, les couches minces d'AlN et de BN déposés par PVD à basse température présente une structure amorphe ou colonnaire plus ou moins poreuse (Zone 1 et T dans le diagramme de Thornton⁴, Figure 1-2).

1.2 Le nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium (AlN) fut synthétisé pour la première fois en 1877. Cependant, ce n'est que dans les années 1980 que ses caractéristiques piézoélectriques, d'isolant électrique, de conductivité et de stabilité thermique furent étudiées pour des applications en microélectronique.

1.2.1 Structure et propriété

Le nitrure d'aluminium est un matériau de la famille des nitrures de métaux III–V. Il cristallise généralement selon une structure hexagonale ou wurtzitique (Figure 1-4). Cependant, une phase métastable, cubique, du nitrure d'aluminium a pu être synthétisée sous forme de couches minces épitaxiées sur un substrat de TiN^{12,13,14,15}. La transformation de la forme cubique vers la forme hexagonale a été observée lorsque l'épaisseur du film dépasse une épaisseur critique de 2 nm¹⁶. Plus récemment, une équipe a démontré l'épitaxie de films

d'AlN cubique par PLD à 650°C sur des épaisseurs de 70 nm¹⁷. Cependant, cette phase cristalline se trouve actuellement peu exploitée compte tenu de sa difficulté de synthèse et de son caractère instable.

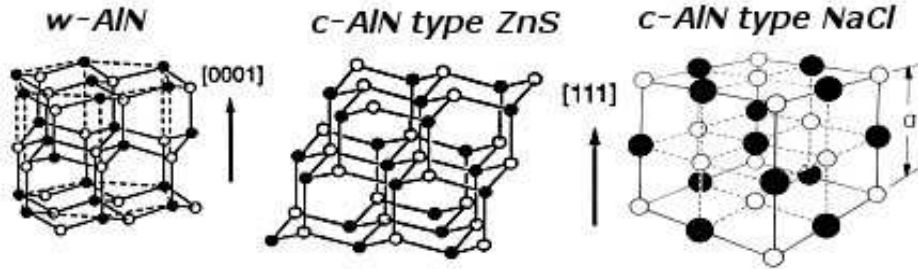


Figure 1-4: Structures wurtzites et cubiques de type ZnS et NaCl du nitrure d'aluminium¹⁸.

<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	Groupe d'espace	Positions des atomes
0,311	0,498	$P6_3/mc$	Al : $(1/3, 2/3, 1/2)$ N : $(0, 0, 3/8), (1/3, 2/3, 7/8)$

Tableau 1 : Données structurales du nitrure d'aluminium (w-AlN)¹⁸.

Sous sa forme hexagonale, dont les propriétés cristallographiques sont détaillées Tableau 1, le nitrure d'aluminium possède également de bonnes propriétés diélectriques ; il est également chimiquement et thermiquement stable. Les principales propriétés physico-chimiques du nitrure d'aluminium (Tableau 2) en font un bon candidat pour des applications en couches minces dans différents domaines tels que l'optique, l'électronique, et en particulier pour la passivation des matériaux semi-conducteurs. Il a déjà été très étudié pour ses propriétés piézoélectriques en vue d'applications dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW)¹⁹.

Indice optique : 1.8 à 2.2, avec $k < 10^{-3}$	Masse volumique : 3,2 à 3,3 g.cm ⁻³
Gap : 4 à 6 eV	Conductivité thermique : 285 à 320 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Module d'Young : 300 GPa	Capacité calorifique : 1,01 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
Coefficient de poisson : 0.3	Coefficient d'expansion thermique : 5x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Vitesse acoustique : 6000 m.s ⁻¹	Température de fusion : 2800 °C
Facteur de couplage piézoélectrique : 9%	Stabilité à l'oxydation : jusqu'à 700 °C
Constante diélectrique relative : 8,5	Résistivité électrique : 10 ⁹ - 10 ¹¹ Ω.m

Tableau 2 : Propriétés du nitrure d'aluminium massif (w-AlN)^{20, 21,22,23,24,25,26,27,28,29}.

Outre leur structure cristalline, hexagonale ou cubique, l'une des caractéristiques importantes des films polycristallins d'AlN est leur texture définie par la répartition de l'orientation des grains des polycristaux par rapport à la surface du substrat. Dans la suite de notre étude nous verrons que les films AlN peuvent être composés de diverses orientations préférentielles

notées (002), (100), (101), Ces notations correspondent à la définition des familles de plans cristallins des grains parallèles à la surface du substrat.

Depuis 2003, de nombreuses équipes s'intéressent également à la synthèse de «nanorods ou nanotips» pour leurs propriétés de confinement unidimensionnel. Ces nanostructures, illustrées sur la Figure 1-5, sont particulièrement intéressantes pour les transistors à effet de champ, les LED nanométriques³², ainsi que pour des nano laser UV^{30,31,32,33}.

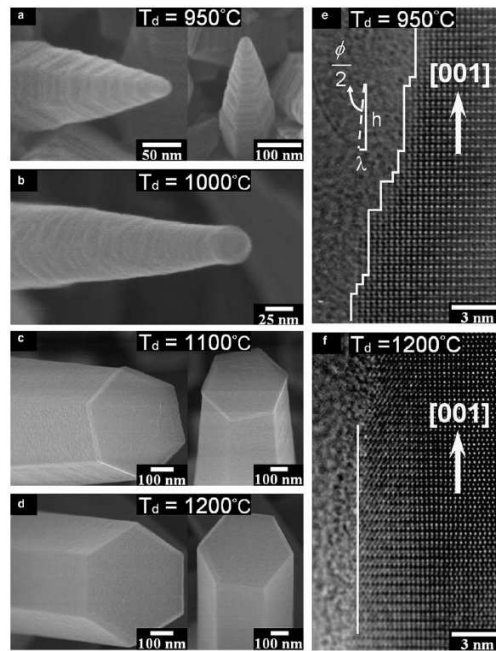


Figure 1-5 : Imagerie MEB et TEM Haute résolution de nanorods et nanotips.³³

Plus récemment, L. Yu *et al.*³⁴ ont également montré qu'il était possible d'obtenir des formes nanométriques originales de type « nano-flowers » (Figure 1-6) ; les auteurs ne précisent pas quel est le potentiel applicatif de ces structures.

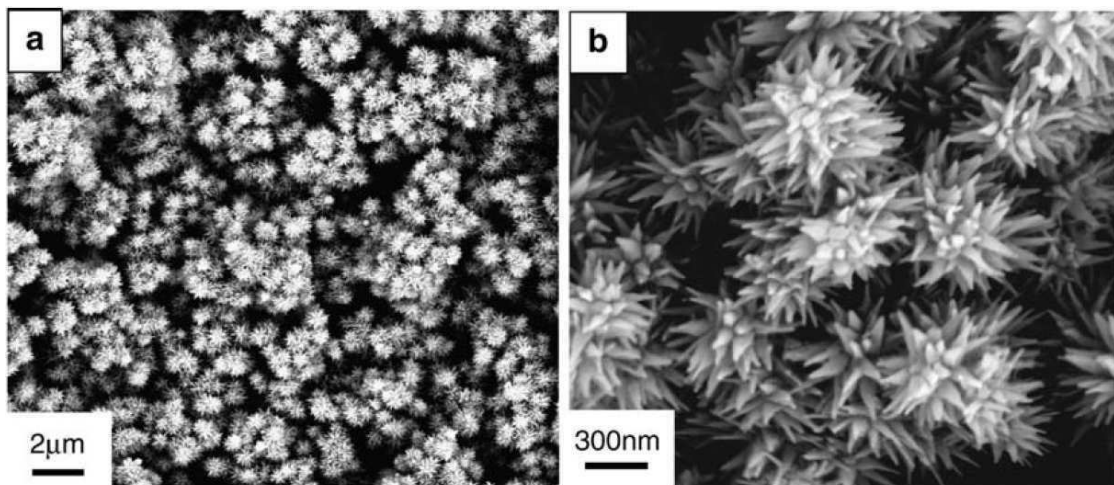


Figure 1-6 : Image MEB de 'nano flowers' d'AlN³⁴.

1.2.2 Applications des couches minces de nitrure d'aluminium

Les caractéristiques piézoélectriques du nitrure d'aluminium furent les premières propriétés pour lesquelles il fut très étudié dans les années 1980. Plus récemment, les propriétés mécaniques et thermiques, le rendent particulièrement intéressant pour de nombreuses applications. Les couches minces d'AlN sont ainsi utilisées comme surface de protection pendant le recuit des substrats SiC, mais également dans la passivation de transistor à effet de champ de puissance à base de SiC³⁵ (Figure 1-7). Quelques études montrent que l'AlN est un très bon candidat pour remplacer l'oxyde de silicium dans les systèmes SOI (Silicon On Insulator)³⁶, qui souffre actuellement de limitation d'origine thermique. Aujourd'hui, il est également utilisé dans la fabrication des guides d'onde acoustique, opérant en laboratoire, à plus de 5Ghz³⁷.

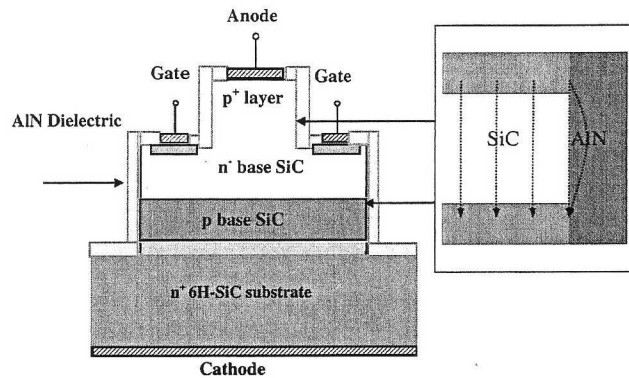


Figure 1-7 : Schéma d'un transistor SiC avec passivation AlN³⁵.

Le nitrure d'aluminium est également un candidat de choix pour les micro et nano systèmes électromécaniques (NEMS et MEMS) piézoélectriques, comme les capteurs basés sur des résonateurs MEMS³⁸ et micro interrupteurs RF³⁹ (Figure 1-8). Il devient surtout très intéressant pour les résonateurs MEMS et NEMS de filtrage à haute fréquence. Le Tableau 3 présente les caractéristiques piézoélectriques de l'AlN et d'autres matériaux utilisés dans les applications de résonateur piézoélectrique. Même si les coefficients piézoélectriques de l'AlN sont relativement moins bons que ceux de matériaux de type PZT (Titano-Zirconate de Plomb) ou ZnO, la fréquence de résonance théorique maximale de 180 GHz de l'AlN est très supérieure à celle du PZT. Le module d'Young est également beaucoup plus élevé que celui du PZT alors que la densité de l'AlN est nettement plus faible que celle du PZT. De plus, le nitrure d'aluminium a l'avantage d'être compatible avec les technologies de fabrication des composants en silicium⁴⁰.

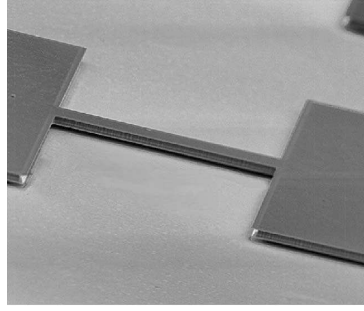


Figure 1-8 : Image MEB d'une structure en pont (AlN sur polysilicium).⁴¹

Constante Physique	Matériaux		
	PZT	ZnO	AlN
Facteur de couplage piézoélectrique k^2 (%)	22	8	9
Constante piézoélectrique e_{31} (C/m ²)	-3.6	-0.37	-0.58
Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC/N)	268	12	5
Constante diélectrique ϵ_r	1.2	11	9
Module d'Young E (GPa)	25	105	345
Densité ρ (kg/m ³)	7.6	5.6	3.25
Vitesse acoustique v (m/s)	4450	5000	6000
fréquence de résonance théorique maximale (GHz)	0.06	115	181

Tableau 3 : Constantes physiques du PZT, ZnO, et AlN en vue d'applications MEMS et NEMS³⁵.

D'autres propriétés comme la luminescence permettent au nitrure d'aluminium de trouver des applications comme dosimètre de radiation UV⁴². De récents travaux ont également montré qu'un détecteur à base d'AlN permettait la détection de neutrons dans les réacteurs nucléaires⁴³.

Dans l'industrie aéronautique, des capteurs de contrainte statique et dynamique travaillant à très haute température (jusqu'à 1100 °C), basés sur des couches minces d'AlN, sont déjà très utilisés⁴⁴.

1.2.3 Synthèse des couches minces de nitrure d'aluminium

Les couches minces de nitrure d'aluminium sont obtenues par différentes techniques de dépôts telles que : le dépôt par voie chimique (CVD – Chemical Vapor Deposition)⁴⁵, l'épitaxie par jet moléculaire, l'ablation laser réactive⁴⁶, l'évaporation réactive ou encore par implantation d'ions⁴⁷. L'ensemble de ces méthodes demande une forte température du substrat (> 1000 K), ce qui les rend incompatibles avec certains procédés industriels. Une solution pour diminuer cette température est le dépôt par voie physique (PVD).

Parmi les dépôts PVD, le procédé offrant les plus fortes vitesses de dépôt et la possibilité d'abaisser au maximum la température du substrat pendant le dépôt est la pulvérisation cathodique magnétron.

Deux types de pulvérisation cathodique magnétron existent : la pulvérisation magnétron RF (radiofréquence) et DC (Direct Current). Ces deux types diffèrent par le mode d'excitation électrique appliquée sur la cible pulvérisée par les ions au cours du dépôt. Le procédé DC offre une plus grande simplicité de mise en œuvre alors que le procédé RF offre une plus grande stabilité de dépôt. De nombreuses études montrent qu'avec ces deux méthodes (DC^{25 48 49 50 51 52 53 54 55} et RF^{27 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67}), il est possible d'obtenir des couches minces de nitrure d'aluminium en utilisant une cible d'aluminium en plasma réactif argon / azote. La pulvérisation radio fréquence offre une plus grande stabilité du procédé et permet de travailler avec une cible fortement nitrurée. Cependant, les études effectuées à l'aide d'une source électrique continue (DC) montrent qu'il est possible d'éviter les phénomènes d'isolement de la cible soit en travaillant dans un régime métallique de pulvérisation de la cible, soit en pulsant la tension négative appliquée sur la cible à des fréquences de l'ordre de 10 à 100 Khz. Le procédé DC permet également l'obtention de films plus fortement cristallisés sans chauffage du substrat et des vitesses de dépôts de 20 à 30% supérieures au procédé radiofréquence.

Les films de nitrure d'aluminium déposés par PVD sont généralement des films polycristallins de structure colonnaire (1.1.2) qui présentent différentes orientations cristallines (002, 100, 101,). Cependant, dans de nombreuses applications, l'orientation préférentielle (OPF) la plus intéressante reste l'orientation (002) pour laquelle l'axe c de la maille hexagonale se trouve être perpendiculaire au substrat. Ishihara *et al.*⁶⁴ ont montré que l'orientation préférentielle des dépôts AlN obtenus dépendait fortement des conditions expérimentales (Figure 1-9).

A partir de ces observations, Ishihara propose un modèle de sélection de l'orientation préférentielle des films AlN, basé sur la vitesse de croissance des plans (100) et (002). Ce modèle considère que la vitesse de croissance est basée sur le type d'espèces mises en jeu pendant la synthèse : soit des atomes d'aluminium ou des dimères d'AlN. Les conditions plasma au travers de la pression, de la puissance cible, du pourcentage d'azote dans la décharge et de la distance cible-substrat permettent de jouer sur la proportion de monomère Al ou de dimère AlN se déposant sur le substrat. Une forte proportion de monomères Al favorise la croissance de films préférentiellement orientés (002), alors qu'une forte proportion d'AlN favorise une orientation (100) de la couche. Lors de l'analyse de nos résultats (chapitre 3), nous présenterons plus en détail ce modèle et les mécanismes de surface auxquels il fait appel. De nombreux auteurs n'observent cependant pas nécessairement un tel changement. Ainsi, Iriarte *et al.*²⁵ montrent que l'orientation préférentielle des films AlN évolue très peu avec l'augmentation de pression et passe d'une orientation préférentielle (002) à (102), (103), (104), sans observation de la transition de (002) vers (100). Lee⁵⁵ observe un changement de

l'orientation préférentielle de (002) vers (10x) en DC pulsé lorsque la fréquence des pulses passe de 250 Khz à 50 KHz, et l'associe à la diminution du flux d'ions.

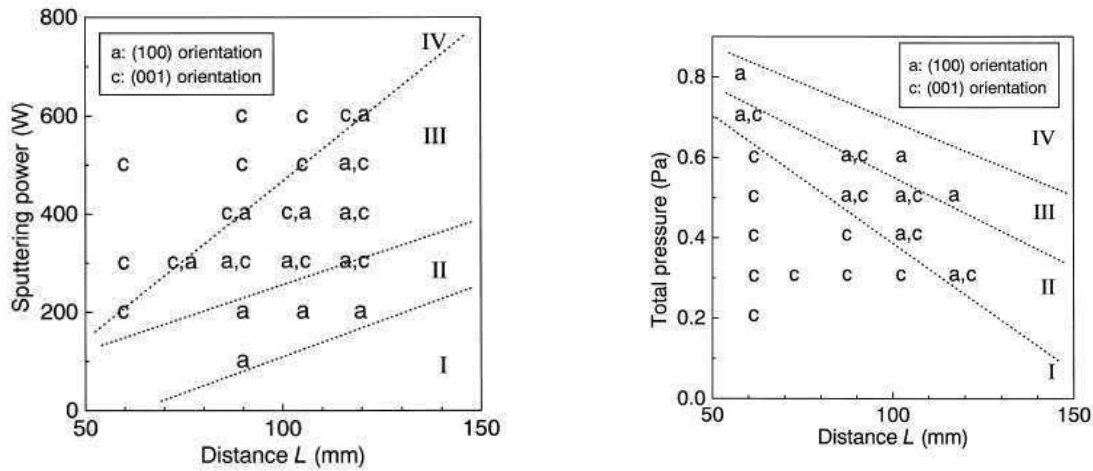


Figure 1-9 : Effet des paramètres de synthèse sur l'orientation préférentielle des films AlN déposés par pulvérisation cathodique magnétron RF en plasma d'argon et d'azote.

Le pourcentage d'azote est de 60%. Sputtering power = puissance électrique injectée dans la cible. Total pressure = pression de décharge. Distance L = Distance cible-substrat.

D'autre part, le taux d'azote introduit dans la décharge, correspondant à l'optimum de cristallinité des films, varie considérablement d'un système expérimental à l'autre. Ainsi, Ivanov⁴⁹ a réalisé une épitaxie de nitrure d'aluminium stœchiométrique à 900 °C sur Si (111) pour un pourcentage d'azote de 15 %, Muhl⁴⁸ obtient un optimum de cristallinité à 50 %.alors que Iriarte²⁵ montre un optimum à 70 % pour des conditions de puissance et de pression similaires.

Le type de croissance des films AlN sur différents substrats a également été étudié par M.Penza⁵⁶. La croissance s'effectue en îlots lorsque le substrat est du silicium (100), et la taille des îlots croît lorsque la température baisse de 300 à 200 °C, mais aussi lorsque la pression passe de 0.4 à 0.1 Pa. A contrario, les films déposés sur Si (111) sont lisses et uniformes.

En conclusion il apparaît qu'il existe une forte divergence des résultats expérimentaux publiés. Les effets de la pression, de la puissance et surtout du pourcentage de N₂ sur l'orientation préférentielle des films obtenus diffèrent d'un auteur à l'autre bien que souvent ceux-ci utilisent le même type de procédé. Cet aspect sera approfondi dans le chapitre 3 de cette étude.

1.3 Le nitrure de bore

Le nitrure de bore est un matériau synthétique, qui a également été découvert au 19^{ème} siècle, mais n'a pas été commercialisé avant les années 1980-90. Le bore, (colonne IIIA du tableau périodique,) et l'azote, (colonne VA), sont voisins du carbone, (colonne IVA). Le nitrure de bore possède des structures cristallines équivalentes à celle du carbone c'est à dire la structure cubique du diamant ou la structure hexagonale du graphite. Les propriétés de ces matériaux sont aussi très semblables. De ce fait, le nitrure de bore sous forme massive ou en couche mince, qu'il cristallise sous la forme cubique ou hexagonale, est un matériau envisageable comme concurrent du carbone sous ses formes diamant et graphitique.

1.3.1 Structure et propriétés

Les structures cristallines les plus connues du nitrure de bore sont les structures cubiques (cBN) et hexagonales (hBN), auxquelles il faut ajouter les formes rhomboédriques (r - BN) et würtzitiques (w-BN) ainsi que les deux formes turbostratiques (t-BN) et amorphes (a-BN) (Figure 1-10).

- **Le nitrure de bore hexagonal** consiste en un empilement de plan d'hexagone B_3N_3 où chaque atome de bore est lié par de fortes liaisons covalentes à trois atomes d'azote et réciproquement. Les plans graphitiques suivent l'empilement séquentiel suivant : AA'AA' où le plan A' se déduit du plan A par une rotation de 60° autour de l'axe c. Suivant l'axe c de la maille hexagonale, les atomes de bore et d'azote s'alignent en alternance avec des liaisons de Van der Waals.
- **Le nitrure de bore rhomboédrique**, comme le nitrure de bore hexagonal, consiste en un empilement de plans graphitiques avec un séquençement différent : ABCABC. Les hexagones sont décalés d'un plan à l'autre en maintenant l'alternance entre les atomes de bore et d'azote perpendiculairement aux plans.
- **Le nitrure de bore turbostratique** est une forme particulière du nitrure de bore hexagonal avec le même type d'empilement AA'AA', mais les plans graphitiques ont une orientation aléatoire les uns par rapport aux autres.
- **Le nitrure de bore wurtzitique** résulte de la transformation du nitrure de bore hexagonal soumis à une haute pression. La compression diminue l'espace entre les plans d'hexagones.
- **Le nitrure de bore cubique** a une structure de type zinc blende. Les atomes d'azote forment un réseau cubique à faces centrées où les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de bore. Chaque atome de bore est lié à quatre atomes d'azote par de fortes liaisons covalentes et réciproquement. Contrairement au diamant, le nitrure de

bore cubique n'existe pas à l'état naturel, il n'a été synthétisé qu'en 1957⁶⁸ à haute température ($T > 1800$ °C) et haute pression ($P > 4$ GPa).

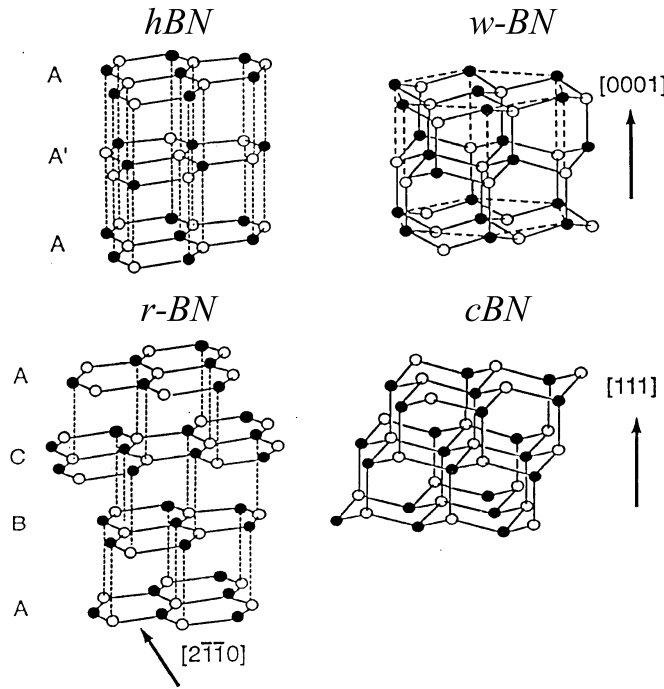


Figure 1-10 : Structures des principales formes cristallographiques du nitrure de bore⁶⁹.

Les données structurales des différentes phases du nitrure de bore sont récapitulées dans le Tableau 4. Il est relativement difficile de différencier ces formes cristallines sans des analyses fines comme la microscopie haute résolution ou la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Cependant elles peuvent être classées en deux catégories par rapport aux liaisons chimiques qui lient les atomes :

- les liaisons d'hybridation sp^3 des structures denses : cubique et wurtzitique
- les liaisons d'hybridation sp^2 des structures peu denses : amorphe, turbostratique, hexagonale et rhomboédrique.

Phase	$a(\text{nm})$	$c(\text{nm})$	Groupe d'espace	Positions des atomes
hBN	0,25043	0,66562	$P6_3/mmc$	B : $(2/3, 1/3, 1/2)$ N : $(2/3, 1/3, 0), (0, 0, 1/2)$
rBN	0,25042	0,999	$R3m$	B : $(2/3, 1/3, 1/3), (1/2, 2/3, 2/3)$ N : $(2/3, 1/3, 0), (1/3, 2/3, 1/3), (0, 0, 2/3)$
cBN	0,36156	-	$F43m$	B : $(1/2, 1/2, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2)$ N : $(1/4, 1/4, 1/4), (3/4, 3/4, 1/4), (1/4, 3/4, 3/4), (3/4, 1/4, 3/4)$
w-BN	0,25505	0,4210	$P6_3mc$	B : $(1/3, 2/3, 1/2)$ N : $(0, 0, 3/8), (1/3, 2/3, 7/8)$

Tableau 4 : Données structurales des différentes phases du nitrure de bore⁷⁰.

1.3.2 Application des couches minces de nitrure de bore

Quelques unes des propriétés du nitrure de bore sous ses différentes formes sont présentées dans le Tableau 5. Le nitrure de bore est très stable chimiquement. Il a une bonne conductivité thermique : la conductivité thermique du cBN est de $1300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K. C'est également un matériau avec une forte résistivité, il est transparent dans le visible, dans une grande partie de l'infrarouge mais aussi aux rayons X. Le nitrure de bore cubique est le matériau connu à ce jour comme étant le plus dur après le diamant. C'est un semi-conducteur pouvant être facilement dopé indifféremment *n* (Si) et *p* (Be) contrairement au diamant. Le cBN est également très résistant à l'irradiation. Ces bonnes propriétés font du nitrure de bore un matériau prometteur dans de nombreux domaines d'applications sous forme de couche mince : revêtement pour outils de coupe, film anti-usure, anticorrosion, encapsulation de circuit imprimé, composants acousto-électroniques haute fréquence, haute puissance et haute température.

	<i>hBN</i>	<i>cBN</i>	<i>Diamant</i>
Distance inter atomique (Å)	Selon l'axe <i>a</i> : 1,446 Selon l'axe <i>c</i> : 3,33	1,57	1,54
Longueur de liaison (Å)	1,45 et 3,34	1,57	1,54
Densité	2,28	3,48	3,52
Dureté (GPa)	10	45	90
Module d'Young (GPa)	200	800	1050
Coefficient de Poisson	0,3	0,09	-
Conductivité thermique à 300°K ($\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	Selon l'axe <i>a</i> : 0,625 Selon l'axe <i>c</i> : 0,017	9-13	10-20
Stabilité à l'oxydation	>1000 °C	1200 °C	600 °C
Graphitisation	-	>1550 °C	1400 °C
Indice de réfraction	Selon l'axe <i>a</i> : 1,65 Selon l'axe <i>c</i> : 2,13	2,1	2,41
Bande interdite (Indirecte)	3,2-5,8 eV	6-6,4 eV	5,47 eV
Résistivité (Ωcm)	Selon l'axe <i>a</i> : 10^{10} Selon l'axe <i>c</i> : 10^{12}	10^{16}	10^{13}

Tableau 5: Propriétés du nitrure de bore hexagonal, cubique et du diamant⁷¹.

Cependant la mauvaise qualité cristalline, les fortes contraintes résiduelles et la mauvaise adhérence des couches minces de nitrure de bore cubique inhibent actuellement le potentiel applicatif de ce matériau.

1.3.3 Synthèse de couches minces de nitrure de bore.

Le nitrure de bore peut être synthétisé par une grande variété de technique de dépôt par voie physique ou chimique (PVD et CVD). Toutes ces techniques ont en commun de mettre en jeu de forts bombardements ioniques permettant de reproduire des conditions hors équilibre thermodynamique. L'ensemble des études se focalise sur la synthèse de BN de structure cubique qui est la phase présentant des propriétés physiques intéressantes mais la plus difficile à synthétiser.

Les premières synthèses de films de nitrure de bore ont été réalisées par évaporation de bore assisté par faisceau d'ion Argon et Azote (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition ou évaporation assistés par faisceau d'ions)⁷². Cette technique a également permis de nombreuses études fondamentales sur les procédés mis en jeu dans la nucléation du cBN. Cependant, ce procédé présente de nombreux inconvénients comme une très faible vitesse de dépôt qui empêche son transfert vers l'industrie.

Des méthodes de type CVD, assisté par plasma micro-onde ou RF, utilisant des précurseurs gazeux de types B_2H_6 ou $B_3N_3H_2(CH_3)_3$, permettent également de déposer des films de cBN. Ces films présentent généralement de faibles contraintes résiduelles compressives (-1 à -2 GPa) et certaines équipes ont montré que l'introduction de fluor dans les procédés PACVD (gravure préférentielle de la phase hexagonale) permettait l'obtention de films de plusieurs microns d'épaisseur⁷³. Les faibles contraintes résiduelles des films obtenus par cette méthode sont dues à la relaxation thermique du stress dans le film, les films étant déposés à 900 °C.

Comme pour le nitrure d'aluminium, les procédés de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron permettent l'obtention de nitrure de bore cubique. Deux types de cibles peuvent être utilisées : une cible métallique de Bore^{74,75,76,77} ou une céramique de nitrure de bore^{77,78}. Cependant, pour travailler en pulvérisation magnétron DC, la cible de bore doit être chauffée à près de 800 °C afin d'atteindre une conductivité suffisante⁷⁹. La source d'excitation est donc généralement de type Radiofréquence. Une cible de B_4C peut également être utilisée avec un mode d'excitation DC pour l'obtention de films de cBN⁸⁰. Ces cibles permettent également la synthèse de films ternaires de BCN^{81,82}.

1.3.4 Structure des couches de nitrure de bore

Les substrats les plus couramment utilisés pour le dépôt de couches minces de nitrure de bore sont le silicium, l'acier et le TiN. Sur ces types de substrat, le cBN ne peut pas être hétéroépitaxié à cause de la très grande différence de paramètre de maille. Pour le moment, seule,

l'hétéro épitaxie du cBN sur substrat de diamant CVD a été montrée⁸³. Les films obtenus sur d'autres types de substrat ont généralement une structure composée de différentes couches. Une image TEM typique d'un dépôt de cBN sur silicium est présentée Figure 1-11. Cette image révèle plusieurs couches successives à partir de la surface du substrat :

- Une mince couche amorphe à l'interface (aBN).
- Une couche de BN turbostratique (tBN).
- Une zone de nucléation.
- Une couche polycristalline de cBN.

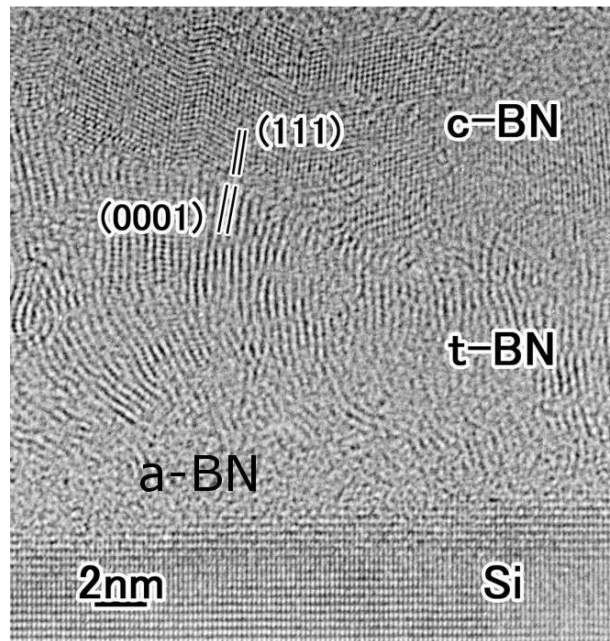


Figure 1-11 : Image HRTEM d'un film de cBN déposé sur silicium (Si) constitué d'une couche amorphe (a-BN), d'une couche de BN turbostratique (t-BN), d'une région de transition composée de cBN et de t-BN et de la couche de BN cubique (cBN)⁸⁴.

La fine couche amorphe 10 nm est souvent décrite comme du nitrure de bore amorphe (aBN). Cependant des études par ellipsométrie, EELS et EDX^{85,86}, montrent que cette couche est composée d'oxyde de silicium et d'un oxyde complexe composé de Si, B, N et O. Cette couche est créée par les ions venant du plasma au premier instant du dépôt⁸⁷.

Sur cette couche amorphe, une couche de BN turbostratique est formée. Lorsque le film est déposé sous un bombardement ionique suffisamment énergétique, le t-BN s'oriente avec un axe c perpendiculaire à la surface du substrat^{88,89}. Lorsque cette couche est déposée sans bombardement, l'axe c est parallèle à la surface de l'échantillon. L'origine de cette orientation des plans turbostratiques est encore à discuter mais pourrait être due à la minimisation des forces élastiques de « strain energy »⁹⁰ ou minimisation de l'énergie libre de GIBBS, ou

encore causée par déformation plastique^{91,92}. Les résultats de calculs théoriques ne sont cependant pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Sur la couche de t-BN texturée, la couche de cBN peut nucléer. Cette nucléation s'effectue par îlots séparés⁹³. Après la coalescence des îlots, les cristallites de cBN et de t-BN croissent. Lorsque la coalescence est complètement accomplie, du cBN quasi pur croît avec une structure colonnaire⁹⁴.

Il a été montré que les plans de t-BN orientés servent de support à la croissance des plans de cBN (111)⁹⁵. Ainsi, trois plans de cBN (111) se déposent sur 2 plans de t-BN (0002). Cette proportion correspond au ratio des densités et des longueurs de liaisons inter atomique (2.09 Å pour 3.33 Å) de 2/3⁹⁶ (Figure 1-12). Les cristaux de cBN sont généralement de très faible taille : 10-20 nm.

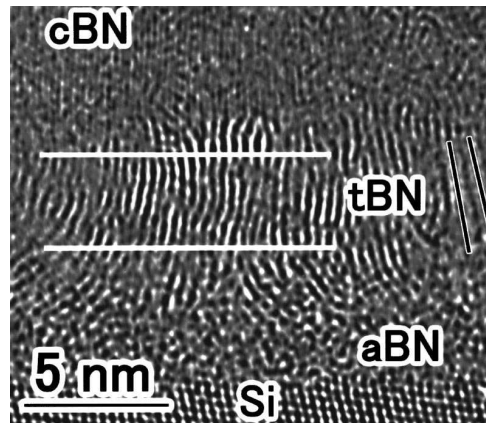


Figure 1-12 : Image HRTEM de l'interface t-BN / cBN.⁹⁷

1.3.5 Revue des études sur l'adhérence des films de nitrure de bore

Le problème qui se pose pour l'application industrielle des films de cBN est sa très mauvaise adhérence. En effet, les films délaminent du substrat, même pour des épaisseurs relativement faibles de 0.1-0.2 micron^{165, 98, 99 ,206}.

Une amélioration de l'adhérence requiert la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la nucléation et de la croissance du cBN ainsi qu'une connaissance de la nature de la rupture durant la délamination des films. Deux aspects essentiels gouvernent le problème de l'adhérence des films de cBN : la contrainte interne des films induite par le bombardement ionique intense¹⁰⁰ et la force d'adhésion à l'interface film/substrat. Les films déposés se

craquellent et délaminent généralement après quelques jours ou même parfois dès leur sortie de la chambre de dépôt.

Des résultats antérieurs ont montré que la rupture a lieu dans le film, à proximité du substrat dans les couches de aBN et hBN²⁰⁶. Plusieurs auteurs^{101,102} sont arrivés à des conclusions analogues suite à l'observation de hBN résiduel à la surface du substrat de silicium après le décollement du film. Ce type de rupture indique que la sous couche de hBN⁹⁸ est le maillon faible des films de c-BN. Les profils de contrainte en croissance ou par érosion, de même que les observations HRTEM permettent d'apporter une explication. En effet, ils indiquent que la couche intermédiaire de hBN est non seulement fortement contrainte mais aussi soumise à une contrainte de cisaillement importante qui croît avec l'épaisseur de la couche de cBN.

Diverses solutions à ce problème d'adhérence ont été envisagées comme l'introduction de couches intermédiaires tampons ou l'augmentation de la rugosité des substrats utilisés¹⁰³. Il a été démontré¹⁰⁴, que des gradients de bore, d'azote ou de carbone augmentent l'adhérence des films de cBN. Néanmoins, ces interfaces peuvent aller à l'encontre d'applications potentielles (applications en micro-électroniques). Une autre voie qui consistait à augmenter la température de dépôt a été explorée. Taylor *et al.*¹⁰⁵ ont obtenu des films épais et adhérents de cBN à des températures supérieures à 1000°C. Cependant des températures aussi élevées limitent le nombre de substrats possibles pour la croissance de cBN. Une troisième voie consiste à réduire le niveau de contrainte des films par des recuits post-dépôts ou implantation ionique. Kim *et al.*¹⁰⁶ rapportent une diminution de la contrainte jusqu'à 3 GPa après 40min. de recuit dans une atmosphère d'azote à 800°C. Widmayer *et al.*¹⁰⁷ ont aussi observé une réduction du niveau de contrainte, une transformation vers la phase hexagonale et une repulvérisation des films durant une implantation ionique à haute énergie (50-100 keV).

Il s'avère donc que les solutions pour augmenter l'adhérence des films sont de deux types. Le premier type de solution consiste à augmenter la force d'adhésion entre le film et le substrat par un contrôle de la surface au niveau de la propreté, de la rugosité, de la nucléation du film ou bien par l'emploi d'une couche intermédiaire adhérent fortement au substrat et au film à la fois. Le second type de solution consiste à réduire la contrainte du film pendant le dépôt (dépôt à haute température...) ou par un traitement post-dépôt (recuit ou implantation,...). L'amélioration de l'adhérence des films de cBN pourrait également être réalisée par la diminution ou même l'élimination de la couche intermédiaire de hBN comme le préconisent Reisse *et al.*⁹⁶

Des études antérieures²⁰⁶ menées par les chercheurs du laboratoire ont privilégié le second type de solutions et se sont intéressées à deux méthodes d'amélioration de l'adhérence en l'occurrence les recuits post-dépôt et les process multi étapes. Pour ce qui est de la première méthode, les recuits ont été réalisés dans une atmosphère d'azote, de 400 à 1000°C. Les analyses IR, effectuées après chaque recuit, ont montré que les films sont stables entre 400 et 900°C. Néanmoins, la réduction de la contrainte n'est que de 2 à 3 GPa et aucune amélioration notable de l'adhérence n'a été constatée. A partir de 950°C, ils ont observé un changement de composition de la sous couche h-BN qui conduit à une instabilité des films. En

effet, ils ont constatés par spectrométrie IR qu'à partir de cette température l'intensité des spectres IR diminue pour disparaître complètement à 1000°C. Une analyse plus fine de la composition des films (XPS, SIMS) est nécessaire pour comprendre ce comportement. Néanmoins, cela confirme le fait que la sous couche hBN est le maillon faible dans les films de cBN.

Le deuxième volet de solutions visant à améliorer l'adhérence des films de cBN et diminuer leur contrainte a consisté à mettre au point une procédure en deux étapes qui différencie les conditions de nucléation et de croissance. Après une période initiale de nucléation, deux paramètres ont été modifiés : un changement des flux d'ions à énergie constante a été réalisé dans un bati d'évaporation assisté par faisceau d'ions (IBAD) et un changement de l'énergie des ions à flux constant dans un système de pulvérisation. Les résultats obtenus montrent que les conditions de nucléation et de croissance de la phase cubique du BN ne sont pas les mêmes, le domaine de croissance du c-BN est beaucoup plus important que son domaine de nucléation. Une autre conséquence de ce procédé à deux étapes est une amélioration notable de l'adhérence des films. En effet, aucune craquelure ou délamination n'a été observée dans les films même six mois après le dépôt. De plus des mesures de scratch tests ont donné des valeurs de charges critiques de 5 à 7 N. Néanmoins, l'épaisseur de ces films ne dépassait pas 0.6-0.7 micron.

1.4 Conductivité thermique des couches minces diélectriques

La conductivité thermique (λ) est une propriété physique qui caractérise l'aptitude d'un corps à conduire de la chaleur. Elle définit la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps que ce corps est susceptible de transférer sous l'effet d'un gradient thermique. Dépendant essentiellement de la nature des matériaux considérés, la conductivité thermique est généralement en relation directe avec la nature et la structure des matériaux. A l'échelle microscopique, la conduction thermique résulte du transport d'énergie thermique par différents types de porteurs : molécules et atomes dans les gaz, électrons libres et trous dans les métaux et les semi-conducteurs, vibrations du réseau atomique pour les isolants électriques.

Dans un solide diélectrique, la conduction thermique est assurée par les vibrations élastiques du réseau cristallin. En effet, à une température donnée, les atomes d'un solide cristallin vibrent continuellement autour de leur position d'équilibre, l'amplitude de ces oscillations augmentant avec la température. Lorsque de l'énergie thermique est communiquée à l'une des extrémités d'un cristal, l'amplitude des vibrations atomiques augmente. Les forces inter atomiques assurant la cohésion du cristal, toute vibration atomique influence celle de ces plus proches voisins et se transmet de proche en proche avec une atténuation variable selon la nature du réseau cristallin. Ce mécanisme est à l'origine de la transmission de chaleur¹⁰⁸. Les

conditions imposées par la périodicité du milieu impliquent une quantification des fréquences de vibrations et des énergies. Tout se passe comme si l'onde contenait n quasi particules, d'énergie $\hbar\omega$ et de quantité de mouvements $\hbar q$, appelé *phonons*.

P.G. Klemens¹⁰⁹ montre que la conductivité thermique d'un solide diélectrique est donné par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{k_b}{2\pi^2\nu} \cdot \left(\frac{k_b \cdot T}{\hbar} \right)^3 \cdot \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \cdot \tau(x) \cdot dx \quad (1-2)$$

dans laquelle T_D est la température de Debye et $x = \hbar\omega/k_B T$.

L'équation précédente montre que la conductivité thermique dépend des propriétés du solide (vitesse, fréquence du son et température de Debye), mais également des mécanismes de diffusion des phonons possibles par l'intermédiaire du temps de relaxation moyen :

$$\tau : \frac{1}{\tau} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\tau_{\alpha}} \quad (1-3)$$

α étant le processus de diffusion et τ_{α} le temps de relaxation du processus α . τ est lié au libre parcours moyen (distance parcourue par la quasi particule entre deux interactions), ℓ , des phonons dans le matériau ainsi qu'à leur vitesse v , par la relation :

$$\ell = v \cdot \tau \quad (1-4).$$

Il est possible de classer les processus de diffusion limitant le libre parcours moyen des phonons en deux catégories. Dans la première, les interactions phonon-phonon liées à la structure même du solide, elles sont responsables de la conductivité thermique « intrinsèque »¹¹⁰ du matériau. La seconde contient les processus de diffusion, provenant des interactions entre les phonons et les imperfections du solide.

L'interaction phonon-phonon la plus probable est celle qui met en jeu trois phonons ; à partir de deux phonons un troisième est créé, ou un phonon donne naissance à deux phonons. Après interaction, la direction du flux énergétique peut être soit dans le même sens que le flux original, soit dans le sens opposé. Dans le premier cas, on parle de processus normaux ou processus N, dans le second de processus « umklapp » ou processus U. Les processus N ne participent pas directement à la résistance thermique du solide, seul les processus U sont à prendre en compte dans le calcul de la conductivité thermique. Leur temps de relaxation est donné par Klemens¹⁰⁹ et Parott¹¹¹ :

$$\frac{1}{\tau_u} = A \cdot T^3 \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (1-5)$$

Où A et B sont des constantes déterminées empiriquement à partir de mesures de conductivité thermique en fonction de la température. Lorsque T diminue, les processus U deviennent de

plus en plus improbables. De ce fait dans un monocristal parfait et infini, le libre parcours moyen des phonons augmente très rapidement lorsque la température décroît pour tendre vers l'infini à la limite du zéro absolu. Toutefois, lorsque le libre parcours moyen du phonon devient de l'ordre de grandeur de l'une des dimensions géométriques du cristal, les phonons se réfléchissent aux limites et la conductivité thermique est limitée par l'effet de dimension ou effet de taille¹¹².

Ainsi, la conductivité thermique diminue fortement lorsque les dimensions du cristal deviennent inférieures ou de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des phonons (diffusion des phonons aux frontières, diffusion à l'interface film substrat). L'existence de défauts ponctuels (atome étranger, substitution, lacune) en quantité non négligeable dans les couches minces nécessite de prendre en compte les phénomènes d'interactions phonon-défaut. Dans le cas général, un atome étranger de masse différente des atomes voisins, ajoute à l'effet de la différence de masse une modification des forces inter atomiques au voisinage du défaut, d'où une contribution supplémentaire à la diffusion des phonons. Pour de faibles concentrations, Dinwiddie¹¹³ montre à partir du model de Klemens¹¹⁴ que le temps de relaxation lié à l'interaction phonon-défaut peut-être donné par la relation :

$$\frac{1}{\tau_{imp}} = \omega^4 \left(\frac{ca^3}{4\pi v_s^3} \right) \cdot \left(\frac{\Delta m}{m} + 2 \frac{\Delta f}{f} \right)^2 \quad (1-6)$$

Avec c la concentration d'atomes étrangers, Δm la différence de masse entre impureté-hôte, m la masse atomique moyenne de l'hôte, f la constante de force atomique de l'hôte et Δf est la différence entre la constante de force atomique impureté-hôte et hôte-hôte.

Ces interactions sont particulièrement importantes dans le cas de films synthétisés par technique PVD. En effet, les importants flux ioniques générés par les procédés PVD créent de nombreux défauts dans les films déposés qui auront pour effet de limiter la conductivité thermique des couches minces obtenues. De plus, l'aluminium étant un matériau très réactif vis-à-vis de l'oxygène, l'incorporation de ce dernier élément est inévitable lors de la synthèse de films de nitrure d'aluminium.

1.4.1 Techniques de caractérisations des propriétés thermiques

Les méthodes de mesure adaptées à la caractérisation thermique des couches minces se répartissent en deux grandes catégories : les méthodes photothermiques et les méthodes électriques^{115, 116, 117, 118}.

Il existe **deux méthodes photothermiques** principalement utilisées pour la caractérisation des couches minces : la technique de l'effet mirage et la technique de photoréflexion.

La technique par effet mirage^{119, 120} consiste à mesurer parallèlement à la surface du film la déflexion d'un faisceau sonde consécutive à l'absorption par le film d'un rayonnement issu d'un faisceau laser. La surface du film à caractériser devant être absorbante, celle-ci est généralement recouverte d'un revêtement absorbant. Cette méthode étant basée sur la variation d'indice optique de l'air consécutif à son échauffement elle est peu adaptée à la caractérisation de film d'épaisseur inférieure à 100 μ m.

La technique de photoréflexion a été assez largement utilisée pour caractériser les propriétés thermiques des couches minces^{121 122}. Elle consiste à mesurer les variations d'intensité d'un faisceau laser (sonde) réfléchi par la surface de l'échantillon chauffée à l'aide d'un laser pompe (Figure 1-13). Ces variations sont dues à la dépendance en température du coefficient de réflexion. Comme dans le premier cas, il est également nécessaire de déposer un film métallique sur la surface de l'échantillon. Cette méthode présente deux avantages :

- En focalisant, à la limite de diffraction, les deux faisceaux laser à travers un microscope optique et en choisissant une fréquence de modulation élevée, on peut atteindre une résolution spatiale micrométrique.
- Si la mesure s'effectue au point d'impact du laser pompe ; le flux de chaleur étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon, on obtient la conductivité thermique $\lambda_{//}$, parallèle à la surface du film, alors que si la mesure est effectuée à une certaine distance, on obtient conductivité thermique normale à la surface λ_{\perp} .

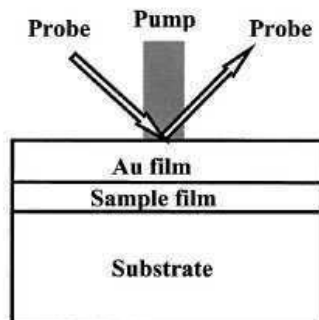


Figure 1-13 : Caractérisation thermique d'une couche mince par photo réflexion.¹²³

Les méthodes électriques sont basées sur l'échauffement d'une résistance déposée sous forme de couche mince à la surface de l'échantillon. La technique développée par Okuda et Ohkubo¹²⁴ permet de mesurer la conductivité thermique λ_{\perp} en mesurant la vitesse d'échauffement d'un film métallique (capteur), déposé à la surface de l'échantillon à caractériser, consécutif à l'injection d'un courant électrique sur de très courtes périodes (μs). L'échauffement est obtenu en relevant les variations de résistance électrique du capteur. La conductivité est identifiée en négligeant la capacité calorifique du métal.

La méthode « 3ω » développée par Cahill¹²⁵ est une extension de la précédente technique. Un ruban métallique est toujours utilisé pour chauffer et mesurer la température en surface de l'échantillon, mais comporte en plus quatre plots permettant la mesure du courant et de la tension (Figure 1-14). Ce capteur est alimenté par un courant alternatif de fréquence ω , qui engendre un signal thermique de fréquence 2ω au sein de la couche et du substrat. Cahill¹²⁵ montre que l'amplitude ΔT de la variation périodique de la température est inversement proportionnelle à la conductivité thermique et au logarithme de la fréquence. En mesurant ΔT en fonction de ω , on obtient donc directement λ_{\perp} .

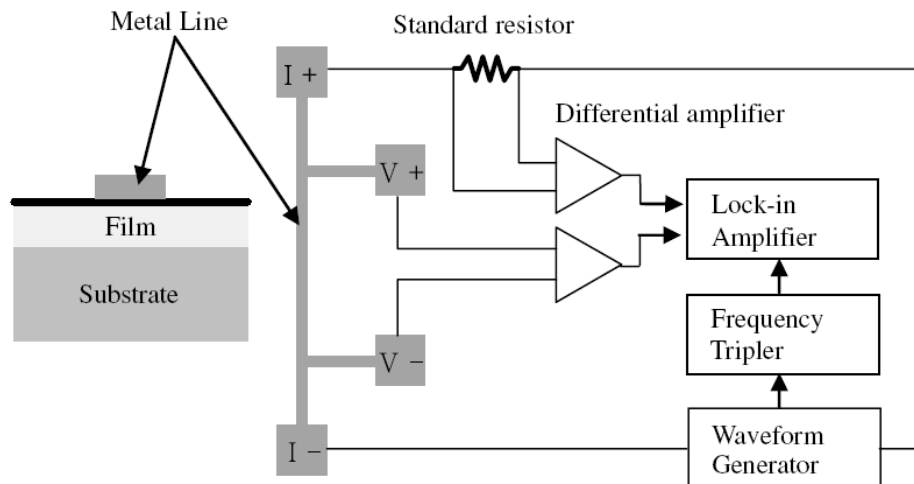


Figure 1-14 : Schéma de la méthode 3ω ¹³⁵.

Grâce à une technique très similaire, Swartz et Pohl¹²⁶ ont pu mesurer la conductivité thermique parallèle à la surface du film, λ_{\parallel} . Leur technique utilise deux rubans parallèles séparés de $2\mu m$, l'un servant de résistance chauffante et l'autre de capteur de température. La mesure est effectuée en régime permanent.

1.4.2 Conductivité thermique mesurée sur les couches minces

Borom¹²⁷ a été le premier à postuler que les monocristaux d'AlN seraient de très bons conducteurs de chaleur, mais que la diffusion des phonons sur les impuretés résiduelles limitait leur conductivité thermique à des valeurs très inférieures aux valeurs prédites théoriquement. La même année une revue générale des cristaux non métalliques à haute conductivité thermique de Slack¹²⁸, classe l'AlN dans les matériaux à forte conductivité thermique ($> 100 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$), au même titre que le nitrure de bore cubique (cBN), le nitrure de gallium (GaN), le silicium (Si), les carbures de silicium (SiC), l'oxyde de berilium (BeO) et le diamant. Le Tableau 6 synthétise les valeurs expérimentales de conductivité thermique mesurées dans la littérature pour l'AlN, le SiC et le diamant. Toutes les valeurs montrent que la conductivité thermique peut varier sur plusieurs ordres de grandeur en fonction, d'une part, du procédé de synthèse des films et d'autre part, de l'épaisseur. La taille de grain étant généralement fonction de l'épaisseur les films polycristallins, celle-ci à une forte influence sur la conductivité thermique mesurée. De même que pour toutes les autres propriétés physico-chimiques des films synthétisés à l'aide d'un procédé PVD, le pourcentage d'oxygène joue un rôle très important dans leurs propriétés thermiques.

Matériau	Conductivité thermique ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$)	Epaisseur des films	Méthode de mesure	Obs.	Ref.
Diamant CVD	$\lambda_{\perp} 10 - 2000$	100 nm – 1 mm	Photo thermique		129
Diamant nano-c	$\lambda_{\perp} 26$	16 μm	3 ω		130
CVD micro-onde	$\lambda_{//} 400 - 650$	20-40 μm	Photo thermique	Taille de grain 3.5 – 7 μm	131
Diamant	$\lambda_{\perp} 1370-1960$				132
SiC /AlN	$\lambda_{\perp} 272 / \lambda_{\perp} 180$	500-600 μm			
AlN (PVD) (Si et GaAs)	$\lambda_{//} 1 \text{ à } 4 \times 10^{-2}$	400 nm	Effet mirage	Pulvérisation magnétron (PVD)	133
AlN (PVD) (Si /100)	$\lambda_{\perp} 1 \text{ à } 5$	100 nm à 1 μm	Photo thermique	Fort taux d'oxygène	123
AlN (PVD) (LTCC)	$\lambda_{//} 3 - 26$	2 μm	Effet Mirage	Fort taux d'oxygène	134
AlN	$\lambda_{\perp} 2 - 76$	200 nm-2 μm			
SiC	$\lambda_{\perp} 1.5$	500 nm	3 ω	Pulvérisation magnétron	135
Matrice AlN / diamant (100nm)	$\lambda_{\perp} 250$	1 μm	3 ω	Pulvérisation magnétron	136
AlN (Monocristaux)	$\lambda_{\perp} 217 - 285$			Oxygène : $4.10^{19}/\text{cm}^3$ $2.10^{20}/\text{cm}^3$	137
AlN (Monocristaux)	$\lambda_{\perp} 150 - 250$				113
AlN (Céramique)	$\lambda_{\perp} 100 - 200$	5 mm	Photo-therm. (Laser flash)		138
AlN (Céramique)	$\lambda_{\perp} 130-170$	1 mm	Photo-therm. (Laser flash)		139

Tableau 6 : Revue des résultats publiés sur les conductivités des couches minces d'AlN et de diamant.

Cette dispersion des caractéristiques physico-chimiques se retrouvent également dans les oxydes de type Al_2O_3 , TiO_2 , HfO_2 et MgO . Lee¹⁴⁰ a montré que la conductivité thermique des films obtenus par pulvérisation magnétron dépendait du substrat mais également du type de pulvérisation (DC ou RF). Leur étude montre que la conductivité thermique des matériaux amorphes (SiO_2 , Al_2O_3) est proche de celle du matériau massif, alors que celle des films polycristallins (TiO_2) évolue très rapidement avec l'augmentation de la taille des grains (Figure 1-15). Ainsi, la conductivité thermique mesurée montre une très forte anisotropie dans le cas des couches minces de matériaux cristallins. Dans tous les cas Swartz¹²⁶ et Hagen¹⁴¹ montrent que les valeurs de $\lambda_{//}$ et λ_{\perp} sont plus faibles que la conductivité du matériau massif. Des études sur des couches minces de silicium¹⁴² amorphe déposé sur substrat de silicium monocristallin montrent des conductivités mesurées de l'ordre de $5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Ces valeurs apparaissent beaucoup plus faibles que la conductivité d'un monocristal de silicium ($150 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Une revue non exhaustive, mais relativement complète de la littérature concernant les conductivités thermiques associées aux couches minces montre une grande disparité dans les résultats, variant parfois sur plusieurs ordres de grandeur. Cette disparité peut être expliquée par les diversités structurales et morphologiques des matériaux étudiés. Cependant aucune étude reliant les propriétés physico chimiques des couches minces de nitrure d'aluminium de l'ordre du micromètre à leurs propriétés thermiques n'est actuellement disponible.

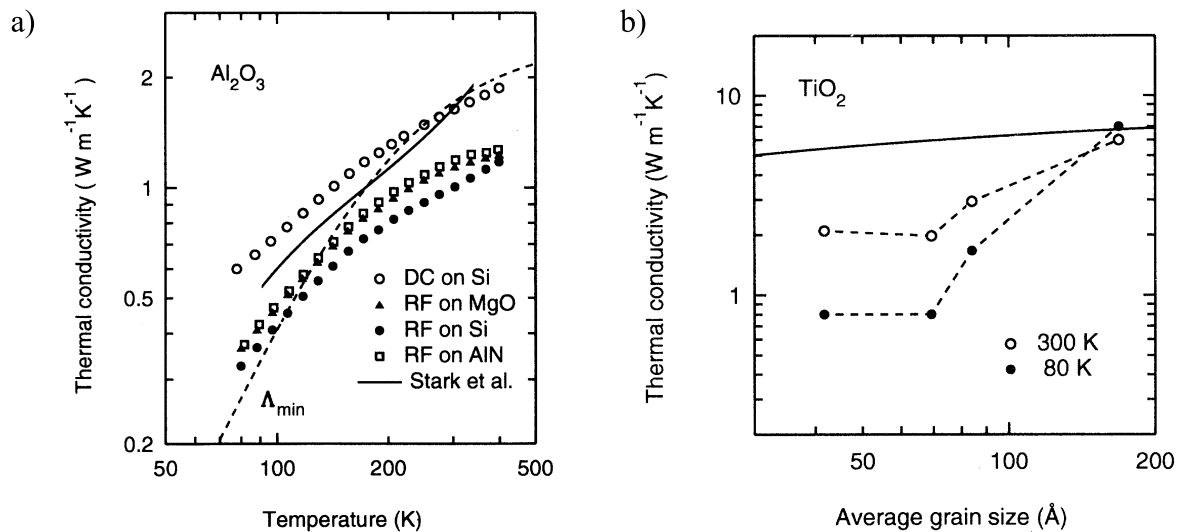


Figure 1-15 : Evolution de la conductivité (a) pour des films d' Al_2O_3 en fonction de la température et du type de procédé utilisé pour le dépôt (b) pour des films de TiO_2 en fonction de la taille de grain.¹⁴⁰

Dans ce manuscrit une étude approfondie des propriétés morphologiques et structurales des films de nitrure d'aluminium est présentée au chapitre 3. Ces propriétés sont ensuite mises en relation avec les valeurs de conductivités thermiques mesurées pour les films synthétisés et enfin comparées à un modèle théorique présenté au chapitre 5.

Chapitre 2 PROCEDES EXPERIMENTAUX UTILISES

Le procédé utilisé dans cette étude pour le dépôt des couches minces, la pulvérisation cathodique magnétron, est un procédé de dépôt par plasma froid. Ce second chapitre, après une présentation des plasmas froids, présente les notions générales associées à ce procédé de pulvérisation cathodique magnétron réactive. Par la suite, les réacteurs expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation du plasma seront présentés. Enfin les méthodes de caractérisations des couches minces obtenues seront décrites.

2.1 Les plasmas froids

Le procédé de pulvérisation cathodique magnétron utilise les ions générés dans un plasma froid généré par une décharge électrique à travers un gaz. Dans ce paragraphe, ce type de plasma va être décrit en détail.

Le terme « plasma » fut proposé par I. Langmuir en 1928¹⁴³, par analogie avec le plasma sanguin alors qu'il étudiait les décharges électriques à vapeur de mercure. Deux versions sur l'origine de cette analogie existent : la première est une analogie entre les propriétés de transport du sang et celle des colonnes lumineuses, la seconde est une origine grecque du terme qui signifierait 'modeler', étant donné la capacité de ces décharges à se modeler à la forme les contenant¹⁴⁴.

D'un point de vue technique, le plasma est un état de la matière constitué de particules neutres (atomes, molécules et radicaux) et chargées (ions et électrons). De manière simple, un plasma peut être considéré comme un gaz partiellement ionisé. La transformation d'un gaz en un plasma ne s'effectue pas à température constante pour une pression donnée, avec une chaleur latente de changement d'état, comme pour les autres états (solide, liquide, gaz), mais au travers d'une transformation progressive.

Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures associées aux molécules de gaz peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui forme le plasma.

Un plasma peut également se former à basse température s'il existe une source d'ionisation extérieure. C'est par exemple le cas de l'ionosphère, qui bien que froide, subit en permanence un intense bombardement ionisant de particules venant du soleil. Les aurores boréales polaires sont l'une des manifestations de ce plasma.

Cet état de la matière est le plus commun dans l'univers (99 % de la matière connue), car il se retrouve dans les étoiles, le milieu interstellaire et aussi l'ionosphère terrestre. A une autre échelle, on trouve également des plasmas dans les tubes fluorescents, les lampes à vapeur métallique, les propulseurs spatiaux. Enfin ces plasmas sont couramment utilisés dans l'industrie notamment en micro-électronique.

2.1.1 Grandeur caractéristique des plasmas froids

Les plasmas se caractérisent d'abord par leur degré d'ionisation et leur température.

Le degré ou taux d'ionisation ' α ' représente la proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules composant le plasma ; il 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.

La température des espèces d'un plasma rend compte de l'énergie cinétiques des espèces en présence et donc de leurs vitesses. Dans un gaz à l'équilibre thermodynamique, les particules se déplacent de manière aléatoire. Elles échangent de l'énergie lors de collisions et leurs vitesses se répartissent alors de manière probabiliste (selon la statistique de Maxwell-Boltzmann). A partir de la valeur moyenne de leur énergie cinétique $\langle E_c \rangle$, la température du gaz est définie par la relation :

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

avec k la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T la température. La température des espèces s'exprime généralement en eV ou K, où 1 eV ($= 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) correspond à 11600 K. On définit ainsi une température pour chaque types d'espèces T_e , T_i , T_n , correspondant respectivement à la température des électrons, des ions et des neutres.

Deux cas sont alors possibles définissant deux types de plasma :

- ✦ Les plasmas chauds dans lesquels le degré d'ionisation est élevé et proche de l'unité, principalement constitué d'électrons et d'ions en équilibre thermodynamique ($T_e = T_i = T_n$). Ce type de plasma correspond typiquement aux réactions de fusion produites à la surface du soleil ou encore expérimentalement dans les enceintes Tokamak.
- ✦ Les plasmas froids pour lesquels $T_e \gg T_i, T_n$, (milieu hors équilibre thermodynamique) et où le taux d'ionisation est faible ($\alpha < 1 \%$). Ce sont les plasmas utilisés dans la vie courante (néon, lampe à décharge lumineuse, écran plasma), dans l'industrie, ainsi qu'en laboratoire. Ils sont générés par une décharge électrique à travers un gaz ou par transfert d'énergie d'une onde électromagnétique (Radio Fréquence ou micro-onde). Les ordres de grandeur des températures mises en jeu sont : T_e : 12000 à 60000 K ($\cong 1$ à 5 eV), T_i : 500 à 1000 K ($\cong 1/10$ eV), et T_n : 300 K ($\cong 1/10$ eV). C'est ce type de plasma que nous utiliserons lors de ce travail.

Le plasma est ainsi un milieu créé et maintenu par les interactions entre les espèces chargées et les neutres. La section suivante décrit les phénomènes et réactions mis en jeu dans les plasmas froids.

2.1.2 Interactions entre particules dans les plasmas froids

Les particules constituant un plasma interagissent entre elles ainsi qu'avec les parois environnantes. Pour que l'interaction soit efficace, il faut qu'il y ait collision. Les collisions peuvent être de deux types : élastiques (échange d'énergie cinétique) et inélastiques (échange d'énergie interne et modification de la quantité de mouvement). L'efficacité ainsi que le sens du transfert d'énergie va principalement dépendre du type de particules considérées ainsi que du type de collisions.

Dans le cas de collisions élastiques, le coefficient de transfert d'énergie s'écrit :

$$\frac{E_c}{E_i} = \frac{4.M_i.M_c}{(M_i + M_c)^2} \cos^2 \theta \quad (2-3)$$

avec E_i , M_i l'énergie et la masse de la particule incidente et E_c l'énergie transférée à l'autre particule, M_c sa masse et θ l'angle entre les deux vitesses des particules incidentes.

Par exemple lors d'une collision électron molécule d'azote ce rapport est égal à 10^{-4} , l'électron est dévié de sa trajectoire sans perdre de vitesse. Dans le cas de particules de masses équivalentes, ce rapport tend vers 1 et il y a alors échange d'énergie entre les particules.

Dans le cas de collisions inélastiques, l'énergie de la particule cible est augmentée d'une quantité ΔU . La quantité maximale d'énergie transmise s'exprime selon l'expression :

$$\frac{\Delta U}{E_i} = \frac{M_c}{M_i + M_c} \cos^2 \theta \quad (2-4)$$

dans le cas d'une collision électron azote, le rapport tend vers 1. Les collisions électron azote auront donc comme effet d'augmenter l'énergie interne de la particule lourde (Argon, Azote, ...), ce qui pourra exciter, ioniser, ou encore dissocier les atomes ou molécules au sein du plasma. Le changement d'énergie cinétique des particules est dû aux collisions avec les espèces de masses semblables. Si le nombre de collisions est grand, l'échange d'énergie cinétique est important, on parle alors de thermalisation.

Pour rendre compte des collisions dans le plasma, on définit couramment deux grandeurs : la section efficace de collision ' Ω ' et le libre parcours moyen ' l_{pm} '. La section efficace évolue de manière non linéaire avec l'énergie des particules incidentes, comme présentée Figure 2-1.

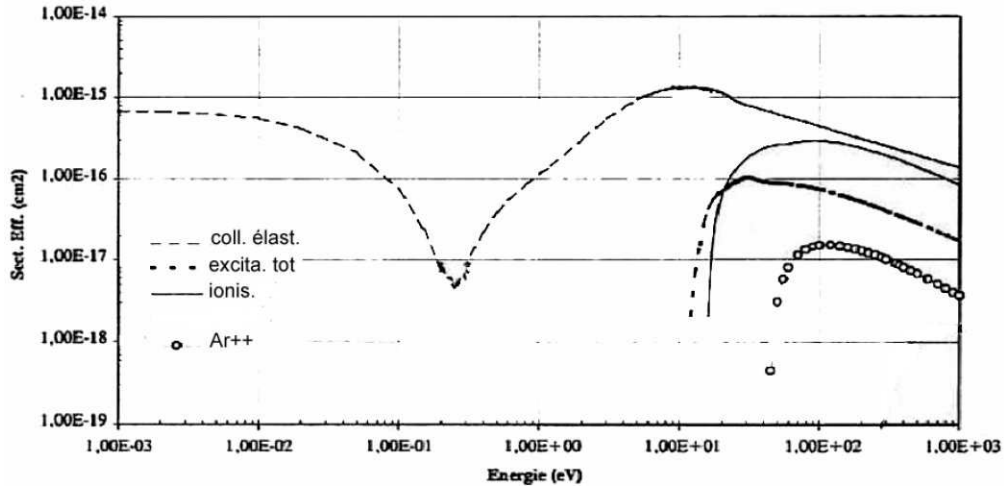


Figure 2-1 : Evolution des sections efficaces de collision électron Argon en fonction de l'énergie des électrons incidents¹⁴⁵.

(En pointillé est représenté la section efficace de collisions élastiques, en pointillé gras la section efficace d'excitation, la ligne continue représente la section efficace d'ionisation, et les points représentent la section efficace de double ionisation).

Les électrons doivent donc avoir une énergie suffisante afin d'effectuer des collisions inélastiques et ainsi exciter ou ioniser le gaz (Argon dans notre cas).

Le libre parcours moyen (lpm) correspond à la distance parcourue par un électron ou un neutre ente deux collisions. Il est défini par :

$$lpm = 1 / \Omega.n_c \quad (2-5)$$

avec n_c la densité de particules considérée. Pour les espèces neutres, cette densité est inversement proportionnelle à la pression du gaz. Le lpm est donc très fortement dépendant de la pression considérée, comme l'illustre la Figure 2-2.

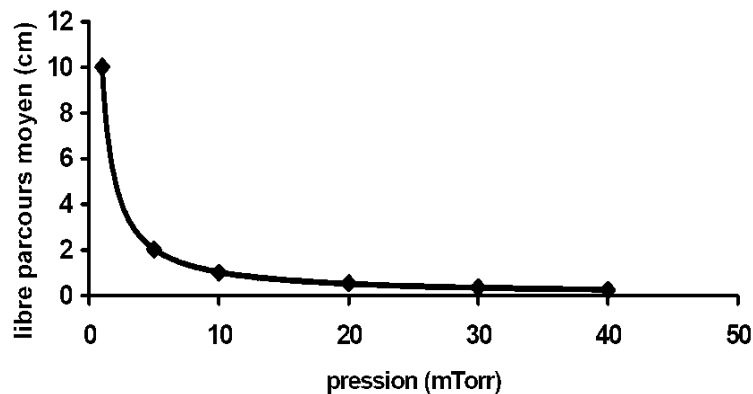


Figure 2-2 : Evolution du libre parcours moyen en fonction de la pression d'argon pour une collision élastique électron-argon. La section efficace étant prise à 10eV.¹⁴⁵

En fonction du libre parcours moyen, de l'énergie des espèces et du type d'espèces contenues dans le plasma, différents types de transferts d'énergie vont se produire entre les particules. Ces transferts peuvent avoir différentes formes et provoquer différentes réactions : dissociations, ionisations, excitations. Ces processus vont être décrits dans le paragraphe suivant.

2.1.3 Réaction dans les plasmas froid

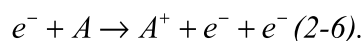
Cette partie expose les principales interactions se produisant dans les plasmas. Celles-ci sont principalement de deux types, les collisions électron-neutre ou électron-ion et les collisions entre particules lourdes (neutre et ion).

2.1.3.1 *Les collisions par impact électronique*

Réaction d'excitation : elle correspond à la collision inélastique d'un atome ou d'une molécule avec un électron. L'atome ou la molécule voit alors son énergie interne augmenter. Généralement, cet état d'excitation est instable et noté A^* . Si l'atome se désexcite en émettant un photon, il est dit radiatif. Pour les molécules, la situation est plus complexe : outre les niveaux électroniques excités, une excitation rotationnelle et vibrationnelle est également possible.

Cependant, il arrive que la transition radiative soit interdite, l'atome ne peut alors se désexciter, il est dit métastable (A_m) et conserve son énergie pendant un temps de l'ordre du millièème de seconde, voire même de quelques secondes (pour comparaison, les processus radiatifs ont une durée de vie de l'ordre 10^{-8} s). L'argon possède deux niveaux métastables à 11.5 et 11.7 eV, ce type de particule peut donc transporter l'énergie et participer à certaines réactions.

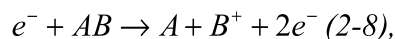
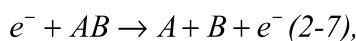
Ionisation par impact électronique : un électron ayant acquis suffisamment d'énergie peut ioniser un atome ou une molécule. L'énergie d'ionisation de seuil est appelée potentiel d'ionisation (PI). L'équation de réaction s'écrit comme suit :



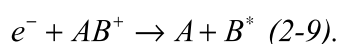
Cette réaction est très importante car elle produit les particules ionisées nécessaires à l'entretien du plasma. Cette réaction peut également se produire avec un électron d'énergie inférieure au PI si l'atome cible est dans un état métastable au moment de la collision.

Réaction de recombinaison : cette réaction correspond à la recombinaison d'un ion et d'un électron pour former un atome neutre. Cette réaction n'est possible qu'en présence d'un troisième corps qui est souvent une surface ou un autre atome, qui absorbe l'excédent d'énergie et devient ainsi un atome excité A^* .

Dissociation par impact électronique : cette réaction conduit à la production de fragment de molécules neutres, excités ou encore ionisés selon les réactions :



une recombinaison peut également avoir lieu selon la réaction :



Les produits de la dissociation sont souvent des espèces chimiquement très réactives, tels que N et O.

L'attachement électronique : Un anion peut se former lorsqu'un électron de faible énergie rencontre une espèce suffisamment électronégative. Les gaz rares ne sont pas sujets à ces phénomènes, mais en revanche les gaz halogène ou l'oxygène peuvent capturer un électron (Cl^- , O_2^-).

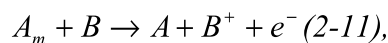
2.1.3.2 Les collisions entre particules lourdes

L'échange de charge : il correspond à la capture par un ion positif d'un électron d'un atome neutre.



Cette réaction est importante dans l'échauffement du gaz car l'ion lent produit est accéléré par les champs électriques.

L'ionisation par un atome dans un état métastable : si l'énergie du niveau métastable est supérieure au potentiel d'ionisation de la particule cible, alors l'ionisation peut survenir.



cette réaction est connue sous le nom d'ionisation de Penning.

2.1.4 Gaine, potentiel plasma et potentiel flottant

Le champ électrique au sein du plasma étant supposé nul, alors son potentiel électrique est constant et appelé potentiel plasma V_p .

Lorsqu'un substrat ou un objet isolant est placé dans le plasma, le potentiel électrique de sa surface va évoluer par rapport au potentiel du plasma de façon à ce que le courant total recueilli par la surface de l'objet s'annule. Cet état correspond à une égalisation du flux d'électrons et d'ions positifs arrivant sur la surface. Pour cette condition le potentiel de l'objet se trouve à un potentiel appelé potentiel flottant V_f . La valeur de ce potentiel est inférieure à celle du potentiel plasma.

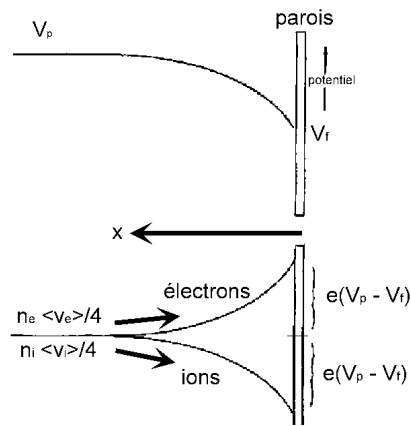


Figure 2-3 : Evolution du potentiel électrique (a), et de la barrière de potentiel (b) pour les ions au voisinage du substrat¹⁴⁵.

La Figure 2-3 présente l'évolution de la différence de potentiel entre la paroi et un objet immergé dans le plasma. Les ions arrivant aux frontières du plasma rencontrent un puits de potentiel qui les accélère vers la surface et les électrons voient un puits de potentiel qui repousse les électrons ayant une faible énergie (vitesse). Le potentiel de l'objet s'ajustera jusqu'à une valeur permettant d'équilibrer les flux électroniques et ioniques. Cette différence provoque l'apparition d'une zone où l'électro-neutralité n'est pas respectée, $n_i > n_e$, appelée gaine (Figure 2-4)

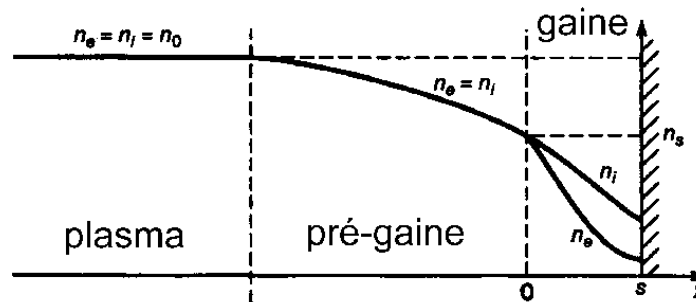


Figure 2-4 : Structure d'une gaine¹⁴⁵.

L'expression de $V_p - V_f$ est donnée par :

$$V_p - V_f = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{M_i T_e}{M_e T_i} \right) \quad (2-12),$$

cette différence est donc fonction de la température des électrons T_e . Tout se passe comme si le plasma réagissait à la fuite des électrons sur les parois en augmentant son potentiel V_p , et ce, jusqu'à ce que l'équilibre entre perte électronique et ionique soit atteint.

2.1.5 La pulvérisation cathodique par plasma

La pulvérisation est le terme décrivant le mécanisme par lequel des atomes sont arrachés de la surface d'un matériau suite à une collision avec des particules de haute énergie. Le choix du matériau de dépôt se fait par le choix de la cible et des gaz de décharge. Pour cela on utilise des plasmas froids. Les surfaces en contact avec le plasma vont être soumises à un bombardement ionique plus ou moins intense. D'un point de vue pratique, le plasma est créé entre deux électrodes métalliques (procédé diode). Comme la cathode est polarisée très fortement négativement (-100 à -1000 V), si l'on fixe une cible sur la cathode, les ions vont être très fortement accélérés au voisinage de cette cathode et atteindre des énergies de 100 à 1000 eV. Lorsque les ions atteignent la surface de la cible, plusieurs phénomènes peuvent se produire (Figure 2-5 et Figure 2-7):

- L'ion rebondit sur la surface en se neutralisant
- L'ion s'implante dans la cible
- L'ion pulvérise les atomes de la cible. Dans ce cas, l'impact de l'ion sur la cible provoque une cascade de collisions d'atomes dans la cible qui peut aboutir à l'éjection d'un ou plusieurs atomes désignés par le terme atomes pulvérisés (Figure 2-5). Les atomes pulvérisés traversent le plasma et peuvent se condenser sur la surface d'un substrat. La pulvérisation s'accompagne souvent d'un phénomène d'émission d'électrons secondaires. Le coefficient d'émission d'électrons secondaires varie beaucoup avec l'état de surface de la cible (morphologie, oxydation, nitruration, ...); en revanche l'énergie des ions incidents n'a qu'une très faible influence sur ce coefficient. Les électrons secondaires sont fortement accélérés par le champ électrique dans la gaine. Ils jouent un rôle majeur dans le maintien de la décharge.

Ces caractéristiques des plasmas vont permettre d'effectuer non seulement des traitements de surfaces et de l'implantation d'ions et mais également des dépôts de couches minces.

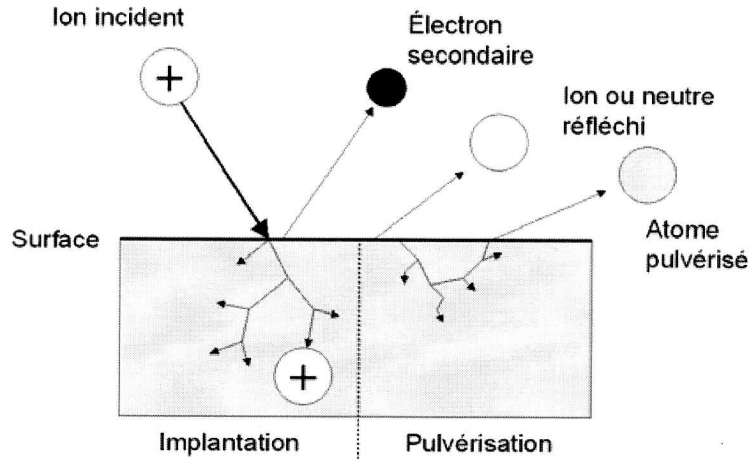


Figure 2-5 : Schéma du processus de pulvérisation¹⁴⁶.

Dans le cas de la pulvérisation, un paramètre important est le rendement de pulvérisation qui correspond au nombre d'atomes éjecté de la cible par ion incident. Il dépend des masses et des numéros atomiques de l'ion et des atomes de 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 (Figure 2-6) au moins jusqu'à quelques keV. Au-delà de quelques KeV, le rendement de pulvérisation est presque constant jusqu'à une certaine valeur puis diminue.

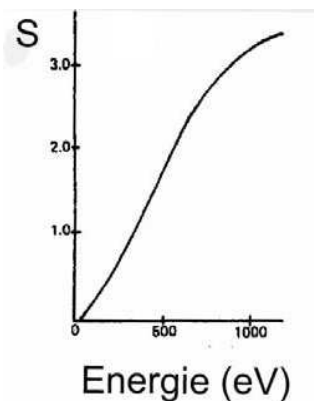


Figure 2-6 : Rendement de pulvérisation (nombre d'atomes éjectés de la cible par ion incidents) en fonction de l'énergie des ions Ar^+ pour une cible de Cu ¹⁴⁷.

2.1.6 Procédé magnétron

Le dépôt de couches minces par procédé diode décrit dans le paragraphe précédent présente certaine limitation. Les hautes pressions nécessaires à la production de la décharge plasma limitent le libre parcours moyen des atomes pulvérisés. Les épaisseurs de gaines sont typiquement de l'ordre du centimètre, soit plusieurs fois la valeur du libre parcours moyen.

Les ions traversant la gaine ont dans ce cas une probabilité élevée de collision avant d'atteindre la cible. Ceci, engendre une diminution importante de leur énergie cinétique avant d'impacter la cible et une diminution du rendement de pulvérisation en résulte.

Au début des années 1970, afin de pallier à ces différents inconvénients les cathodes magnétron ont été développées. Le principe de ces cathodes (Figure 2-7) est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode. L'intensité du champ magnétique de ces aimants est usuellement de quelques centaines de Gauss¹⁴⁸. La combinaison du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{B} , lié aux aimants agit sur les trajectoires des électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz,

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (2-13)$$

où e est la charge des électrons et v leur vitesse. Les électrons sont alors piégés par les lignes de champ magnétique, autour desquelles ils ont une trajectoire hélicoïdale. Les électrons voient leur trajet augmenter très fortement, ce qui augmente leur probabilité d'interagir avec les autres particules du plasma. Dans de telles conditions, le plasma est amorcé et maintenu à de plus basses pressions typiquement (0.1 Pa), les gaines sont alors non collisionnelles et les rendements de pulvérisation augmentent. Les ions sont ainsi accélérés dans les gaines sans subir de collisions. Ils arrivent donc avec des énergies cinétiques élevées, fixées par la différence de potentiel entre la surface de la cible et le plasma. Ces énergies élevées, dans la plage de quelques centaines d'eV, permettent d'atteindre des rendements de pulvérisation significatifs.

Toutefois, l'effet magnétron est inhomogène spatialement : il est maximal lorsque les vecteurs de champ électrique \vec{E} et de champ magnétique \vec{B} sont perpendiculaires. Dans la zone où cette condition est respectée, le piégeage est maximal et induit une zone dans laquelle la densité ionique est également maximale, ce qui se traduit par une érosion inhomogène de la cible. Dans ce type de procédé, seul 30 à 40 % de la cible est érodée.

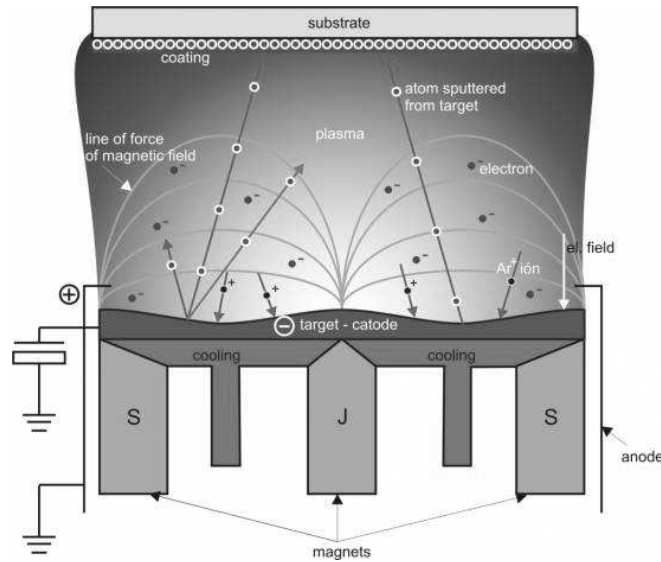


Figure 2-7 : Principe de la pulvérisation magnétron¹⁴⁹

Les configurations de champ magnétique des magnétrons peuvent schématiquement être décomposées en trois cas (Figure 2-8).

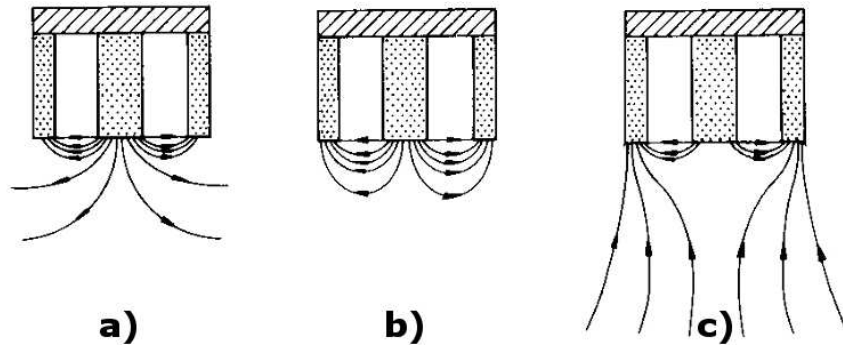


Figure 2-8 : Représentation schématique des trois types de configurations magnétrons.¹⁵⁰

Dans le premier cas (*cas a*), le magnétron est dit déséquilibré. Cette configuration permet aux électrons de fuir vers les parois de l'enceinte de dépôt.

Dans le second cas (*cas b*), toutes les lignes de champ qui émanent d'un pôle convergent vers un autre pôle, et le champ est fermé. On parle alors de magnétron équilibré de type 1. Les électrons sont alors fortement confinés au voisinage de la cible et peu d'électrons sont disponibles dans l'espace cible-substrat pour ioniser le gaz, conduisant à un courant de substrat faible. Dans cette étude, une configuration de ce type a été utilisée pour la synthèse des films d'AlN.

Dans le troisième cas (*cas c*), les lignes de champ magnétique permettent aux électrons de fuir vers le porte substrat et d'ioniser les espèces dans l'espace cible-substrat, permettant ainsi d'augmenter le courant du substrat et le nombre d'espèces qui bombardent celui-ci. Ce type de configuration de magnétron déséquilibré est noté de type 2. Cette configuration a également été utilisée dans notre étude pour la synthèse des films d'AlN.

2.1.7 Réacteurs expérimentaux

Dans cette étude, deux réacteurs ont été utilisés pour la synthèse des couches minces. Ces deux réacteurs utilisent des procédés magnétron, le premier a été utilisé pour le dépôt de couches minces de nitrure d'aluminium et le second pour les dépôts de couches minces de nitrure de bore.

2.1.7.1 Enceinte magnétron utilisée pour le dépôt de films de nitrure d'aluminium

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est constitué d'une enceinte cylindrique de 33 cm de hauteur et 32 cm de diamètre (Figure 2-9), en acier inoxydable¹⁵¹. Cette dernière comporte deux hublots de 10 cm, permettant les diagnostics optiques ainsi qu'une visualisation du plasma. Ce dispositif est associé à un système de pompage turbo moléculaire (vitesse de pompage de 350 l/s) lui-même associé à une pompe primaire (vitesse de pompage de 16 m³/h). Le vide résiduel ainsi obtenu dans l'enceinte de dépôt est inférieur à 10⁻⁴ Pa.

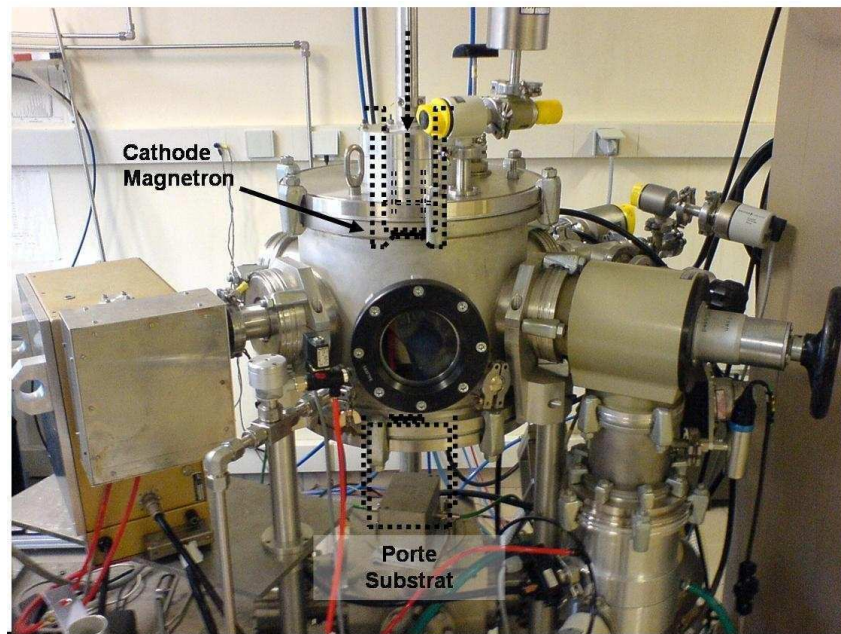


Figure 2-9 : Photographie du réacteur magnétron utilisé pour le dépôt de nitrure d'aluminium.

La pression de base est mesurée à l'aide d'une jauge Penning à cathode froide et la pression pendant le dépôt est mesurée par une jauge capacitive Baratron. Les gaz utilisés dans cette

étude sont l'argon et l'azote. Le débit de chacun des gaz est mesuré par des débitmètres massiques pour des flux variant de 0 à 20 sccm.

Le porte substrat (diamètre 10 cm) peut être au potentiel flottant ou à la masse. Les cathodes magnétron sont des cathodes de diamètre 2 pouces (5cm). Les cibles d'aluminium utilisées sont de pureté 99,995 % et de 3 ou 6 mm d'épaisseur. La source magnétron est alimentée en DC régulée en puissance. Les puissances appliquées varient de 50 à 300 W. La puissance maximale qui peut-être délivrée par le générateur DC est de 1 kW ; la tension maximale de 1000 V et le courant maximal de 1 A. La pression pendant le dépôt varie typiquement entre 0.1 Pa et 10 Pa. La distance cible substrat peut être ajustée entre 3 et 10cm. Pendant le dépôt la température du substrat n'est pas régulée et varie en fonction des conditions expérimentales entre 50 et 250 °C.

Un cache placé entre la cathode et le substrat permet de réaliser un nettoyage de la cible en plasma d'argon avant le dépôt, ainsi qu'une nitruration de la cible.

2.1.7.2 Enceinte magnétron utilisée pour le dépôt de films de nitrure de bore

Les dépôts de nitrure de bore ont été réalisés à 'L'institute of ion beam physics and materials research' de Dresde (Allemagne). L'enceinte utilisée est présentée Figure 2-10.

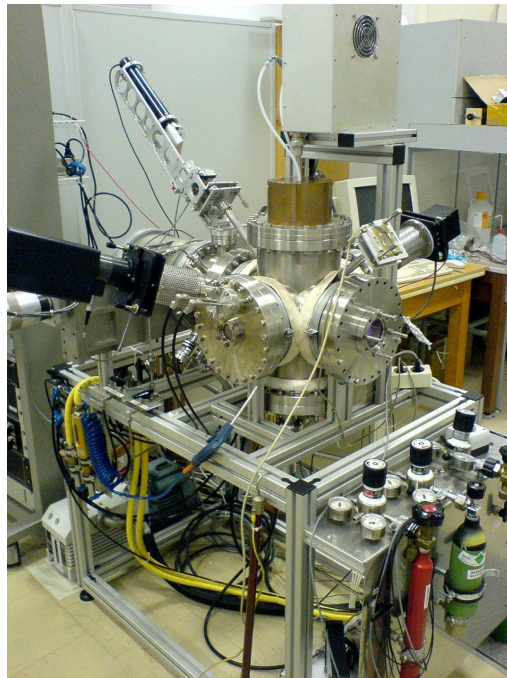


Figure 2-10: Photographie du réacteur magnétron utilisé pour le dépôt de nitrure de bore.

Le vide résiduel obtenu dans ce système est de 2×10^{-5} Pa. La pression de travail est de 0.2 Pa. Le mélange gazeux utilisé est un mélange d'Argon et d'Azote. La cible de hBN est montée sur une cathode magnétron de 2 pouces, alimentée par un générateur RF opérant à 13.56 MHz. La puissance injectée sur la cible est de 250 W. Avant le dépôt, le substrat est chauffé à 700 °C pendant 30 minutes afin de dégazer et de désorber les parois du réacteur avant le dépôt, le substrat est maintenu à la température de 350 °C.

Le substrat est polarisé en DC pendant le dépôt, la séquence de polarisation est décrite au chapitre 4.

Ce réacteur est également équipé d'un ellipsomètre permettant de mesurer pendant le dépôt l'épaisseur du film déposé, et d'un système permettant de mesurer l'évolution des contraintes du film pendant le dépôt⁷⁸.

2.2 Analyse des plasmas magnétron

Ce chapitre présente les techniques expérimentales de caractérisation du plasma utilisées dans cette étude : la spectroscopie d'émission optique et la sonde de Langmuir.

2.2.1 Spectroscopie d'émission optique (OES)

Dans les plasmas froids, les atomes et molécules neutres entrent constamment en collision avec les électrons. Ces espèces peuvent alors se trouver excitées. Si l'état d'excitation est radiatif, alors l'atome ou molécule se désexcitera en émettant un photon. Chaque atome ou molécule possédant son propre système de niveaux d'énergie, le photon émis par un atome ou une molécule est donc caractéristique de la particule émettrice. Il est ainsi possible en analysant la lumière provenant du plasma de déterminer les espèces présentes dans le plasma. L'intensité du rayonnement émis par le plasma est directement liée à la densité d'espèces excitées.

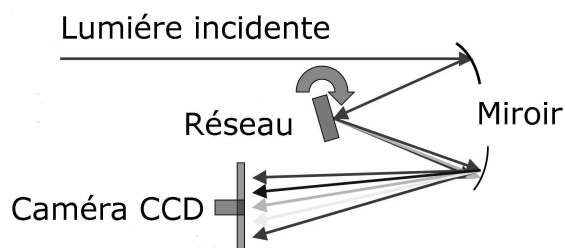


Figure 2-11 : Schéma de principe d'un monochromateur.

D'un point de vue pratique, la spectroscopie d'émission optique consiste à collecter la lumière émise par le plasma au moyen d'une fibre optique placée devant un hublot, voire directement dans le plasma (celle-ci est alors protégée par un réseau de collimateur). Dans notre cas, le hublot utilisé est en quartz afin de transmettre les radiations dans l'ensemble du spectre UV / visible. La fibre optique, d'un diamètre de 200 μm , assure le transport de la lumière du hublot au spectromètre. Un monochromateur permet de disperser spectralement le signal lumineux, grâce à un réseau de diffraction (Figure 2-11). Le signal ainsi dispersé en longueur d'onde est envoyé sur une caméra CCD. Le monochromateur, utilisé dans notre cas, est un Acton Research Spectra Pro 500i de longueur focale. Le réseau holographique utilisé comporte 2400 traits/mm. La caméra est de marque Princeton Instruments et comporte une matrice de 512x512 pixels de 24 μm de largeur. Avec le système utilisé, la résolution est d'environ 0,04 nm sur une plage de longueur d'onde de 190 à 1100 nm.

2.2.2 Sonde de Langmuir

Cette méthode, proposée par I.Langmuir en 1924¹⁵², donne accès aux densités électroniques et ioniques ainsi qu'aux valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant. Il est aussi possible de déterminer les fonctions de distribution en énergie des électrons, qui fournissent une indication sur les probabilités de réaction. Les valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant sont une indication de l'énergie des ions bombardant le film en croissance. La densité électronique (et ionique) reflète le taux d'ionisation du gaz et permet ainsi d'estimer les flux d'ions bombardant le film en croissance. Dans le cas du traitement de surface ou du dépôt par plasma, ces données sont très utiles pour la compréhension et la mise au point d'un procédé.

2.2.2.1 *Principe*

Les mesures pas sonde de Langmuir permettent de déterminer localement les caractéristiques électriques des plasmas, i.e. les densités électroniques (n_e) et ioniques (n_i), la température électronique (T_e), le potentiel plasma (V_p), et le potentiel flottant (V_f), ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons. A partir de la connaissance de ces paramètres, une évaluation du flux d'ions (ϕ_{ion}) est alors possible.

Techniquement, la sonde de Langmuir se compose d'un petit conducteur, généralement un fil de tungstène de 0.1 à 1 mm de diamètre, inséré dans un tube céramique (alumine en général) afin d'être isolé du plasma, à l'exception d'un petit morceau à son extrémité (2 à 10 mm) exposé au plasma.

Un tel système va permettre de collecter le courant provenant du plasma pour différentes tensions appliquées sur la sonde V_s . Ce courant sera la somme des courants électroniques I_e et ioniques I_i . Le tracé de la courbe $I_s = f(V_s)$, permet de déterminer les paramètres électriques du plasma.

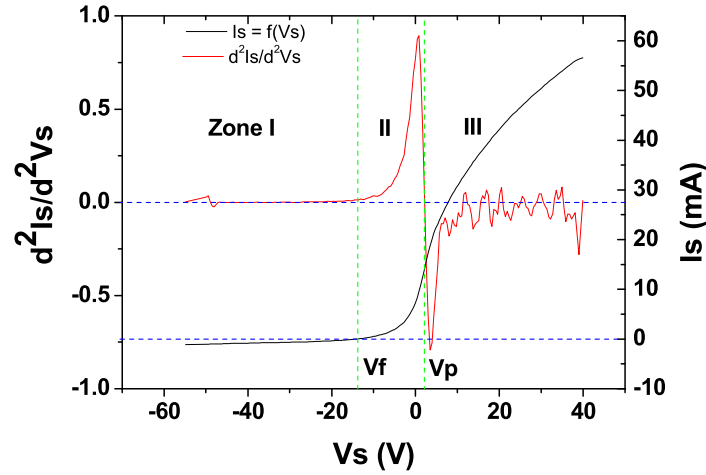


Figure 2-12 : Courbe $I_s(V_s)$, mesurée par sonde de Langmuir, et sa dérivée seconde d^2I_s/d^2V_s , en rouge. Le plasma correspond à un plasma d'argon et d'azote généré par une source magnétron excitée en DC. La cible est une cible d'aluminium. (Rapport $Ar/N_2=0.2$, pression de décharge 0.2Pa, puissance appliquée à la cible=150 W)

La Figure 2-12 présente un exemple de caractéristique $I_s(V_s)$ obtenue avec une sonde cylindrique dans notre réacteur expérimental.

On distingue clairement deux points caractéristiques et trois zones :

Le potentiel plasma V_p : c'est l'origine des potentiels pour les ions et les électrons. A ce potentiel, il n'y a plus de gaine autour de la sonde et la caractéristique $I_s(V_s)$ présente un point d'inflexion. Il correspond au point où la dérivée seconde passe par zéro.

Le potentiel flottant V_f : potentiel caractérisant un corps plongé dans un plasma. Ce potentiel est toujours inférieur au potentiel plasma. Au potentiel flottant, les flux électroniques et ioniques sont égaux. Le potentiel V_f est donc le potentiel pour lequel le courant mesuré est nul.

La zone I : zone de saturation ionique, lorsque le potentiel appliqué sur la sonde est très négatif par rapport à V_p , les électrons sont repoussés et la sonde ne collecte que les ions. Le courant mesuré est alors purement ionique.

La zone II : Le potentiel de la sonde se rapprochant du potentiel du plasma V_p , les électrons les plus énergétiques parviennent à atteindre la surface de la sonde, en franchissant la barrière de potentiel $V_s - V_p$. La sonde collecte alors à la fois des ions et des électrons. Le courant

électronique suit alors la loi de distribution de Boltzmann, ce qui conduit à un courant total (si la fonction de distribution est maxwellienne) décrit par l'équation ci-dessous :

$$I_s = I_e - I_i = I_{th} \exp\left[-\frac{e(V_p - V_s)}{kT_e}\right] - I_i \quad (2-14)$$

I_{th} étant le courant thermique dû aux flux aléatoires d'électrons :

$$I_{th} = eA_p n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \quad (2-15)$$

Avec e la charge de l'électron (1.6×10^{-19} C), k la constante de Boltzmann 1.38×10^{-23} J/K, T_e la température électronique (K), n_e la densité électronique (m^{-3}), m_e la masse de l'électron (9.1×10^{-31} Kg) et A_p la surface collectrice de la sonde (m^2).

Les expressions précédentes ne sont valables que s'il n'y a pas de collision dans la gaine. Au potentiel plasma, le courant ionique est généralement négligeable. L'expression précédente devient alors :

$$I_s(V_p) = I_{th} \quad (2-16)$$

La Zone III : zone de saturation électronique. Lorsque V_s est supérieur à V_p , la sonde attire les électrons et repousse rapidement les ions, car leur énergie est très inférieure à celle des électrons. Une gaine électronique se forme alors autour de la sonde. Le courant collecté par la sonde est purement électronique et appelé courant de saturation électronique.

2.2.2.2 Dispositif expérimental :

Les mesures présentées dans le chapitre 3.1.3, ont été réalisées à l'aide d'une sonde cylindrique Smart Probe de Scientific Systems. La partie collectrice de cette sonde était en tungstène. Le rapport entre le rayon et la longueur devant être suffisamment grand afin de négliger les effets de bords, nous avons choisi une pointe répondant à ces critères, soit de rayon égal à 0.25 mm et de longueur 7 mm.

2.2.2.3 Méthode de mesure

Les vitesses de dépôts du nitrure d'aluminium pouvant être très importantes (> 1 nm/s). Il est nécessaire de nettoyer la sonde avant chaque mesure afin de ne pas modifier la collection des

ions et des électrons entre deux mesures¹⁵³. La procédure de nettoyage de la sonde consiste à chauffer la pointe à rouge en la polarisant à + 100 V afin de sublimer le dépôt formé sur la pointe. De plus, une mesure en plasma d'argon pur a été prise comme référence, entre deux mesures, cette mesure est superposée à une courbe de référence. Cette méthode permet d'éviter deux phénomènes : i) une isolation progressive de la sonde, ii) le phénomène d'hystérésis caractéristique des plasmas magnétrons réactifs.

2.2.2.4 Extraction des paramètres plasma

Le calcul de n_e et de T_e a été effectué en utilisant les fonctions de distribution en énergie des électrons. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas d'hypothèse sur le caractère maxwellien de la fonction de distribution des électrons.

Le calcul des fonctions de partition en énergie des électrons (FPEE), Figure 2-13, notées $f(\epsilon)$, est effectué à partir des potentiels plasmas et des caractéristiques $I_s(V_s)$, en utilisant la formule suivante (équation de Druyvesteyn)

$$f(V_s) = \frac{2}{e^3 A_p} \sqrt{2m_e} \frac{d^2 I_s}{dV_s^2} \quad (2-17)$$

L'expression ci-dessus n'est valable que si la dérivée seconde du courant ionique est négligeable devant I_s .

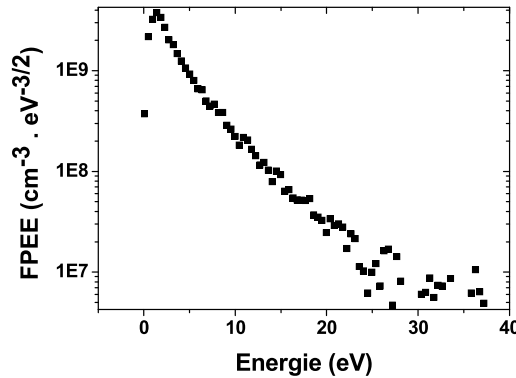


Figure 2-13 : Fonction de partition en énergie des électrons, obtenue dans un plasma d'argon azote (Rapport Ar/ N₂ 0.2, pour une puissance de 350W, et une pression de 0.3Pa).

La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) $F(\varepsilon)$ est reliée à $f(\varepsilon)$ par l'expression :

$$F(\varepsilon) = f(V_s) \varepsilon^{1/2} \quad (2-18)$$

Avec $\varepsilon = e (V_p - V_s)$

Ces fonctions permettent de calculer les densités et températures électroniques à l'aide des formules suivantes :

$$n_e = \int_0^{\infty} F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-19)$$

$$T_e = \frac{2}{3kn_e} \int_0^{\infty} \varepsilon F(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2-20).$$

Enfin, le flux ionique encore appelé flux de Bohm, est obtenu par la relation suivante (si $F(\varepsilon)$ est maxwellienne) :

$$\phi_i = 0.6n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (2-21)$$

2.2.2.5 Validité des mesures de sonde électrostatique

2.2.2.5.a Paramètre standard

L'analyse des courbes repose sur plusieurs hypothèses :

- ✦ Les électrons et les ions ont des vitesses telles que $T_e \gg T_i$.
- ✦ Le matériau constitutif de la sonde est parfaitement absorbant. Il n'y a pas de réémission de particules.
- ✦ Le libre parcours moyen des électrons et des ions est grand par rapport au rayon de la sonde. Il n'y a pas de collisions dans la gaine entourant la sonde. Dans le cas où des collisions auraient lieu, le courant récolté ne refléterait pas la densité électronique réelle. Prenons le cas limite de pression pour calculer le libre parcours moyen des deux particules. Dans l'argon à 3Pa, la section efficace de collision d'un électron à 10 eV est de 10^{-15} cm^2 , le libre parcours moyen de l'électron est alors de l'ordre du centimètre. Pour les ions, à $T_i = 300 \text{ K}$, la section efficace peut être

calculée en considérant deux sphères indéformables¹⁵⁴ et vaut également 10^{-15} cm^2 . A l'instar des électrons, le libre parcours moyen des ions est supérieur au rayon de la sonde (0.25 mm).

➤ Le rayon de sonde est plus grand que la longueur de Debye.

La longueur de Debye est une longueur caractéristique du plasma. Elle correspond à la longueur de la perturbation provoquée par l'insertion d'un objet dans le plasma (porte-substrats, sondes, ...). Le plasma peut alors être considéré comme neutre à l'extérieur d'une sphère de rayon λ_D .

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad (2-22)$$

soit $\lambda_D = 7,43.10^6 \sqrt{\frac{k T_e}{n_e}} (mm)$, avec $k T_e$ en eV et n_e en m^{-3} .

$\lambda_D > r_s$, l'écrantage se fera loin de la surface de la sonde, la gaine est dite « épaisse ».

$\lambda_D < r_s$, l'écrantage se fera sentir très proche de la sonde, la gaine sera dite « fine ».

L'épaisseur de la gaine associée l_g peut s'exprimer en fonction de la longueur de Debye selon la relation suivante :

$$L_g = \lambda_D \left(\frac{e |V_p - V_s|}{k T_e} \right)^{3/4} (mm) \quad (2-23)$$

Nous avons calculé L_g et λ_D , L_g varie en fonction des conditions expérimentales de 0.1 mm à 0.8 mm, ce qui reste très inférieur à la distance sonde-porte substrat (2 cm) et λ_D varie de 0.02 à 0.1 mm, ce qui est également inférieur au rayon de la sonde.

Nous constatons donc que les épaisseurs de gaine sont toujours très inférieures aux libres parcours moyen électrons et neutres, et ce quelles que soient les conditions plasmas envisagées. Nous nous trouvons donc dans le cas d'une gaine non collisionnelle.

Avant d'entreprendre des mesures par sonde de Langmuir en plasma magnétisé, il est nécessaire de savoir si les conditions de travail le permettent. En effet, de nombreux écueils sont à éviter, comme le montrent V.Godyak¹⁵⁵ ou encore M. Hopkins¹⁵⁶. Des complications peuvent se présenter du fait du champ magnétique de la cathode.

2.2.2.5.b Mesure de sonde en champ magnétique

Les plasmas sont très souvent associés à des champs magnétiques pour limiter les pertes aux parois et assurer un couplage plus efficace entre la source électrique et le plasma. Ces champs agissent essentiellement sur les électrons. A énergie de particule et champ B identiques, le rayon de giration, dit rayon de Larmor des électrons, est de plus de deux ordres de grandeur inférieur à celui des ions Ar^+ .

Le rayon de Larmor est donné par la relation :

$$r_{\text{larmor}} = \frac{w_t m_e}{qB} \quad (2-24),$$

où w correspond à la composante perpendiculaire du vecteur vitesse de la particule par rapport au champ B .

Dans le cas de plasmas fortement magnétisés, les électrons ne sont plus collectés par un processus de diffusion, et le courant électronique collecté par la sonde sera diminué.

Deux cas peuvent se présenter :

- ✦ Le rayon de Larmor est inférieur au rayon de la sonde. Dans ce cas, le processus de diffusion est fortement entravé par le champ magnétique et on observe une réduction du courant collecté, les abaques de Laframboise¹⁵⁷ permettent cependant d'appliquer un facteur correctif à la mesure, mais l'utilisation de ces abaques reste très délicate.
- ✦ Le rayon de Larmor est supérieur au rayon de la sonde, et le processus de diffusion ne sera pas entravé par le champ magnétique.

De plus, il a été montré^{158,159,160} que l'orientation des lignes de champ avait également une forte incidence sur le courant collecté, et que lorsque celles-ci étaient perpendiculaires à la sonde, la perturbation était réduite.

La Figure 2-14 (a), présente la répartition en vitesse des électrons, calculé à partir des équations de Maxwell-Boltzmann, en fonction de leur température et la Figure 2-14 (b) est une estimation du rayon de giration des électrons en fonction du champ magnétique appliqué calculé à partir de la relation (2-24) présentée ci-dessus.

Pour les mesures de sondes, nous nous sommes limités à une distance cible sonde de 3 cm, distance pour laquelle, d'une part la valeur de champ magnétique est inférieure à 10 mT. D'autre part, nous avons choisi une configuration de mesure pour laquelle les lignes de champ sont perpendiculaires à la sonde. Ceci permet de conserver quelle que soit la température électronique, un rayon de giration des électrons supérieur au rayon de la sonde (Figure 2-14 b).

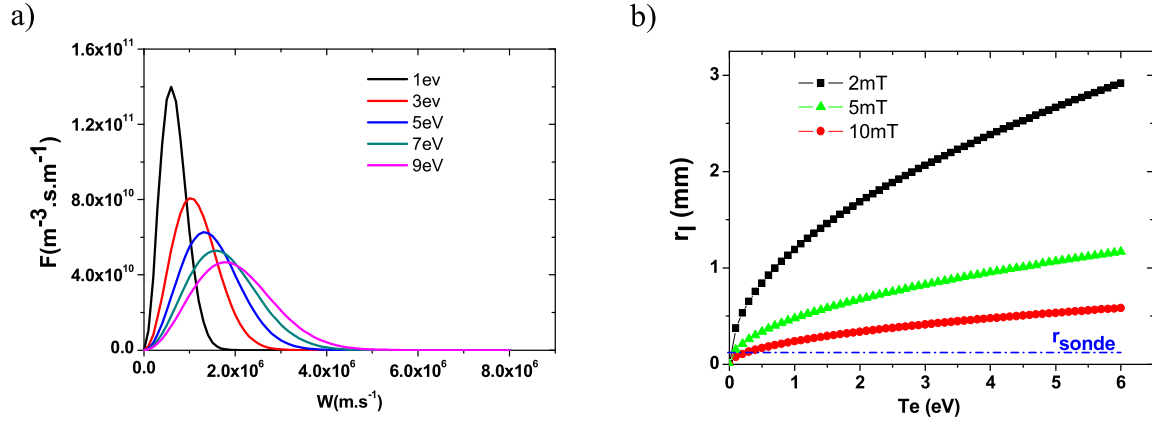


Figure 2-14 : Fonction de distribution (Maxwell Boltzmann) de vitesse des électrons pour différentes températures électroniques (a) et rayon de Larmor associé en fonction de la température électronique pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué (b).

2.3 Analyses des couches minces

Les films déposés dans cette étude ont été analysés par différentes techniques. La diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la structure cristalline des films et leur orientation préférentielle. Cette technique a aussi permis d'estimer la taille des cristallites présentes dans le volume du film. Ces analyses en volume des films ont été complétées par des études utilisant la microscopie électronique à transmission pour visualiser localement les cristaux présents dans les films. D'autres méthodes telles que la spectroscopie infrarouge et Raman renseignent sur les différents types de liaisons chimiques présents dans le volume du film. La composition chimique des films a été étudiée par spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Analysis) ainsi que par analyse du recul des atomes (ERDA pour Elastic Recoil Detection Analysis). La première méthode permet une mesure de la composition moyennée sur l'épaisseur associée à la résolution de la sonde. La seconde méthode permet une analyse résolue spatialement sur l'épaisseur du film. La morphologie des films a été analysée par microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, les contraintes résiduelles des films ont été déterminées par la méthode de la courbure et la mesure dynamique de l'épaisseur des films de cBN a été effectuée par ellipsométrie.

2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline d'un matériau, sous forme de poudre ou de solide. La structure cristalline d'un matériau caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau. Ce réseau est constitué d'un empilement de plans parallèles et équidistants, qui sont appelés plans réticulaires. La distance d_{hkl} , qui sépare deux plans cristallins, est caractéristique de la structure du matériau. Quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ atteint un matériau cristallisé, il est diffracté dans une direction donnée par les familles de plans réticulaires du matériau. L'angle θ entre cette direction et la surface de l'échantillon à analyser est relié avec les distances entre les plans réticulaires du cristal selon la loi de Bragg :

$$2.d_{hkl}.\sin \theta = n\lambda \quad (2-25)$$

où n est un nombre entier qui définit l'ordre de la réflexion et d_{hkl} les distances inter réticulaires permettent l'identification des phases cristallographiques constituant le matériau.

Le diffractomètre utilisé est un appareil « Siemens D5005 », il est constitué d'une source émettant des rayons X ($\lambda_{\text{cuivre}} = 0,154 \text{ nm}$) et d'un détecteur des rayons diffractés par

l'échantillon, fonctionnant en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) et en mode Rocking Curve (θ/θ).

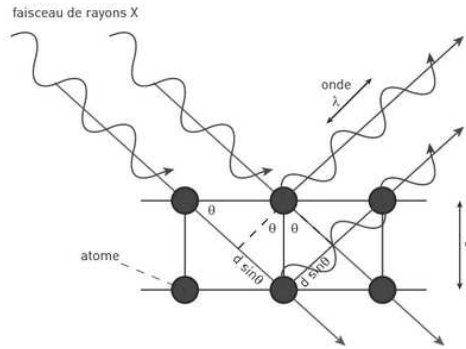


Figure 2-15 : Principe de diffraction de rayon X¹⁶¹.

Les rayons émis par la source et ceux qui sont diffractés par l'échantillon passent au travers de fentes de Solers qui permettent de limiter le phénomène de divergence, et ainsi d'avoir une meilleure résolution spatiale. Le traitement des résultats consiste à indexer les raies à partir d'une base de données. Puis en précisant la nature des atomes présents dans le matériau, on détermine ensuite le type de phase en présence dans le matériau. Une mesure de la largeur à mi-hauteur, permet également de déterminer la taille moyenne des grains, d'après la formule de Sherrer :

$$l_g = \frac{0.9\lambda}{LMH \cdot \cos \theta} \quad (2-26),$$

où LMH correspond à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

Afin de déterminer la texture des films, on utilise fréquemment les figures de pole ou la technique du « rocking curve » (Figure 2-16). Ces analyses consistent à garder constant l'angle de diffraction 2θ correspondant à une famille de plans cristallins et à faire tourner l'échantillon suivant ψ et ϕ . Ceci permet alors de connaître la répartition statistique de l'orientation des grains cristallins du polycristal. Dans le cas des couches minces, on s'intéresse en général à l'orientation des grains par rapport à la surface du substrat.

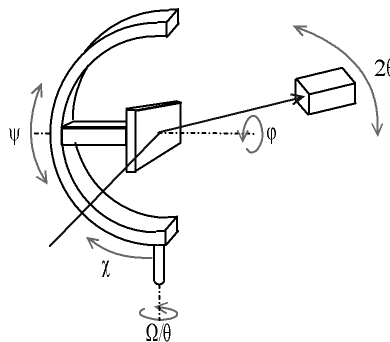


Figure 2-16 : Schéma illustrant les mouvements possibles d'un échantillon lors d'une analyse par diffraction des rayons X.

Ci-dessous, Figure 2-17, sont présentés un diagramme de diffraction X et un rocking curve typique d'un film AlN polycristallin pour une orientation 2θ égale à 36° correspondant aux plans (002) de la phase hexagonale du cristal d'AlN.

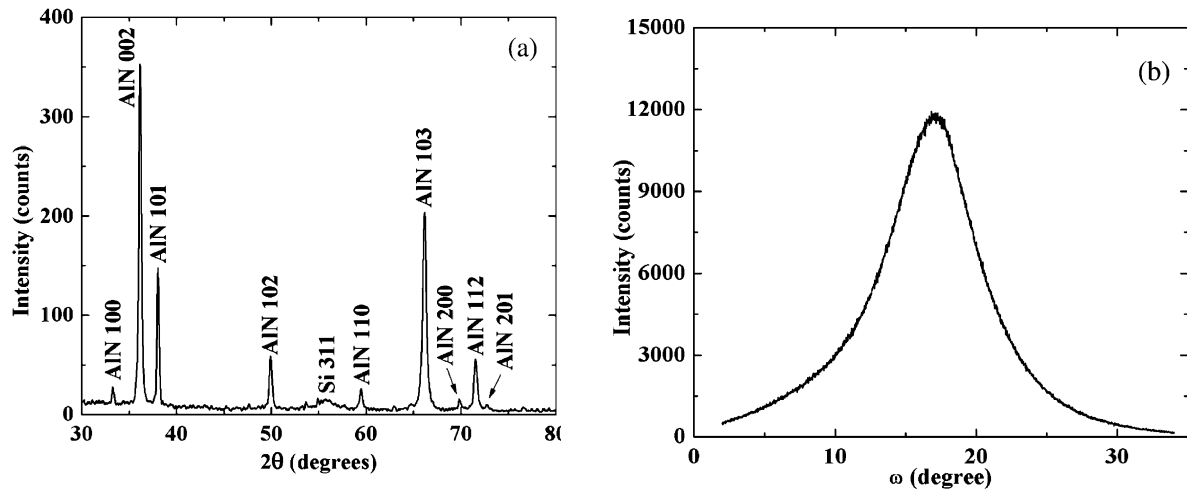


Figure 2-17 : Diagramme de diffraction X (a) et Rocking Curve (b) associé d'un film AlN polycristallin obtenu par pulvérisation magnétron DC¹⁶².

2.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées en transmission sur un appareil Bruker, de type Vertex 70, avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Des spectres IR typiques de l'AlN et du BN déposés en couches minces sont présentés sur la Figure 2-18 (a) et (b) respectivement. On distingue clairement les deux bandes de vibration IR du nitrure d'aluminium ; la bande A1(TO) située à 610 cm^{-1} , et celle E1(TO) située à 670 cm^{-1} . Cependant, les modes de vibration longitudinaux peuvent également être observés en incidence oblique : le mode A1(LO) situé à 895 cm^{-1} ainsi que le mode E1(LO) situé à 885 cm^{-1} . Le nitrure de bore possède trois modes de vibrations IR (Figure 2-18 (b)) : deux modes de vibration associés au hBN A_{2u} à 800 cm^{-1} celui E_{1u} à 1380 cm^{-1} et un mode associé au cBN (TO) situé à 1065 cm^{-1} . L'analyse IR est particulièrement intéressante dans le cas du BN car elle permet une quantification du pourcentage de cBN présent dans les films de nitrure de bore.¹⁶³

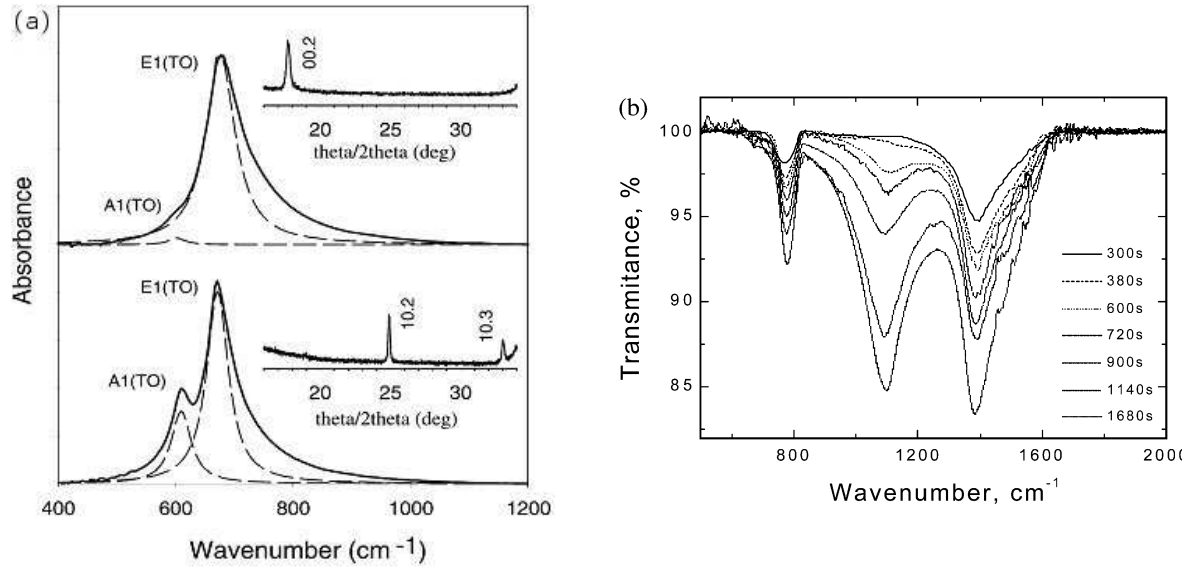


Figure 2-18: Spectre FTIR en absorption pour un film AlN et diagramme de diffraction X associé en encart (a)¹⁶⁴. (b) Spectre FTIR en transmittance pour un film de nitrure de bore déposé en fonction du temps de dépôt¹⁶⁵.

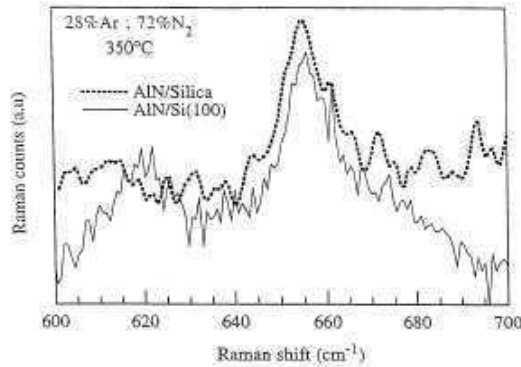
2.3.3 Spectroscopie Raman

La cristallinité des films obtenus a été étudiée par diffusion Raman à l'aide d'un laser Argon émettant à 514 nm, en utilisant un micro Raman Jobin-Yvon T6400. Les spectres Raman ont été collectés avec un objectif x50 et une résolution spectrale de 2 cm⁻¹. Avant exploitation, le signal issu du substrat de silicium a été soustrait des spectres obtenus.

La Figure 2-19 (a) présente un spectre Raman typique pour deux films de nitrure d'aluminium ou apparaissent les modes de vibrations E₂ à 655 cm⁻¹ et A₁(TO) à 618 cm⁻¹.

Le nitrure de bore, Figure 2-19 (b), présente trois modes de vibration, dont deux modes associés au nitrure de bore cubique, TO à 1055 cm⁻¹ et LO à 1304 cm⁻¹, et un mode associé au nitrure de bore hexagonal E_{2g} à 1364 cm⁻¹.

a)



b)

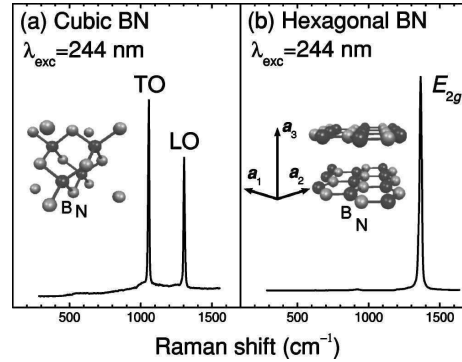


Figure 2-19 : Spectre Raman du nitrure d'aluminium⁵⁸ (a) et du nitrure de bore (b)¹⁶⁶.

2.3.4 Microscope électronique à transmission (MET)

Le MET employé dans cette étude est un Hitachi HF 2000 utilisant un canon à émission de champ. Les électrons sont accélérés sous 200 kV. La résolution de Scherzer (ponctuelle) de ce microscope est de 0.23 nm, et la résolution spatiale de 0.1 nm.

Les échantillons ont été amincis par amincissement mécanique jusqu'à 1 μm , puis par amincissement ionique (Baltec sous flux d'argon 4 kV, 0.5 mA) jusqu'à 50 nm. Cependant étant donné les difficultés rencontrées par cette méthode, certains échantillons ont été amincis par faisceau d'ion focalisé (FIB pour Focus Ion Beam) jusqu'à 20 nm (amincissement FIB effectué à l'IEMN, Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie).

2.3.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations de microscopie électronique à balayage présentées dans cette étude ont été effectuées sur un MEB JEOL-6400 F à émission de champ, permettant d'obtenir des grossissements jusqu'à 200000 x. La tension des électrons utilisée est de 7 kV, et la distance détecteur échantillon varie de 9 à 14 mm.

Les échantillons sont préalablement collés sur des plots métalliques à l'aide de laque d'argent. Ils sont ensuite métallisés par un film de platine de 3 nm d'épaisseur, déposé par évaporation, afin d'assurer le contact électrique entre l'échantillon et le support, et d'éviter toute accumulation de charge sur l'échantillon pendant l'analyse.

2.3.6 Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

Les analyses par dispersion en énergie de rayons X (EDX : Energy Dispersive X-ray) ont été réalisées sur un MEB JOEL-5400 avec une sonde PGT IMIX-PTS opérant à 10 kV. La taille de la zone analysée est généralement comprise entre 1 et 100 μm^2 . L'étalonnage est réalisé sur des échantillons 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). Pour une accélération des électrons de 10 kV la profondeur de diffusion des électrons et donc la profondeur d'analyse sont de l'ordre de 1 μm .

2.3.7 Microscope à force atomique (AFM)

La morphologie de surface des films a été étudiée par Microscopie de Force Atomique (AFM) en mode « tapping » (équipement « Nanoscope III », fabriqué par Digital Instrument, Inc.). Un exemple d'imagerie AFM est présenté Figure 2-20. Ce type d'analyse est particulièrement utilisé pour le contrôle de la rugosité de surface des échantillons. Une forte rugosité peut-être rédhibitoire pour de nombreuses applications⁵².

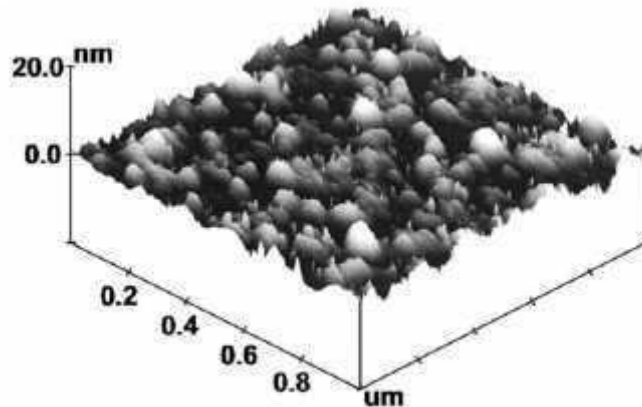


Figure 2-20 : Image AFM d'un film de nitrure d'aluminium déposé par pulvérisation magnétron DC⁵².

2.3.8 Analyse des atomes de recul (ERDA)

Les analyses ERDA ont été effectuées au Forschungszentrum de Dresden-Rossendorf, à l'« Institute of Ion Beam Physics and Materials Research », par le Dr F. Munnik. Le faisceau d'ion utilisé était composé de Cl^{7+} accéléré à 35 MeV. L'angle d'incidence des ions est de 75° et l'angle de réflexion de 31° . L'aire analysée était de $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Les données sont ensuite exploitées en utilisant le programme NDF¹⁶⁷.

2.3.9 Analyses des contraintes résiduelles

La contrainte résiduelle dans les films AlN a été déterminée par la méthode de la courbure : la courbure du substrat est mesurée avant et après le dépôt par profilométrie. L'épaisseur du dépôt a été mesurée par profilométrie (précision de 5 à 10 nm). La contrainte est alors déterminée par la formule de Stoney¹⁶⁸,

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2-27),$$

avec R_0 le rayon de courbure du substrat avant dépôt, R le rayon de courbure du substrat après dépôt, t_s l'épaisseur du substrat, t_f l'épaisseur du film, E_s et ν_s étant respectivement le module d'Young et le coefficient de poisson du substrat. Dans notre cas, le substrat utilisé était du silicium monocristallin (100), pour lequel $E_s = 131 \text{ GPa}$ et $\nu_s = 0.27$ et $t_s = 240 \text{ }\mu\text{m}$. Cette formule suppose que l'épaisseur du film est très inférieure à l'épaisseur du substrat et que la contrainte est homogène sur l'ensemble du film^{169, 170, 171, 172}.

2.3.10 Analyses Ellipsométriques

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive pour la caractérisation des couches minces, surfaces et interfaces. L'ellipsométrie permet de déterminer avec une grande précision les épaisseurs et les constantes optiques des couches minces de quelques angstroms à plusieurs dizaines de microns. Cette technique est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'une lumière polarisée après réflexion sur une surface plane. Les mesures ellipsométriques présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à « l'institute of ion beam Physics and Materials Research » de Rossendorff, à l'aide d'un ellipsomètre Woolamm M88, les fonctions diélectriques étant modélisées par un oscillateur de Lorentz¹⁷³.

***Chapitre 3 ELABORATION ET CARACTERISATION
DE COUCHES MINCES DE NITRURE D'ALUMINIUM***

3.1 Étude du procédé de synthèse

La divergence des résultats présentés dans le paragraphe 1.2.3 montre que les effets de pression et surtout du pourcentage de N_2 dans la décharge diffèrent d'un auteur à l'autre. Sachant que ces auteurs ont utilisé le même type de procédé mais qu'ils n'ont pas nécessairement utilisé le même type de réacteur, cela laisse supposer qu'il existe un paramètre non étudié qui influence fortement le plasma et la croissance des films de nitrure d'aluminium.

Différentes études montrent que la croissance des couches minces peut être fortement influencée par les propriétés de la cathode magnétron. Ainsi Rohde et Sproul¹⁷⁴ ont démontré que la configuration du champ magnétique associée au magnétron avait un impact non négligeable sur les films de TiN ainsi que sur les propriétés du plasma. Hultman^{8,175} a également publié des résultats concernant l'effet du rapport des flux incidents ion/neutre sur la microstructure et la texture des films de TiN synthétisés par pulvérisation magnétron sous forte irradiation d'ions de basse énergie. Enfin, Musil *et al.*¹⁷⁶ ont montré que l'énergie fournie au film pendant la croissance de film de $Ti(Fe)N_x$ améliorait leur dureté.

Pour prendre en considération ces différents effets, nous avons choisi d'utiliser deux types de magnétron présentant des configurations magnétiques très différentes, susceptibles de modifier fortement le plasma généré par la source magnétron. La conséquence devrait être une modification de la valeur du rapport des flux ion/neutre et une modification de l'énergie des ions venant frapper la surface du dépôt pendant la synthèse.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc aborder, l'influence de la configuration du champ magnétique tant sur les propriétés des plasmas générés que sur les propriétés des films d'AlN obtenus.

3.1.1 Configurations magnétiques

Les cathodes magnétron utilisées lors de cette étude sont de deux types : la première est dite 'équilibrée', de type 1¹⁵⁰ ou encore conventionnelle¹¹ : la seconde est dite 'déséquilibrée'¹¹, ou encore de type 2¹⁵⁰.

Le champ magnétique généré par les aimants permanents des cathodes a été caractérisé à l'aide de deux sondes à effet Hall (GaAs). Un banc optique a été utilisé pour effectuer un positionnement spatial précis des deux sondes par rapport à la source magnétron. Une vue générale du dispositif de mesure est présentée sur la Figure 3-1.

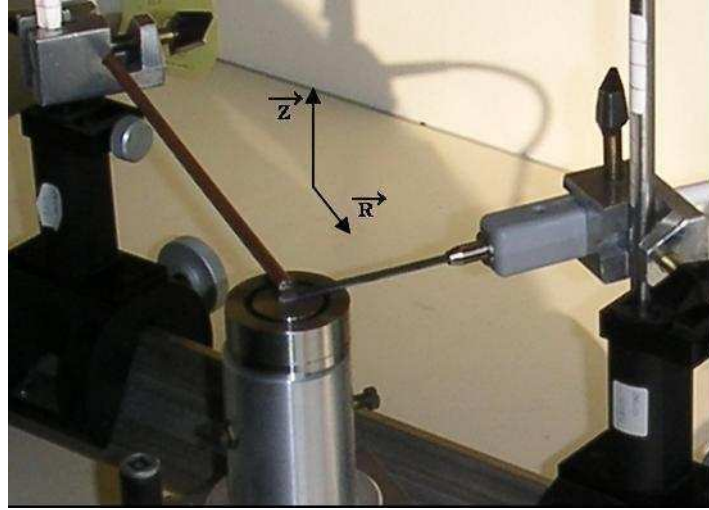


Figure 3-1 : Photographie du banc de mesure du profil de champ magnétique des aimants magnétons.

Dans ce dispositif, une des deux sondes permet de mesurer la composante axiale B_z du champ magnétique (suivant z) et l'autre sa composante radiale B_r . Le système ayant une symétrie de révolution, il est possible à partir de ces deux composantes :

- d'étudier l'évolution du module des champs magnétiques selon les axes z et r (Figure 3-2)
- de reconstituer la répartition spatiale des lignes de champ (Figure 3-3), à partir du calcul du flux magnétique (3-1), en considérant qu'entre deux lignes de champ le flux magnétique ψ reste constant¹⁷⁷.

$$\psi_m(r, z) = \int_0^r r' B_z(r', z) dr' \quad (3-1)$$

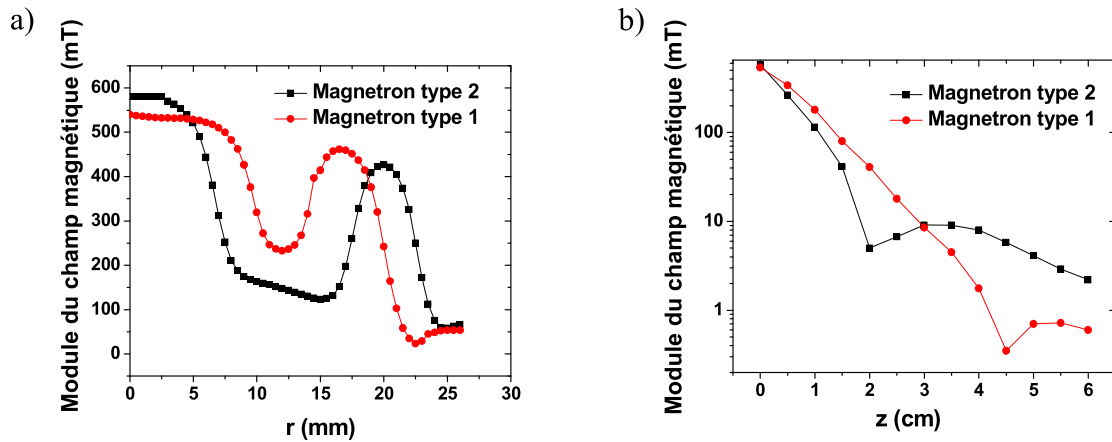


Figure 3-2 : Evolution du module du champ magnétique B en fonction de r (à $z = 0$) (a) et de z (à $r = 0$) (b).

L'évolution de B en fonction de r ou z est similaire pour les deux configurations. Suivant r , la composante reste stable puis diminue pour se stabiliser à 200 mT (Type 2) et 300 mT (Type 1), avant de remonter à une valeur de 400 mT. La zone où la valeur du champ est minimale à des valeurs intermédiaires de r correspond à la zone 'd'effet magnétron', qui va permettre d'obtenir l'augmentation locale des densités électroniques et ioniques. On notera que cette zone est plus large dans le cas de l'aimant de type 2 (ou non balancé) que l'aimant de type 1 (ou balancé). Cet effet devrait avoir pour conséquence l'obtention de plus fortes vitesses de dépôts avec la source magnétron comportant une configuration magnétique de type 2 (ce que nous verrons par la suite). Concernant l'évolution selon z , le module du champ magnétique diminue très rapidement lorsque l'on s'éloigne des aimants, et passe de 500 / 600 mT à 10 mT en 3 cm. L'aimant de type 2 permet quant à lui de maintenir une valeur de quelque milliTesla sur plus de 6 cm alors que le module du champ associé à l'aimant de type 1 décroît à quelques 10^{-1} mT.

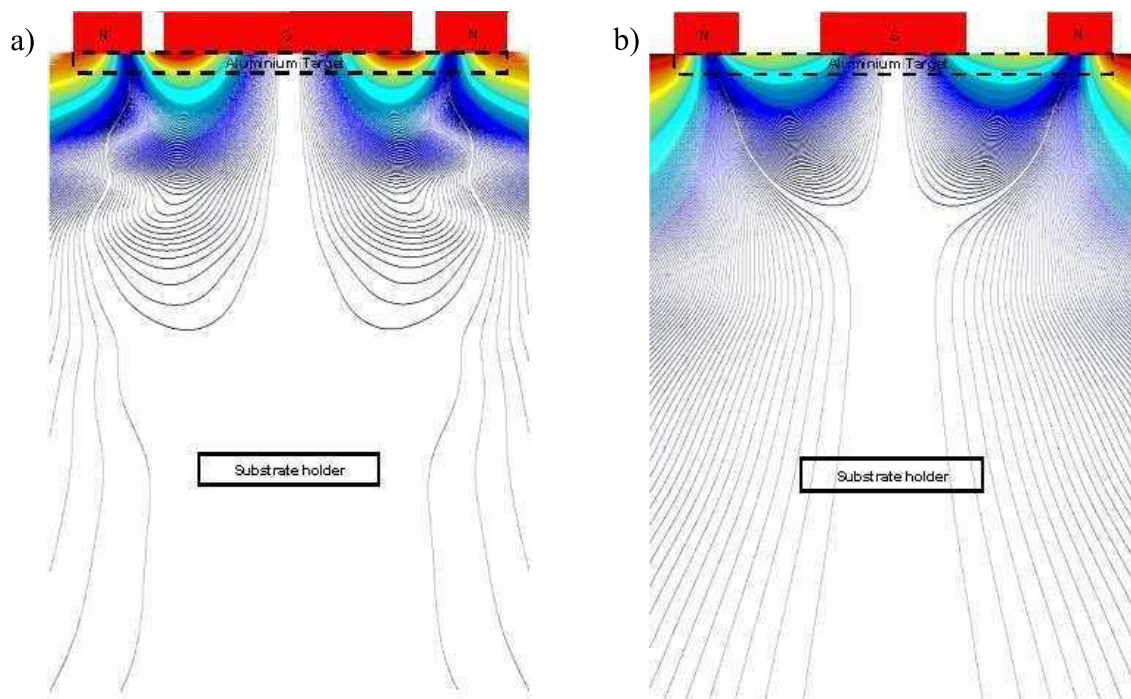


Figure 3-3 : Représentation des lignes de champ a) pour le magnétron type 1 b) magnétron type 2. En rouge est représenté une coupe des aimants, en noir la cible d'aluminium et le porte substrat.

Ces caractéristiques nous ont permis d'obtenir, par le calcul, la répartition spatiale des lignes de champs très différente en fonction de l'aimant utilisé (Figure 3-3). Nous avons ainsi obtenu des caractéristiques très différentes. En effet, les lignes de champs associées à l'aimant de type 1 se trouvent confinées au voisinage de la cathode magnétron. En revanche, pour la configuration de type 2, on distingue, d'une part, des lignes de champs qui bouclent entre les pôles des aimants et restent confinées au voisinage de la cathode magnétron et d'autre part, des lignes qui fuient vers le porte substrat.

L'effet d'un tel changement est clairement visible sur le plasma, il est illustré sur les photographies présentées sur la Figure 3-4. On peut observer sur ces photographies que dans le cas du magnétron de type 1, les lignes de champ bouclent entre les pôles ce qui permet de confiner le plasma au voisinage de la cathode (Figure 3-4 a).

Par contre, dans le cas du magnétron de type 2 (Figure 3-4 b), même si la zone de confinement au voisinage de la cathode est toujours visible (zone très lumineuse proche de la source magnétron), on observe nettement une diffusion du plasma vers le porte substrat. Pour cette configuration, le confinement et le 'drainage' du plasma vers le porte substrat sont dus aux lignes de champ magnétique fuyant de la cathode magnétron vers le porte substrat.

L'effet d'un tel confinement sur le plasma, en termes de flux d'ions et de température électronique, ainsi que sur la microstructure des films AlN élaborés va être décrit dans les paragraphes suivants.

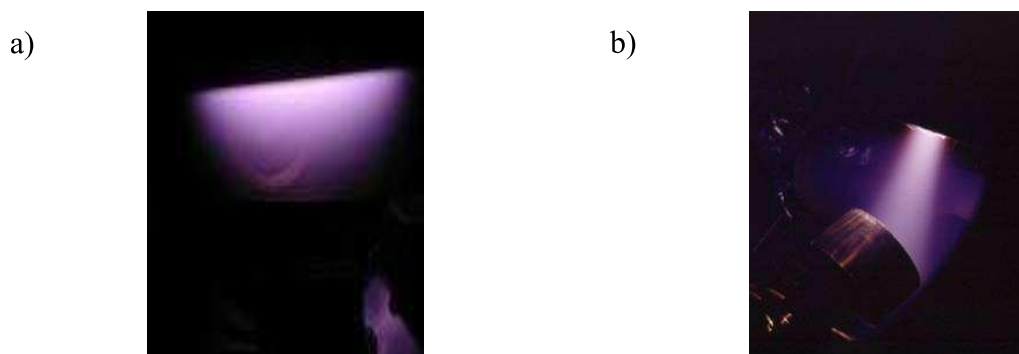


Figure 3-4 : Photographies du plasma magnétron, à gauche pour une cathode de type 1, à droite pour une cathode de type 2¹⁷⁸.

3.1.2 Propriétés électriques du plasma

En pulvérisation réactive, la décharge magnétron est très sensible à la concentration du composé réactif dans le plasma. Ce dernier affecte non seulement la nature du plasma (densité, espèces) mais aussi la composition de la cible en surface. Les régimes de fonctionnement du magnétron ont été mis en évidence par des mesures de tensions et courants de cible en fonction de la fraction d'azote introduite dans le plasma d'argon. En augmentant cette fraction d'azote, la surface de la cible évolue d'une composition d'aluminium pur vers une surface se recouvrant progressivement de nitrure d'aluminium (AlN).

Le pourcentage d'azote introduit dans la décharge Ar/N₂ est défini comme suit :

$$\%N_2 = \frac{\text{débit } N_2}{\text{débit } N_2 + \text{débit } Ar} \quad (3-2)$$

Nous avons reporté sur la Figure 3-5, l'évolution des paramètres électriques, régulé en puissance, des décharges magnétons, en fonction du pourcentage d'azote pour les deux types de magnétron étudiés.

L'évolution de la tension de la cible dans le cas du magnétron de type 1 est présentée Figure 3-5. On observe une forte augmentation (Figure 3-5 a) de la tension de cible, en valeur absolue, lorsque le pourcentage d'azote passe de 20 % à 30 %.

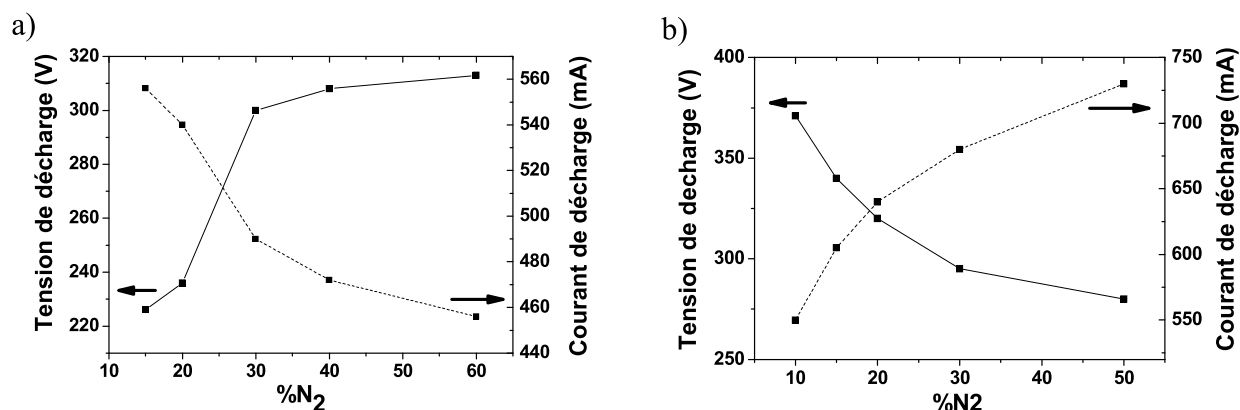


Figure 3-5: Evolution de la tension de cible (en valeur absolue) et du courant de cible en fonction du pourcentage d'azote introduit pour une puissance électrique appliquée à la cible égale à 150 W et une pression de décharge égale à 1 Pa a) type1 b) type2

En ce qui concerne le magnétron de type 2, on constate que la tension de cible (Figure 3-5 b) diminue lorsque le taux d'azote augmente. Dans cette configuration la variation courant / tension s'effectue de manière plus douce et est à l'opposé du comportement observé précédemment.

Un deuxième indicateur de l'état d'empoisonnement de la cible est l'évolution de la vitesse de dépôt, présenté sur la Figure 3-6. Le rendement de pulvérisation des espèces métalliques étant très supérieur à celui des espèces nitrurées, lorsque l'empoisonnement de la cible devient effectif, il y a pulvérisation d'espèces métalliques (Al) mais également d'espèces complexes telles que Al-N. Dans la configuration de type 1, la vitesse de dépôt (Figure 3-6 a) s'effondre entre 15 et 30 % d'azote, passant de 32 nm/min à 15 nm/min. Dans le cas du magnétron de type 2 (Figure 3-6 b), la vitesse de dépôt diminue de manière similaire, ce qui montre que dans les deux configurations le régime de fonctionnement du magnétron évolue d'un régime métallique à un régime nitruré lorsque le pourcentage d'azote augmente dans la décharge.

Cependant on observe que les caractéristiques courant-tension évoluent de manière opposée. Dans le cas du magnétron de type 2, on peut supposer que la partie nitrurée de la cible

favorise la génération d'électrons secondaires, augmentant ainsi le courant de décharge. Dans le cas du magnétron de type 1, on observe à l'inverse que la modification chimique de la surface de la cible provoque une diminution du courant de cible. On peut donc supposer que le phénomène d'émission secondaire est inhibé ou masqué par un autre phénomène physique comme par exemple une nitruration excessive de l'anode qui conduit progressivement à son isolation électrique partielle ou complète, engendrant une baisse significative du courant de décharge¹⁷⁹.

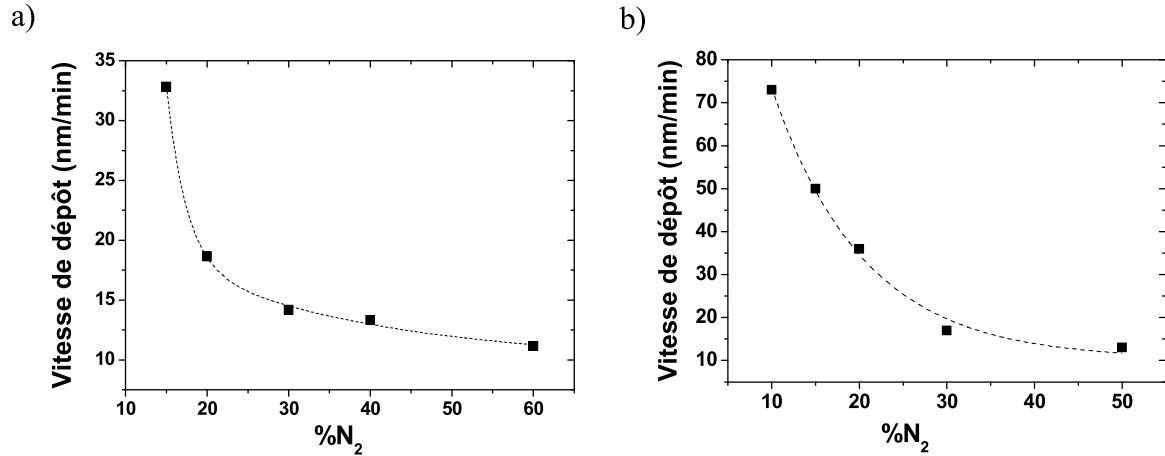


Figure 3-6 : Evolution des vitesses de dépôt en fonction du pourcentage d'azote dans les deux configurations magnétrons, a) pour la configuration de type 1, b) pour la configuration de type 2.

La relation (3-3) décrit l'évolution du courant de décharge en fonction de la tension de décharge. K_d est une constante et η , qui varie généralement¹⁸⁰ entre 3 et 20 et représente l'efficacité du piégeage des électrons par le champ magnétique.

Nous avons représenté sur la Figure 3-7 l'évolution de la caractéristique courant tension pour les deux magnétrons utilisés dans cette étude. Ce graphique étant logarithmique, la pente de chaque droite correspond à η qui est donc représentatif de l'efficacité du magnétron. Dans le cas du magnétron de type 1, la pente est de 10 et dans le cas du magnétron type 2, celle-ci est de 16 ; la seconde configuration permet donc un meilleur confinement des électrons.

$$I_d = K_d \times V_d^n \quad (3-3)$$

Grâce à ce meilleur confinement électronique, le magnétron de type 2 autorisera, en mélange réactif, des pressions de travail inférieures aux pressions de travail du magnétron de type 1 (0.3 Pa). Les analyses présentées par la suite seront donc dans un premier temps réalisées aux pressions de travail pour lesquelles les films AlN obtenus sont de meilleures qualités, i.e. 0.3 Pa pour le type 2 et 1 Pa pour le type 1. Dans un second temps, les analyses seront

effectuées à la pression de 1 Pa afin de comparer les deux procédés décrits ci-dessus et de s'affranchir de l'effet de la pression dans l'interprétation des résultats

Les conditions standard de dépôt seront donc pour cette étude :

Puissance appliquée à la cible : 150 Wdc, %N₂ = 20 %, distance cible substrat : 4 cm,

Pression de décharge : 1 Pa (type 1) et 0.3 Pa (type2).

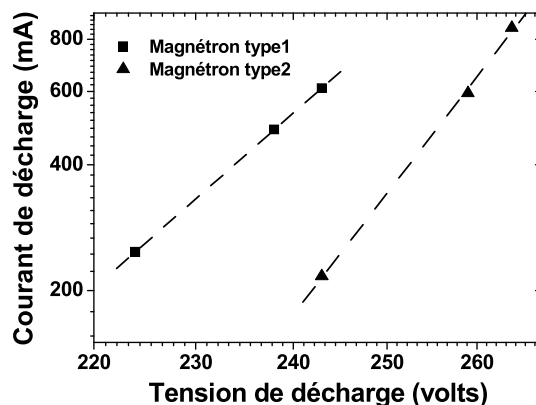


Figure 3-7 : Evolution du courant de décharge en fonction de la tension de décharge dans les deux configurations.

3.1.3 Mesure par sonde de Langmuir

Il est généralement nécessaire lorsque l'on synthétise des films d'avoir une bonne connaissance du plasma, notamment en termes de densités ioniques et électroniques (n_i , n_e) et d'énergie moyenne des électrons ($\sim kT_e$), afin de mieux comprendre quels sont les phénomènes mis en jeu dans la croissance des couches minces. Les mesures par sonde de Langmuir permettent d'évaluer les concentrations électroniques et ioniques dans la décharge ainsi que la mesure du potentiel plasma et de la température électronique (cf p.42).

Cette section se décompose ainsi en deux parties et termine la présentation des caractérisations de types électriques et électrostatiques des décharges plasma utilisées dans notre étude. Dans un premier temps, l'effet des paramètres expérimentaux sur les populations électronique et ionique est étudié dans le cas du magnétron de type2. Dans un second temps, une comparaison des répartitions spatiales des densités électroniques et ioniques associées pour les deux magnétrons sera présentée.

3.1.3.1 Effet des paramètres expérimentaux

Cette étude a été effectuée pour le magnétron de type 2 dans les conditions expérimentales suivantes : puissance cible : 150 W, $\%N_2 = 20\%$, pression de décharge : 0,3 Pa, (position de la sonde : $z = 6$ cm et $r = 0$ cm).

3.1.3.1.a Effet de la puissance cible

Les Figure 3-8 a et Figure 3-8 b présente l'évolution des Fonctions de Partition en Energie des Electrons (FPEE) en fonction de la puissance cible (a) ainsi que l'évolution des densités électroniques et de la température électronique (b), pour des puissances cible variant de 50 à 350 W. Pour ces deux valeurs de puissance, l'écart de population est d'environ un ordre de grandeur pour les énergies inférieures à 20 eV.

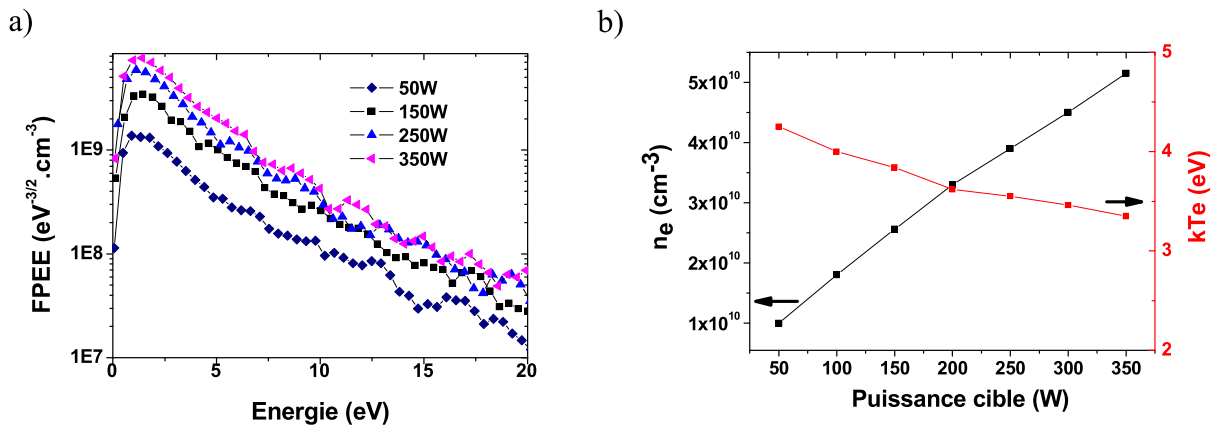


Figure 3-8 : FPEE (a), densité et température électronique (b) du plasma en fonction de la puissance cible pour la cathode de type 2 (0.3 Pa, 6 cm, $\%N_2 = 20\%$).

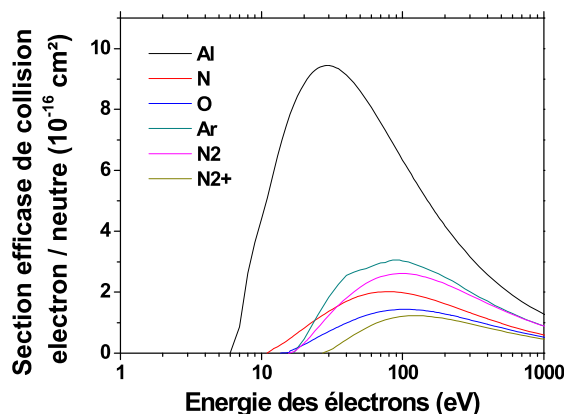


Figure 3-9 : évolution des sections efficaces en fonction de l'énergie des électrons.

La densité électronique du plasma croît linéairement avec la puissance (Figure 3-8 b) et varie d'un facteur 5 entre 50 et 350 W, alors que la température électronique diminue d'1 eV entre ces deux valeurs de puissance. Une telle évolution de la température électronique est due à l'augmentation de la vitesse de dépôt (augmentation du flux d'aluminium). Les électrons perdent alors leur énergie en interagissant avec l'aluminium dont les états excités et les sections efficaces de collision avec les électrons (Figure 3-9) sont supérieures à celles de l'argon^{181,182} (Potentiel d'ionisation de l'aluminium 6 eV, potentiel d'ionisation de l'argon 15.7 eV).

3.1.3.1.b Effet de la pression

Les Figure 3-10 (a) et Figure 3-10 (b) présentent l'évolution des Fonctions de Partition en Energie des Electrons (FPEE) en fonction de la pression (Figure 3-10 a) ainsi que l'évolution des densités électroniques et de la température électronique (Figure 3-10 b), pour des pressions comprises entre 0.3 et 2.5 Pa.

La forme des fonctions de partition en énergie des électrons (Figure 3-10 a) montre qu'à haute pression, la population des électrons de basse énergie augmente d'un ordre de grandeur alors que la population des électrons de haute énergie diminue d'un ordre de grandeur et laisse apparaître une fonction de partition bi-Maxwellienne à 2.3 Pa (représenté en pointillé). La densité du plasma, n_e , croît légèrement, de $2.7 \cdot 10^{10}$ à $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, avec l'augmentation de la pression alors que la température électronique chute fortement de 4 à 2 eV (Figure 3-10 b). Ces observations s'expliquent par la diminution du libre parcours moyen des électrons dans le plasma, celui-ci diminuant sous l'effet de l'augmentation de la pression, la fréquence de collision augmente et permet le dépeuplement des électrons de haute énergie (>15 eV) par collision avec des atomes d'argon ou d'azote dont les potentiels d'ionisation sont de l'ordre de 15 eV. Cette augmentation du nombre de collisions va permettre de repeupler les populations

d'électrons de faible énergie (<5 eV) ou ceux de moyenne énergie (entre 5 et 15 eV). Les électrons de moyenne énergie peuvent alors, suite à une interaction métal-électron, repeupler la population des électrons de faible énergie (Figure 3-10 a), qui explique l'apparition d'une fonction de partition bi maxwellienne à haute pression (tracé bleu pour 2.3Pa).

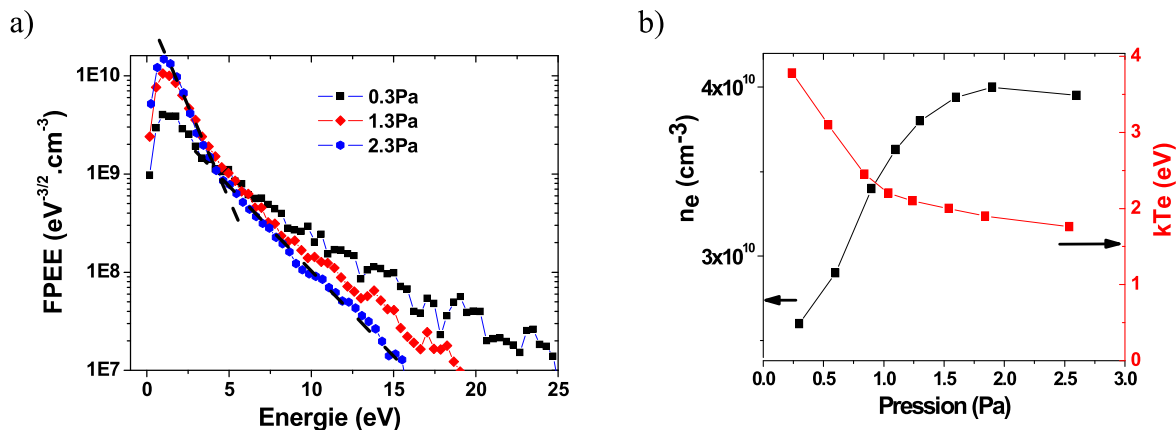


Figure 3-10 : FPEE (a), densité et température électronique (b) du plasma en fonction de la pression cible pour la cathode de type 2 (150 W, 6 cm, %N₂ = 20 %).

3.1.3.1.c Effet de la distance cible substrat

La Figure 3-11 présente l'évolution des FPEE (a), de la température et de la densité électronique (b) en fonction de la distance cible-substrat. On constate que l'augmentation de la distance provoque une diminution de la densité et de la température électronique. Comme le libre parcours moyen des électrons est de 2 à 3 cm à la pression considérée (0.3 Pa), leurs probabilités de collision et de recombinaison augmentent lorsque l'on s'éloigne de la cathode magnétron. Cet effet est clairement visible sur les fonctions de partition en énergie des électrons, pour les populations à moyenne et haute énergie (Figure 3-11 a) : les populations d'électrons de haute énergie sont sensiblement voisines, quelle que soit la distance cible-substrat. De même sur la (Figure 3-11 b), une forte diminution de la densité électronique de $7.5 \cdot 10^{10}$ à $2.3 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ est obtenue, lorsque la distance cible-substrat augmente de 2 à 6 cm. L'effet est moins sensible sur la température électronique, pour laquelle une variation d'environ 1 eV est observée.

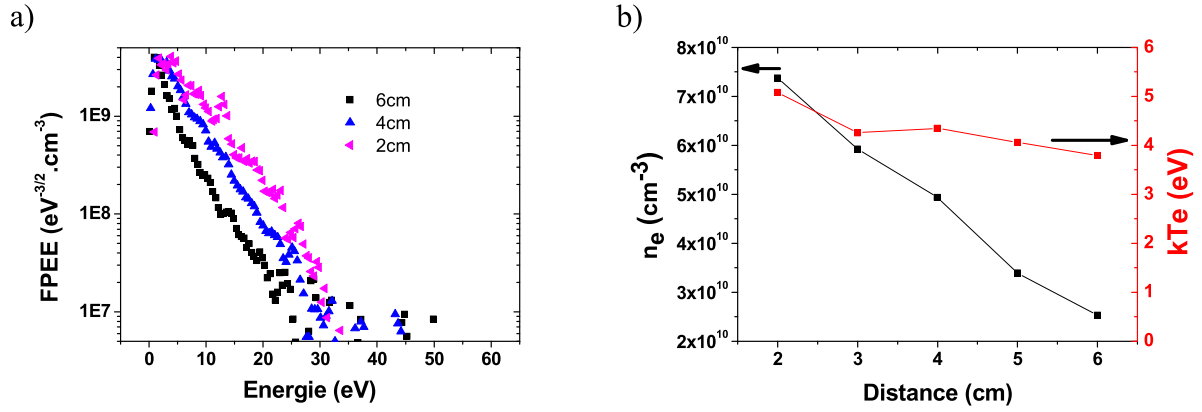


Figure 3-11 : FPEE (a), densité et température électronique (b) du plasma en fonction de la distance cible substrat pour la cathode de type 2 (150 W, 0.3 Pa, $\%N_2 = 20\%$).

3.1.3.1.d Effet du pourcentage d'azote

La Figure 3-12 présente l'évolution des FPEE (a) et des densités et température électronique (b) en fonction du pourcentage d'azote. On observe une augmentation des populations de basse énergie avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans la décharge, cohérente avec la nature de notre décharge. En effet, la structure moléculaire de l'azote autorise l'excitation vibrationnelle de l'azote par les électrons (énergie d'excitation $< 1.5 \text{ eV}$ à 3 eV)¹⁸³, mais également des électrons par l'azote (collisions superélastiques). Ce qui permet de d'augmenter la partie basse de la FPEE. Les populations de haute énergie sont donc naturellement moins sensibles à la quantité d'azote introduit dans la décharge.

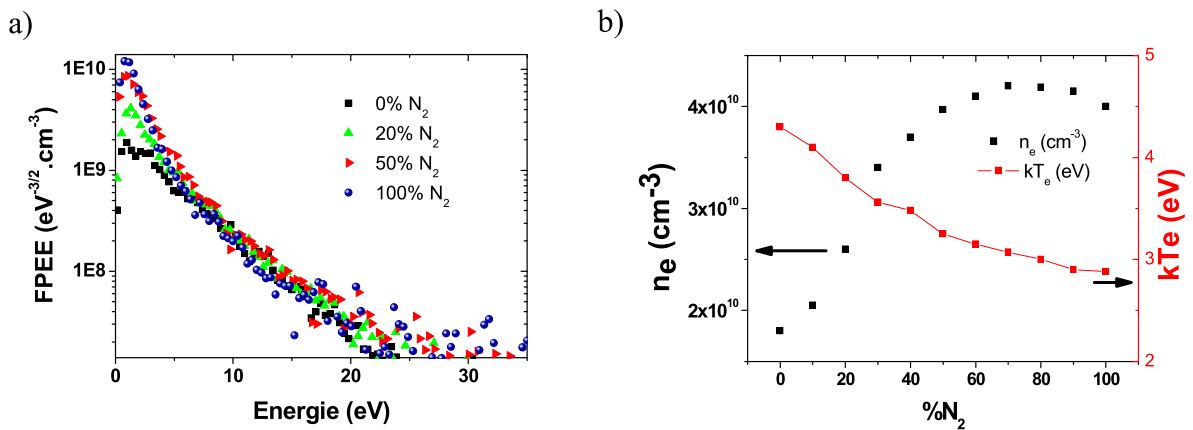


Figure 3-12 : FPEE (a), densité et température électronique (b) du plasma en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge pour la cathode de type 2 (150 W, 0.3 Pa, 6 cm).

L'augmentation de la densité électronique et la saturation observée au dessus de 40% d'azote s'expliquent par la transformation d'une partie de l'azote moléculaire en azote atomique. Cette transformation induit un abaissement du seuil de section efficace de collision. Notons que le régime réactif entraîne une augmentation de l'émission électronique secondaire qui induit la génération d'électrons de haute énergie.

3.1.3.2 *Comparaison des deux cathodes*

Dans cette partie, nous avons étudié la répartition spatiale des densités électroniques et ioniques présentées respectivement sur les Figure 3-13 et Figure 3-14. Nous avons adopté les conventions suivantes : les lignes de champ associées aux deux magnétrons sont représentées en bleu, et les deux aimants en rouge. L'axe horizontal correspond à l'axe *R* et l'axe vertical à l'axe *Z* selon la nomenclature précédemment définie (Figure 3-1).

3.1.3.2.a *Répartition spatiale des densités électroniques*

La répartition spatiale des densités électroniques est présentée sur la Figure 3-13. La répartition spatiale de densités électroniques évolue de manière très différente en fonction du magnétron considéré. Nous avons utilisé une échelle couleurs / densités linéaire pour représenter la variation des densités associée à l'aimant de type 1 alors que pour la représentation associée au magnétron de type 2 nous avons opté pour une échelle logarithmique. Les variations de densité considérées sont dans le premier cas de 0.5 à $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ et de 10^9 à 10^{11} cm^{-3} dans le second cas. La variation de densité électronique sur le domaine spatial considéré passe d'un facteur 5 pour le type 1 et d'un facteur 100 pour le type 2. Cette variation considérable est entièrement due à l'effet de confinement du champ magnétique des magnétrons qui canalise les électrons vers le centre de la décharge dans le cas du magnétron type 2 et les confine au voisinage de la cathode dans le cas du magnétron de type 1.

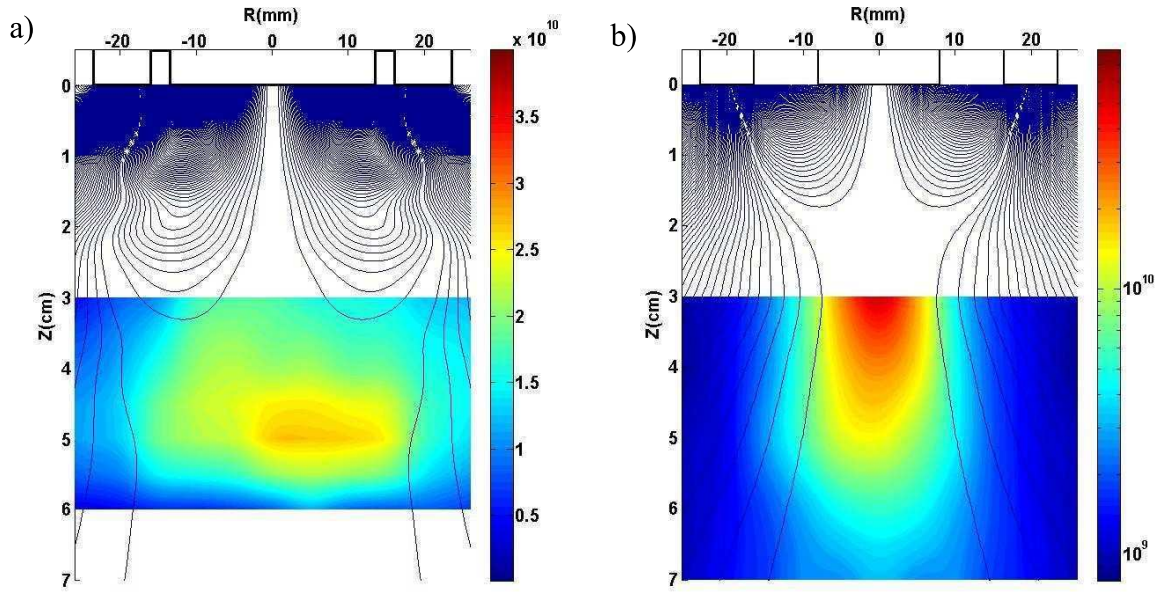


Figure 3-13 : Représentation spatiale des densités électroniques dans les deux configurations magnétrons, (a) Type 1, (b) Type2 (échelle cm^{-3}).

Le magnétron de type 2 montre de fortes disparités concernant la répartition spatiale des densités électroniques ; on observe notamment un effet de plume plasma dans lequel la densité d'électrons passe de 10^{11} à 10^{10} cm^{-3} , sur une distance de 1 cm

Les densités électroniques mesurées à 1 Pa au centre de la décharge (Type 2) restent très supérieures à celles obtenues dans le cas du magnétron type 1 ($2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas du magnétron de type 2 contre $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour le du magnétron de type 1).

3.1.3.2.b Répartition spatiale des flux ioniques

Le calcul du flux d'ions a été fait en utilisant le critère de Bohm à partir de la mesure des densités et températures électroniques (*cf p.53*). Etant donné que les proportions d'ions Ar^+ , N_2^+ et N^+ ne sont pas connues, la masse moyenne a été calculée à partir de la proportion d'argon et d'azote introduit dans la décharge ($\% \text{N}_2 = 20 \%$). À la suite de ce calcul, la répartition spatiale des flux d'ions a pu être modélisée. Cette répartition est présentée sur la Figure 3-14.

La répartition spatiale des flux ioniques pour les différents magnétrons est similaire à celle des densités électroniques. Elle est très homogène dans le cas du magnétron de type 1 avec une représentation en échelle linéaire et des variations de flux de 1 à $5 \times 10^{15} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. En ce qui concerne le magnétron type 2, il a été nécessaire d'adopter une échelle logarithmique au vu des variations qui vont de 10^{14} à quelques $10^{16} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette forte variation

s'accompagne d'un phénomène de plume ionique au centre de la décharge, due à l'augmentation de l'ionisation des espèces dans cette zone, généré par le plus grand confinement électronique (Figure 3-13).

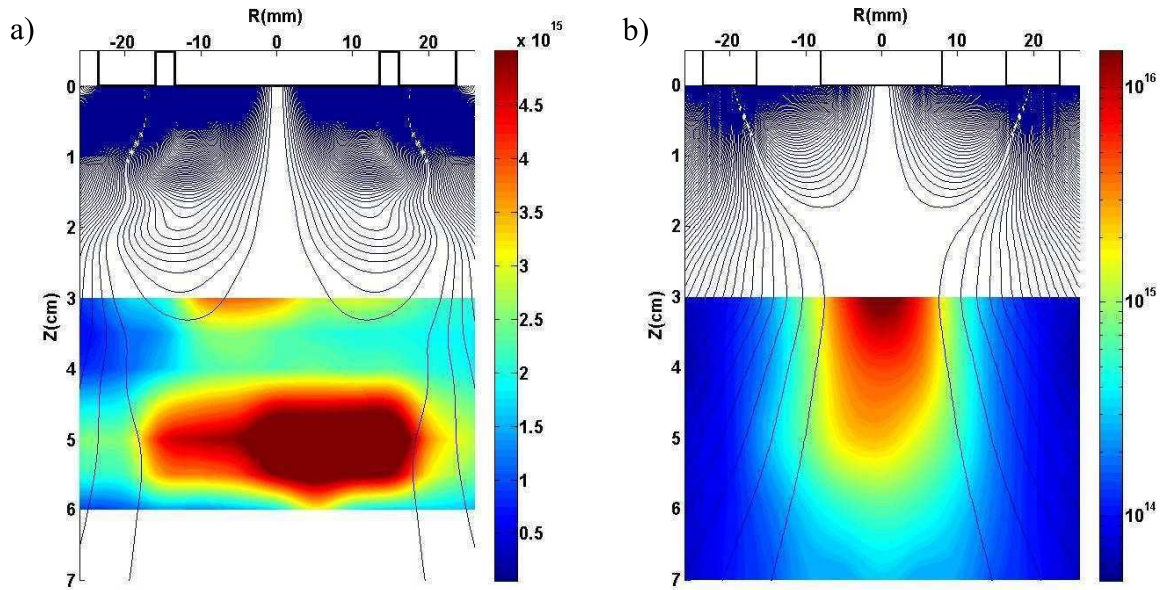


Figure 3-14 : Représentation spatiale des flux ioniques dans les deux configurations magnétons, Type 1 (a), Type 2 (b) (échelle ion.cm⁻².s⁻¹).

3.1.3.3 Mesures par spectroscopie d'émission optique

Les décharges magnétron argon, azote, aluminium, ont déjà fait l'objet d'études par Spectroscopie d'Emission Optique (OES) ^{184, 185, 186, 187}, qui ont mis en évidence la présence d'espèces N₂, N, N⁺, N₂⁺, Al, Ar et Ar⁺ (Figure 3-17). Dans cette étude, nous nous sommes attachés à étudier l'effet du taux d'azote sur la production d'espèces AlN. Comme nous l'avons observé au paragraphe 3.1.2, l'augmentation du taux d'azote va provoquer un changement de la composition de la surface de la cible. Des espèces AlN peuvent alors être pulvérisées. De plus Chu *et al.* ¹⁸⁸ ont montré par spectroscopie de masse à temps de vol que des clusters de type AlN^{x-} pouvaient se former dans la phase plasma par collision entre un atome d'aluminium et une molécule ou un atome d'azote. La spectroscopie d'émission optique nous a ainsi permis via l'étude du rapport de l'intensité des raies AlN et Al, situées respectivement à 507.7nm (présenté Figure 3-15a) et 396.17nm, d'estimer la variation relative des concentrations de ces deux espèces en fonction des conditions expérimentales. Un exemple de spectre d'émission est présenté sur la Figure 3-15 a. La Figure 3-15b présente le résultat de ces mesures.

Dans le cas du magnétron de type 1, on observe que l'augmentation du taux d'azote engendre une augmentation du rapport d'espèces nitrurées (AlN) / métallique (Al) de deux ordres de grandeurs. On peut estimer que la concentration relative d'AlN par rapport à celle de l'aluminium est alors multipliée par 100. Dans le cas du magnétron déséquilibré, ce rapport reste très faible pour les deux valeurs de pressions étudiées (0.3 Pa et 1 Pa), mais évolue néanmoins d'un ordre de grandeur lorsque le pourcentage d'azote dans la décharge augmente de 20 % à 95 %.

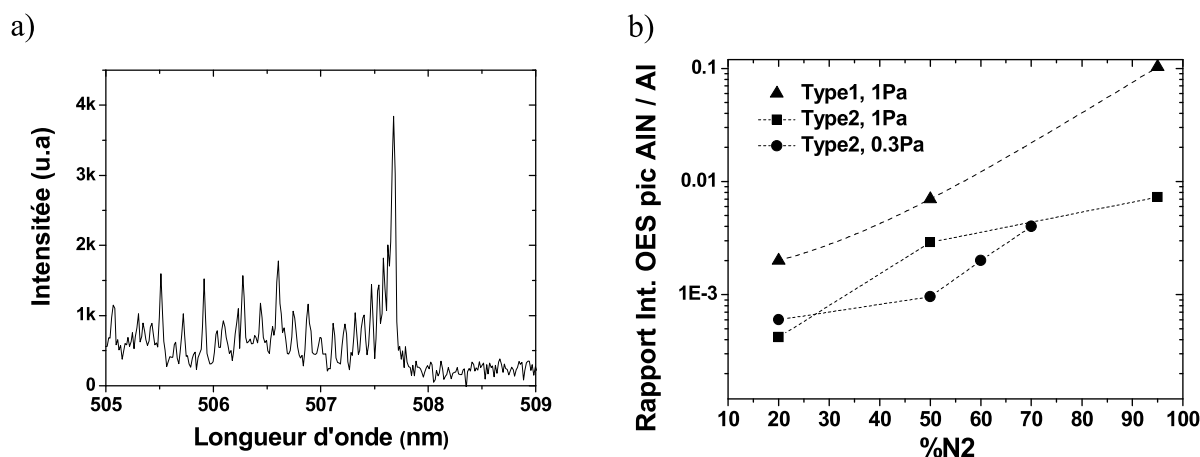


Figure 3-15 : (a) Raie d'émission optique associée à la désexcitation des espèces AlN à 507.7 nm, et (b) variation du rapport de l'intensité d'émission de la raie d'AlN sur celle de la raie associée à Al à 396.17 nm en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

3.1.3.4 Estimation des fonctions de distribution en énergie des espèces pulvérisées et rétrodiffusées par simulation TRIM¹⁸⁹

Les ions du plasma sont accélérés dans la gaine au voisinage de la cathode. Ils possèdent alors une énergie fixée par la valeur de la tension appliquée sur la cible, c'est à dire une valeur comprise entre 300 et 400 eV selon les conditions de dépôt. Lors des collisions avec la cible, plusieurs processus peuvent se produire en fonction du type d'espèce incidente et des caractéristiques de la cible. La Figure 3-16 rappelle les différents processus possibles. L'ion incident peut être rétrodiffusé, il peut pulvériser un atome de la cible ou s'implanter dans la cible. Ces processus peuvent s'accompagner de l'éjection d'un ou plusieurs électrons secondaires. Ce paragraphe est consacré à l'étude par simulation TRIM des espèces rétrodiffusées ainsi que des espèces pulvérisées.

La rétrodiffusion correspond à la réflexion d'un ion sur la surface. Au cours de cette interaction, l'ion est neutralisé et c'est donc un neutre qui repart avec une énergie élevée : on parle de neutre énergétique rétrodiffusé. Les énergies de ces neutres rétrodiffusés peuvent être supérieures à 100 eV et leurs trajectoires peuvent devenir balistiques à faible pression et pour une faible distance cible-substrat. Ces neutres énergétiques peuvent alors avoir un effet significatif sur la structure cristalline du dépôt pendant sa synthèse. Le programme TRIM (Transport of Ions in Matter) permet d'étudier l'interaction d'un faisceau de particule avec la matière. Il permet de calculer la trajectoire des ions incidents s'implantant dans la cible. Nous avons donc utilisé ce type de simulation afin de déterminer l'énergie des neutres rétrodiffusés sur la cible ainsi que l'énergie des espèces pulvérisées de la cible.

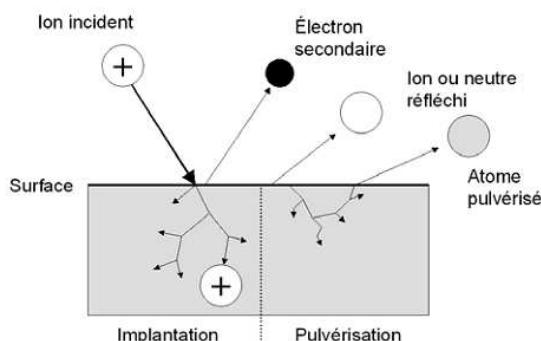


Figure 3-16 : Interaction Ion-surface.

Les simulations ont été effectuées avec une cible d'aluminium (avec une énergie de liaison égale à l'énergie de sublimation de 3.36eV), pour des ions argon ayant une énergie de 350 eV et des ions azotes d'énergie 175 eV provenant de la dissociation de l'azote moléculaire en azote atomique lors du choc sur la cathode. En effet, selon le modèle de Schrapnell une molécule diatomique d'énergie E_{mol} est équivalente à deux atomes d'énergie $E_{mol}/2$ si E_{mol} est très supérieur à l'énergie de dissociation. F.Debal^{183,184,185,186} ayant montré l'existence d'azote atomique ionisé dans le plasma en proportion faible mais non négligeable (Figure 3-17), des simulations prenant en compte des ions azote de 350 eV d'énergie ont également été effectuées.

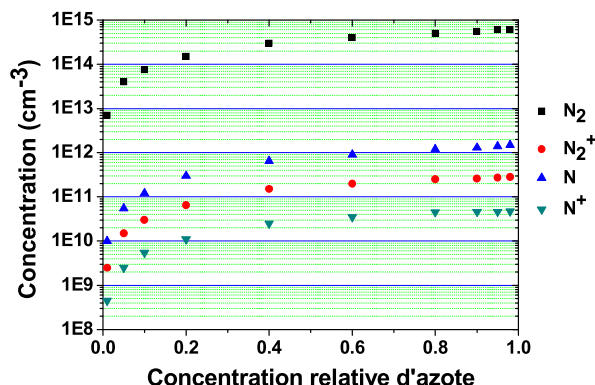


Figure 3-17 : Evolution des concentrations de N_2 , N_2^+ , N , N^+ , en fonction du pourcentage d'azote dans la décharge, extrait de ^{183,184,185,186}.

Le champ électrique dans la gaine est certes perpendiculaire à la cible mais à l'échelle des ions les rugosités de surface de la cible modifient considérablement l'incidence de collision des ions avec la surface de la cible. Les simulations présentées par la suite sont donc faites en considérant des ions ayant une incidence variant entre 0° et 90° . Cependant afin de ne pas favoriser les angles rasants, les neutres (rétrodiffusés et pulvérisés) sont discriminés en fonction de l'angle d'acceptance moyen du substrat ($\approx 45^\circ$) (illustration Figure 3-18).

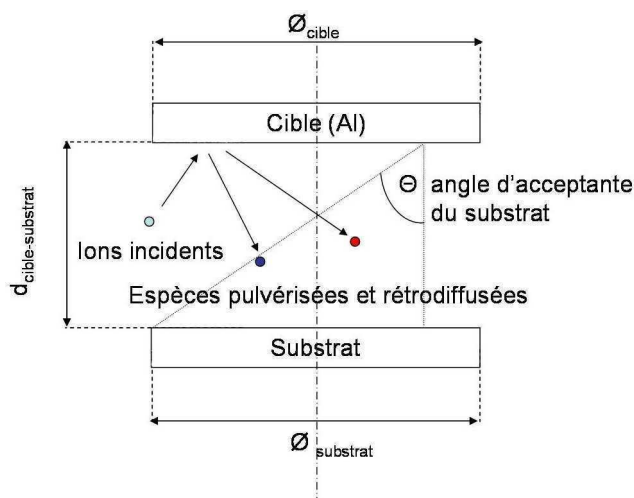


Figure 3-18 : Schéma de l'angle d'acceptance du substrat utilisé pour les simulations TRIM.

3.1.3.4.a Espèces pulvérisées

La Figure 3-19 présente les rendements de pulvérisation pour les trois espèces incidentes considérées comme majoritaires dans le système étudié: Ar^+ à 350 eV, N^+ à 350 eV et N^+ à 175 eV. Ce type de répartition est assez classique et a déjà été observé par Littmark et Hofer¹⁹⁰. En effet lorsque la direction du faisceau incident devient rasante l'impulsion peut

être transmise aux particules de la première monocouche, éjectant ainsi plusieurs particules de la cible.

On peut également noter que les rendements de pulvérisation varient avec le type d'ions utilisés dans notre cas et augmente beaucoup avec l'énergie des ions N^+ quand celle-ci varie de 175 eV à 350 eV. Cependant, nous avons montré précédemment une forte variation de la vitesse de dépôt avec l'introduction d'azote dans le mélange gazeux (Figure 3-6), expliqué par un recouvrement de la surface de la cible par une fine couche de nitrure d'aluminium conduisant à un rendement de pulvérisation très inférieur à celui de l'aluminium. Néanmoins, ce phénomène n'a pas été pris en compte dans les simulations.

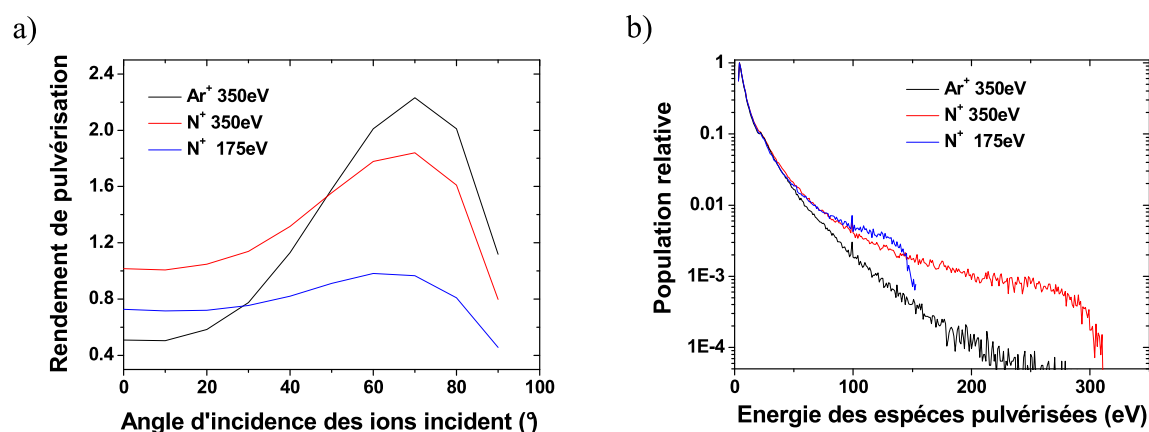


Figure 3-19 : Evolution des rendements de pulvérisation de l'aluminium en fonction de l'angle d'incidence des ions pour des ions de nature différente (a). Fonction de distribution en énergie des espèces pulvérisées (atomes d'aluminium) pour différentes espèces et énergies incidentes (b).

La Figure 3-19 b présente l'évolution de la fonction de distribution en énergie des espèces d'aluminium pulvérisées. Nous observons une queue de distribution à haute énergie (> 100 eV) pour les ions Ar^+ mais également pour les ions N_2^+ et N^+ . Néanmoins cette proportion d'atomes d'aluminium énergétiques reste faible dans tous les cas et l'énergie moyenne des espèces pulvérisées est typiquement de 10 eV. Il faut aussi remarquer que même dans le cas d'une pulvérisation par des ions N^+ à 175eV, on observe que les espèces de haute énergie sont plus nombreuses que dans le cas d'une pulvérisation par des ions Ar^+ .

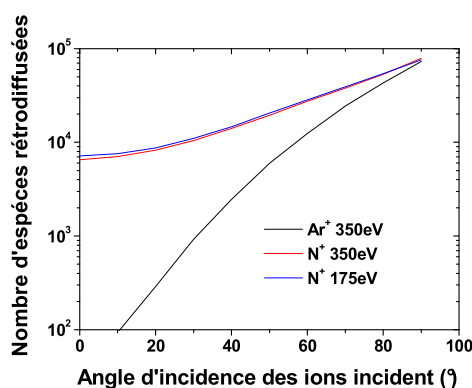
3.1.3.4.b Espèces rétrodiffusées

Lorsqu'un ion impacte une cible, deux cas se présentent : soit celui-ci pénètre dans la cible, soit il est neutralisé et rétrodiffusé. Ces ions peuvent être rétrodiffusés avec une grande énergie et faire évoluer la structure du film en croissance, ce qui leur confère un rôle important dans le procédé de pulvérisation. La Figure 3-20 (a), présente l'évolution du

nombre d'ions rétrodiffusés pour 10^5 ions incidents en fonction de l'angle d'incidence du faisceau d'ions

Notons, que les coefficients de rétrodiffusion des ions argon sont très dépendants de l'angle d'incidence des ions incidents, alors que pour les ions azote cette dépendance est moins marquée et le coefficient de rétrodiffusion reste élevé quel que soit l'angle. La différence des masses explique en partie ces évolutions. En effet, d'une part, l'argon est plus lourd que l'aluminium (40 uma pour l'argon et 27 uma pour l'aluminium) et aura plutôt tendance à s'implanter dans la cible. D'autre part, la masse de l'azote est inférieure à celle de l'aluminium (14 uma pour 27 uma) et il sera donc préférentiellement rétrodiffusé.

a)



b)

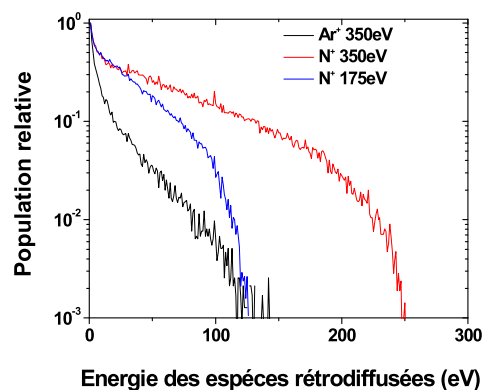


Figure 3-20 : Nombre d'ions rétrodiffusés en fonction de l'angle d'incidence (a), et distribution en énergie (b).

Les fonctions de distribution en énergie (Figure 3-20 b) montrent que l'énergie des espèces rétrodiffusées reste globalement inférieure à 100 eV dans le cas d'un bombardement par des ions argons, alors que la fonction de distribution des ions azote montre des espèces très énergétiques avec une densité beaucoup plus forte sur toute la gamme énergétique. Il apparaît ainsi que l'augmentation de la concentration d'azote dans la décharge tend à augmenter le bombardement par les neutres énergétiques.

3.1.4 Température de substrat

Une des contraintes de cette étude est liée à la température d'élaboration des films de nitrure. Les applications considérées imposent de travailler à des températures compatibles avec le procédé d'élaboration des HEMTS GaN, soit des températures inférieures à 300°C. Il était donc primordial de connaître précisément la température du substrat sachant que l'intensité du

bombardement ionique varie sur plusieurs ordres de grandeurs. L'augmentation du flux d'ions peut donc générer une élévation de température non négligeable. C'est pourquoi, des mesures de la température de surface ont été effectuées à l'aide d'un thermocouple placé au dessus du substrat au contact de sa surface, et donc soumis lui même au bombardement ionique.

La Figure 3-21 (a) présente l'évolution de la température du substrat pendant le dépôt, dans différentes conditions expérimentales (150W, %N₂ 20%, 1 Pa pour le type 1 et 0.3 Pa pour le type 2, le substrat étant au potentiel flottant).

Lors de la première étape de nettoyage de la cible, la température du substrat évolue de la température ambiante à 80 °C. Cette élévation de température provient essentiellement du rayonnement thermique émis par le 'cache', utilisé pour masquer le porte-substrat, lié à son échauffement par le bombardement ionique.

Après ouverture du cache, la température du substrat évolue très rapidement sous l'effet du flux ionique avec une pente à l'origine de l'ordre de 100 °C/min pour atteindre 240 °C et se stabiliser après quatre minutes de dépôt. Ainsi, dans les conditions standard de cette étude, les dépôts AlN ont été réalisés à une température de 240 °C. Toutefois, cette température de substrat est très dépendante du flux ionique (Figure 3-21), mais également de la vitesse de dépôt via l'énergie apportée par les neutres au film en croissance¹⁹¹. Comme illustré sur la Figure 3-21 b, la distance cible-substrat est un paramètre du premier ordre. Egalement, le procédé utilisant le magnétron de type 2, de par un flux d'ions plus important, conduit à une élévation de température plus importante d'environ 100 °C par rapport au type 1.

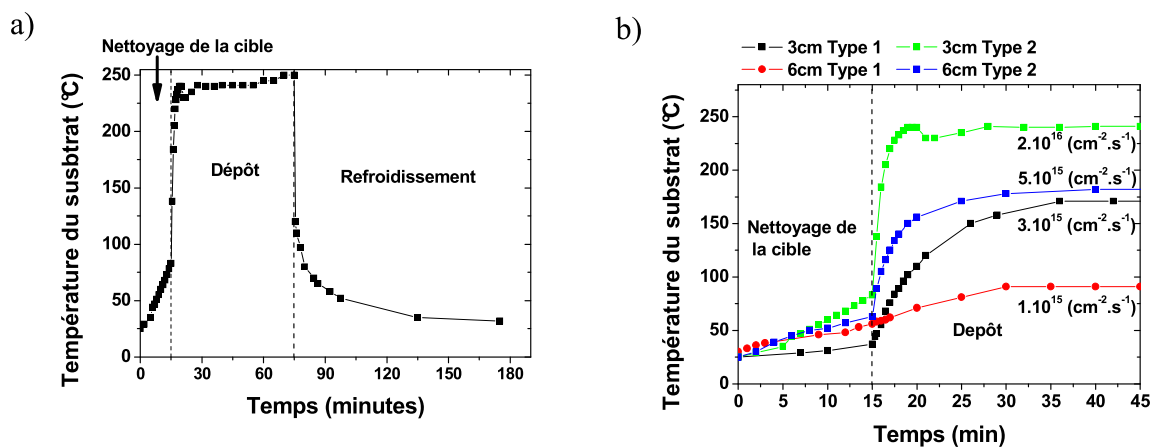


Figure 3-21 : Evolution de la température du substrat (le porte substrat étant à un potentiel flottant), a) pour la cathode type 2, b) comparaison des deux cathodes, les chiffres sous les courbes indiquant les flux ioniques mis en jeu.

Shaginyan et Musil¹⁹¹ ont montré par des mesures conjointes de thermocouple et de pyrométrie optique que la température de surface du film était très différente de sa température de volume, et ce malgré l'aspect fortement conducteur thermique des films

étudiés (Chrome et Cuivre). Leurs résultats montrent que l'augmentation de la vitesse de dépôt ainsi que celle des flux ioniques engendrent une augmentation de la différence de température entre la surface et le volume des films. Une telle différence est expliquée par la création d'une couche superficielle (HTSL, Hot Thin Surface Layer) se formant uniquement pendant le dépôt. Celle-ci consiste en une couche de condensation de la vapeur métallique pulvérisée, couche considérée comme liquide en raison de la forte mobilité des atomes sur cette surface et caractérisée par une très faible conductivité thermique (10^{-8} à 10^{-10} W.K⁻¹.m⁻¹). La présence d'une telle couche conduit à une rapide augmentation de la température du substrat lors du démarrage du plasma et une rapide décroissance de la température de surface du film obtenu lors de son extinction.

Conclusion partielle : Etude des deux procédés magnétrons.

Dans cette étude, nous avons comparé deux types de configurations magnétrons et mis en évidence une répartition spatiale très différente du champ magnétique. La répartition spatiale des espèces dans la phase plasma se trouve alors fortement modifiée suivant le type du magnétron considéré : le plasma est plutôt confiné au voisinage de la cathode dans le cas du magnétron de type 1 alors qu'il est focalisé vers le substrat dans le cas du magnétron de type 2. Ce dernier permet ainsi de maintenir des décharges magnétron à des pressions de travail inférieures, et d'obtenir des flux d'ions et une vitesse de dépôt supérieurs à ceux du type 1 grâce à un confinement électronique plus important. Des diagnostics in situ du plasma ont montré une forte modification de la répartition spatiale des densités électroniques et des flux ioniques ainsi que la température de dépôt en fonction du magnétron considéré. De plus, dans le cas du type 1, la nitruration de la cible est beaucoup plus importante. Cette nitruration a pour effet de produire une concentration d'espèce AlN pulvérisées plus élevée que dans le cas du magnétron de type 2. Ces deux configurations magnétiques conduisent à des procédés de dépôt très différents, comme nous allons le montrer dans la suite de ce mémoire.

Enfin des simulations TRIM ont montré que les fonctions de distribution des espèces rétrodiffusées d'azote présentent une queue de distribution à haute énergie (> 100 eV) très importante. Ces espèces à l'instar d'espèces ioniques de même énergie peuvent provoquer une modification de la croissance du film notamment à basse pression.

3.2 Croissance du nitrure d'aluminium

Cette section présente les résultats d'analyses des films AlN déposés dans les deux configurations magnétiques étudiées. Les propriétés physico chimiques des films vont tout d'abord être mises en relation avec les propriétés chimiques via la concentration d'espèces réactives dans le plasma, ainsi qu'avec les propriétés physiques du plasma (Rapport Flux d'ions / Flux de neutres arrivant sur le substrat Φ_{ion}/Φ_{Al}). Ensuite, une caractérisation plus fine des films par TEM, ERDA, figure de pôle et mesures de la contrainte résiduelle sera présentée. Enfin l'effet de l'épaisseur du film sur la qualité cristalline est étudié ainsi que celui l'effet du substrat sur la croissance des films de nitrure d'aluminium.

3.2.1 Effet des paramètres expérimentaux

L'effet des principaux paramètres expérimentaux des deux décharges magnétons sur les films AlN est présenté dans cette section.

3.2.1.1 *Evaluation des grandeurs caractéristiques de la synthèse*

Pour mettre en relation les paramètres plasma avec les propriétés des films AlN nous avons choisi d'utiliser les grandeurs caractéristiques suivantes :

Le flux d'atomes aluminium se déposant sur le substrat ϕ_{Al} , défini par :

$$\phi_{Al} = \frac{R_d \cdot N_A \cdot \rho}{M_{AlN}} \quad (3-4),$$

avec R_d la vitesse de dépôt, N_A le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique de l'AlN (3.2 g.cm^{-3}), M_{AlN} la masse atomique de l'AlN.

- ✦ Le flux d'ions ϕ_{ion} , fournis au substrat pendant le dépôt et évalué à partir des mesures de sonde de Langmuir. Celui-ci est défini par :

$$\phi_{ion} = 0.6 n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (3-5)$$

avec n_i la densité ionique (dans notre cas égale à la densité électronique n_e), T_e la température électronique, k la constante de Boltzman, et m_i la masse des ions considérés. La proportion d'ions azote et argon n'étant pas connue, celle-ci a été considérée égale à la masse de l'argon pondéré par le pourcentage d'azote introduit dans la décharge (%N₂), soit $m_i = (1 - \%N_2) m_{Ar} + \%N_2 m_{N_2}$.

✦ L'énergie moyenne des ions E_{ion} arrivant sur le substrat, définie par :

$$E_{ion} = e (V_p - V_f) \quad (3-6)$$

avec e la charge de l'électron V_p le potentiel plasma, V_f le potentiel flottant

✦ L'énergie par atome d'aluminium incorporé dans le film, $\langle E \rangle$ / atome (eV.atom⁻¹) définie par :

$$\langle E \rangle / \text{atome (eV.atom}^{-1}) = E_{ion} * \Phi_{ion} / \Phi_{Al} \quad (3-7)$$

3.2.1.2 Effet de la composition de la décharge

L'évolution des diagrammes de diffraction X en fonction du pourcentage d'azote des films AlN obtenus dans les deux configurations (type 1 à la pression de 1 Pa et type 2 à la pression de 0.3 Pa) est présentée Figure 3-22. Tout d'abord, nous observons une série de pics représentatifs des plans cristallins de la structure cristalline de la phase hexagonale du cristal d'AlN. Le pic à $2\theta = 33^\circ$ correspond aux plans cristallins (100) également notés (10-10) dans une numérotation à quatre indices, le pic à $2\theta = 36.1^\circ$ correspond aux plans cristallins (002) ou (0002) enfin le pic à $2\theta = 37.9^\circ$ correspond aux plans cristallins (101) ou (10-11).

On constate que l'intensité relative de ces pics varie suivant les conditions de synthèse ce qui signifie bien que les films présentent une orientation préférentielle ou sont complètement texturés. Dans le cas des films d'AlN déposés avec la configuration de type 1 (Figure 3-22 a) l'orientation préférentielle des films évolue d'un mélange de grains cristallins d'orientation (101) et (002) à faible pourcentage d'azote (< 20 %) vers une orientation (100) pour des %N₂ supérieurs à 30 %. Lorsque le %N₂ est compris entre 20 et 30 %, l'orientation (002) est favorisée.

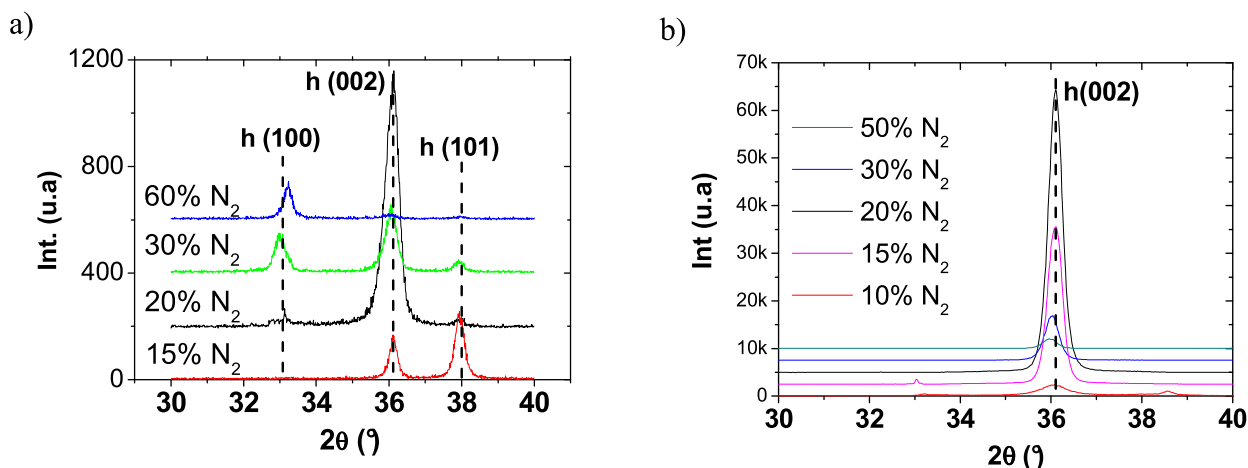


Figure 3-22 : Diagrammes de diffraction X de film AlN obtenus dans les configurations Type 1(a) et Type 2(b), pour différents pourcentages d'azote.

De telles modifications de l'orientation préférentielle avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans la phase plasma ont également été observées par différentes équipes^{64,52}. Néanmoins, les films obtenus dans de telles conditions expérimentales présentent une faible intensité de diffraction X et sont faiblement texturés (Largeur à Mi-Hauteur (LMH) mesuré par 'rocking curve' > 20 °). Les tailles des grains, calculés par la formule de Sherrer, sont dans ces films de l'ordre de 20 à 30 nm, soient des valeurs relativement faibles. Cependant, ce type de configuration permet, grâce à l'augmentation de la concentration d'espèces réactives dans le plasma (*cf p.79*), une sélection de l'orientation préférentielle des films obtenus. Nous interprétons cette modification d'orientation préférentielle par le fait que les espèces se déposant sur le substrat sont de deux types en fonction du pourcentage d'azote contenu dans la phase plasma : pour un %N₂ < 30 %, les espèces se déposant sur le substrat sont majoritairement des atomes d'aluminium, alors que pour un %N₂ > 30 %, la proportion d'espèces réactives arrivant sur le substrat est augmentée d'un à deux ordres de grandeur. Cette augmentation d'espèces réactives est corrélée au changement de mode de fonctionnement du magnétron, (*cf p.69*) qui passe d'un régime métallique à un régime où la cible est nitrurée. Ces résultats sont en accord avec ceux de Xu *et al.*⁵² qui ont montré par simulation que le dépôt de dimères AlN favorise la croissance des films AlN selon l'orientation (100). Une représentation schématique de ce mécanisme de croissance est présentée sur la Figure 3-23. En ce qui concerne, les films obtenus dans la configuration magnétron de type 2, ils restent orientés (002) quel que soit le pourcentage d'azote introduit dans la décharge, c'est-à-dire avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat (Figure 3-22 b). Nous avons apprécié la qualité cristalline des films sur la base de plusieurs critères : l'intensité du pic de diffraction de la raie étudiée (toutes conditions de mesures et d'épaisseurs de films identiques) ; la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction en mode 2θ et en mode « rocking curve ». Une bonne qualité cristalline correspond à une forte intensité de raie de diffraction avec une très faible largeur à mi-hauteur.

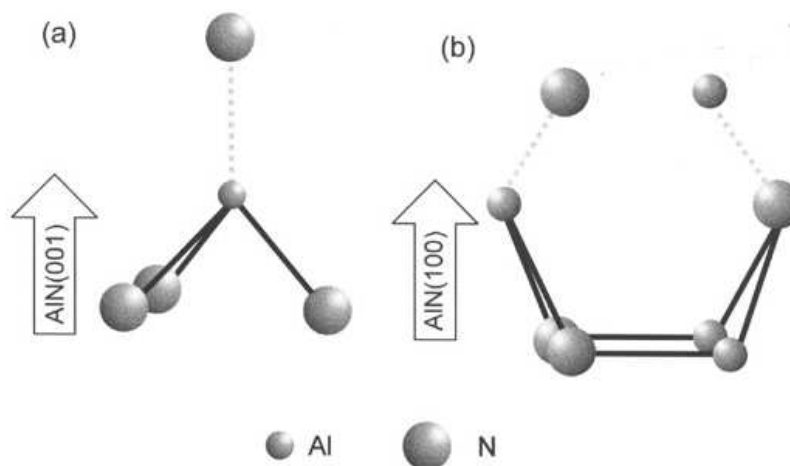


Figure 3-23 : schéma de la croissance du cristal d'AlN par (a) atomes d'aluminium (b) dimères AlN⁶⁴.

On observe, dans un premier temps, une amélioration de la qualité cristalline des films obtenus avec l'augmentation du pourcentage d'azote (de 0 à 20 %), puis une détérioration entre 20 et 50 %. L'amélioration de la qualité cristalline avec l'augmentation du pourcentage d'azote entre 0 et 20 % s'explique par l'augmentation du rapport N/Al présenté sur la Figure 3-24 et mesuré par EDX. Les films AlN présentent une meilleure qualité cristalline lorsqu'ils sont stœchiométriques.

En revanche, la détérioration de la qualité cristalline des films observée lorsque le pourcentage d'azote dépasse 20 % (Figure 3-22) s'explique moins aisément. L'excès d'azote dans la décharge a différents effets : le premier est la nitruration de la cible qui provoque un changement de régime de pulvérisation (*cf p.69*), le second est une augmentation de la proportion et de l'énergie des espèces rétrodiffusées comme illustré par les simulations TRIM (*cf p.83*). Ces proportions augmentent significativement avec la pulvérisation de la cible par des ions N_2^+ et N^+ , notamment à la pression de travail considérée ici, 0.3 Pa. La distance cible substrat étant typiquement de 4 cm et le libre parcours moyen de l'ordre de 3 cm. Les espèces rétrodiffusées auront donc une trajectoire quasi balistique et conserveront leur énergie. La détérioration de la qualité des films obtenus peut donc être très largement attribuée à ces espèces de haute énergie, dont l'énergie est suffisante pour amorphiser voire repulvériser les films de nitrure d'aluminium pendant leur formation.

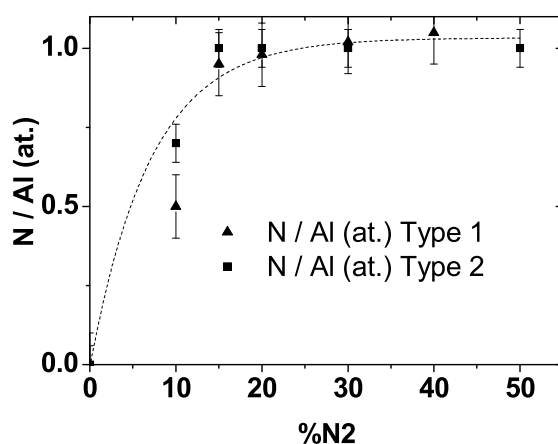


Figure 3-24 : Evolution du rapport N/Al dans les films AlN en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la phase plasma pour les deux configurations magnétiques (Type 1 : triangle bleu, Type 2 : carré noir)

Dans le cas du magnétron type 1 opérant à 1 Pa, le libre parcours moyen (lpm) des neutres est dans ces conditions inférieur au centimètre ; les espèces rétrodiffusées feront, dans ce cas, de multiples collisions avant d'atteindre le substrat et perdront ainsi la majeure partie de leur énergie, d'où une incidence minime sur la qualité cristalline des films synthétisés.

3.2.1.3 Effet de la pression

L'effet de la pression a également été étudié afin de comparer les deux procédés. Le Tableau 7 présente les variations des flux de neutres et d'ions et du rapport des flux ion/neutre, l'énergie des ions, l'évolution du rapport d'intensité des raies d'émission optique AlN/Al, ainsi que l'orientation préférentielle des films obtenus. Les diagrammes de diffraction X associés aux films sont présentés sur la Figure 3-25. La configuration magnétron de type 2 montre une évolution du rapport de l'intensité des raies AlN sur Al qui reste faible et inférieure à celle mesurée pour le magnétron de type 1. L'énergie des ions incidents est également moindre, de entre 8 et 11 eV, comparée à 15 à 25 eV pour le magnétron de type 2. Le rapport ion/neutre varie de 1 à 3 pour le magnétron de type1 et de 5 à 24 pour le magnétron detype2.

Lorsque la pression augmente, les films obtenus changent d'orientations préférentielles : dans le cas du magnétron de type 1, l'orientation passe de (002) à (100) et dans le cas du magnétron type 2, le changement a lieu d'une orinetation (002) à un mélange (002)/(101).

	Densité électronique (cm^{-3})	Φ_{Al} ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Φ_{ion} ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Φ_{ion}/Φ_{Al}	AlN/Al (OES)	$\langle E_{ion} \rangle$ (eV)	Orient. Pref.
Type 1 (1Pa)	1.9×10^{10}	1.5×10^{15}	1.5×10^{15}	1	1×10^{-3}	11	(002)
Type 1 (2Pa)	2.5×10^{10}	9×10^{14}	2.5×10^{15}	3	7×10^{-3}	8	(100)
Type 2 (1Pa)	1.6×10^{11}	3.1×10^{15}	2.1×10^{16}	6.5	5×10^{-4}	20	(002)/ (101)
Type 2 (2Pa)	2×10^{11}	1×10^{15}	2.4×10^{16}	24	8×10^{-4}	15	(002)/ (101)
Type 2 (0.3 Pa)	1×10^{11}	3.7×10^{15}	2×10^{16}	5	3×10^{-4}	25	(002)

Tableau 7 : Caractéristiques du plasma et des films obtenus dans les deux configurations magnétiques à différentes pressions.

Le changement d'orientation préférentielle avec l'augmentation de pression semble, dans le cas du type 1, être corrélé avec l'augmentation de la concentration relative d'espèces nitrurées dans le plasma. Alors que dans le second cas (type 2), la moindre augmentation de concentration d'espèces réactives dans le plasma ainsi que la vitesse de dépôt supérieure, favorise nettement l'orientation préférentielle (002). L'apparition de l'orientation (101), à forte pression, serait alors due au fort rapport Φ_{ion}/Φ_{Al} et à l'augmentation de la proportion d'espèces réactives dans le plasma.

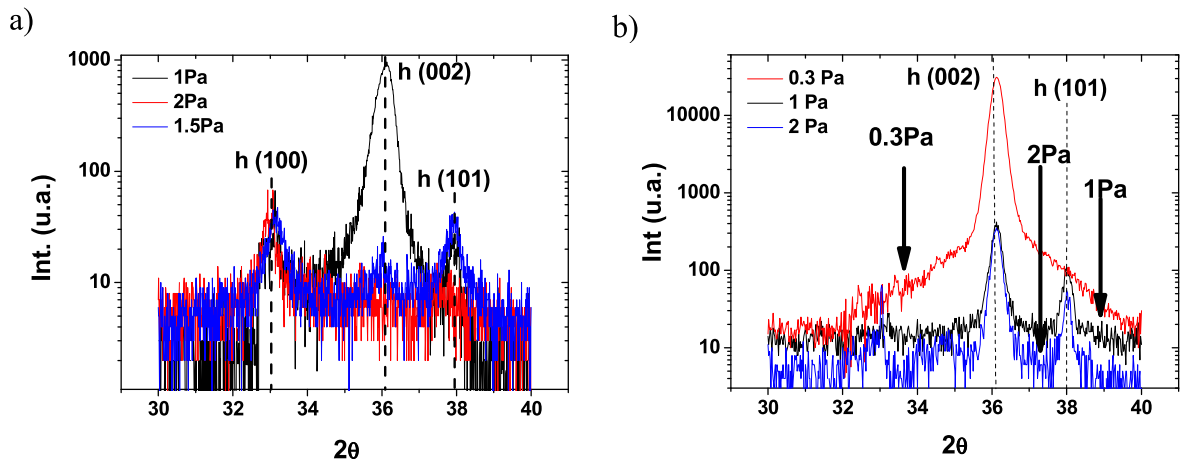


Figure 3-25 : Diagramme de diffraction X de films AlN synthétisés à différentes pression a) dans la configuration type 1 b) dans la configuration type 2. ()

3.2.1.4 Effet du rapport Φ_{ion} / Φ_{Al}

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du rapport des flux arrivant sur le substrat Φ_{ion}/Φ_{Al} arrivant sur le substrat sur les propriétés des films synthétisés.

L'effet d'un changement du rapport du flux ion/neutre sur la structure des films est présenté Figure 3-26 a. On observe clairement que le film obtenu à l'aide de la première configuration présente une structure colonnaire. Le modèle de Thornton⁴ (*cf p.12*) décrit ce type de structure comme étant caractérisée par des colonnes séparées de vide, clairement visibles sur l'image MEB. Ces observations sont en accord avec les mesures de contraintes résiduelles réalisées sur les films qui montrent une contrainte en tension (0,5 GPa), caractéristique de ce type de film. Les films obtenus à l'aide de la seconde configuration montrent une structure dense et compacte dans laquelle la structure colonnaire reste visible mais tend à disparaître (Figure 3-26 b). Ces films présentent une contrainte en compression de -1.5 GPa typique des structures denses. Cependant, cette contrainte reste suffisamment faible pour éviter un décollement même pour des films épais de plus de 4 μ m.

<i>Conditions expérimentales</i>	<i>Type 1</i>	<i>Type 2</i>
	<i>1 Pa 150 W 20% N₂ 4 cm</i>	<i>0.3 Pa 150 W 20 % N₂ 3 cm</i>
$\Phi_{Al} (cm^{-2}.s^{-1})$	$1.5 \times 10^{15} at.cm^{-2}.s^{-1}$	$3.75 \times 10^{15} at.cm^{-2}.s^{-1}$
$\Phi_{ion} (cm^{-2}.s^{-1})$	$1.4 \times 10^{15} ion.cm^{-2}.s^{-1}$	$2.3 \times 10^{16} ion.cm^{-2}.s^{-1}$
Φ_{ion}/Φ_{Al}	0.95	6

Tableau 8 : Conditions expérimentales de synthèse des films présentés Figure 3-26.

Cette densification du film peut être clairement corrélée à l'augmentation du rapport Φ_{ion}/Φ_{Al} présenté dans le Tableau 8 : celui-ci augmente d'environ un facteur 6 en passant du type 1 au type 2. Selon le diagramme de Thornton⁴ (Figure 1-2) la transition observée est une transition de la zone 1 à la zone 2 réalisable grâce à une augmentation de la température du substrat. Dans notre cas T_f/T_m est proche de 0.1. Cette valeur est beaucoup trop faible pour permettre une telle transition. Une meilleure identification de la transition observée serait la classification de Arnell et Kelly¹¹ (Figure 1-3), mettant en jeu l'énergie des ions et le rapport ion/neutre. La transition est alors une transition de zone 2 vers zone 3, celle-ci est reliée à l'augmentation du rapport Φ_{ion}/Φ_{Al} de 0.95 (Type 1) à 6 (Type 2) et de l'énergie des ions incidents de 15 eV (Type 1) à 25 eV (Type 2).

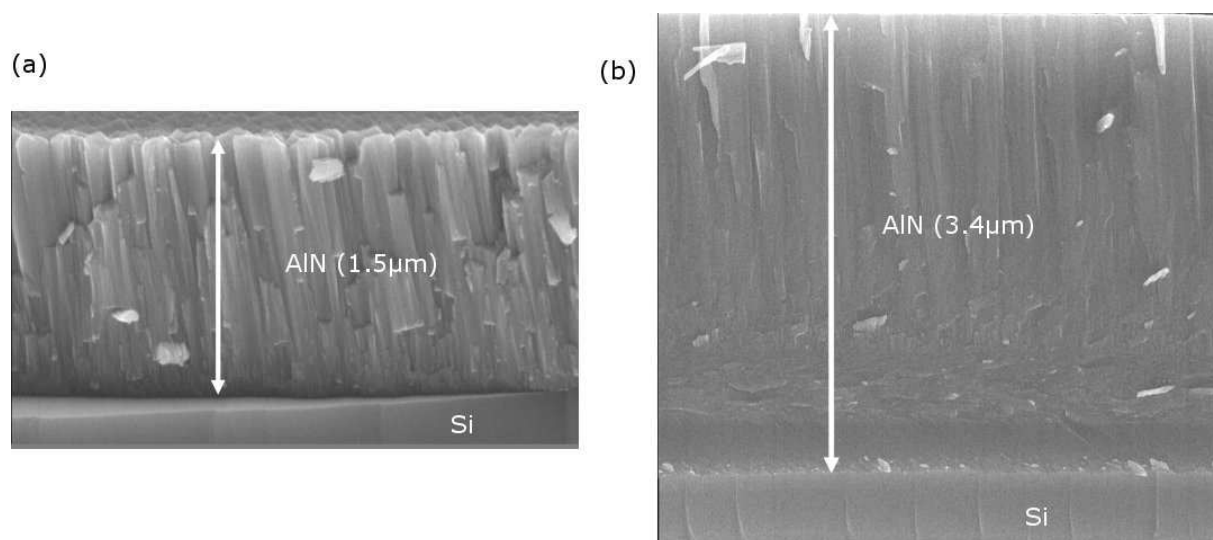


Figure 3-26 : Image MEB de film AlN orienté (002) a) obtenue à l'aide de la configuration de type 1 b) à l'aide de la configuration de type 2

Les analyses effectuées sur le plasma nous ont permis d'accéder aux flux ainsi qu'à l'énergie des ions. Nous avons donc trouvé intéressant de représenter l'intensité X diffractée par les films d'AlN en fonctions de ces paramètres (Rapport flux d'ions sur flux de neutres et énergie des ions) qui nous paraissent plus pertinents que les paramètres externes de la décharges comme la puissance, la pression,...

L'étude du rapport entre la texturation des films AlN (intensité diffractée aux rayons X) et les caractéristiques du flux d'ion arrivant sur le film en croissance est présenté sur la Figure 3-27.

Il apparaît que la texturation du matériau est clairement liée aux caractéristiques du rapport ion/neutre et qu'une fenêtre de paramètres expérimentaux permet l'obtention de films hautement texturés, i.e. rapport ion/neutre compris entre 3 et 4 et énergie comprise entre 20 et 30 eV. Ces résultats permettent expliquer la divergence des effets de pression et surtout du pourcentage de N_2 sur la croissance du nitrure d'aluminium présentés dans le paragraphe 1.2.3. Ils confirment que l'optimisation d'un procédé plasma passe nécessairement par la connaissance des flux des espèces arrivant sur le substrat ainsi que de leur énergie. La mise en œuvre de diagnostics plasma apparaît donc être le plus sûr moyen d'optimisation d'un procédé plasma.

Un diagramme de diffraction X de films obtenus dans ces conditions est présenté Figure 3-28. Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction pour des films déposés sur Silicium (100) sont de 1.8° et 0.1° mesurées respectivement dans les configurations de type « rocking curve » (θ/θ) et Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Ces valeurs montrent que la taille de grain est très supérieure à 100 nm et que les plans (002) sont très bien alignés.

Il apparaît donc que cette fenêtre de flux et d'énergie augmente la mobilité de surface des ad-atomes permettant ainsi l'obtention de films bien texturés et ayant cristallisés avec une forte taille de grain.

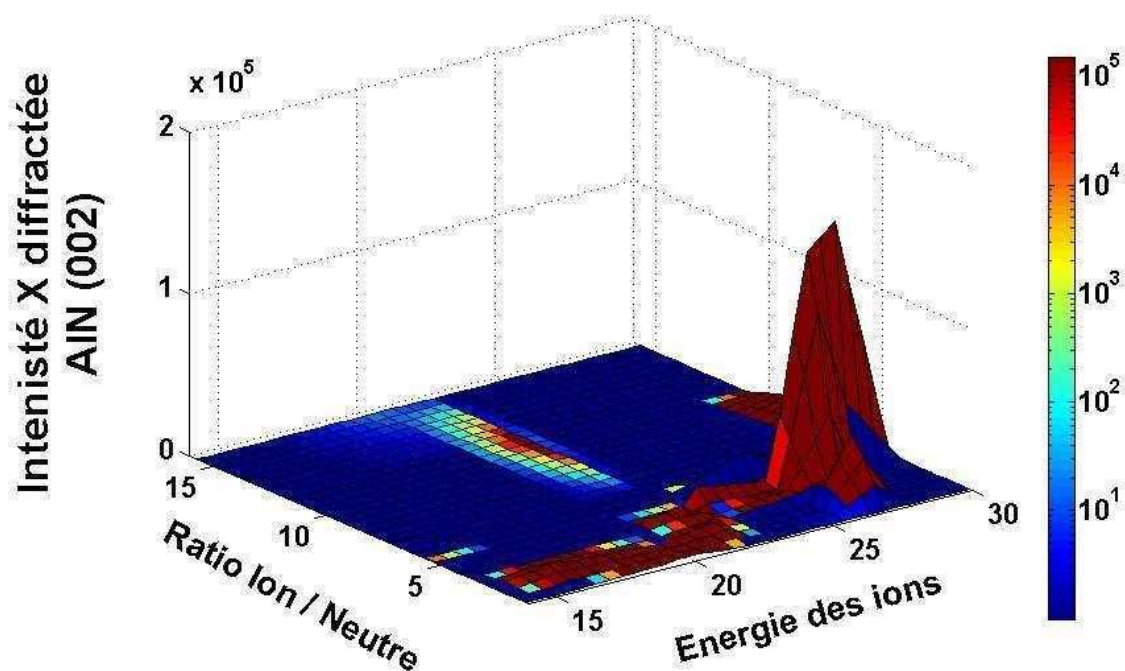


Figure 3-27 : Intensité X de la raie (002) des films de nitrure d'aluminium en fonction du rapport ion/neutre et de l'énergie des ions.

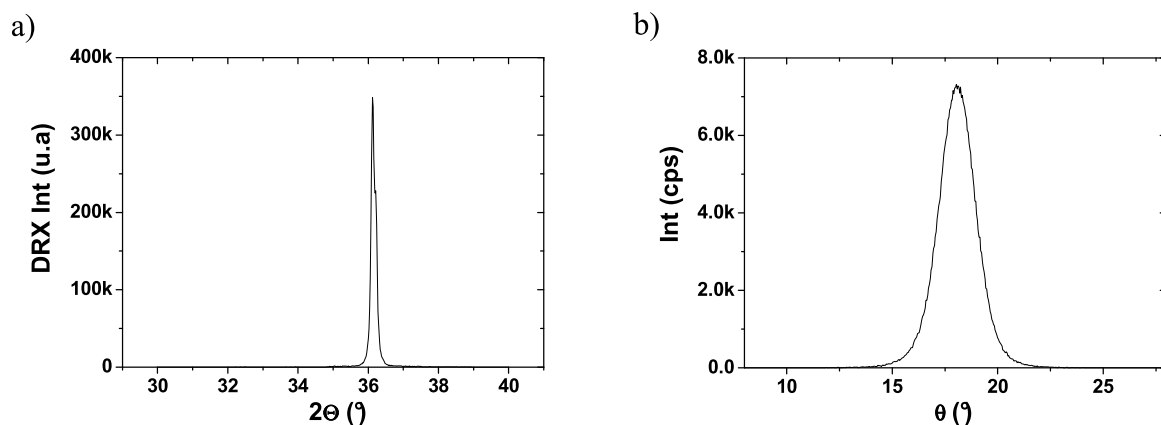


Figure 3-28 : Diagramme de diffraction X (a) et Rocking Curve associé (b) pour un film obtenu avec le magnétron type2.

3.2.2 Caractérisations des films AlN

Au vu de la qualité des films obtenus et afin d'affiner la comparaison des propriétés des films élaborés par les deux procédés décrits précédemment, nous avons diversifié les méthodes de caractérisation des films AlN synthétisés. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

3.2.2.1 *Etude de la contrainte résiduelle*

Les films présentés dans cette partie ont été réalisés dans les conditions suivantes : magnétron de type 2, puissance 200 W, pression de décharge de 0.3 Pa, distance cible substrat de 5 cm, pourcentage d'azote de 15%. Les épaisseurs des films sont typiquement de 1,5 μm . L'évolution des contraintes résiduelles avec l'évolution de la pression de dépôt est présentée Figure 3-29. Cette contrainte évolue de manière assez classique avec l'augmentation de la pression, passant d'une contrainte de compression à une contrainte de tension¹⁹².

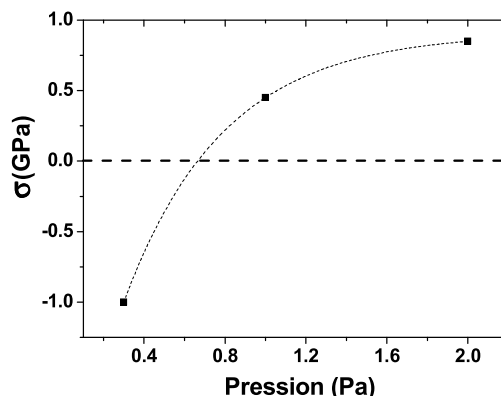


Figure 3-29 : Evolution de la contrainte résiduelle dans les films AlN, en fonction de la pression de dépôt.

Les caractéristiques du flux d'ion en fonction de la pression sont présentées Tableau 9. On observe, d'une part, une diminution de l'énergie des ions de 23 eV à 0.3 Pa à 11 eV à 2 Pa et d'autre part, une augmentation du rapport ion/neutre et de l'énergie fournie au film en croissance avec l'augmentation de la pression.

Pression	0.3Pa	1Pa	2Pa
$\Phi_{Al} (cm^{-2}.s^{-1})$	4×10^{15}	2×10^{15}	1×10^{15}
$\Phi_{ion} (cm^{-2}.s^{-1})$	9.5×10^{15}	1.27×10^{16}	1.35×10^{16}
Φ_{ion}/Φ_{Al}	2.4	6.4	13.5
$\langle E \rangle (eV)$	23	13	11
$\langle E \rangle / atome (eV.atom^{-1})$	55	83	152

Tableau 9 : Evolution des caractéristiques des flux d'ions en fonction de la pression de dépôt.

Cependant malgré cette augmentation de l'énergie globale transférée au film par les ions du plasma, la contrainte évolue d'une contrainte de compression à une contrainte de tension, signifiant que le flux ionique est loin d'être le seul paramètre ayant un effet sur la contrainte des films. Rappelons que les neutres pulvérisés ainsi que les espèces rétrodiffusées, effectuent de nombreuses collisions avant d'atteindre le substrat, conduisant à une diminution de l'énergie globale fournie au film pendant sa croissance et ainsi une diminution de la contrainte résiduelle, en accord avec les valeurs obtenues.

On constate donc que pour des applications thermiques, les contraintes sont de l'ordre du GPa ce qui constitue une valeur tout à fait raisonnable pour envisager l'intégration de telles couches dans des dispositifs microélectroniques.

3.2.2.2 Analyses de la composition chimique par ERDA

Nous avons utilisé de manière systématique l'analyse EDX pour déterminer la composition chimique des films, technique qui est loin d'être précise surtout pour des éléments légers tels que l'azote. Nous avons donc, dans le cadre d'une collaboration avec « *l'institut of ion beam physics and material research* » de Rossendorff (Allemagne) déterminé cette composition chimique des films et notamment évalué, de manière précise, la concentration en oxygène à l'aide de la technique ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis ou détection des atomes de recul).

La Figure 3-30 présente l'évolution de la concentration atomique des éléments Al, N, O, C, H en fonction de la position (profondeur) dans les films synthétisés : a) avec le magnétron Type 1 et b) avec le magnétron Type 2. Les valeurs de concentrations en volume sont rassemblées dans le Tableau 10. On observe ainsi que le taux d'oxygène dans le film AlN, réalisé avec le Type 1, est nettement plus important que dans le cas du film synthétisé avec la cathode de Type 2. Ces analyses montrent également que les zones situées à l'interface film /atmosphère sont oxydées plus fortement que le reste du film, résultat cohérent et attendu de part les fortes réactivités de Al avec l'oxygène et de l'oxygène vis-à-vis de l'azote. Cette interface est plus étendue dans le cas des films présentant une contrainte en tension (type 1)

que ceux en compression (type 2). Les compositions chimiques en volume des films montrent que dans le cas des films contraints en tension, le pourcentage d'oxygène est un ordre de grandeur supérieur à celui observé dans le cas des films compressifs. . Il est également à noter que le taux d'hydrogène présent dans le film en tension est également plus important

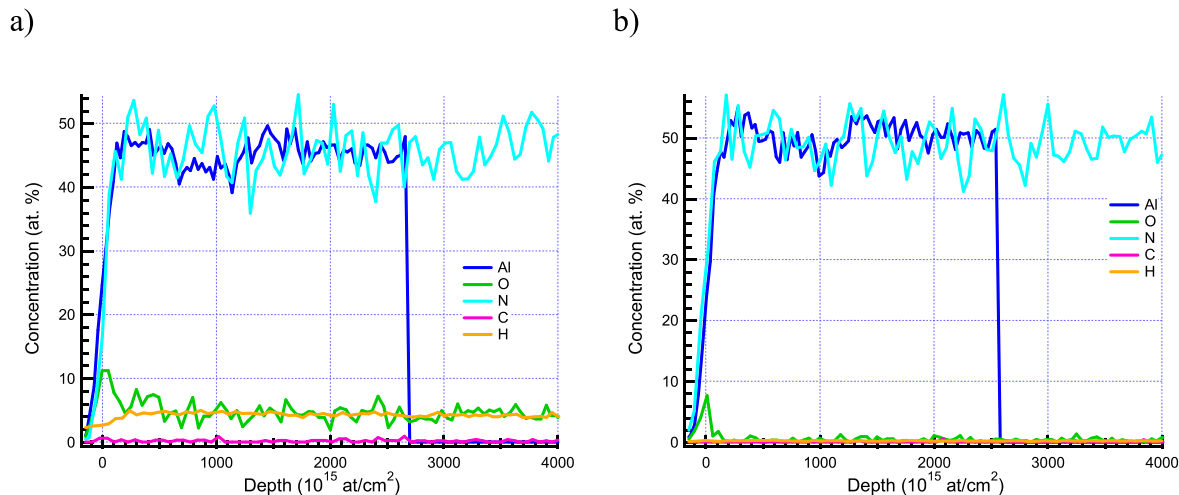


Figure 3-30 : Analyse ERDA des films AlN obtenus : a) dans la configuration type 1 b) dans la configuration type 2. (Échelle $10^{18} \text{ at/cm}^2 \cong 130 \text{ nm}$).

	Al (at. %)	N (at. %)	O (at. %)	C (at. %)	H (at. %)
Type 1	45.6	45.8	4.2	0.29	4.2
Type 2	50.1	49.2	0.43	0.06	0.2

Tableau 10 : Concentrations atomiques mesurées par ERDA des éléments Al, N, O, C et H mesurés dans les films AlN obtenus et les deux configurations magnétons.

Il est également à noter que le taux d'hydrogène présent dans le film en tension (type 1) est également plus important. La présence de cet hydrogène pourrait ne pas provenir du dépôt en lui-même, mais plus certainement de l'absorption post dépôt d'eau par le film dans les espaces inter-colonnaires, qui sont, dans le cas de films contraints en tension beaucoup plus important que dans le cas des films compressifs plus denses. Si l'on considère que tout l'hydrogène est sous forme d'eau, un taux d'hydrogène de 4,2 % at. implique un taux d'oxygène incorporé dans le film pendant le dépôt de 2,1 % at. dans le cas de film de type 1 et de l'ordre de 0.2% pour les films déposés dans la configuration de type 2. Ces derniers étant plus denses, la diffusion de l'oxygène et l'absorption d'eau au sein des films sont limitées. Les films de Type 2 sont ainsi moins sensibles au vieillissement et plus stables dans le temps, ce qui est là encore de bonne augure pour les applications visées.

3.2.2.3 Analyses par diffraction des rayons X

Des analyses par figure de pôles ont été réalisées afin de déterminer la qualité de la texture (002) des films AlN réalisés avec la configuration magnétron de type 2. Ces analyses sont présentées Figure 3-31. La figure de pôle a été réalisée sur le plan (002) et montre une très forte disparité d'intensité des rayons X diffractés pour une gamme très petite d'angle d'analyse, signifiant que le matériau est très texturé. La largeur à mi-hauteur autour de l'axe χ est de 2° dans les deux directions, ces valeurs sont clairement en deçà des valeurs publiées par F. Brunet *et al.*¹⁹³ (16°) pour des films AlN synthétisés à 300°C par pulvérisation magnétron RF, mais restent néanmoins supérieures à celles données pour des films épitaxiés⁴⁹ (0.02°).

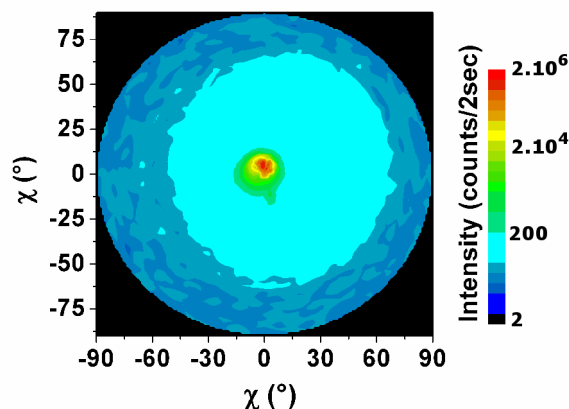


Figure 3-31 : Diagramme de pôle de diffraction de rayon X, pic AlN (002) à 36.1° .

3.2.2.4 *Analyses HRTEM*

Les analyses HRTEM en section transverse des films obtenus avec les deux configurations magnétrons sont présentées dans cette section.

L'interface d'un film AlN déposé sur substrat de Silicium (100) avec la configuration type 1 est présentée Figure 3-32. On observe une interface entre le silicium et le film composée de grains de petites tailles (5 à 10 nm), entourés de zones plus ou moins larges de matériau amorphe. De plus, il apparaît que le début de croissance de ces cristaux ne débute que 5 nm après l'interface avec le silicium laissant apparaître une zone où le matériau est complètement amorphe.

La Figure 3-33 présente la partie supérieure de ces films AlN obtenus en magnétron de type 2, c'est à dire la zone qui se trouve près de la surface, qui apparaît être composée de cristaux de plus grande taille. On observe des grains bien définis de 20 nm à 30 nm entourés de cristaux d'AlN de plus petite taille, de 5 à 10 nm, puis de larges zones de part et d'autre de ces cristallites qui semblent correspondre à une zone où le matériau est amorphe.

L'interface AlN/Si pour ces films AlN obtenus avec la configuration magnétron de type 2 est présentée sur la Figure 3-34. On note la présence de nombreuses cristallites d'AlN qui semblent être de plus grande taille (10 à 20 nm) pour cette configuration. On peut également noter que la zone amorphe entre l'AlN et le silicium est à peine visible ; l'épaisseur estimée est de l'ordre du nanomètre.

La Figure 3-35 présente la surface des films d'AlN obtenus avec la configuration magnétron de type 2. Il apparaît que les grains ont une taille supérieure à 140 nm. Ces valeurs sont très supérieures à celle observée pour les grains composant les films d'AlN synthétisés dans la configuration magnétron de type 1.

Ces analyses confirment les résultats obtenus par DRX et montrent que les films de type 2 ont une meilleure qualité cristalline. Elles montrent aussi que pour les films de type 2, l'interface AlN/Si est relativement abrupte, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications thermiques. Enfin, nous avons constaté que l'arrangement cristallin des couches minces d'AlN est très sensible aux conditions expérimentales et que l'épaisseur des films déposés a également un impact non négligeable sur la cristallinité des films. Nous avons donc décidé, dans le paragraphe suivant, de mener une étude de l'évolution de la structure des films AlN avec l'épaisseur des films.

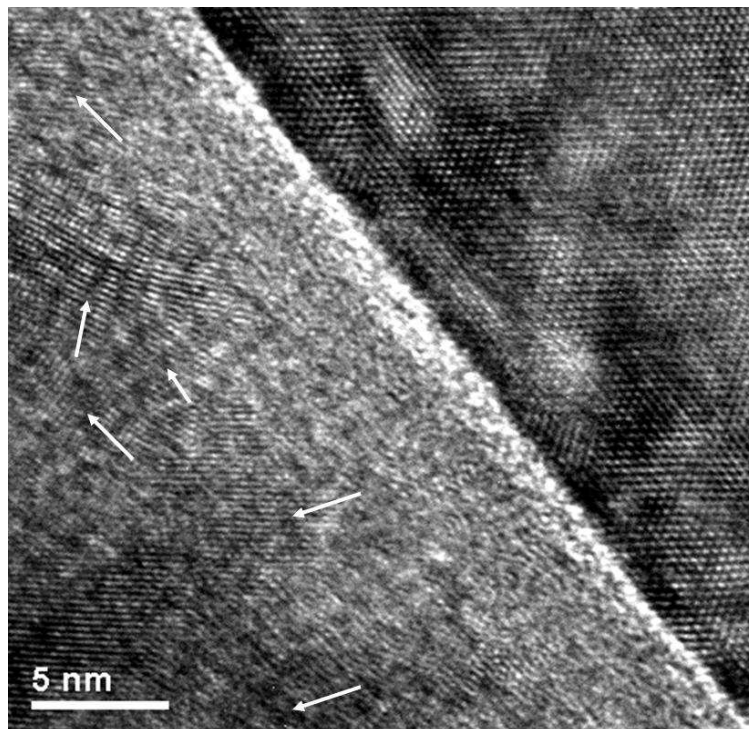


Figure 3-32 : Image HRTEM de l'interface AlN / Si (Type 1). Les cristaux AlN sont indiqués avec une flèche blanche.

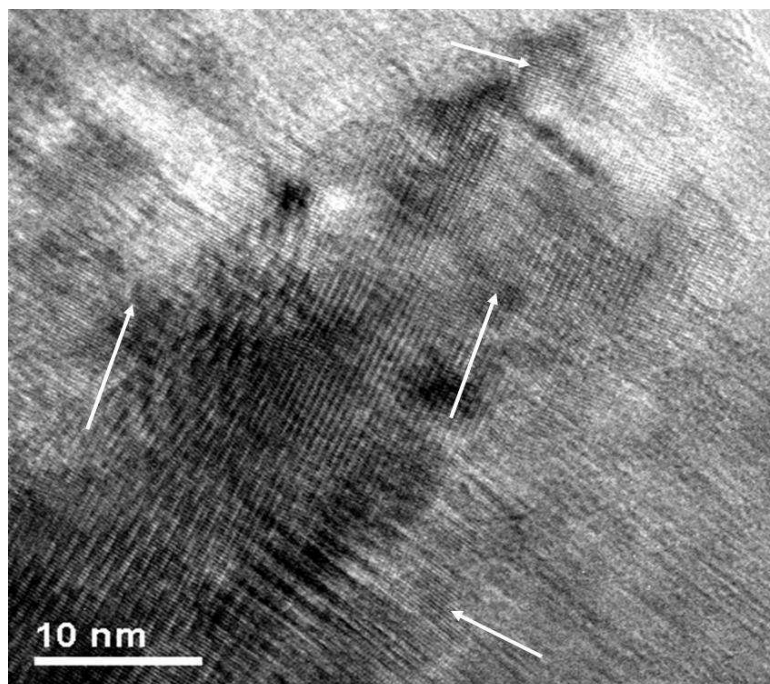


Figure 3-33 : Image HRTEM de la partie supérieur du film AlN (Type 2). Les cristaux AlN sont représentés avec une flèche blanche.

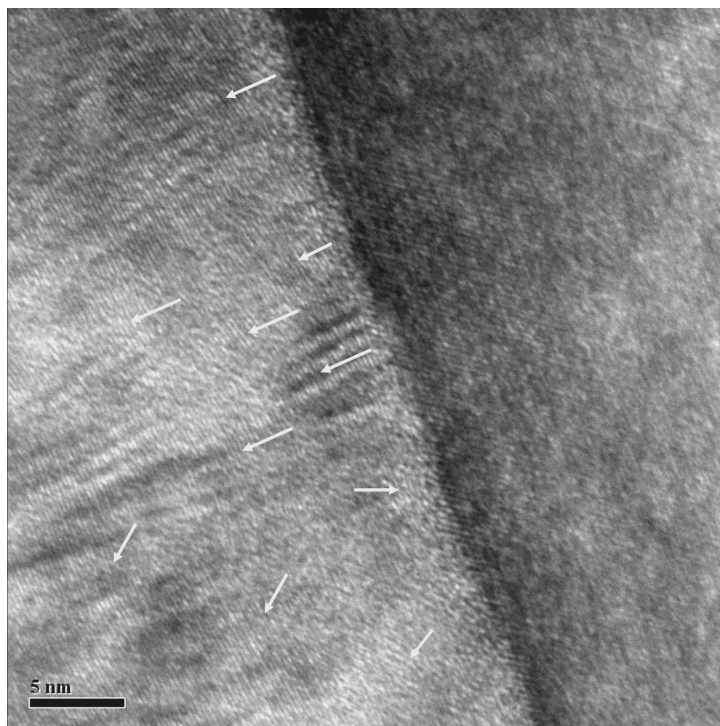


Figure 3-34 : Image HRTEM de l'interface AlN / Si (Type 2). Les cristaux AlN sont représentés avec une flèche blanche.

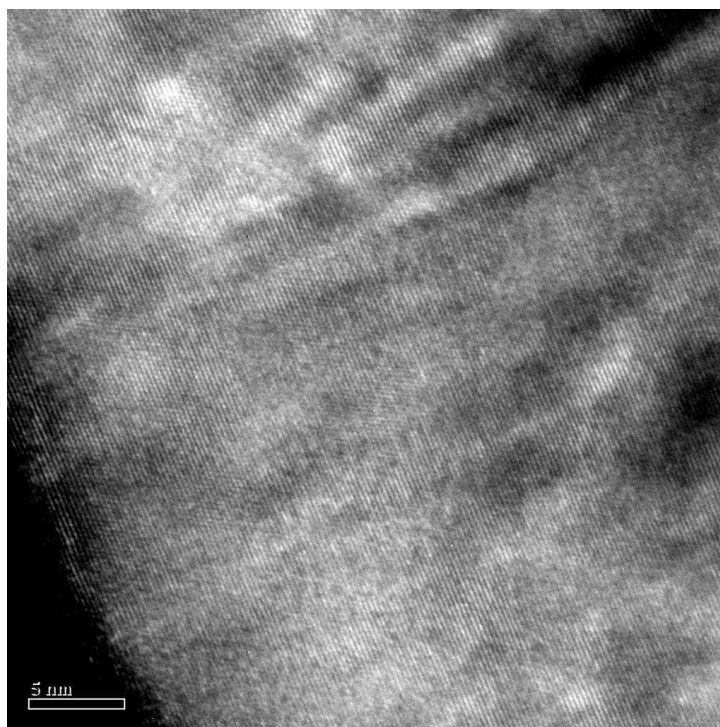


Figure 3-35 : Image HRTEM de la partie supérieur du film AlN (Type 2).

3.2.3 Effet de l'épaisseur

Nous avons étudié l'effet de l'épaisseur du film et du substrat sur la nature des films déposés. En effet, nous avons vu précédemment que la dynamique de croissance d'un film est intimement liée non seulement au procédé de dépôt mais aussi à son épaisseur. De plus, la surface du substrat a une importance majeure au démarrage de la croissance du film et conditionne son mode de croissance (*cf p. 10*).

Dans cette section, nous considérons plus particulièrement l'influence de l'épaisseur des films sur leur qualité cristalline. La Figure 3-36 présente l'évolution des largeurs à mi hauteur mesurées sur les diagrammes de diffraction X en mode $\theta/2\theta$ et θ/θ . Il apparaît que la largeur à mi hauteur du pic de diffraction X de l'AlN hexagonal (002), situé à 36.01° , varie, avec l'épaisseur des films, de 7° à moins de 2° en mode θ/θ . La largeur à mi-hauteur évolue également significativement de 0.35° à moins de 0.1° en mode $\theta/2\theta$, pour des épaisseurs de dépôt évoluant respectivement de 160 nm à $4.5\ \mu\text{m}$. On notera également que ces valeurs évoluent jusqu'à une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$, puis se stabilisent.

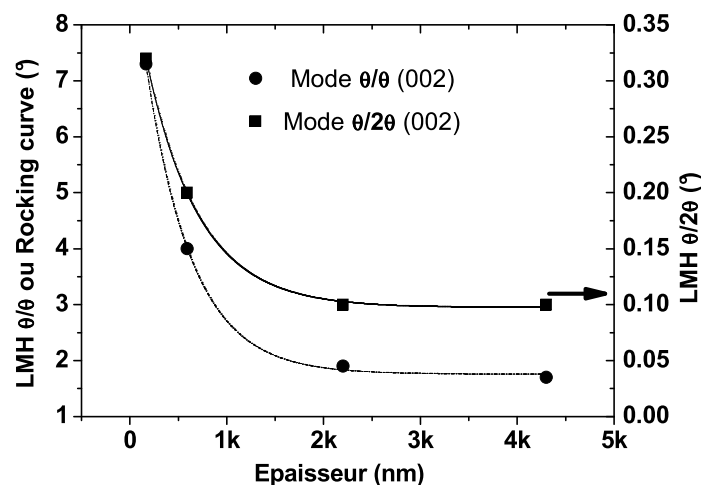


Figure 3-36 : Evolution des largeurs à mi-hauteur obtenues à partir des diffractogrammes X en mode $\theta/2\theta$ et θ/θ

La Figure 3-37 présente une image TEM d'un film de nitrure d'aluminium de 200 nm d'épaisseur (a) ainsi que l'évolution des clichés de diffraction électronique pris dans l'épaisseur du film (b à e).

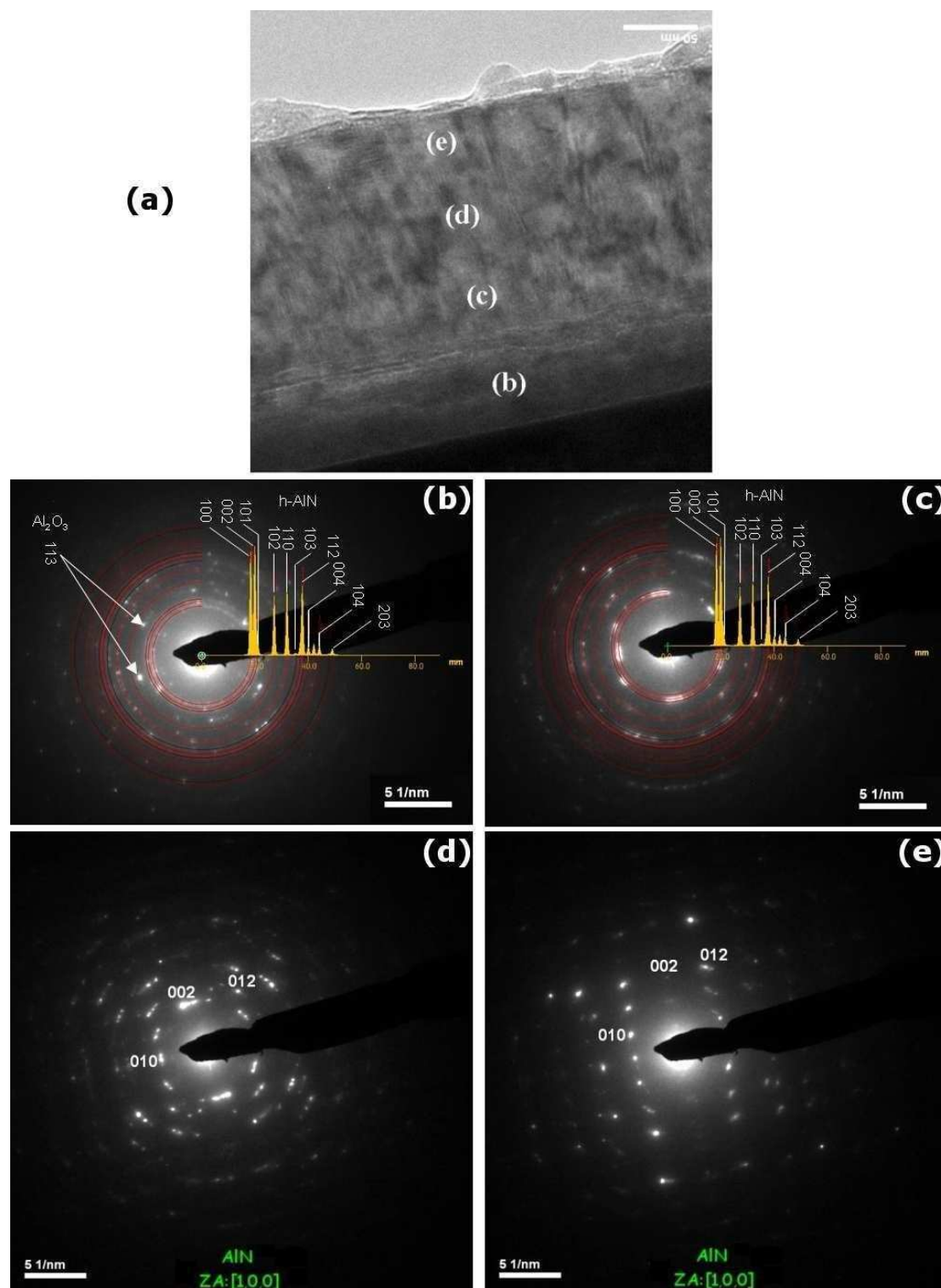


Figure 3-37 : Image TEM d'un film d'AlN (200nm) déposé sur substrat de silicium (a) et évolution des clichés de diffraction électronique (b, c, d, e) pris dans l'épaisseur du film (diamètre de la sonde de 20 nm²).

Le cliché de diffraction électronique Figure 3-37 b, de l'interface AlN / Si, présente de nombreux cercles de diffraction correspondant à de multiples orientations préférentielles (100/002/101/...). Le diamètre du faisceau sonde étant de 20 nm la présence de nombreux arcs indique que la taille des grains est inférieure à 20 nm, de plus on notera la présence sur ce

cliché de l'interface, de spots de diffraction associés à la présence de nano-cristaux d'oxyde d'aluminium. Les clichés (c) et (d) montrent que le matériau s'ordonne rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur ; des cercles de diffraction restent encore visibles mais un réseau de spots de diffraction commence à apparaître, montrant que la taille des cristaux croît avec l'épaisseur. Enfin sur le cliché (e), un réseau de spots ordonnés apparaît, indiquant que la taille des cristaux d'AlN est maintenant supérieure à 20 nm et qu'ils sont majoritairement orientés selon l'axe c .

Afin d'expliquer la présence d'oxyde d'aluminium à l'interface, nous pouvons supposer que l'oxygène provenant de l'oxyde natif du silicium ou de tout autre type de contamination plus réactive que l'azote, permet la formation de nano cristaux d' Al_2O_3 à l'interface. La présence de cet excès d'oxygène à l'interface est confirmée par les analyses ERDA faites sur les films d'AlN. En effet, il apparaît sur la Figure 3-38 que la proportion d'oxygène à l'interface mesurée par ERDA, dans le film de type 2, est de l'ordre de 5% alors qu'elle est de moins de 0.5% dans le volume du film.

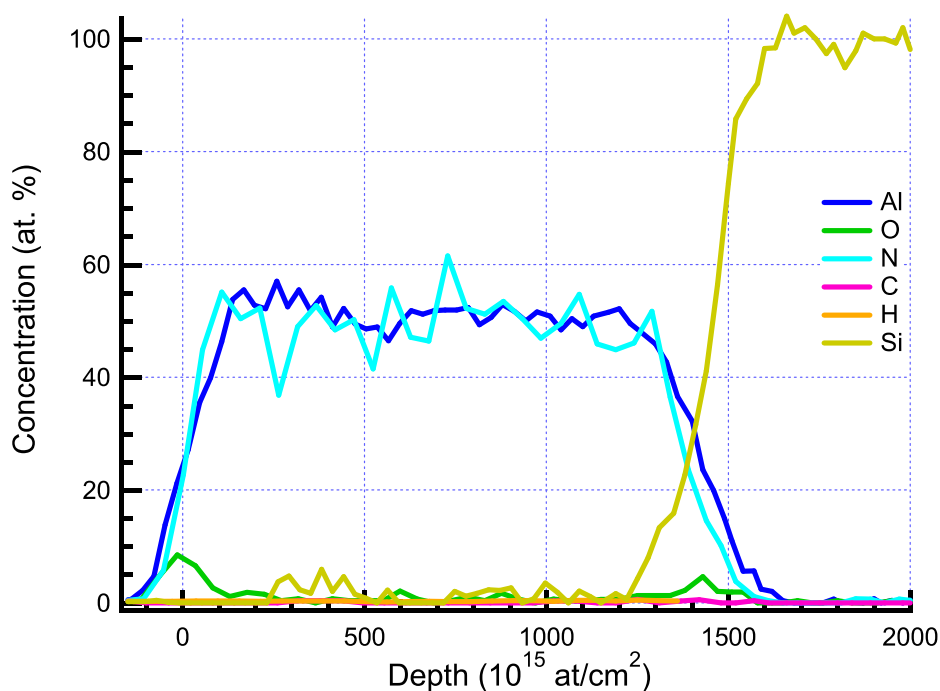


Figure 3-38 : Analyse ERDA d'un film d'AlN de 200 nm (Échelle $10^{18} \text{ at/cm}^2 \cong 130 \text{ nm}$).

L'augmentation de la qualité cristalline avec l'épaisseur du film ainsi que la présence d'oxyde d'aluminium aux premiers stades de la croissance de l'AlN ont également été observées par B-H Hwang *et al.*⁵⁷. Ces auteurs ont montré que la couche de transition était principalement due à la présence d'oxygène de contamination à l'interface SiO_2/AlN et à la formation d'une phase amorphe $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le dépôt de nitrure d'aluminium pourrait alors être schématisé comme une succession de couches présentée sur la Figure 3-39:

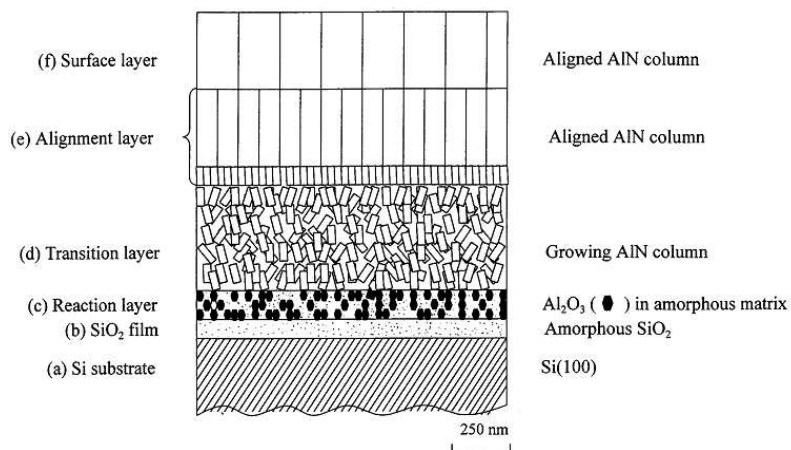


Figure 3-39 : Schéma des mécanismes de croissance des films d'AlN sur SiO_2 , selon⁵⁷.

La première zone se compose d'une matrice amorphe de silice et de grains dispersés de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de taille 5 à 10 nm. Ensuite apparaît une zone de transition composée de cristaux d'AlN aléatoirement orientés et organisés de manière colonnaire, puis une zone d'alignement correspondant à l'alignement de cristaux AlN entre eux. Enfin, une dernière zone dans laquelle les colonnes sont constituées de cristaux très orientés apparaît.

Ce modèle de croissance peut aisément être appliqué à nos films d'AlN puisque nous retrouvons ces zones sur les clichés de diffraction électronique présentés Figure 3-37. De plus, les mesures par ERDA montrent un enrichissement en oxygène à l'interface suffisant pour promouvoir la croissance d'une couche interfaciale d'oxyde d'aluminium, similaire au processus défini ci-dessus. Cependant, on notera que l'épaisseur de cette transition varie fortement en fonction de la nature du substrat : de 1.5 μm dans le cas de substrat de SiO_2 à 200 nm dans le cas des films de type 1 déposés sur silicium. Pour des films de type 2 déposés sur silicium, elle n'est que de quelques dizaines de nanomètres. Une étude plus détaillée de l'effet des propriétés du substrat sur les interfaces mises en jeu ainsi que sur la croissance du nitrure d'aluminium est présentée dans la section suivante.

3.2.4 Effet du substrat

Les conditions de croissance des films d'AlN présentés précédemment montrent que l'obtention de films fortement cristallisés et texturés est réalisable grâce au contrôle et à l'optimisation de l'énergie fournie au film pendant le dépôt (*cf p.93*). De plus, l'observation du mode de croissance des films montre qu'une interface enrichie en oxygène pénalise la croissance des films AlN sur une épaisseur plus ou moins importante en fonction du substrat utilisé. Afin de rendre compte de l'effet de l'oxygène et de l'effet du substrat, deux types de substrat possédant des propriétés cristallines voisines de celle du nitrure d'aluminium ont été

choisis : un substrat de nitrure d'aluminium monocristallin qui à l'avantage d'être parfaitement adapté à la croissance du nitrure d'aluminium mais l'inconvénient d'être très facilement oxydable (au moins en surface), et un substrat d'AlGaIn monocristallin dont les paramètres de maille sont très proches de ceux du nitrure d'aluminium mais qui est beaucoup moins sensible à l'oxydation de surface.

3.2.4.1 *Dépôt sur une couche épitaxiale d'AlN*

Les films présentés ici ont été synthétisés sur des couches d'AlN épitaxié par jet moléculaire (MBE) au laboratoire CHREA. Ces substrats s'étant certainement oxydés pendant le transport, un nettoyage par acide fluorhydrique (1 minute, concentration 10%) a été effectué avant leur introduction dans l'enceinte de dépôt. Un film d'AlN de 800 nm a été déposé dans la configuration magnétique de type 2. Les analyses par microscopies électroniques à transmission (MET) sont présentées Figure 3-40 et les clichés de diffraction électronique sur la Figure 3-41.

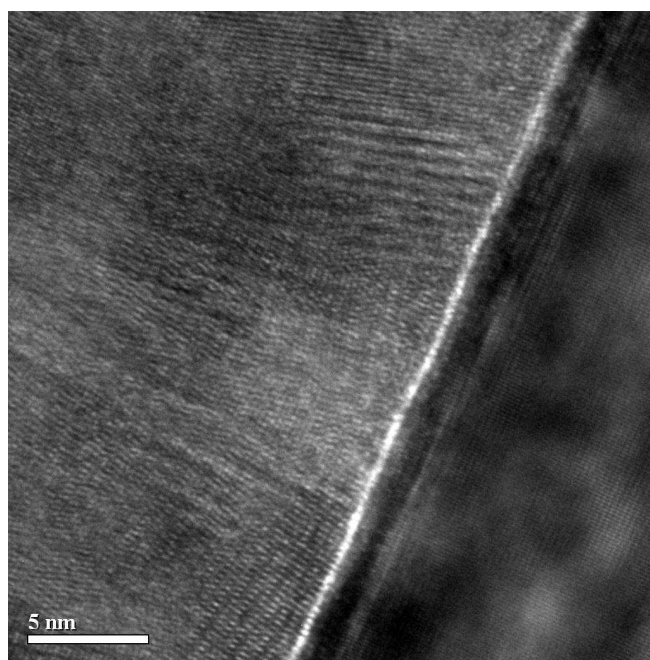


Figure 3-40 : Image TEM Haute Résolution (HRTEM) de l'interface d'un film AlN pulvérisé / AlN épitaxié.

Les images de l'interface entre la couche magnétron et la couche épitaxiée (Figure 3-40) révèlent une interface avec des zones où le film magnétron croît selon une orientation (100) ou (002), différente et/ou désorienté par rapport à celle du substrat.

Les clichés de diffraction SAED d'une telle interface sont présentés ci-dessous (Figure 3-41), le cliché (a) correspond à l'interface Si (111) / AlN(MBE) et montre la très bonne qualité des

deux matériaux en présence. La figure (b) de l'interface AlN(MBE)/AlN(PVD) montre la superposition de deux types de réseaux : un réseau composé de spots associés à l'AlN déposé par épitaxie et un réseau composé de cercles correspondants aux différentes orientations des cristaux AlN déposés par PVD. Le cliché (c) présente la surface du film AlN obtenu par pulvérisation magnétron. Un réseau très organisé est clairement distingué avec la présence d'arcs associés à une désorientation des cristallites AlN.

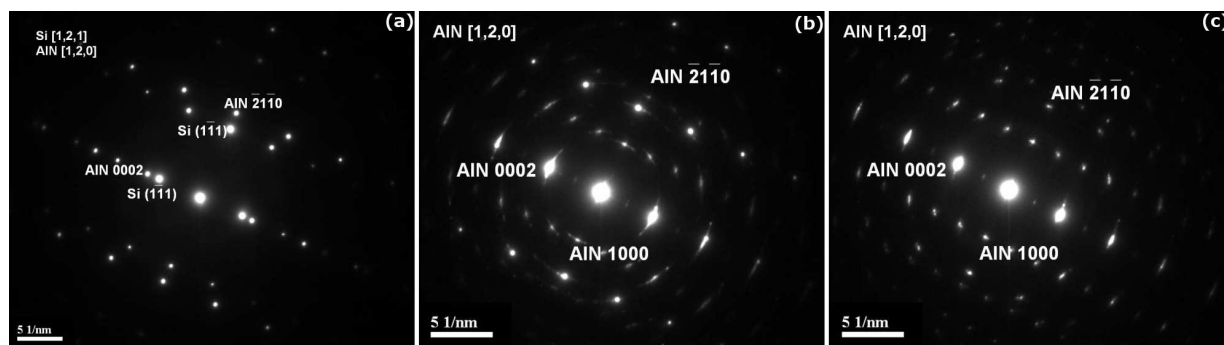


Figure 3-41 : Clichés de diffraction électronique (SAED) a) Interface Si(111)/AlN MBE b) Interface AlN magnétron /AlN MBE c) surface du film AlN magnétron. (diamètre de la sonde de 400nm²).

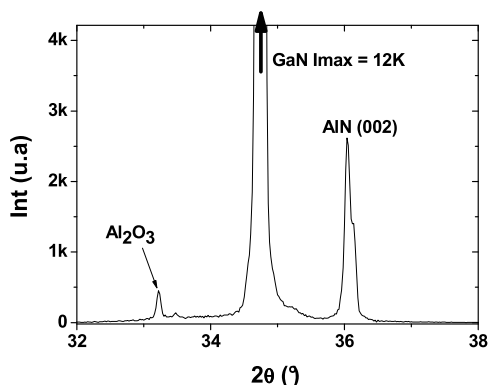
L'apparition de ces deux types de zone laisse penser que la désoxydation du film AlN n'a pas été suffisante, ou alors qu'un oxyde natif s'est reformé à certains endroits avant le dépôt et a provoqué la croissance de cristaux d'AlN désorientés dans une matrice amorphe composée d'Al_xO_yN_z. On notera également que le film ne s'oriente jamais parfaitement, la présence d'arcs dans le cliché de diffraction électronique étant clairement identifiable.

3.2.4.2 Dépôts sur AlGaN

Le substrat AlGaN (substrat composé d'Al_xGaN/GaN/GaN/Saphir, déposé par MOCVD¹⁹⁴, Alcatel Thales 3-5 Lab) offre l'avantage de très peu s'oxyder à l'atmosphère. Cependant, son oxyde de surface se reformant très rapidement, le dépôt a ici été effectué sans désoxydation HF préalable du substrat ; un nettoyage à l'alcool et l'acétone a cependant été effectué.

Les diagrammes de diffraction X de ces dépôts sont présentés Figure 3-42. Ceux-ci présentent un effet monochromateur des raies Kα1/Kα2 de la source X ainsi que de faibles largeurs à mi-hauteur (LMH) des pics de diffraction inférieurs à 0.1° en mode θ/2θ et inférieurs à 1° (0.39° après déconvolution des deux raies) en mode θ/θ, attestant d'une très bonne qualité cristalline et d'une bonne texturation des films d'AlN synthétisés, texturation bien supérieure à celle obtenue sur substrat silicium.

a)



b)

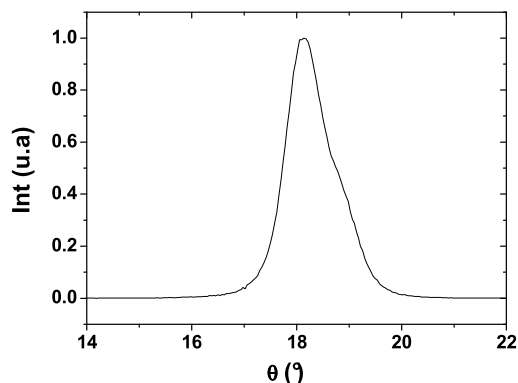
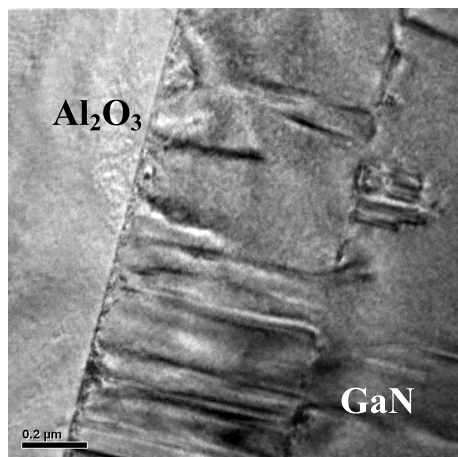


Figure 3-42 : Diagramme de diffraction X obtenue pour les films d'AlN déposés sur GaAlN a) en configuration 2θ , b) en configuration θ/θ ,

Les images MET montrent clairement une interface abrupte entre le saphir et le GaN ainsi qu'entre les deux couches GaN (Figure 3-43 a). L'interface GaN/AlGaN apparaît plus diffuse, probablement en raison de la faible différence de composition entre les deux matériaux (Al_xGaN avec $x = 0.25$). Cette interface reste cependant clairement visible. L'interface AlGaN/AlN est très abrupte et clairement identifiable (Figure 3-43 b).

a)



b)

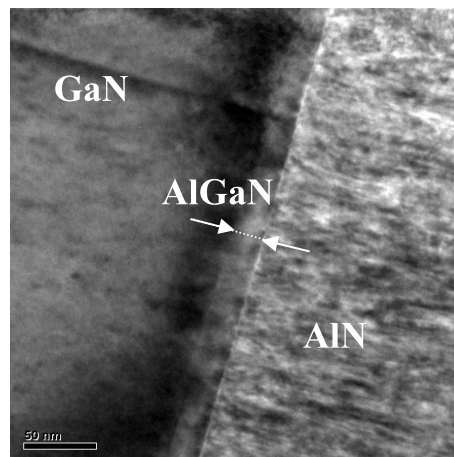


Figure 3-43 : Image MET du substrat et des différentes couches

Les clichés de diffraction électronique des différentes couches et interfaces sont présentés Figure 3-44. Le cliché (a) correspond au substrat de saphir, (b) à l'interface saphir/GaN, (c) à l'interface AlGaN/AlN, d) au film AlN et e) représente un zoom sur les spots de diffraction associés à l'interface AlGaN/AlN où la différence entre les paramètres c des deux réseaux cristallins est clairement visible.

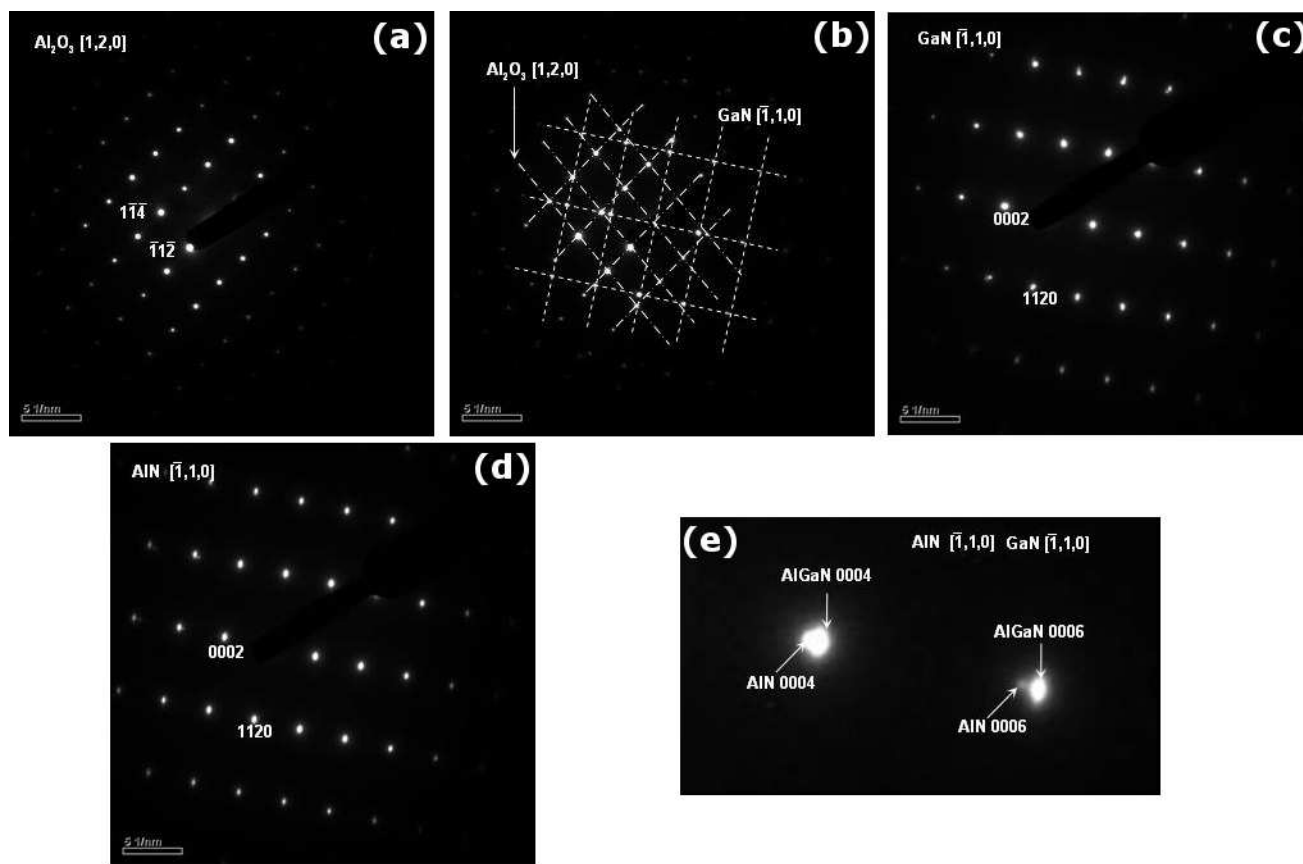


Figure 3-44 : Clichés SAED (Selected Area Electron Diffraction) aux différentes zones (a) substrat de saphir, (b) interface saphir/GaN, (c) interface AlGaN/AlN, (d) film AlN (e) zoom sur les spots de diffractions observés à l'interface AlGaN / AlN (sonde 400nm²).

Les clichés de diffraction électronique (Figure 3-44 a et b) mettent en évidence la croissance épitaxiale du GaN sur l' Al_2O_3 selon la relation cristallographique $(1,-1,-4)\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel (0002)\text{GaN}$ et $[1,2,0]\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel [-1,1,0]\text{GaN}$. Le cliché Figure 3-44c montre que l'épitaxie entre l'AlN et le GaN selon l'axe (0002) est parfaite. La faible différence entre les paramètres de maille provoque le recouvrement des spots de diffraction, cependant un zoom sur les spots de diffraction (0004) et (0006) de l'AlN et du GaN permet de mesurer la différence entre les axes c , ici estimée respectivement pour l'AlN et le GaN à 5.053 et 5.189 Å. Les clichés de diffraction d'électrons mettent aussi en évidence le caractère monocristallin de l'AlN déposé sur AlGaN, et ceci dès l'interface. Nous pouvons donc considérer que la croissance du film d'AlN sur AlGaN est épitaxiale. Les clichés haute résolution (Figure 3-45) montrent clairement l'absence de phase amorphe et le caractère abrupt de la transition entre les deux matériaux. Il est à noter qu'aucun traitement de surface n'a été effectué avant le dépôt. Ce dépôt ayant été réalisé sans chauffage intentionnel du substrat, une décomposition thermique de l'oxyde natif n'est donc pas possible. Cet oxyde a probablement été pulvérisé sous l'action du bombardement ionique dans la phase de démarrage du dépôt.

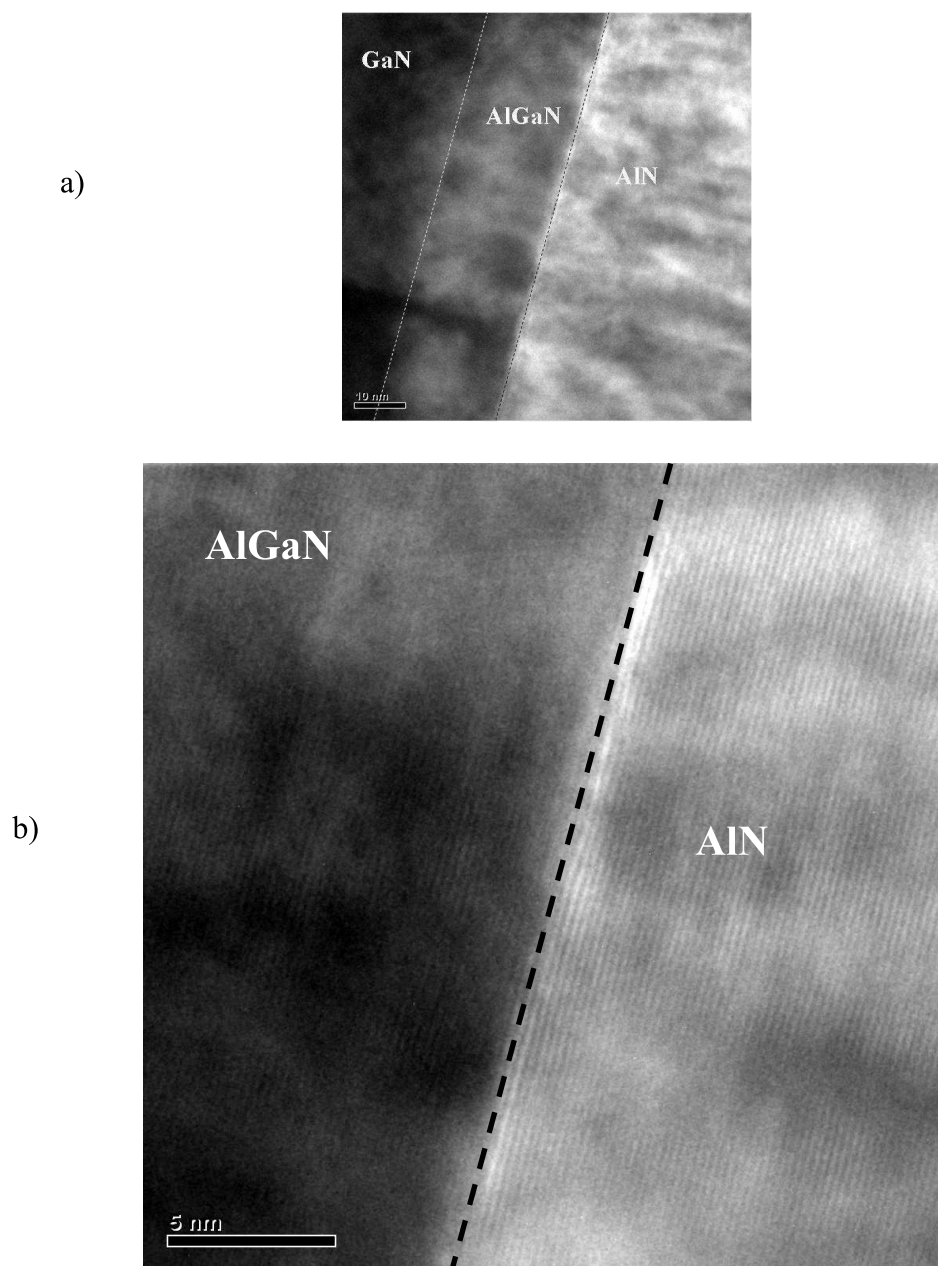


Figure 3-45 : Image HR-MET de l'interface AlGaN / AlN. a) x200K b) x700K

L'optimisation de la mobilité de surface à travers le contrôle simultané du rapport ion/neutre et de l'énergie des ions a ainsi permis l'obtention d'une croissance épitaxiale du nitrure d'aluminium sur AlGaN, à une température de 250°C. La littérature fait état de l'obtention par pulvérisation magnétron de couches d'AlN épitaxiées sur saphir^{195,196}, Si(111)^{197, 198}, SiC¹⁹⁹ ou encore sur molybdène²⁰⁰. Cependant, ces résultats correspondaient toujours à des températures de synthèse supérieures à 500°C qui limitaient souvent le potentiel applicatif d'un tel matériau. Notre résultat est donc particulièrement intéressant puisqu'il démontre la faisabilité par pulvérisation cathodique magnétron à basse température de couches minces d'AlN épitaxiées.

Conclusion partielle : effet du procédé sur les propriétés des films.

Deux types de films AlN aux propriétés bien distinctes sont obtenus en fonction du type de magnétron utilisé pour la synthèse des couches minces d'AlN :

- ✦ La configuration de type 1 permet de sélectionner l'orientation préférentielle des dépôts obtenus. Les films AlN sont faiblement texturés, contraints en tension et contiennent un taux élevé d'oxygène.
- ✦ La configuration de type 2 ne permet le dépôt que de films orientés (002). Ces films sont très denses, fortement cristallisés et texturés. Ils contiennent également un faible pourcentage d'oxygène.

Le Tableau 11 compare les principales caractéristiques physico-chimiques de ces deux types de films.

<i>Magnétron type1</i>	<i>Magnétron type2</i>
<i>Sélection de l'orientation préférentielle</i>	<i>orienté c (002)</i>
<i>Contraint en tension (0.5 GPa)</i>	<i>Contraint en compression (1.5GPa)</i>
<i>[O] # 2 %</i>	<i>[O] # 0.2%</i>
<i>Faible intensité X</i>	<i>Forte intensité X</i>
<i>Taille de grain # 20 – 30 nm</i>	<i>Taille de grain # 80- 100 nm</i>
<i>Rocking curve > 20 °</i>	<i>Rocking curve < 2 °</i>
<i>Vitesse de dépôt 1.5 µm/h</i>	<i>Vitesse de dépôt 4 µm/h</i>

Tableau 11 : Comparaison des principales propriétés physico-chimiques des films AlN obtenus dans ces deux configurations magnétron étudiées.

La croissance des films AlN sur silicium s'effectue en plusieurs étapes, formant un empilement de couches composé : d'une couche amorphe formée de grains d'AlN et/ou d' α -Al₂O₃, d'une couche mieux cristallisée mais dont les grains d'AlN sont désorientés, et enfin d'une dernière couche où le matériau est très orienté et de très bonne qualité cristalline. Il apparaît donc que le nitrure d'aluminium s'adapte au substrat hôte en développant une couche « buffer » dont nous avons réussi à réduire l'épaisseur d'une centaine de nanomètres à moins de 5 nm. Par contre, l'utilisation d'un substrat bien cristallisé et en accord de maille avec l'AlN, tel que l'AlGaN, permet de s'affranchir de cette couche tampon et d'obtenir directement une croissance épitaxiale et une couche d'AlN monocristalline même à des températures aussi basses que 250°C.

Conclusion générale :

Le nitrure d'aluminium synthétisé par pulvérisation magnétron est très sensible aux paramètres du plasma ainsi qu'à l'état d'oxydation du substrat.

Les films synthétisés dans cette étude montrent que leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques sont très dépendantes des caractéristiques physiques et chimiques de la décharge magnétron. Ces caractéristiques sont fortement influencées par les paramètres de contrôle de la décharge que sont la puissance, la distance cible substrat, la pression, ou encore le pourcentage d'azote, mais également par un paramètre extrinsèque, le champ magnétique associé à la cathode magnétron, qui est usuellement fixé et dont la littérature associée aux dépôts de nitrure d'aluminium ne fait pas état. Nous avons démontré que ce paramètre se révèle avoir une forte incidence sur le comportement de la décharge et la chimie du plasma. Il permet en particulier de modifier la production des espèces réactives AlN et il agit notablement sur la physique du plasma puisqu'il modifie les rapports ion/neutre se déposant sur le substrat ainsi que l'énergie des ions incidents. Les caractéristiques physico-chimiques des films d'AlN s'en trouvent alors fortement modifiées. L'augmentation de la mobilité des ad-atomes liée à l'augmentation du rapport ions/neutre permet d'obtenir des films denses et très texturés dans lesquels la structure colonnaire tend à disparaître au profit d'une structure dense.

Le choix de la configuration magnétique associée aux magnétrons se révèle être primordiale au regard des modifications des propriétés physico-chimiques qu'elle occasionne sur les couches minces de nitrure d'aluminium. Cependant, les paramètres de puissance, pression, et pourcentage d'azote influencent fortement la qualité des films obtenus. Nous avons montré qu'à partir de ces paramètres plasma il était possible de définir ce que l'on pourrait appeler des paramètres clés qui sont le rapport ion/neutre et l'énergie des ions. Une fenêtre relativement étroite de ces paramètres clés permet l'obtention de films hautement texturés, i.e. rapport ion neutre compris entre 3 et 4 et énergie comprise entre 20 et 30 eV. Ces résultats peuvent expliquer les divergences rencontrées dans la littérature sur les effets de pression et surtout du pourcentage de N₂ sur la croissance du nitrure d'aluminium que nous avons mise en exergue au début de cette étude (p.18). Ils confirment que l'optimisation d'un procédé plasma passe nécessairement par la connaissance des flux des espèces arrivant sur le substrat ainsi que de leur énergie. La mise en œuvre de diagnostics plasma apparaît donc être le plus sûr moyen d'optimisation d'un procédé plasma.

Dans de telles conditions et moyennant l'utilisation d'un substrat bien cristallisé et en accord de maille avec l'AlN, tel que l'AlGaIn, associée à la forte mobilité générée par un important flux d'ions de basse énergie permet une croissance épitaxiale d'une couche AlN monocristalline sur AlGaIn même à des températures aussi basses que 250 °C. Et même si l'AlN est connu pour la faible mobilité en surface de ses atomes à basse température et sa forte réactivité avec les impuretés¹⁹⁹, des films présentant une qualité monocristalline peuvent être déposés sans enceinte UHV avec des taux d'oxygène inférieurs à 0.5 % at.

***Chapitre 4 ELABORATION DE COUCHES MINCES
DE NITRURE DE BORE***

Afin de dépasser le verrou technologique que constitue l'adhérence de films de c-BN et tenter ainsi d'obtenir des films de quelques micromètres pour ce qui est des applications thermiques nous avons initié une collaboration avec le l'équipe du Prof. W. Möller du Forschungszentrum de Dresden-Rossendorf, « Institute of Ion Beam Physics and Materials Research ». En effet cet institut a mis au point un procédé permettant de relaxer les contraintes internes générées dans les films de nitrure de bore lors de leur croissance⁷⁸. Il présente l'intérêt d'améliorer significativement l'adhérence des films de cBN et de diminuer les contraintes générées dans le substrat. De plus, comme il n'est pas aisé de quantifier l'apport d'un tel procédé sans une mesure dynamique de la contrainte dans les films, nos collègues allemands ont développé un dispositif de mesure de contrainte *in situ*. Dans le cadre de cette collaboration, nous avons ainsi obtenu des profils de contraintes en fonction de l'épaisseur par des méthodes *ex situ* et *in situ* et pu réaliser une comparaison de ces méthodes de mesures pour des films obtenus dans le même bâti et surtout dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire le procédé de dépôt magnétron en polarisation DC pulsée haute tension utilisé à Dresde. Par la suite, nous nous focaliserons sur l'évolution des contraintes internes, avec une comparaison des méthodes *in situ* et *ex situ*. Enfin, nous terminerons ce chapitre par l'étude de l'effet du substrat sur les films cBN obtenus.

Les films ont été déposés à une pression de décharge de 0,1 Pa, pour une puissance de 250 W, et un ratio Ar sur N₂ de 2 :1.

4.1 Procédé de dépôt magnétron avec polarisation DC pulsée haute tension

Des résultats très prometteurs concernant la diminution des contraintes internes des films de cBN et l'amélioration de l'adhérence ont été obtenus par IBAD (Ion Beam Assisted Deposition ou évaporation assistée par faisceau d'ions) combiné avec l'implantation d'ion d'énergie entre 35 et 1 MeV. Les contraintes dans les films cBN ont été significativement réduites pendant l'implantation post dépôt^{202,205}, mais également à l'aide d'un procédé séquentiel de croissance et d'implantation²⁰¹, enfin à l'aide d'un procédé de croissance et d'implantation simultanée²⁰⁴. Les inconvénients de ces techniques sont la nécessité d'utiliser un accélérateur linéaire d'ions et les faibles vitesses de dépôt associées au procédé IBAD.

Pour éviter ces inconvénients, les films cBN de cette étude ont été déposés par pulvérisation magnétron associée à un bombardement ionique énergétique, dans une enceinte décrite au paragraphe 2.1.7.2 (Figure 4-1 (a)). Le procédé de relaxation des contraintes est basé, dans ce cas, sur la génération d'ions de moyenne énergie (de 4 à 8 keV) qui viennent bombarder la surface du film pendant sa croissance. Ce bombardement ionique est réalisé en combinant la polarisation basse tension du substrat avec des pulses négatifs de haute tension. En effet, il a

été montré par IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)^{202,203,204,205} qu'un bombardement ionique de moyenne énergie était suffisant pour permettre une relaxation de la contrainte dans les films de hBN et de cBN.

La séquence de polarisation DC du substrat se décompose comme suit (Figure 4-1 (b)) :

- une composante moyenne à -150 V qui permet de générer les conditions de nucléation et de croissance du cBN
- des pulses de hautes tensions de -4 à -8 kV permettent de générer les ions de haute énergie
- des impulsions de +80 V permettent une évacuation des charges positives accumulées sur le substrat.

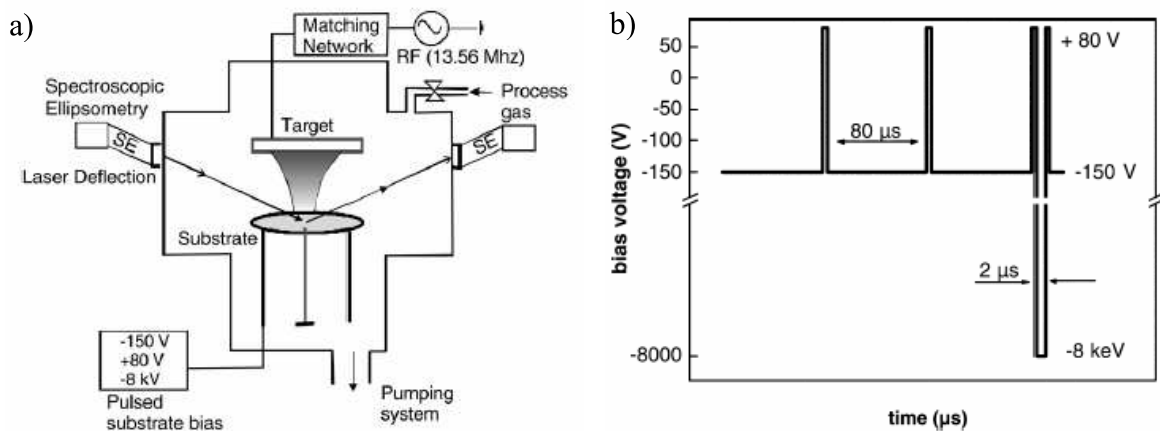


Figure 4-1 : schéma du réacteur expérimental utilisé pour les dépôts de cBN (a) et séquence de polarisation du porte substrat (b)⁷⁸.

L'effet de ce procédé sur les contraintes internes des films de nitrure de bore est présenté Figure 4-2. L'évolution de la contrainte résiduelle dans le film se décompose en trois parties :

- la première valeur de -2 GPa, correspond à la couche de nitrure de bore hexagonal nécessaire à la nucléation du nitrure de bore cubique, lors de cette croissance les pulses de haute tension ne sont pas mis en œuvre.
- la seconde relativement élevée de -8.7 GPa, correspond à la contrainte générée dans le film de cBN lors de sa croissance sans les impulsions haute tension.
- la troisième qui n'est plus que de -1.1 GPa correspond à la croissance du cBN avec les impulsions haute tension.

On mesure alors clairement l'intérêt de ce procédé qui permet dans le cas présent une division par 8 de la contrainte interne générée dans les films lors du dépôt.

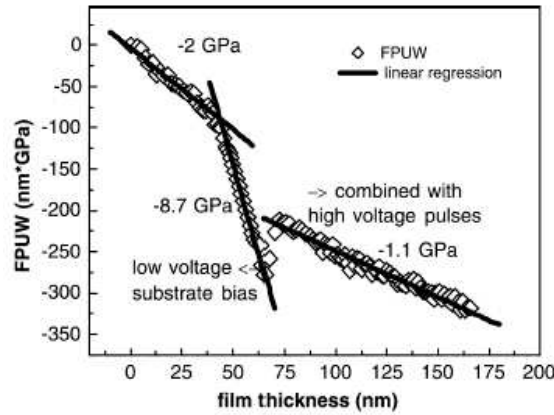


Figure 4-2: Evolution de la contrainte dynamique (FPUW) dans les films de cBN en fonction de leur épaisseur⁷⁸.

4.2 Comparaison des mesures de contraintes in situ et ex situ

Nous avons vu dans le premier chapitre (*cf p. 24*) que la relation d'épitaxie entre le h-BN et le c-BN impliquait une déformation, c'est-à-dire une contrainte en compression du nitrure de bore hexagonal au voisinage de la couche de c-BN, compte tenu de la différence de compressibilité des deux matériaux. Le calcul de la contrainte en compression par la formule de Hooke, à partir des valeurs théoriques des distances inter réticulaires du h-BN et du c-BN ainsi que du module d'Young et du coefficient de Poisson du h-BN, donne une valeur supérieure à 4,2 GPa pour cette couche de h-BN. De plus, les mesures de contraintes à partir de la courbure du substrat donnent des valeurs très importantes, de l'ordre de 10 à 12 GPa pour un film contenant 90% de c-BN. Malheureusement, ces mesures ne permettent d'accéder qu'à la contrainte intégrée sur l'épaisseur du film. Il semblait donc intéressant d'étudier l'évolution de la structure et de la contrainte des films avec l'épaisseur. Djouadi *et al.*⁹⁸ ont développé une procédure qui permet de mieux connaître la variation de la contrainte avec l'épaisseur du film en réalisant des profils de structure et contrainte post dépôt par gravure plasma du film de BN. Ces profils ont confirmé l'empilement connu des couches hexagonales et cubiques et ont permis d'accéder à la distribution de la contrainte dans le volume. Il est apparu un accroissement important de la contrainte (-17 GPa) dans la partie hexagonale du film et une relaxation de la contrainte lors de l'apparition de la phase cubique. Néanmoins, cette méthode est une méthode post-dépôt ; elle permet une détermination de l'état final de la contrainte mais pas de son évolution durant le dépôt. Par conséquent, il est possible de faire deux interprétations de ces résultats : (i) le pic de contrainte observé s'est développé dans la couche de nucléation antérieurement à l'apparition de la phase cubique, ou bien (ii) consécutivement à la formation de la phase cubique. Afin de pouvoir répondre à ces questions, Djouadi *et al.*¹⁶⁵ ont développé une deuxième procédure en suivant l'évolution de la structure et de la contrainte avec le temps de dépôt. Les résultats ont permis d'obtenir un

profil dynamique de contrainte. Ce dernier montre la présence d'un pic de contrainte dans la sous couche hexagonale suivi par une relaxation de la contrainte à l'apparition de la phase cubique. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par les profils post-dépôt, ils valident le fait que le pic de contrainte apparaisse pendant la transition h-BN/c-BN et confirment que l'apparition de la phase cubique conduit à une relaxation de la contrainte due à la transformation du h-BN en une structure plus dense.

Cette méthode ex-situ est une méthode séquentielle qui permet de mesurer l'état de contrainte du film après dépôt. Elle consiste à réaliser des films de différentes épaisseurs puis à en mesurer la contrainte interne par la méthode de la courbure par exemple. Par contre la méthode in-situ permet une observation directe et en dynamique de l'évolution des contraintes dans les films. Nous avons donc trouvé judicieux, dans le cadre de cette étude, de comparer des profils de contraintes de films de nitrure de bore pour des films obtenus dans le même bâti et surtout aux mêmes conditions expérimentales.

Nous signalons toutefois que par souci de simplicité, les films étudiés dans cette partie ont été déposés sans le procédé de relaxation des contraintes, avec une polarisation du substrat de -150 V.

4.2.1 Mesure In-situ

Les mesures *in-situ* ont été effectuées à l'aide d'un système mesurant la déflexion d'un laser se reflétant sur la surface de l'échantillon, cette mesure permet de mesurer dynamiquement le rayon de courbure du système film + substrat, la mesure dynamique de l'épaisseur du film étant effectuée par ellipsométrie. La contrainte dynamique générée par le film peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$FPUW = \frac{E_s \cdot t_s^2}{6R} \quad (4-1),$$

avec E_s le module d'Young du substrat t_s l'épaisseur du substrat et R la courbure du substrat. La contrainte résiduelle ou intégrée se définit alors comme suit :

$$\sigma(z) = \frac{FPUW}{t_f} \quad (4-2),$$

avec t_f l'épaisseur du film.

Les mesures d'épaisseur des couches ont été faites par une technique optique : l'ellipsométrie spectroscopique. L'analyse ellipsométrique de la vitesse de croissance fait apparaître trois zones (Figure 4-3 a). La première (0 à 10 nm) dans laquelle la vitesse de dépôt est de 4

nm/min, la seconde dans (10 à 20 nm) dans laquelle la vitesse de dépôt évolue de 4 nm/min à 2,5 nm/min et la troisième dans laquelle la vitesse de dépôt reste stable à 2,5 nm/min.

On distingue également trois types d'évolution de la contrainte résiduelle :

- de 0 à 10 nm, la contrainte évolue de 0 à -6.5 GPa,
- de 10 à 20 nm, la contrainte se stabilise à -6.5 GPa
- de 20 et 45 nm, la contrainte évolue de -6.5 à -11 GPa.

Ces trois zones correspondent à une croissance typique des films de nitrure de bore. La première zone correspond à la croissance du nitrure de bore hexagonal, la seconde correspond à une zone composée de hBN et aux premières cristallites de cBN. Enfin la troisième correspond à la croissance de la couche de cBN. Cette transformation du matériau d'une phase hexagonale vers une phase cubique s'accompagne d'une augmentation de densité identifiable par la mesure des vitesses de dépôts qui décroît de 4 à 2.5 nm/s. Si l'on fait le rapport de ces vitesses, on constate qu'il est égal à 1,6. Cette valeur est proche de 1,5, valeur correspondant au rapport des densités des phases cubique et hexagonale.

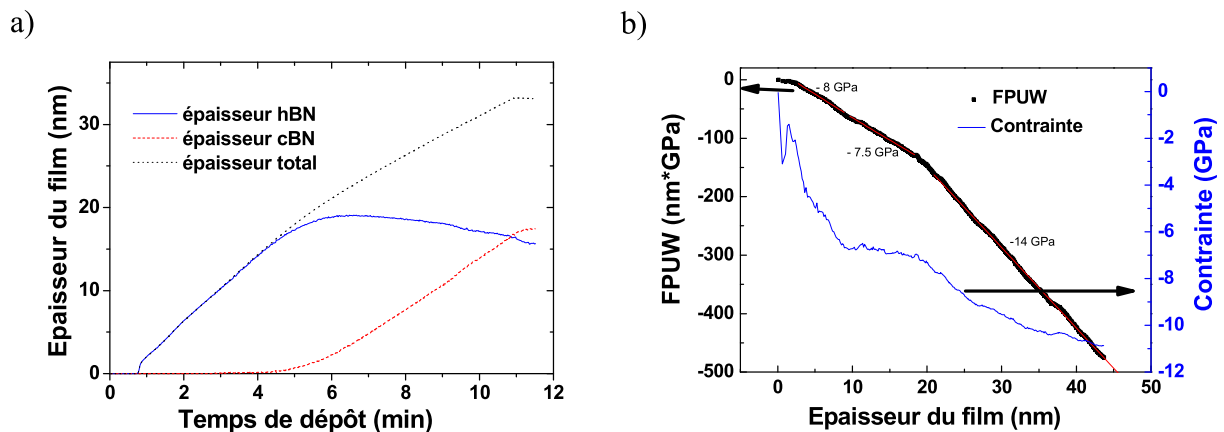


Figure 4-3: Evolution de l'épaisseur du film (profil ex situ) en fonction du temps de dépôt mesuré par ellipsométrie (a) et des contraintes dynamiques (FPUW) et intégrées en fonction de l'épaisseur du film (b).

4.2.2 Mesure ex-situ

Les mesures de contraintes résiduelles dans les films de hBN/cBN ont été effectuées par la méthode de la courbure pour des films de différentes épaisseurs.

La Figure 4-4 (a) présente l'évolution de l'épaisseur des films mesurée par ellipsométrie après le dépôt ainsi que l'évolution des spectres FTIR en fonction de l'épaisseur des films. On observe tout d'abord que l'effet de la nucléation n'est pas observable sur les spectres IR. En effet, la composante associée au cBN n'est visible sur les spectres qu'à partir du moment où la couche de cBN est formée et a commencé à croître (film de 35 nm). Cependant l'évolution de la contrainte (Figure 4-5) montre les mêmes variations que dans le cas précédent c'est à dire une évolution lente sur les 10 premiers nanomètres puis une stabilisation voire une diminution de celle-ci entre 10 et 20 nm et enfin une augmentation. A partir des vitesses de dépôt il est également possible de retrouver le rapport des densités (4,5 nm/min dans la première zone 3 nm/min dans la seconde zone). La première zone d'évolution de la contrainte est associée à la croissance du hBN, la seconde à la nucléation du cBN, enfin la troisième à la croissance du cBN.

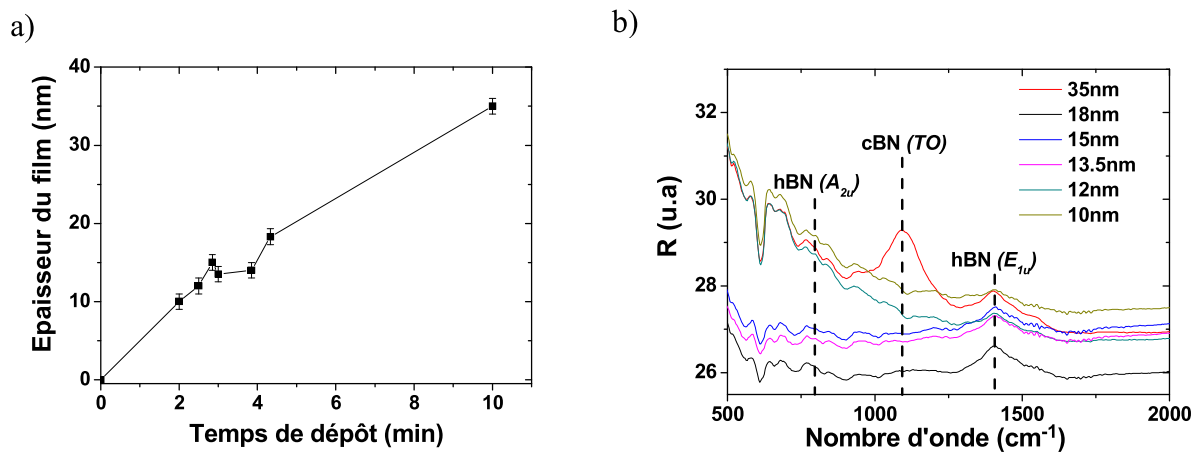


Figure 4-4: Evolution de l'épaisseur des films mesurés par ellipsométrie (a) ainsi que des spectres FTIR (b)

La diminution ou stabilisation de l'épaisseur de 2 à 3 nm, non observable les spectres FTIR, au vu de la mauvaise qualité du signal mesuré, a cependant déjà été observée par d'autres auteurs^{206,207}. Ye et H.Oechsner²⁰⁷ ont observé une décroissance du pic E_{1u} (hBN) lors de la nucléation du cBN associé à une diminution de l'épaisseur et à une augmentation de la rugosité des films mesurée par AFM. La zone où il y a constriction du volume est alors appelée volume 'shrinking'. Cet effet de décroissance du pic E_{1u} (h-BN) juste avant l'apparition de la phase cubique a aussi été observé par V. Mortet⁷⁰ pour des films de BN déposés par pulvérisation triode.

De plus, dans le cas de nos mesures ellipsométriques *in situ*, cette constriction n'est pas observée alors que les mesures *ex situ* montrent un tassement de cette épaisseur avant l'apparition de la phase cubique. Il est difficile de trouver une explication à cette différence de comportement entre les mesures *in situ* et *ex situ*.

Nous avons représenté sur la Figure 4-5, l'évolution des contraintes dans les films de nitrure de bore en fonction de l'épaisseur (profil *ex situ*) et nous avons ajouté en pointillé, pour comparaison, le profil *in situ*. On constate que les deux profils présentent trois zones bien distinctes. Une zone de forte augmentation de la contrainte correspondant à la croissance de hBN. Un plateau correspondant à l'interface hBN-cBN et enfin une nouvelle augmentation de la contrainte dans la région de croissance du cBN. Les deux profils peuvent se superposer mais deux différences importantes sont à souligner.

- Un décalage de 3 GPa entre les valeurs de contraintes des deux courbes. Cette différence pourrait être expliquée par une différence de rugosité des substrats de silicium ainsi que par les modes de fixation du substrat utilisés dans le cas des mesures *in situ* et *ex situ*
- L'observation d'une diminution/relaxation de la contrainte pendant la nucléation du cBN dans le cas du profil *ex situ* mais pas dans celui obtenu *in situ*. Cette relaxation de la contrainte a été expliquée par Oeschner²⁰⁷ comme étant due à une transformation dans le volume (quelques nanomètres) du h-BN en c-BN. Elle s'accompagne du phénomène de « volume shrinking » que nous avons aussi observé dans le cas du profil *ex situ*. En ce qui concerne le profil *in situ* nous n'avons vu ni relaxation de la contrainte ni constriction du volume. Il faut là aussi rappeler la difficulté de ces mesures dynamiques d'épaisseur et de courbure surtout que les différences d'épaisseurs ne sont que de 1 à 2 nm et la variation de l'indice optique est de 1.8 pour le h-BN à 2.5 pour le c-BN.

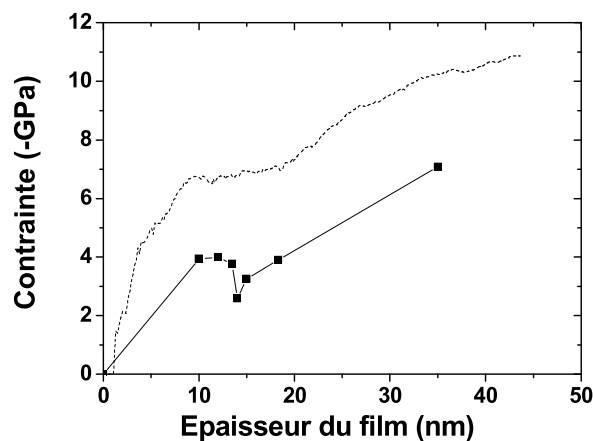


Figure 4-5 : Evolution des contraintes dans les films de nitrure de bore en fonction de l'épaisseur des films : mesures *in-situ* (en pointillé) mesures *ex-situ* (en trait plein).

4.3 Effet du procédé de relaxation de la contrainte

Les films présentés ici sont déposés avec des pulses haute tension afin de minimiser les contraintes et éviter ainsi leur délamination. Cependant, lors de la croissance des 20 premiers nanomètres les films ne sont pas soumis au bombardement de haute énergie. En effet Eyhusen *et al.*²⁰⁸ ont montré que l'interface hBN/cBN était instable sous bombardement ionique de haute énergie et que les cristaux de cBN formés se retransformaient en hBN. Ainsi le procédé de relaxation des contraintes n'a été appliqué que lorsque la nucléation du cBN a été effective.

4.3.1 Analyse FTIR et HRTEM des films

Dans cette section, nous présentons une étude Infrarouge et TEM de l'effet du substrat sur la croissance des films de cBN. Les films étudiés ont été déposés sur substrat AlN monocristallin, Silicium monocristallin, SiN et diamant nanocristallin. Les substrats AlN ont été obtenus par MBE (Molecular Beam Epitaxie, épitaxie par jet moléculaire) sur Silicium (111) et fournis par le CRHEA²⁰⁹. Le diamant monocristallin a été obtenu par MPACVD (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition ou dépôt par voie chimique assistée par plasma) sur Silicium (100) et fournis par F.Bénédict du LIMPH (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions)²¹⁰. Les substrats SiN ont été réalisés à l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon, ex-LEOM depuis Janvier 2007) par PECVD-ECR (Plasma Enhanced CVD-Electron Cyclotron Resonance, CVD assistée par plasma ECR) sur Silicium (100)^{211, 212}.

Les spectres FTIR sont présentés Figure 4-6, où on observe premièrement que tous les substrats permettent l'obtention de nitrure de bore cubique. Tous les films présentent les trois bandes d'absorption IR caractéristiques des films de cBN. La bande située à 770 cm⁻¹ est associée au mode de vibration hBN A_{2u}(TO, LO), la seconde à 1080 cm⁻¹ est associée au mode de vibration cBN F₂(TO,LO), et la bande à 1400cm⁻¹ est associée au mode de vibration hBN E_{1u}(TO, LO).

La calcul du taux de cBN dans les films est effectué comme suit¹⁶³ :

$$C_{cBN} = \frac{1}{1 + 0.764 \frac{A(hBN_{(E_{1u})})}{A(cBN_{(TO)})}} \quad (4-3),$$

avec C_{cBN} le taux de cBN, $A(hBN_{(E_{1u})})$ l'aire du pic IR E_{1u} associé au hBN et situé à 885cm⁻¹, $A(cBN_{(TO)})$ l'aire du pic IR associé au cBN et situé à 1065 cm⁻¹.

Le Tableau 12 présente pour les différents substrats les valeurs du taux cBN, la largeur de la zone de transition, la position des pics de cBN / hBN sur les spectres infra-rouges et l'épaisseur des films analysés. Il apparaît que même si tous les substrats permettent de faire croître des films de cBN, le pourcentage de cBN contenu dans les films est très dépendant du substrat considéré. Cependant on observe que les substrats monocristallins permettent de maximiser le taux de cBN contenu dans les films alors que les substrats amorphes ou nanocristallins montrent des concentrations de cBN de l'ordre de 50 % à 60%.

L'analyse TEM de tous les échantillons permet de montrer que l'épaisseur de la zone de transition est diminuée lorsque le substrat est un monocristal. Celle-ci passe d'une vingtaine de nanomètres à 10 nm sur substrat de silicium et à 5 nm sur AlN.

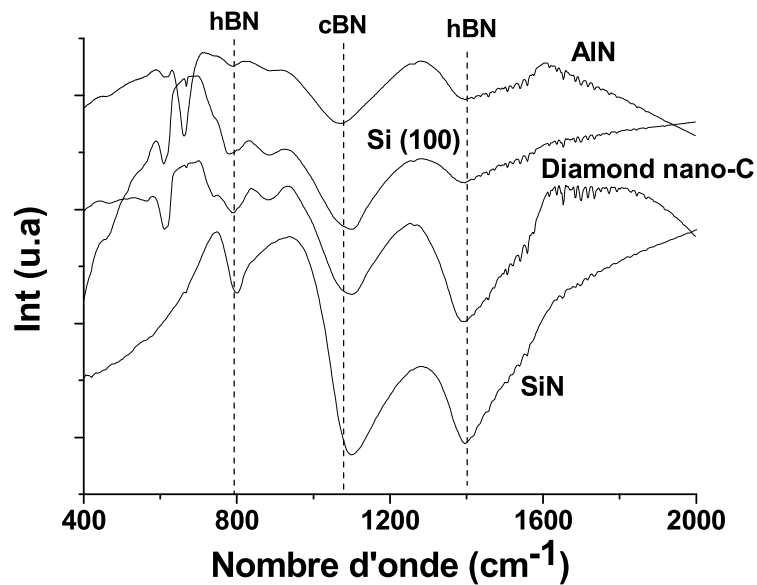


Figure 4-6: Spectre FTIR de films de nitrure de bore cubique déposé sur différents substrats.

Substrat	Epaisseur	Epaisseur de la zone de transition aBN + hBN (nm)	Position des pics IR (cm ⁻¹)	Concentration de cBN
Silicium (100)	215 nm	10	1097 / 1394	76%
AlN	800 nm	5	1070 / 1396	83%
Si ₃ N ₄	100 nm	15	1099 / 1396	55%
diamant nanocristallin	1600 nm	15-20	1099 / 1388	61%

Tableau 12: évolution du taux de cBN, de la largeur de la zone de transition (Mesurée par imagerie TEM), de la position des pics IR de cBN et hBN et épaisseur des films analysés en fonction du substrat utilisé.

Afin de mieux comprendre les variations du taux de c-BN pour ces différents substrats, nous avons effectué des analyses TEM haute résolution pour comparer l'interface des films déposés sur AlN et SiN avec le procédé de relaxation des contraintes et tenter ainsi d'étudier l'influence du substrat sur le mode de croissance des films de cBN.

Sur le substrat de SiN (Figure 4-8), on observe clairement les couches amorphes et turbostratiques de nitrure de bore. L'épaisseur de ces deux couches est estimée dans ce cas à 10-15 nm. Ces dernières sont suivies par une couche formée de cristallites de cBN.

Sur substrat d'AlN les films montrent un fort taux de cBN autour de 80 %. La couche de transition cBN / hBN a une épaisseur de 5 nm (Figure 4-7), très inférieure à celle observée sur substrat de SiN (15 nm, Figure 4-8). A l'interface AlN / hBN on observe des plans (002) orientés de manière parallèle au substrat sur le premier nanomètre puis leur orientation évolue jusqu'à être perpendiculaire au substrat et permettre la croissance du cBN. Cette rotation s'effectue de manière très rapide (moins de 1 nm), on peut supposer que celle-ci s'effectue sous une contrainte très élevée. Cependant une orientation parallèle au substrat des plans (002) n'est observée que dans le cas où les films sont déposés sans bombardement ionique^{88,89}. Dans le cas de notre film une explication pourrait être que les films de hBN ont un paramètre de maille selon c dont la valeur est plus ou moins double du paramètre a de l'AlN $c_{hBN} = 0.66562$ nm et $a_{AlN} = 0.311$ nm et que pour ce type de substrat l'énergie de surface favoriserait la croissance de la première monocouche selon l'axe a ensuite le bombardement ionique générant suffisamment de contrainte permettrait de modifier l'orientation des cristaux de hBN. Cette idée se trouve consolidée par le fait qu'aucune phase amorphe n'est visible à l'interface film/substrat.

Il apparaît donc que malgré l'utilisation du procédé de relaxation des contraintes *in situ*, les films de cBN restent peu adhérents, l'épaisseur maximale qu'il est possible de déposer avant une délamination des films est de quelques centaines de nanomètres sauf pour le substrat de diamant nanocristallin où cette épaisseur est de 1.6 μ m. Néanmoins, ce film est constitué d'un mélange de phase hBN/cBN puisqu'il ne contient que 60% de c-BN.

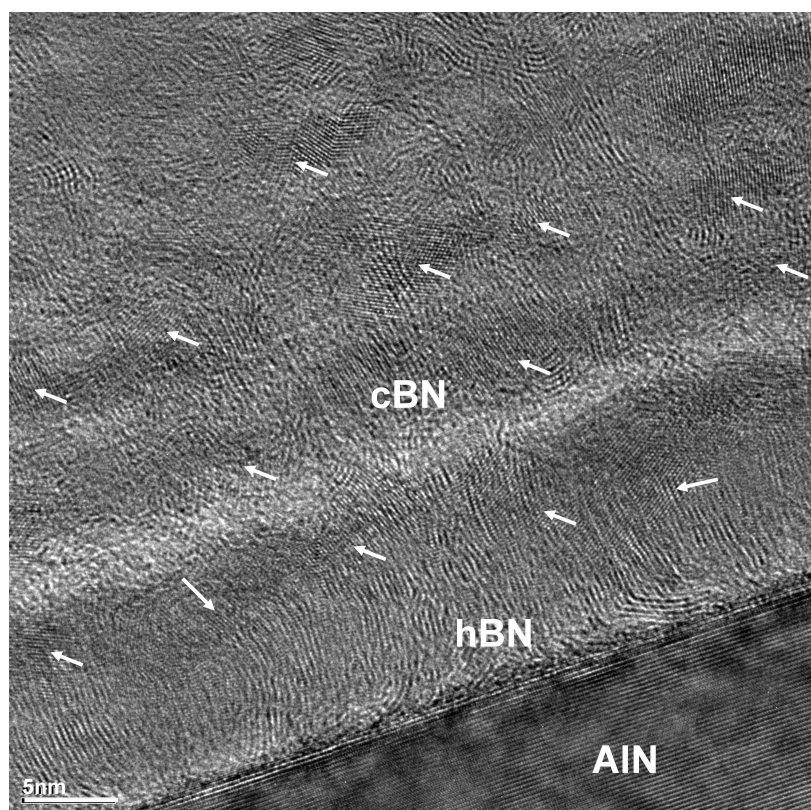


Figure 4-7: Image HRTEM d'un film de cBN sur une couche d'AlN épitaxié. Les cristaux de BN sont représentés avec une flèche blanche.

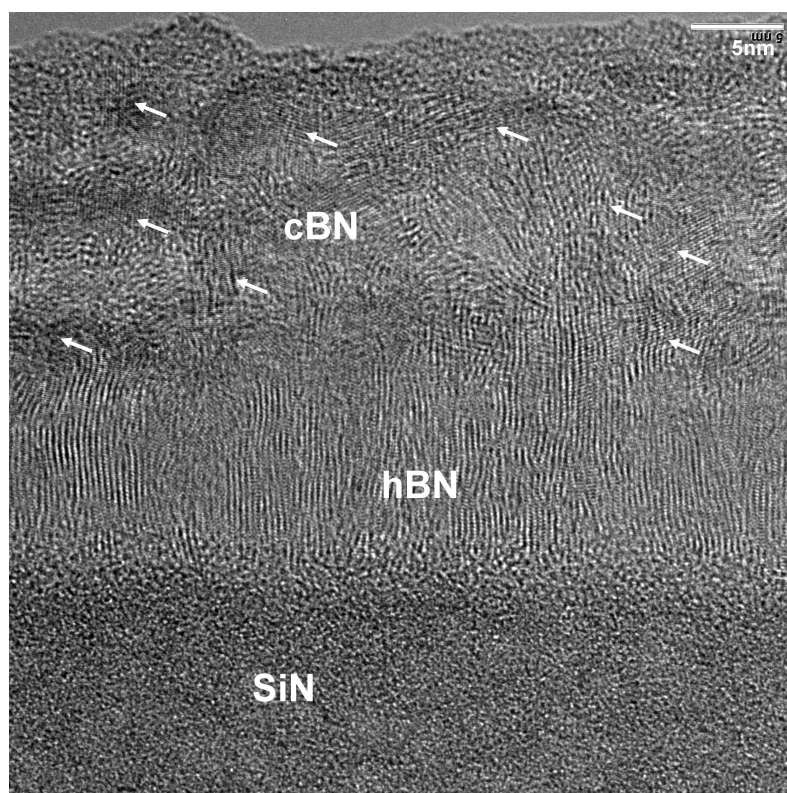


Figure 4-8 : Image HRTEM d'un film de cBN déposé sur une couche de SiN. Les cristaux BN sont représentés avec une flèche blanche.

4.3.2 Utilisation d'une couche buffer de h-BN. Multicouche AlN/h-BN/c-BN.

Afin de remédier à ce problème et d'obtenir des films plus adhérents, une couche de 200 à 300 nm de hBN à contrainte réduite a été synthétisée avant le dépôt de cBN. Cette couche tampon a permis d'augmenter significativement l'épaisseur critique de délamination des films. Des films de cBN sur AlN de plus d'un micromètre ont été obtenus. Afin de mesurer leur propriété thermique, ces échantillons ont subi des étapes de gravure humide sans qu'une délamination des films n'ait été observée ce qui dénote leur bonne adhérence. Afin d'expliquer cette meilleure adhérence, une étude en microscopie haute résolution a été réalisée sur une structure Si/AlN/h-BN/c-BN avec l'aide de Leona Nistor du National Institute for Materials Physics de Bucarest. La Figure 4-9 présente la structure multicouche étudiée dans cette section, elle se compose d'une couche mince d'AlN monocristallin (200 nm) réalisée par MBE au CRHEA, d'une couche de hBN (200 nm), et d'une couche de cBN de plus de 1 μm . Sur cette image à faible grossissement on observe clairement la croissance épitaxiale et colonnaire de la couche AlN sur le silicium, la structure amorphe de la couche hBN, enfin structure colonnaire et polycristalline de la couche de cBN. On notera également la présence d'une couche cristalline de 20 nm à l'interface hBN/cBN (notée par une flèche blanche) correspondant au début de nucléation du cBN ne faisant pas intervenir les pulses de haute tension.

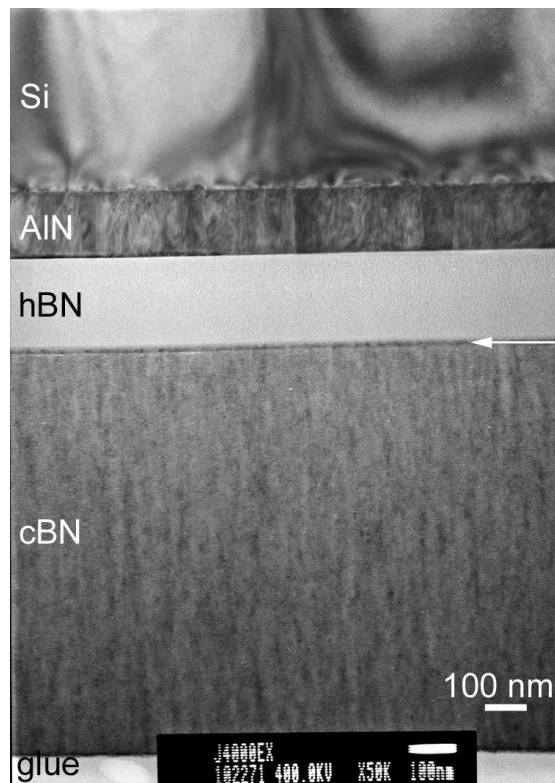


Figure 4-9 : Imagerie HRTEM des différentes couches de la structure Si/AlN/h-BN/c-BN.

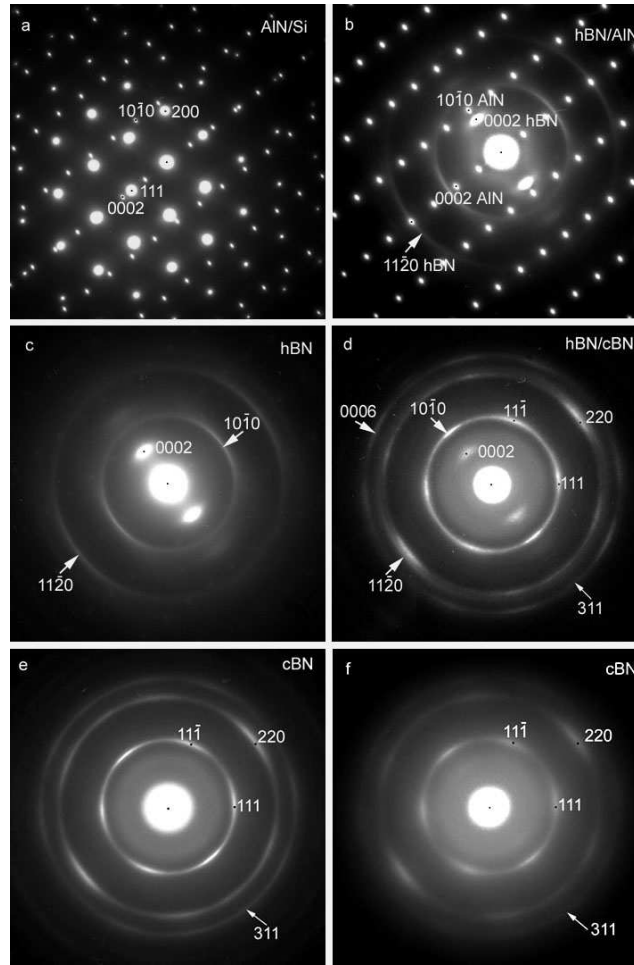


Figure 4-10 : Figure de diffraction électronique des différentes couches et interfaces. (a) l'interface AlN/Si, (b) l'interface hBN/AlN (c) la couche de hBN (d) l'interface hBN/cBN (e) la fine couche de cBN proche de l'interface (f) La couche de cBN éloigné de l'interface hBN/cBN

Les figures de diffraction électronique présentées Figure 4-10 montrent:

- (a) que l'AlN croît de manière épitaxiale sur le silicium (111) selon la relation cristallographique suivante: $(0002)\text{AlN} \parallel (111)\text{Si}$ et $[-12-10]\text{AlN} \parallel [1-10]\text{Si}$;
- (b): la couche de hBN est nanocristalline mais fortement texturée selon l'axe c, perpendiculaire à la surface du substrat : la relation cristallographique avec le substrat est alors : $(0002)\text{hBN} \parallel (10-10)\text{AlN}$;
- (c): Les spots de nano diffraction et les anneaux sont diffus et typiques de structure nanocristalline, mais la forte texturation selon l'axe c de la structure hexagonale (0002) est visible. Les spots de diffraction sont très larges et non circulaires mais très allongés, indiquant une taille des cristaux de hBN de l'ordre de quelques nanomètres.
- (d) Les deux couches hBN et cBN sont nanocristallines, et la couche de cBN est également texturée.
- (e) et (f) la couche de cBN est nanocristalline et texturée.

La Figure 4-11 présente l'interface AlN/hBN. Celle-ci montre le caractère turbostratique de la couche de nitrure de bore, la taille des cristaux estimés des cristallites est de 1 à 3 nm.

A l'interface, la couche de hBN commence à croître de manière amorphe puis turbostratique. Les plans hBN (002) s'alignent perpendiculairement à la surface du substrat. Chacun des domaines de cohérence (cristallite) est entouré par une phase amorphe. Le paramètre c mesuré est égal à 0.34 nm correspond à la forme turbostratique du BN²¹³. Ce type de structure est conservé sur toute l'épaisseur de la couche de hBN.

La Figure 4-12 présente une image HRTEM de l'interface entre la couche de hBN et de cBN. On observe la région composée de hBN et de cBN indiquée par une flèche blanche sur la Figure 4-9 et délimitée par les deux lignes noires sur la Figure 4-12. La taille des cristallites de hBN et de cBN dans cette région est de l'ordre de 5 nm. Dans le haut de cette région, la couche de hBN apparaît comme étant beaucoup plus fortement orientée que dans le reste de la couche de hBN. En effet, au voisinage de l'interface hBN/cBN, sous la seconde ligne noire, la région se compose également de cristaux cBN/hBN, mais le hBN est plus ordonné avec son axe c perpendiculaire à la surface. Il est donc difficile de dire où se termine la couche de hBN et où commence la couche de cBN. Un zoom de cette région d'interface complexe est présentée Figure 4-13 et Figure 4-14, avec une plus haute résolution.

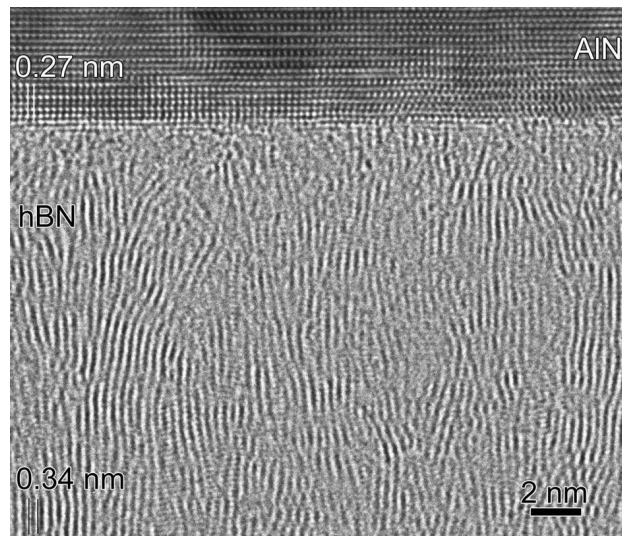


Figure 4-11: Image HRTEM de l'interface AlN/hBN.

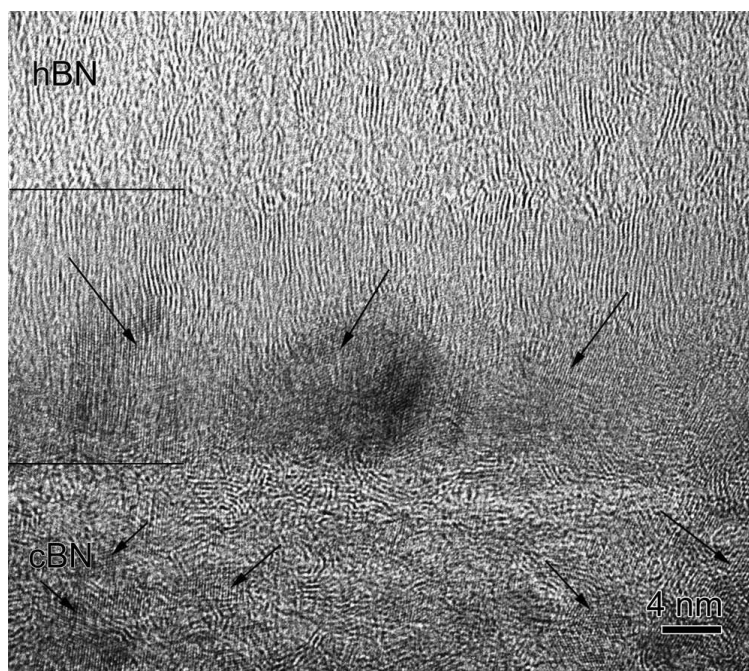


Figure 4-12. Image HRTEM de l'interface hBN/cBN. L'interface est globalement assez mal définie et complexe. La ligne noire définit la césure hBN /cBN et les flèches pointent les nano cristaux de cBN.

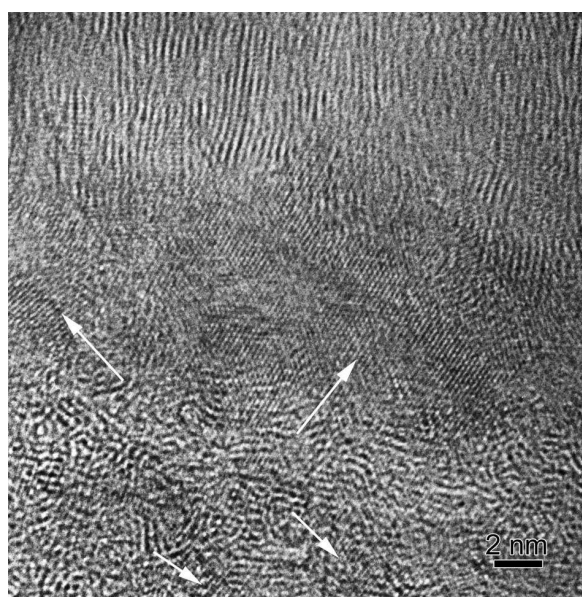


Figure 4-13: Image HRTEM d'une portion de l'interface hBN/cBN. Les cristallites cBN sont représentées avec une flèche blanche.

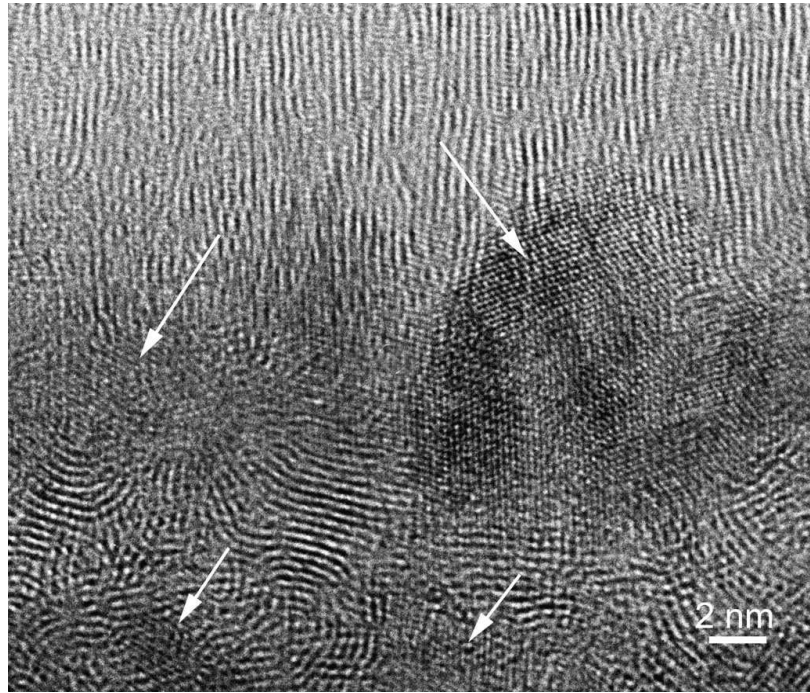


Figure 4-14. Image HRTEM d'une autre portion de l'interface hBN/cBN. Les cristallites de cBN sont représentées avec une flèche blanche.

Les Figure 4-13 et Figure 4-14 montrent la présence de cristallites de BN turbostratique désordonnées et incurvées dans la zone interfaciale située sous la zone où de plus larges cristaux de cBN sont formés. Ceci est mieux illustré sur la Figure 4-16 qui présente une extension de la Figure 4-15 dans la couche de cBN.

La Figure 4-15 correspond à la couche de cBN, juste sous la région interfaciale (région définie par les lignes noires Figure 4-12), la région cBN est composée de quelques petites cristallites de cBN et de beaucoup de cristallites désordonnées ou courbées de BN turbostratique. Cette zone s'étend sur à peu près 20 nm sous la région d'interface. Cette zone est très similaire à la zone entourant les cristallites de cBN dans la situation d'une transformation incomplète hBN vers cBN. Les Figure 4-16 et Figure 4-17 prises en dessous de cette zone montrent que les cristallites de cBN commencent à devenir plus grosses et que leur densité augmente fortement. Les Figure 4-16 et Figure 4-17 montrent des images HRTEM prises dans la zone cBN située à moins de 100 nm sous la région interfaciale. Ensuite les échantillons deviennent trop épais et l'imagerie haute résolution devient impossible. En comparant cette analyse à la Figure 4-9 il apparaît que lorsque la couche de cBN croît la taille des cristaux de cBN croît également, dans la direction de croissance du film. Les cristallites proches du haut du film sont très allongées avec un aspect colonnaire. Leurs dimensions peuvent alors atteindre la centaine de nanomètres.

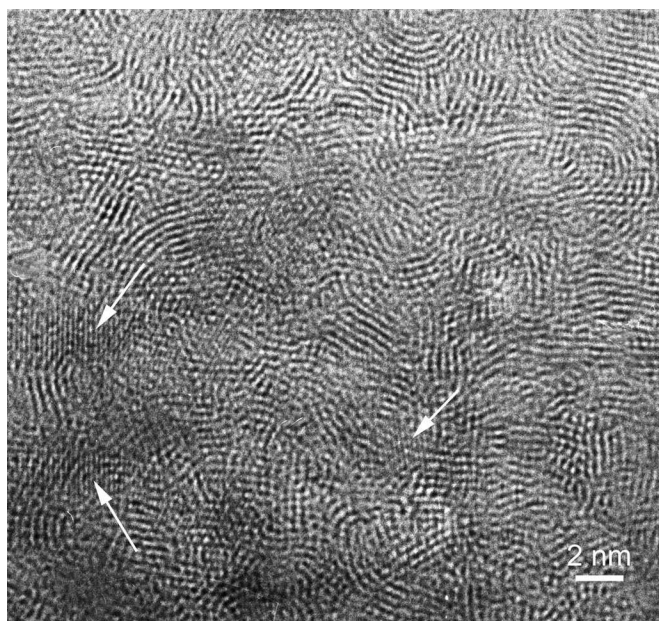


Figure 4-15: Image HRTEM de la couche de cBN juste au dessus de l'interface. Les flèches indiquent les cristallites de cBN HRTEM

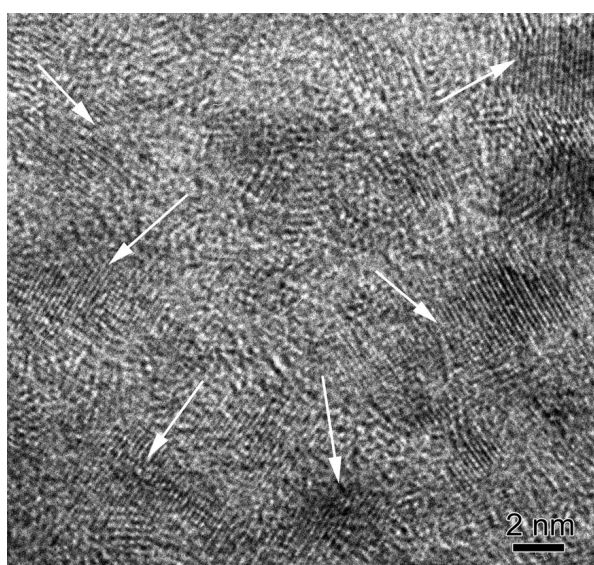


Figure 4-16 : Image HRTEM de la couche de cBN. Les flèches indiquent les cristallites de cBN HRTEM

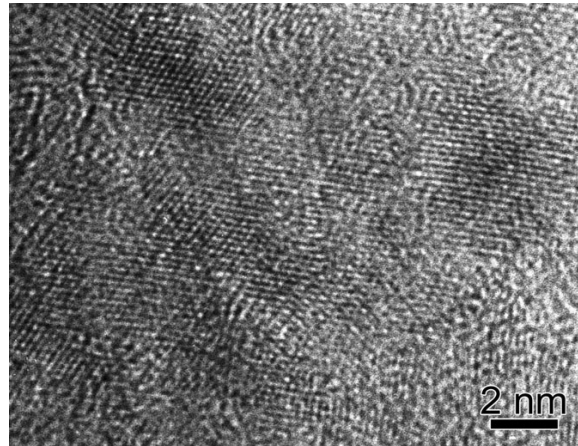


Figure 4-17 : Image HRTEM de la couche de cBN 50nm au dessus de l'interface

En conclusion, ces analyses TEM montrent une zone interfaciale hBN/cBN étendue et composé de cristaux de BN turbostratique désordonnés et incurvés dans la zone interfaciale située sous la zone où de plus larges cristaux de cBN sont formés. L'existence de cette zone de transformation incomplète hBN vers cBN est due au bombardement de moyenne énergie utilisé pour relaxer les contraintes. En effet, on peut supposer que les pulses de 4 KeV ont retransformé la nucléation de cBN en mélange cBN/hBN. Nous pensons que cette interface complexe composée de hBN et de cBN a permis d'éviter la formation d'une couche continue de hBN, considérée comme le maillon faible dans les films de nitrure de bore. Cette discontinuité de la couche de hBN pourrait être à l'origine de la bonne adhérence des films. Il faudrait néanmoins rappeler que pour cette expérimentation nous avons utilisé une couche de 200 nm de hBN relaxé en contrainte. Cette dernière a permis d'une part de relaxer la contrainte de l'empilement AlN/hBN/cBN et d'autre part de renforcer l'interface hBN/AlN. La synergie du bombardement de moyenne énergie et de l'utilisation d'une couche tampon a permis d'obtenir des films adhérents de cBN de plus de 1 μ m.

Conclusions:

Un procédé original de relaxation de la contrainte par bombardement ionique de moyenne énergie a été utilisé pour la synthèse de films de c-BN en collaboration avec « L'Institute of Ion Beam Physics and Materials Research » de Rossendorf. Cette étude avait comme premier objectif de tester l'efficacité de ce nouveau procédé en vue de l'amélioration de l'adhérence de films de c-BN épais sur différents substrats. Le second objectif consistait à suivre l'évolution des contraintes dans les films de cBN déposés par pulvérisation cathodique magnétron grâce à des mesures *in* et *ex-situ* et à comparer ces deux profils.

Concernant ce deuxième objectif, nous avons montré que pour les deux types de mesure l'évolution de la contrainte pendant la croissance montrait trois zones distinctes : la croissance du hBN, l'interface hBN/ cBN et la croissance de la couche de cBN. Dans la première et la dernière zone l'évolution est similaire, entre les mesures *in* et *ex situ*, même si les niveaux de contraintes sont différents. Dans la zone de nucléation une stabilisation/diminution de la contrainte s'accompagnant d'une constriction de volume « volume shrinking » est observée dans le cas du profil *ex situ* mais pas dans celui réalisé *in situ*. Des mesures complémentaires doivent être réalisées dans les prochains mois pour tenter d'expliquer ces différences et confirmer cet effet de relaxation de la contrainte lorsque la phase cubique apparaît par des mesures *in situ*.

En ce qui concerne l'objectif principal, des films de c-BN ont été synthétisés sur différents types de substrat, amorphes, nano et mono cristallins. Il apparaît que sur un substrat amorphe, l'interface est beaucoup plus diffuse et que son épaisseur diminue avec la cristallinité de substrat à l'inverse du taux de cBN présent dans les films qui est maximum pour les substrats monocristallins. L'emploi de substrat monocristallin permet donc de diminuer l'interface amorphe et de réduire la zone de transition et de maximiser le taux de cBN dans le film. Il est aussi apparu que malgré l'utilisation du procédé de relaxation des contraintes *in situ*, les films de cBN sont restés peu adhérents et leur épaisseur dépassait difficilement quelques centaines de nanomètres. Une couche de 200 à 300 nm de hBN à contrainte réduite a été utilisée comme couche tampon. Elle a permis l'obtention de films de cBN sur AlN de plus de d'un micromètre. Ces derniers ont subi différentes étapes de gravure humide sans montrer aucun signe de délamination. Afin de mieux comprendre l'origine de cette amélioration de l'adhérence, une étude TEM a été menée. Elle a montré une zone interfaciale hBN/cBN étendue et composé de cristaux de BN turbostratique désordonnés et incurvés dans la zone interfaciale hBN/cBN. L'existence de cette zone de transformation incomplète hBN vers cBN est due au bombardement de moyenne énergie utilisé pour relaxer les contraintes. Cette interface complexe composée de hBN et de cBN a permis d'éviter la formation d'une couche continue de hBN, ce qui pourrait être à l'origine de la bonne adhérence des films. De plus, l'utilisation d'une couche de 200 nm de hBN relaxé en contrainte a permis d'une part de relaxer la contrainte de l'empilement AlN/hBN/cBN et d'autre part de renforcer l'interface hBN/AlN. La synergie du bombardement de moyenne énergie et de l'utilisation d'une couche tampon a permis d'obtenir des films adhérents de cBN de plus de 1 μm .

Pour l'utilisation de cBN comme couche de passivation à forte conductivité thermique, il est nécessaire d'avoir des films de quelques microns d'épaisseurs qui soient bien adhérents. Cette étude montre clairement qu'il est nécessaire d'avoir une couche de hBN de quelques centaines de nanomètres avant de procéder à la nucléation du cBN, ce qui d'un point de vue thermique est très pénalisant. Ce point sera développé au chapitre suivant.

***Chapitre 5 CARACTERISATION THERMIQUE DES
COUCHES MINCES***

Peu de méthodes permettent de caractériser les propriétés thermiques des couches minces. L'étude de la conductivité thermique des films présentée dans ce paragraphe a été réalisée en s'appuyant sur des méthodes développées au LGMPA^{214,215}. Les problèmes et limitations mises en évidence lors des premières mesures ont conduit au développement d'un nouveau type de capteur, conjointement entre notre équipe et celle du Pr. Scudeller. Ce capteur, ainsi que le système de mesure sont directement intégrés à la surface de l'échantillon à tester.

La première partie de ce chapitre présente le principe des méthodes de caractérisation ; la seconde présente une comparaison des sensibilités, avantages et inconvénients de chacune des méthodes et capteurs. Les mesures préliminaires effectuées sur différents matériaux ainsi que les résultats obtenus sur les films de nitrure d'aluminium sont présentés paragraphes 3 et 4. Enfin, le paragraphe 5 présente une étude théorique des potentialités des films de nitrure de bore pour la dissipation thermique.

5.1 Principe des micro-capteurs thermiques

5.1.1 Principe de la mesure de conductivité thermique

La mesure de conductivité thermique consiste à analyser l'évolution temporelle de la température d'un ruban métallique déposé en couche mince sur le film à caractériser, consécutive à son excitation thermique par une impulsion électrique ou optique. Le ruban, constitué d'un métal tel que l'aluminium, le nickel ou l'or, forme l'une des branches d'un pont de Wheatstone (Figure 5-1). La mesure de la tension de déséquilibre du pont consécutive à la variation de la résistance électrique du ruban permet de connaître la température du ruban à tout instant.

Lorsque les résistances du pont sont égales on peut montrer que la température du ruban est donnée par la relation :

$$V = \omega \cdot \beta \cdot U \cdot (T_m - T_M) \quad (5-1)$$

V : Tension de déséquilibre du pont (Volt).

U : Tension d'alimentation du pont (Volt).

β : Coefficient de température du ruban (K^{-1}).

ω : Facteur de pont ($\omega = 0.25$ pour un montage parfaitement équilibré)

T_m : Température moyenne du ruban (K).

T_M : Température moyenne des résistances du pont (K).

La conductivité thermique est identifiée en ajustant l'évolution de la température du ruban, calculée par un modèle de diffusion thermique instationnaire (*modèle présenté p. 144*), sur tout ou partie du signal mesuré. Cet ajustement est réalisé en minimisant l'écart quadratique E , donné par la relation (5-2) sur un domaine de temps où la sensibilité à la conductivité du film est significative.

$$E(\mu) = \sum_t \left(T^m(t) - T^c(\mu, t) \right)^2 \quad (5-2)$$

Avec t le temps, T^m et T^c sont les températures mesurées et calculées, μ désigne l'ensemble des paramètres inconnus à ajuster, parmi lesquels figure la conductivité du film. L'évolution de la température dépend en effet des propriétés thermo-physiques caractéristiques des matériaux (conductivité thermique, diffusivité thermique, capacité calorifique, résistance de contact).

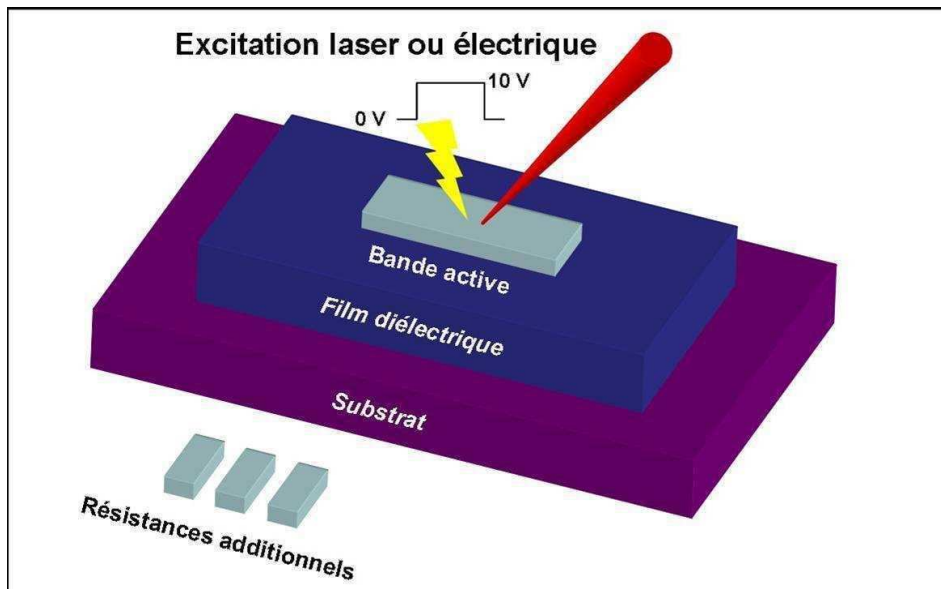


Figure 5-1 : Schéma de principe de la méthode de mesure de conductivité thermique.

5.1.2 Différents types de micro-capteurs

Plusieurs types de micro-capteurs ont été mis au point. Parmi ceux-ci on peut distinguer :

1/ les micro-capteurs multi-rubans (Figure 5-2 b), intégrant toutes les résistances du pont sur l'échantillon à caractériser. Les quatre rubans de taille sub-millimétrique, forment un pont de Wheatstone et présentent l'avantage d'un encombrement très réduit (quelques millimètres de côté). Il est possible de miniaturiser les micro-rubans jusqu'à des tailles de l'ordre de $1 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ pour augmenter la densité de flux thermique traversant l'échantillon. Dans ce travail, la taille minimale réalisée par photo-lithogravure est de $20 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ pour le ruban servant

de capteur dans le pont. Les trois autres résistances du pont ont des dimensions dix fois plus grandes soit $200\text{ }\mu\text{m} \times 2000\text{ }\mu\text{m}$. Ces micro-capteurs ont été réalisés en aluminium déposé par pulvérisation magnétron

2/ les micro-capteurs mono-rubans intégrant le ruban sur le film à caractériser. Les autres résistances du pont étant déportées sur une plaque froide (Figure 5-2 a et c). Le dépôt du micro capteur en nickel a été réalisé par pulvérisation cathodique à l'aide de masques métalliques micro-usinés. Ce capteur est particulièrement intéressant lorsque les dimensions du ruban doivent être importantes devant la taille des hétérogénéités des matériaux afin d'assurer la représentativité de la mesure. L'épaisseur des dépôts d'aluminium ou de nickel est comprise entre 100 et 500 nm et les résistances électriques des rubans entre quelques Ohm et 100 Ohm.

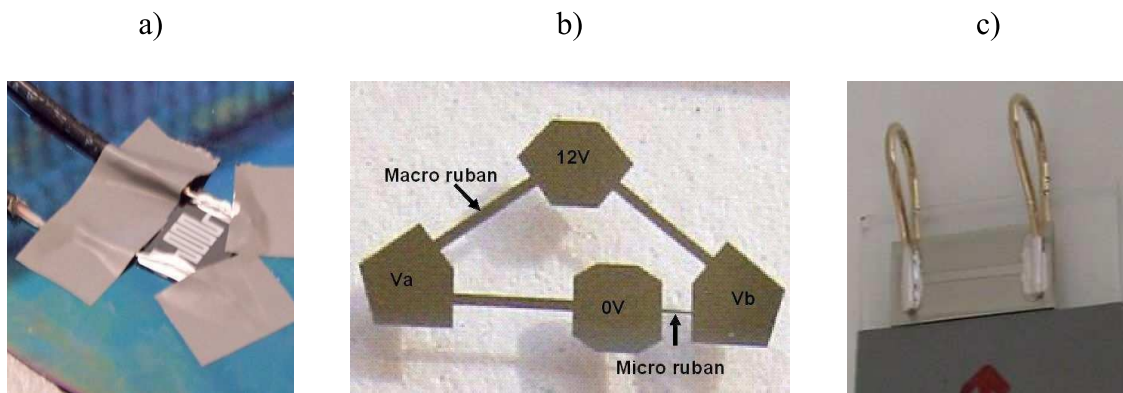


Figure 5-2 : Photographies des trois types de micro-capteur a) photothermique b) électrothermique à résistance intégrée c) électrothermique à résistance déportée.

5.1.3 Dispositifs Expérimentaux

Ces capteurs peuvent être excités thermiquement selon deux modes :

- un mode optique qui utilise une impulsion laser d'une durée 10 ns ayant une énergie de quelques 10 à 100 mJ.
- un mode électrique qui utilise un échelon de tension électrique, l'analyse de la réponse du capteur s'effectuant sur quelques dizaines à quelques centaines de μs .

Un dispositif expérimental est associé à chaque mode d'excitation. Le dispositif de mesure photo thermique est présenté Figure 5-3. Dans ce dispositif, le ruban est un film de nickel déposé à la surface de l'échantillon. Cette résistance est insérée dans un pont de Wheatstone et l'échauffement est provoqué par l'absorption d'une impulsion laser par le film de nickel. Etant donné la faible profondeur de pénétration du rayonnement dans le matériau et la rapidité

du transfert de chaleur, le signal expérimental est analysé pendant la phase de refroidissement (Figure 5-7). Ce mode de fonctionnement est particulièrement adapté à la caractérisation de couches minces dont l'épaisseur est inférieure à quelques centaines de nanomètres.

Dans la configuration électrothermique à résistance intégrée (Figure 5-4), un créneau de tension est appliqué aux bornes du pont de Wheatstone, formé par les quatre rubans. La puissance dissipée dans chaque ruban du pont est la même mais comme la surface du ruban du micro-capteur est cent fois plus faible que celle des autres rubans, le ruban de plus faible dimension subira alors un échauffement 100 fois plus important que les trois autres. L'élévation de la résistance de cet élément est alors 100 fois supérieure à celle des macros rubans et permet de déséquilibrer ainsi le pont. Un exemple du signal expérimental ainsi que du signal de commande est présenté (Figure 5-6).

La configuration électrothermique à résistance déportée (Figure 5-5), fonctionne sur le même principe que la configuration précédente. Le capteur est constitué d'une couche mince déposée sur l'échantillon et les trois autres résistances du pont sont déportées dans un boîtier thermostaté. Le signal expérimental obtenu dans ce cas est le même que dans le cas précédent (Figure 5-6).

Le mode de fonctionnement électrique est particulièrement intéressant pour caractériser des films plus épais en raison de la possibilité d'analyser différentes échelles de temps (de la centaine de nanosecondes à la milliseconde).

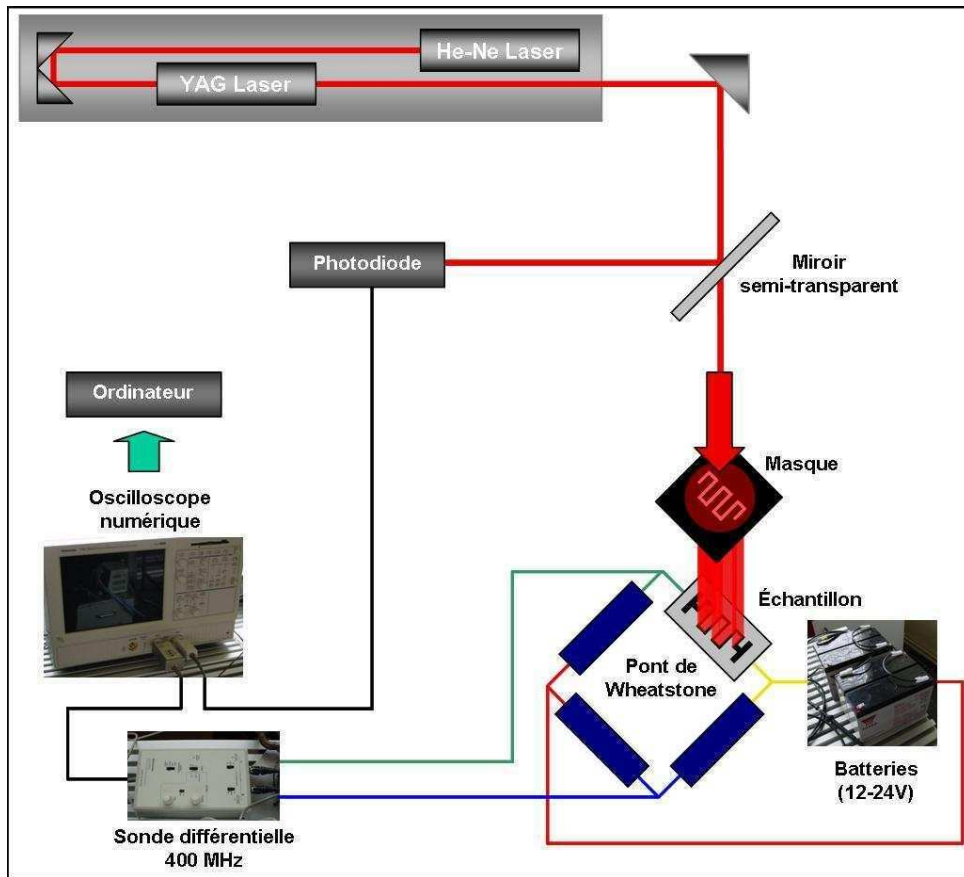


Figure 5-3 : Schéma de la méthode photo-thermique

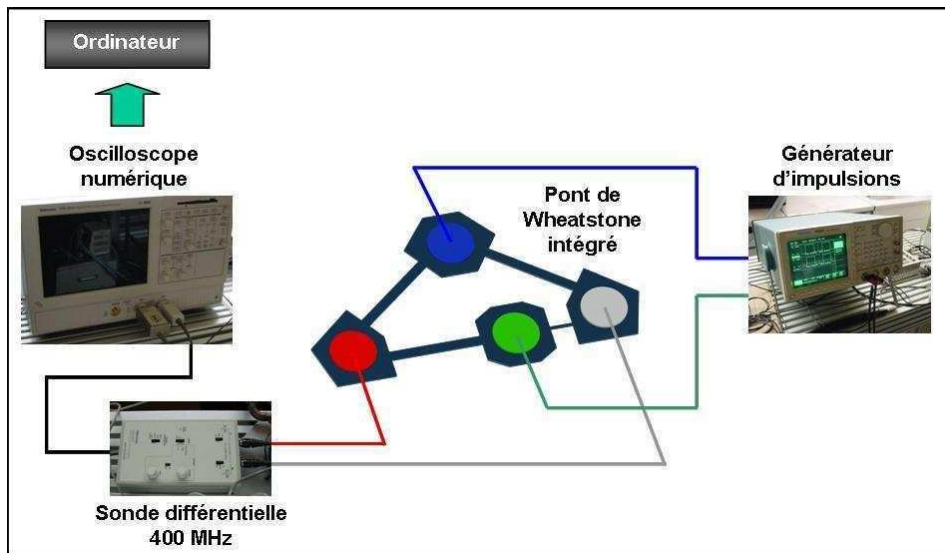


Figure 5-4 : Schéma de la méthode électrothermique à résistance intégrée.

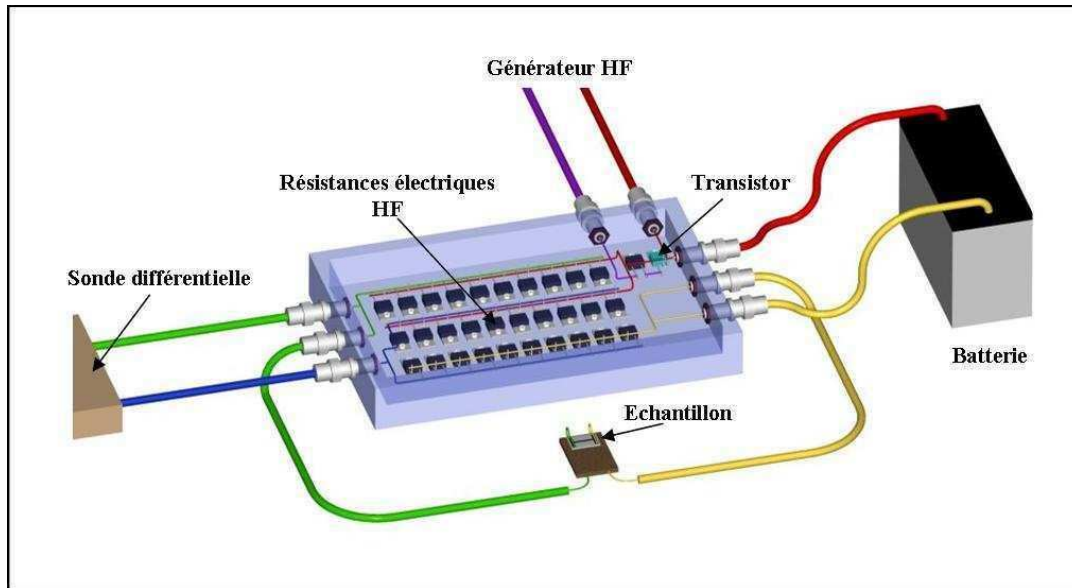


Figure 5-5 : Schéma de la méthode électrothermique à résistance déportée.

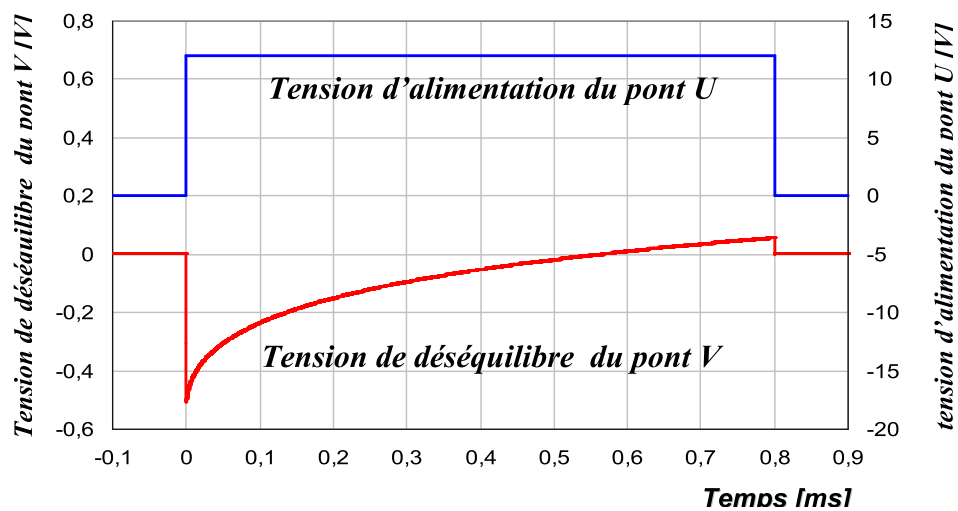


Figure 5-6 : Signal de commande et de mesure typiquement observé dans le cas d'une analyse par méthodes électrothermiques.

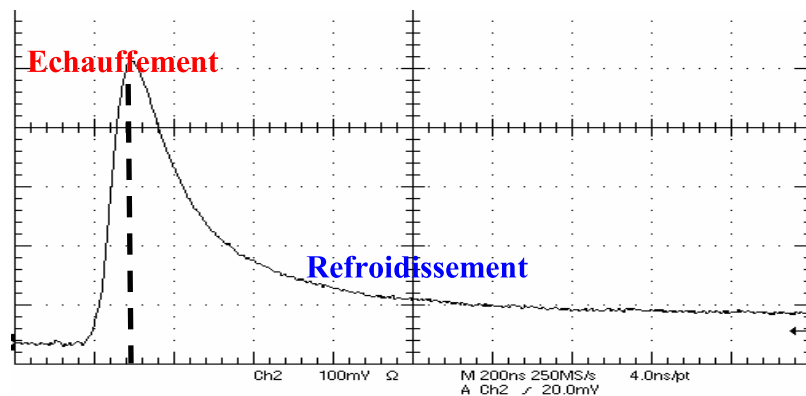


Figure 5-7 : Signal de commande et de mesure typiquement observé dans le cas d'une analyse par méthodes photothermiques.

5.2 Sensibilité des micro-capteurs

D'après la relation présentée au paragraphe 5.1.1, la sensibilité à la mesure $d(\Delta V)/d(\Delta T)$ est donnée par la relation :

$$\frac{d(\Delta V)}{d(\Delta T)} = V \cdot \frac{R_c \cdot R_2}{(R_c + R_3) \cdot (R_1 + R_2)} \cdot \beta \quad (5-3)$$

Avec R_1 , R_2 , R_3 les trois macro-rubans ou résistances déportées et R_c le ruban chauffant.

La sensibilité de la mesure de température $d(\Delta V)/d(\Delta T)$ sera donc fonction :

- Du coefficient de température du matériau, β , constituant le capteur. En pratique, selon la nature du matériau, β est compris entre 0.5 et $5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.
- De la tension d'alimentation du pont.
- Du facteur de pont.

En pratique, on obtient une sensibilité de mesure comprise entre 1 et 10 mV/°C.

5.2.1 Identification de la conductivité thermique

Le modèle de diffusion thermique permettant d'extraire la conductivité thermiques des matériaux étudiés a été mise au point au LGMPA par B. Popescu et Y. Scudeller^{214,215}.

Schématiquement, ce modèle de diffusion de la structure représentée Figure 5-8, s'appuie sur différentes hypothèses simplificatrices, qui ont été validées théoriquement :

- le ruban est considéré comme isotherme en raison de sa faible épaisseur.
- le film est homogène et en contact parfait avec le substrat et le ruban.
- la diffusion thermique est considérée unidirectionnelle dans le film et tridimensionnelle dans le substrat. Pour les temps courts, on pourra considérer que le transfert dans le substrat est bidimensionnel.

La loi d'évolution de la température est une fonction qui dépend des propriétés suivantes :

- la capacité calorifique spécifique du ruban $c_o = c_{pr} \cdot \rho_r \cdot e_r$.
- la conductivité thermique, la capacité calorifique $c_{pl} \cdot \rho_l$, et l'épaisseur e_l du film.

- la capacité thermique et la capacité calorifique du substrat à travers l'effusivité du substrat $b_s = \sqrt{\lambda_s \cdot c_s \cdot \rho_s}$.

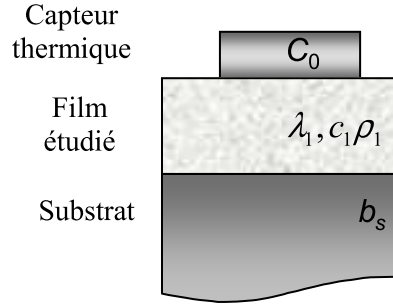


Figure 5-8 : Schéma du modèle de diffusion thermique associé aux couches minces

Par ailleurs, il est intéressant de s'affranchir de la connaissance de certains paramètres tels que l'énergie absorbée par le ruban (mode optique) ou le coefficient de température du ruban (mode électrique) en analysant un signal normalisé par rapport à un niveau de référence. On sait que l'échauffement du micro-ruban est donné par la relation (5-4) :

$$T(t) - T_0 = \frac{Q}{S} \cdot F(\mu, t) \quad (5-4)$$

Dans cette formule, Q est la puissance dissipée et S la surface du micro-ruban. F est une fonction ne dépendant que des propriétés thermiques de l'échantillon et du capteur. Les mesures peuvent être effectuées à partir de l'analyse d'un signal réduit défini comme le rapport entre la tension de déséquilibre mesurée à un instant t et celle mesurée à un instant de référence t_r convenablement choisi. Ce procédé permet de s'affranchir de la connaissance de la tension d'alimentation, du coefficient de température, du coefficient de pont, et de la puissance dissipée.

$$V^*(t) = \frac{V(t)}{V(t_r)} = \frac{F(\mu, t)}{F(\mu, t_r)} \quad (5-5)$$

5.2.2 Régimes de diffusion et sensibilité aux différents paramètres

Consécutivement à l'excitation thermique du ruban, selon les temps d'excitation considérés, il s'établit différents régimes de diffusion thermique dans la structure (ruban, film, substrat). Pour mettre en évidence ces différents régimes, à titre d'exemple, nous avons analysé la

réponse thermique d'un ruban d'aluminium de surface $20 \times 200 \mu\text{m}^2$ et de 80 nm d'épaisseur déposé sur $1 \mu\text{m}$ de SiO_2 sur silicium (voir Tableau 13).

L'évolution de l'écart de température entre les deux frontières du film à caractériser est représentée sur la Figure 5-9 ; celle-ci représente l'écart de température normalisée dans le film étudié. L'analyse des évolutions de température fait apparaître trois régimes :

- Un régime de diffusion pur dans le film, noté I, dans lequel s'établit un gradient de température de plus en plus important.
- Un régime de transition noté II dans lequel le champ de température dans le film évolue progressivement vers un champ stationnaire.
- Un régime glissant noté III, dans lequel un champ de température stationnaire s'établit dans le film alors que le processus de diffusion de chaleur se poursuit dans le silicium. Le comportement du film est celui d'une résistance pure.

<i>Matériau</i>	<i>Propriétés physiques</i>	<i>Valeurs</i>	<i>U.M.</i>
Aluminium (Al)	Capacité spécifique $C_0 = e_0 \cdot c_0 \cdot \rho_0$	0,2	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$
	Epaisseur e_1	1,0	$[\mu\text{m}]$
	Conductivité thermique λ_1	1,0	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
Oxyde de silicium (SiO ₂)	Capacité calorifique $c_1 \rho_1$	2×10^6	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}]$
	Effusivité $b_1 = \sqrt{\lambda_1 \cdot c_1 \cdot \rho_1}$	1400	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}]$
	Résistance thermique $R_1 = e_1 / \lambda_1$	10^{-6}	$[\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}]$
Silicium (Si)	Effusivité $b_s = \sqrt{\lambda_s \cdot c_s \cdot \rho_s}$	1.55×10^4	$[\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-0.5}]$

Tableau 13 : Caractéristiques de la structure étudiée (Al / SiO₂ / Si)

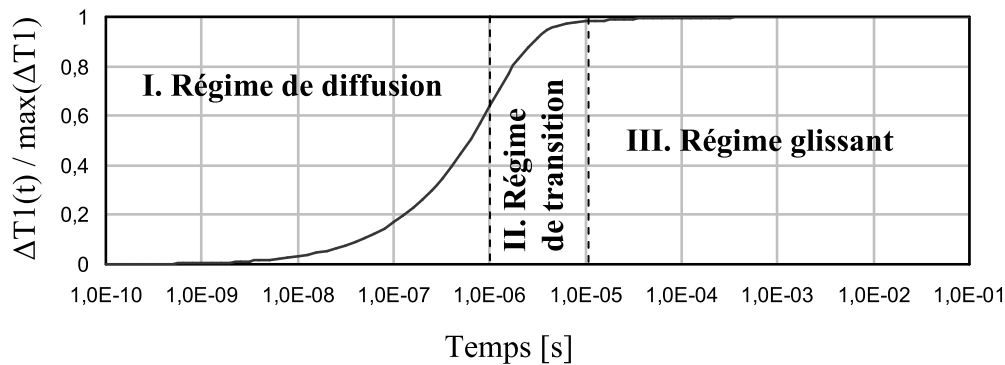


Figure 5-9 : Ecart réduit de température dans le film de SiO₂

Ces différents régimes sont à l'origine de l'influence relative des différentes propriétés thermophysiques. En effet, en fonction du domaine de temps choisi, un ou plusieurs régimes vont s'établir et influencer ainsi les performances du processus d'identification de la conductivité.

L'évolution temporelle des coefficients de sensibilité X_μ , à différents paramètres μ est présentée sur les Figure 5-10 et Figure 5-11.

$$X_\mu(t) = \frac{\mu}{T(t)} \cdot \frac{\partial T(t)}{\partial \mu} \quad (5-6)$$

La sensibilité du modèle aux paramètres de la couche étudiée est très dépendante du régime considéré :

- Dans le régime de diffusion, qui correspond aux premiers instants de l'élévation de la température du ruban, le film est un milieu semi infini. L'évolution de la température dépend de la capacité spécifique C_0 du ruban et de l'effusivité b_l du film considéré (Figure 5-10). Les coefficients de sensibilité à λ_l et $c_l\rho_l$ se superposent donc (Figure 5-11).

On peut montrer que la durée de cette phase est de l'ordre de : $\tau_1 \cong \frac{e_1}{3 \cdot a} = 0.75 \mu s$. (5-7)

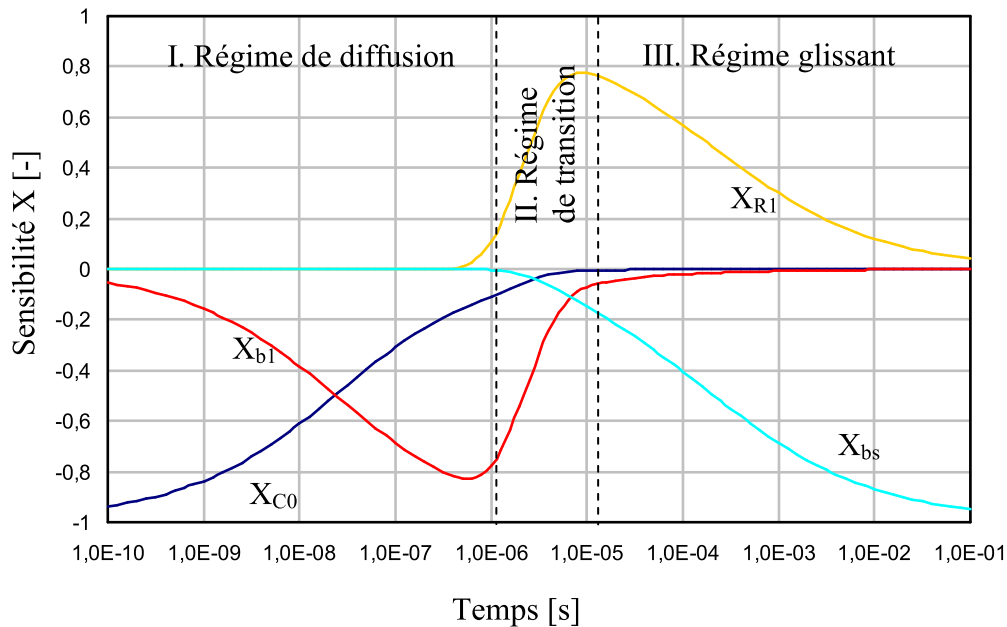


Figure 5-10 : Sensibilité de la mesure aux différentes propriétés thermiques dans une structure Al 80 nm / SiO₂ 1 μm / Si

Dans le régime de transition l'évolution de la température dépend uniquement de la résistance thermique du film (R_l) et de l'effusivité du substrat (b_s). Le début de ce régime correspond au

maximum de sensibilité à l'effusivité du film b_I (Figure 5-10). On observe que pour l'exemple considéré, cette zone est 10 fois plus grande que la zone I : $\tau_{II} \approx 10 \cdot \tau_I$ (5-8)

- Dans le régime glissant le film se comporte comme une résistance thermique. La capacité calorifique ($c_I \rho_I$) du film ne joue aucun rôle sur l'évolution de la température. On observe que la sensibilité à l'épaisseur de la couche mince X_e et à sa conductivité thermique X_λ sont symétriques par rapport à zéro, ce qui correspond au cas où l'on ne peut pas les identifier séparément. Comme $X_e \approx -X_\lambda$, ils sont aussi dans un rapport inverse proportionnel, donc on ne peut identifier dans cette zone que leur rapport :

$$R_I = e_I / \lambda_I \quad (5-9)$$

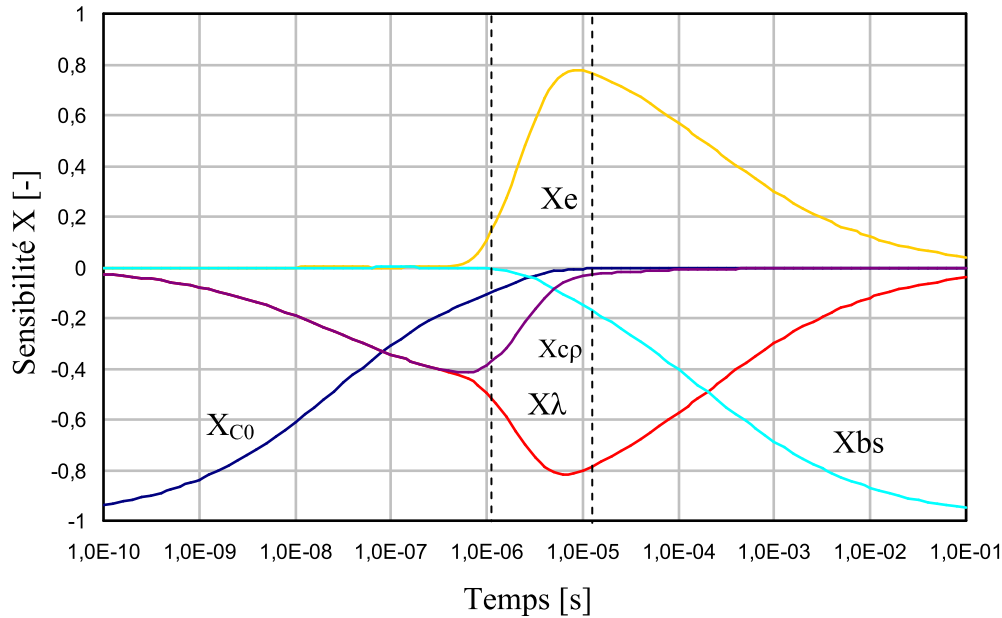


Figure 5-11 : Sensibilité du micro capteur aux propriétés thermiques dans une structure Al 80 nm / SiO₂ 1 μm / Si.

5.2.3 Choix du modèle de diffusion thermique

Le modèle de diffusion thermique utilisé peut être unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D), ou tridimensionnel (3D). Usuellement, le modèle utilisé est un modèle 2D, les analyses étant généralement réalisées sur des temps courts, quelques μs, l'économie en temps de calcul est substantielle.

Ci-dessous, la Figure 5-12 présente l'évolution de l'erreur relative entre une diffusion 1D – 2D et une diffusion 3D en fonction du temps réduit $a \times t / S_{ruban}$ pour trois types de capteur de surface différente (avec $S_{type1} = 10 \times 1 \text{ mm}^2$, $S_{type2} = 500 \times 50 \text{ }\mu\text{m}^2$, $S_{type3} = 200 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ et $a = \lambda / c_p \cdot \rho$). La Figure 5-12 montre que plus le film est conducteur thermique, plus l'analyse devra être effectuée sur un temps court : quelques μs pour un film de silicium mono cristallin, afin de pouvoir obtenir une bonne estimation avec le modèle de diffusion thermique 2D (erreur 2D – 3D < 5 %). Il apparaît également que l'augmentation de la taille du capteur permet d'obtenir une validité du modèle 2D plus importante. Cependant, cette augmentation de taille provoque une diminution du flux thermique traversant l'élément chauffant et donc une diminution du signal mesuré. Dans cette étude, un micro capteur de dimension réduite de $20 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$ a été choisi, afin de maximiser le signal de mesure, la densité de puissance traversant l'élément chauffant est alors de l'ordre de 1 GW/m^2 .

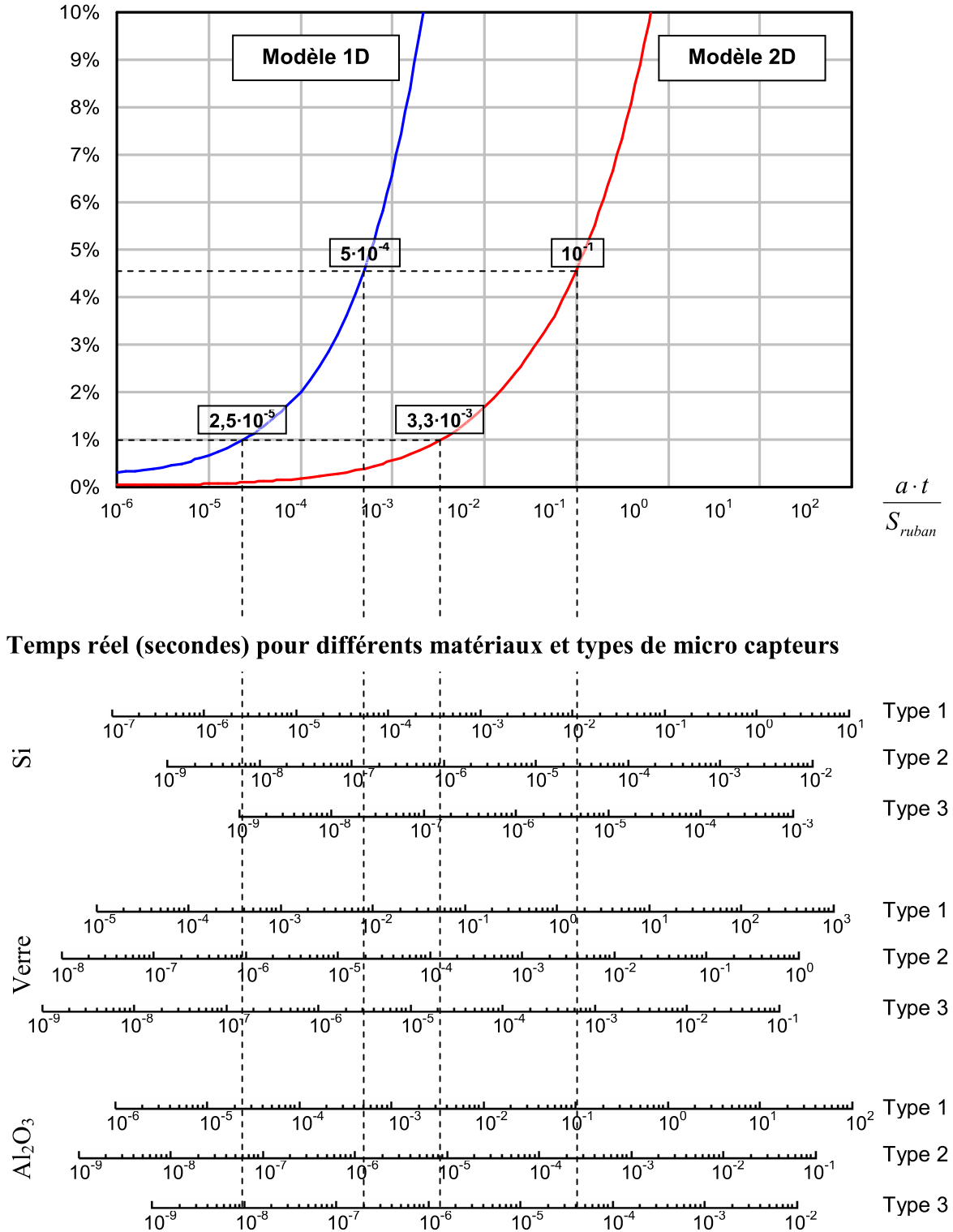


Figure 5-12 : Erreur relative entre diffusion 1D – 2D et diffusion 3D en fonction du temps réduit at / S_{ruban} et du type de film

(Type 1 : $S_{type1} = 10 \times 1 \text{ mm}^2$, Type 2 : $S_{type2} = 500 \times 50 \mu\text{m}^2$, Type 3 : $S_{type3} = 200 \times 20 \mu\text{m}^2$ et $a = \lambda / c_p \cdot \rho$).

Caractéristiques des substrats : Si $\lambda = 150 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ $c_p \cdot \rho = 1.6 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, Al₂O₃ $\lambda = 35 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ $c_p \cdot \rho = 3 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$, Verre $\lambda = 1.2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ $c_p \cdot \rho = 1.8 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$

5.2.4 Choix du micro-capteur

Les différents micro-capteurs développés permettent de caractériser la conductivité thermique et la capacité calorifique des couches minces, ceci pour une large gamme d'épaisseurs et de matériaux. La précision de la mesure et le nombre de paramètres identifiables dépendent de la nature et de l'épaisseur des films, et du domaine de temps accessible par les différentes méthodes.

L'utilisation du mode optique impulsional permet de caractériser des couches très minces ($< 500\text{nm}$). La faible durée de l'excitation thermique (10 ns) permet d'obtenir une faible profondeur de pénétration thermique. Toutefois, cette technique peut endommager le ruban dans la mesure où l'échauffement produit par l'impulsion laser est brutal. Pour certains tests nous avons pu constater un décollement et/ou une évaporation du métal.

Le mode électrique est particulièrement souple, la durée d'excitation thermique étant variable et pouvant être adaptée aux caractéristiques du matériau étudié. L'étude de l'échauffement pouvant être effectuée sur différentes échelles avec des intensités d'excitations thermiques ajustables, elle permet une analyse fine des différentes couches composant le système.

Cependant, la première version de cette méthode (à résistance déportée) ne permettait pas une analyse du premier instant de l'échauffement ($0 - 1 \mu\text{s}$). Ceci est en partie dû à la contrainte de stabilité en température imposée aux résistances composant le pont de Wheatstone qui occasionnait de grandes longueurs de fils et de nombreuses connexions, ainsi que la démultiplication du nombre de résistances. De plus, le dépôt par pulvérisation cathodique engendrait des modifications de la valeur de la résistance déposée sur l'échantillon et provoquait un déséquilibre initial du pont, pouvant engendrer ainsi une perte de sensibilité et rendre la mesure impossible.

Ces problèmes ont en partie été résolus avec le micro-capteur intégré, les résistances étant déposées en même temps, il y a 'Auto-équilibrage' du pont de Wheatstone. La réduction des connexions et des longueurs de ligne permet également d'avoir accès aux premiers instants du transfert thermique (250 ns – 500 ns).

Le fait d'avoir un pont équilibré et de pouvoir accéder aux premiers instants de l'échauffement permet de mesurer les propriétés thermiques de matériaux très conducteurs ayant des épaisseurs de l'ordre du micron, mais également des films de faible épaisseur et faible conductivité thermique.

5.3 Mesures préliminaires

Les performances des micro-capteurs ont été évaluées à partir de test de calibration et de mesure de conductivité réalisée sur différents matériaux :

- ✦ des films de SiO₂
- ✦ des films organo-silicié de type SiOCH
- ✦ des films de carbone nano structurés.

5.3.1 Calibration

La calibration des micro-capteurs a été réalisée, sur une plaque thermostatée, la variation de résistance étant mesurée périodiquement à l'aide d'un micro-ohmmètre. On a vérifié que le coefficient de température de la résistance du micro-capteur est constant. La courbe associée à l'étalonnage du capteur d'aluminium est présentée Figure 5-13 et suit la loi de variation suivante :

$$R_{\text{pont}}(T) = R_0 \cdot (1 + \beta \cdot T) \quad (5-10)$$

avec $R_{\text{pont}}(T)$ la résistance globale du pont mesurée à la température T , R_0 la résistance à 0 K, β le coefficient de la résistance en température.

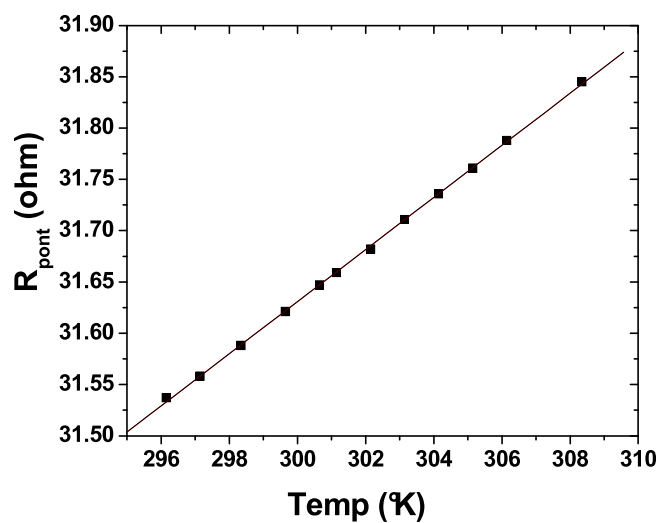


Figure 5-13 : Courbe d'étalonnage du micro capteur. (Courbe rouge : courbe d'ajustement associée $R^2 = 0.9998$, $R_0 = 24,0106$ ohms ; $\beta = 1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)

La valeur de $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ semble acceptable étant donné les valeurs du matériau massif ($4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). La différence entre les deux matériaux s'explique par la présence de défauts et d'impuretés issues du procédé de synthèse de l'aluminium. Ces défauts provoquant une réduction du libre parcours moyen des phonons et des électrons dans le matériau.

5.3.2 Caractérisation des films de SiO_2

Le matériau dont les propriétés thermiques ont été les plus étudiées est le SiO_2 . Ainsi les premiers tests ont été réalisés sur des films de SiO_2 de 500nm obtenus par oxydation thermique. Le signal de mesure obtenu est présenté Figure 5-14.

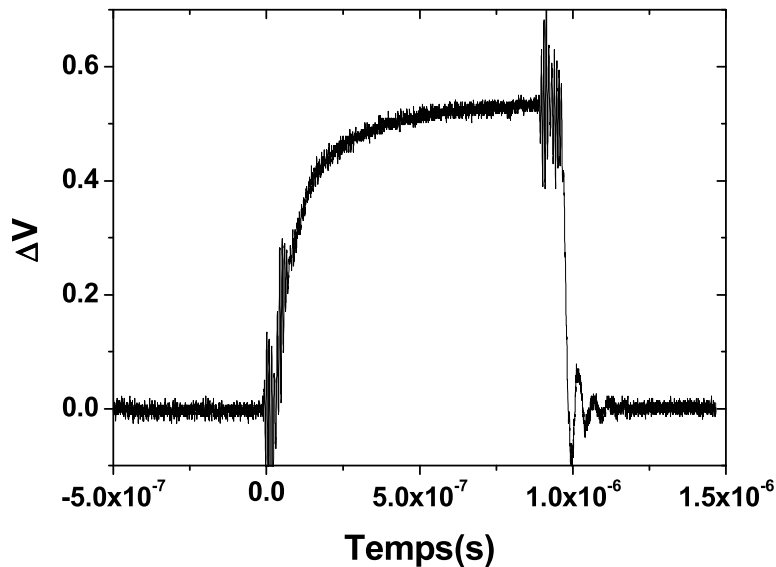


Figure 5-14 : Signal de mesure obtenu par la méthode électrothermique à résistance déportée pour un film de SiO_2 de 500nm déposé sur silicium.

Le modèle utilisé est un modèle de diffusion 2D prenant en compte le micro capteur d'aluminium, le film et le silicium. L'épaisseur du substrat de silicium est ici de $250 \mu\text{m}$. Ses propriétés thermiques sont prises égales à celles du matériau massif. Les dimensions des micros rubans associés au micro capteur sont de $20 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ et son épaisseur varie de 95 à 100 nm. On a considéré que la chaleur spécifique de l'aluminium déposé est équivalente à celle du matériau massif : $960 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$, et que la densité est égale à celle du matériau massif 2750 Kg.m^{-3} .

Pour l'exploitation du signal expérimental, lorsque que la valeur du coefficient en température du capteur n'est pas connue, le signal expérimental est normalisé par rapport à sa valeur

maximale. La correspondance entre le modèle théorique utilisé pour l'identification des données et le signal expérimental normalisé est présenté Figure 5-15.

La conductivité thermique identifiée est $1.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur a été comparée aux valeurs mesurées dans la littérature, présentée Tableau 14, et correspond bien aux valeurs connues pour ce matériau.

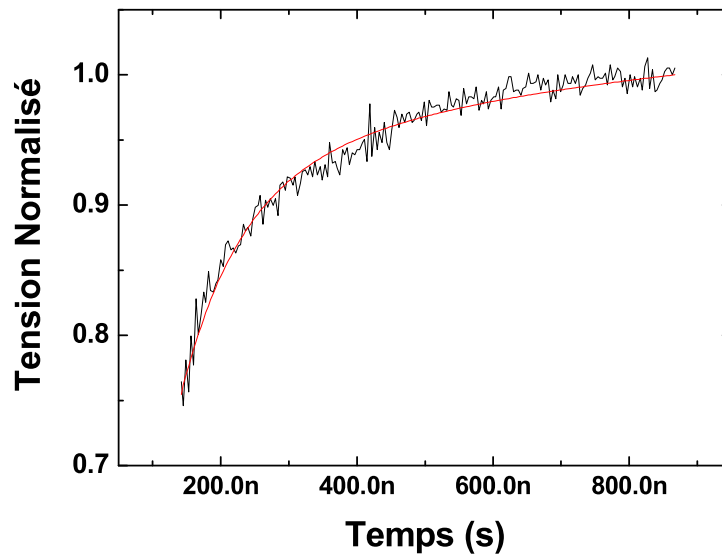


Figure 5-15 : Signal électrique et théorique obtenu à l'aide du micro capteur intégré pour un film de SiO_2 de 500nm.

<i>Conductivité thermique de film de SiO_2 à 300K [$\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$]</i>	<i>Méthode de synthèse du SiO_2</i>	<i>Méthode de caractérisation thermique</i>	<i>Référence</i>
1.4	Pulvérisation	3w	140
1.35	Thermique	3w	134
1.34	Thermique	3w	216

Tableau 14 : Conductivité thermique de film de SiO_2 .

5.3.3 Caractérisation de films organo-siliciés

Afin de caractériser les potentialités de la méthode, des films très minces d'organo-siliciés ont été caractérisés. Deux types de films ont été déposés sur du silicium :

- SiOC de 97 nm déposé par CVD à partir d'un précurseur de type TEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate).
- SiOC:H de 5 et 30% de porosité. Les épaisseurs des films sont respectivement de 720 nm et de 560 nm.

Le modèle utilisé est identique au modèle utilisé pour les films de SiO₂.

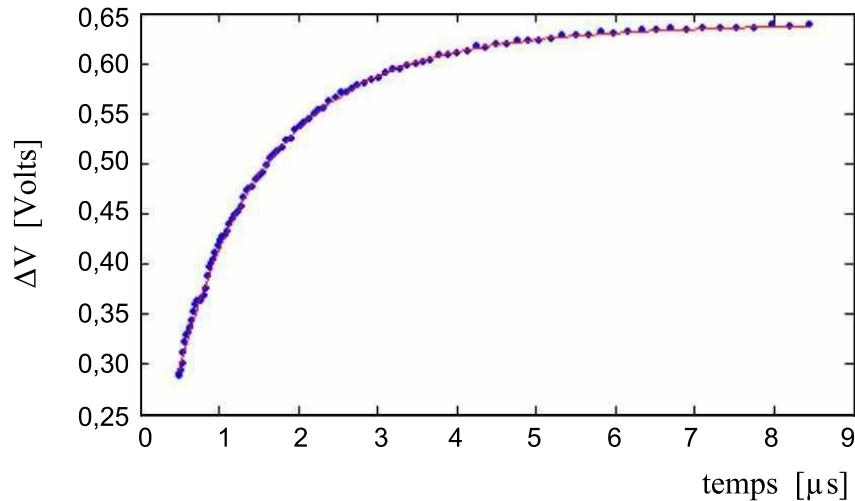


Figure 5-16 : Signal électrique et théorique obtenu à l'aide du micro capteur intégré pour un film de SiOCH 5%.

	<i>SiOC</i>	<i>SiOC:H 30%</i>	<i>SiOC:H 5%</i>
<i>Epaisseur [nm]</i>	97 nm	560 nm	720 nm
<i>Intervalle de temps considéré</i>	400 ns – 30 μs	1 μs – 17 μs	400 ns – 8,5 μs
<i>Type de réponse analysée</i>		réduite	température $\beta = 10^{-3} K^{-1}$
<i>Conductivité thermique λ [W.m⁻¹.K⁻¹]</i>	0,34	x	x
<i>Capacité calorifique C_p [J.K⁻¹.m⁻³]</i>	X	x	x
<i>Diffusivité thermique a [m².s⁻¹]</i>	X	$1,87 \times 10^{-7}$	$2,68 \times 10^{-7}$
			$2,82 \times 10^{-7}$

Tableau 15 : Résultats des identifications réalisées sur les échantillons SiOCH.

Les identifications ont été effectuées d'une part sur un signal réduit afin de s'affranchir de la connaissance du coefficient de température du micro-capteur et d'autre part directement sur le

signal enregistré. Cette dernière identification suppose de convertir la tension en température grâce au coefficient de température de l'aluminium déposé. On a considéré que celui-ci était identique à celui mesuré sur substrats lisses dans les mêmes conditions de dépôt. Les puissances dissipées par le micro-ruban varient entre 10^8 W.m^{-2} et 10^9 W.m^{-2} . Selon les puissances électriques utilisées, les élévations de température vont de quelques degrés Celsius à une centaine de degrés Celsius. Les résultats des mesures sont donnés dans le Tableau 15.

La capacité calorifique du film le plus mince (SiOC 97 nm) n'a pu être mesurée simultanément à la conductivité car le temps de diffusion thermique dans le matériau est très faible. Celui-ci est de quelques dizaines de nano-secondes de sorte que dans l'intervalle de temps où s'effectuent les mesures (100 ns-1 μ s), le comportement du film est celui d'une résistance pure. Entre 400 ns et 30 μ s, le régime thermique transitoire est glissant : à chaque instant de ce régime, un champ de température stationnaire s'établit au sein du système film thermosensible (capteur) + film à caractériser. Ceci est confirmé par l'analyse de sensibilité qui montre notamment que l'influence de la capacité calorifique des films sur le signal est extrêmement faible. La capacité calorifique de l'échantillon SiOC pourrait être mesurée sur des temps courts inférieurs à 100 ns. Compte tenu des possibilités de commutation de l'électronique du système de mesures, il est préférable d'envisager la caractérisation de cette capacité calorifique sur des films plus épais (entre 200 et 300 nm par exemple). Par ailleurs, l'analyse de la réponse réduite sur les échantillons épais (SiOC:H 5%, SiOC:H 30%) ne permet d'identifier que la diffusivité thermique (Figure 5-16). En revanche, l'analyse de la température permet d'identifier simultanément la conductivité thermique et la capacité calorifique du film mais nécessite une bonne connaissance du coefficient de température de l'aluminium. On a pu préalablement identifier le coefficient de température $\beta = 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ des dépôts d'aluminium élaborés dans les mêmes conditions que sur SiOCH-SiOC sur des substrats bien définis, tant au niveau de l'état de surface que des propriétés thermiques (SiO_2 , Al_2O_3). Cette donnée a permis d'analyser la réponse en température du film de SiOC:H 5 % et de mesurer ainsi sa conductivité thermique simultanément à sa capacité calorifique. On trouve les valeurs suivantes : $\lambda_{5\%} = 0.30 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $c\rho_{5\%} = 1.07 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

Cette méthode n'a pas donné de résultats totalement satisfaisants sur l'échantillon de SiOC:H 30 %, ceci en l'absence d'un calibrage en température. La porosité des films introduit en effet une variation significative du coefficient de température de l'aluminium par rapport à la mesure faite sur substrats lisses (SiO_2 - Al_2O_3 -Si). La capacité calorifique peut être considérée comme dépendant uniquement de la densité du matériau, c'est à dire de la fraction de solide. La chaleur spécifique peut être prise indépendamment de la porosité du matériau et on peut ainsi écrire:

$$\frac{c\rho_{5\%}}{c\rho_{30\%}} = \frac{0.95}{0.7} = 1.35, \text{ il en résulte que : } c\rho_{30\%} = 0.79 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}.$$

La diffusivité thermique de SiOC :H 30 % ayant été mesurée avec une bonne précision, on en déduit donc que $\lambda_{30\%} = 0.16 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

5.3.4 Caractérisation de films de carbone nanostructurés

Le carbone présentant de nombreuses formes pouvant aller du diamant au graphite, nous avons effectué des tests sur différents films déposés à l'IMN, afin d'étudier leurs potentialités. Ceux ci sont de deux types, des films de carbone hydrogéné de type a-CH déposé par PECVD et des films de carbone amorphe obtenus par pulvérisation magnétron à partir d'une cible de graphite dans une atmosphère d'argon pour l'échantillon a-C et dans un mélange Argon/Azote pour l'échantillon a-CN.

La Figure 5-17 présente les réponses photo-thermiques normalisées obtenues sur les couches minces (a-C1, a-CN, a-C:H). Ces réponses mettent très clairement en évidence des différences de propriétés thermiques. Les durées de refroidissement indiquent que le film carbone hydrogéné est le matériau le plus conducteur et que le film de carbone nitruré est le plus isolant.

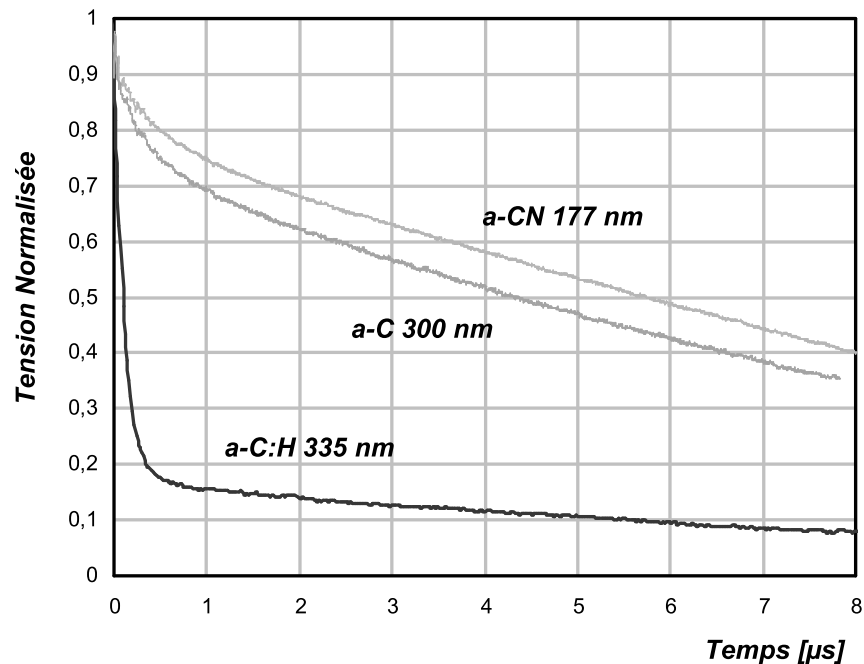


Figure 5-17 : Réponses photo-thermiques obtenues pour des films de carbone.

La Figure 5-18 présente un exemple d'identification réalisé sur l'échantillon a-C:H entre 150 ns et 500 ns (temps de référence $t_r = 500$ ns). On observe une bonne concordance entre le modèle et l'expérience.

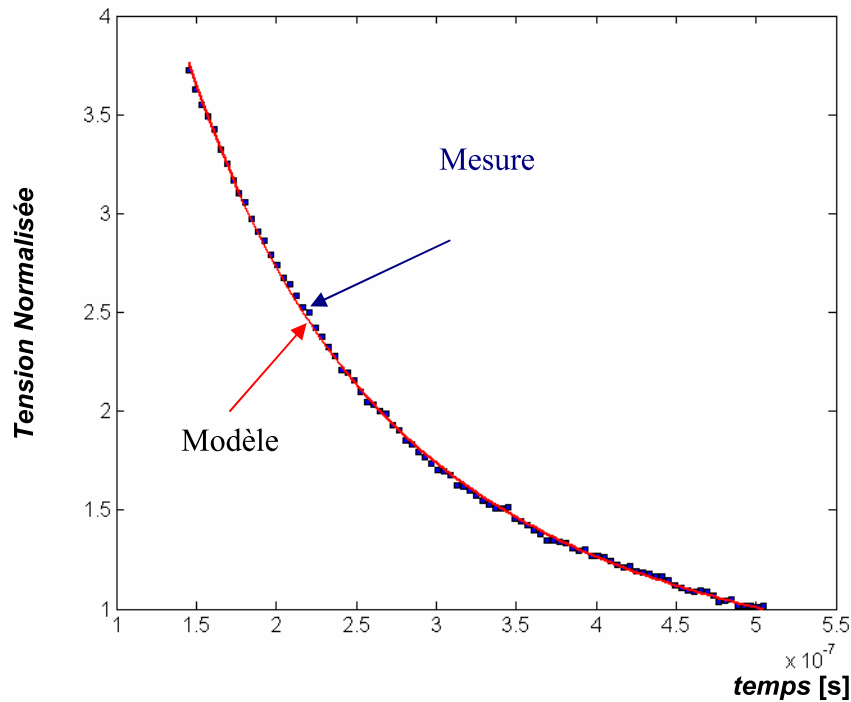


Figure 5-18 : Température réduite calculée et mesurée en fonction du temps pour l'échantillon a-C:H 335 nm.

La conductivité du film a-C:H est de $4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et celle des films a-C1 et a-CN est respectivement égale à $0,09 - 0,14 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,025 - 0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il faut noter que l'erreur sur la détermination de la capacité calorifique du carbone peut être à l'origine de biais sur la conductivité. En effet, l'évolution de la conductivité thermique des films en fonction de la capacité calorifique est présentée Figure 5-19. On remarque que celle-ci influence fortement la détermination de la conductivité thermique des films a-C et a-CN mais très peu celle des films a-C:H.

Cette première série de mesures nous a permis de mettre en évidence que la conductivité thermique des couches minces de carbone est fortement liée à leur microstructure et dépend fortement des conditions de synthèse (PECVD a-C:H, PVD a-CN_x et a-C) et du type de dépôt considéré.

Des analyses de dépôts de a-C de différentes épaisseurs ont été réalisées par la méthode electro-thermique. Les résultats de ces analyses sont présentés Figure 5-20.

Les conductivités de ces échantillons sont inférieures à celles des couches minces mesurées par la méthode photo-thermique. Des observations microscopiques (présenté Figure 5-21) de ces films montrent que la surface des films est très rugueuse et augmente fortement avec l'épaisseur du film (Tableau 16).

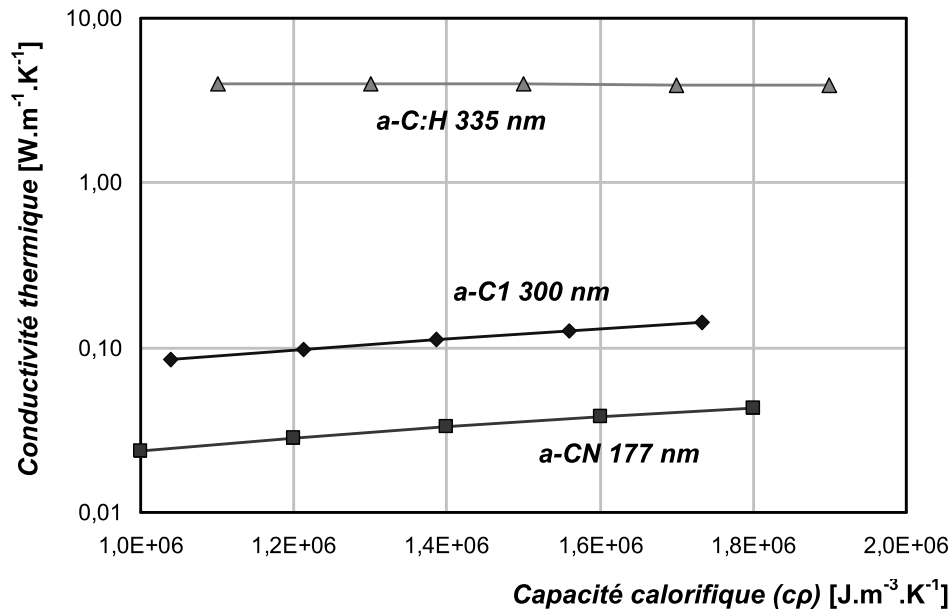


Figure 5-19 : Conductivité thermique identifiée des films de carbone les plus minces pour différentes valeurs de leur capacité calorifique

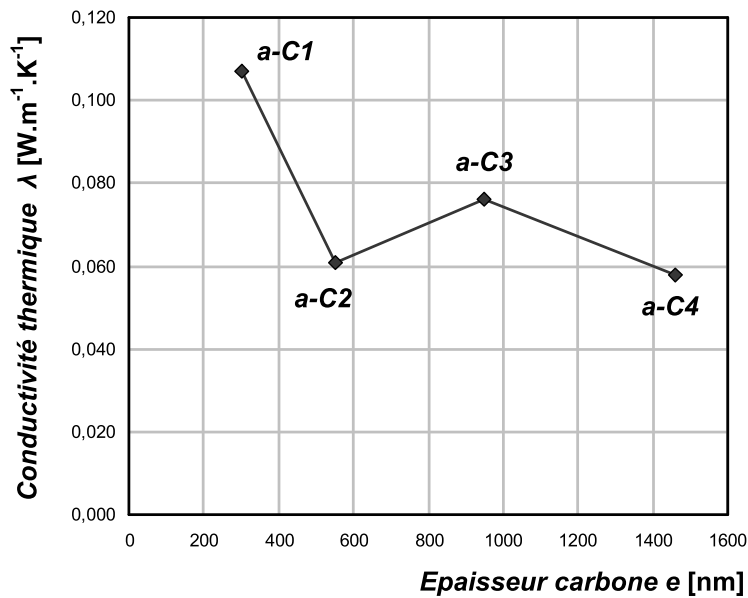


Figure 5-20: Conductivité thermique des films de carbone (a-C) en fonction de leur épaisseur

Echantillon	Epaisseur carbone e (nm)	Rugosité RA (nm)	Paramètres identifiés	
			Capacité spécifique du nickel C_0 ($J.m^{-2}.K$)	Conductivité thermique effective λ_{eff} ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
<i>a-C1</i>	300	9	0,90	0,107
<i>a-C2</i>	550	120	0,60	0,061
<i>a-C3</i>	950	110	0,74	0,076
<i>a-C4</i>	1460	400	0,32	0,058

Tableau 16: Résultats de caractérisation electro-thermique

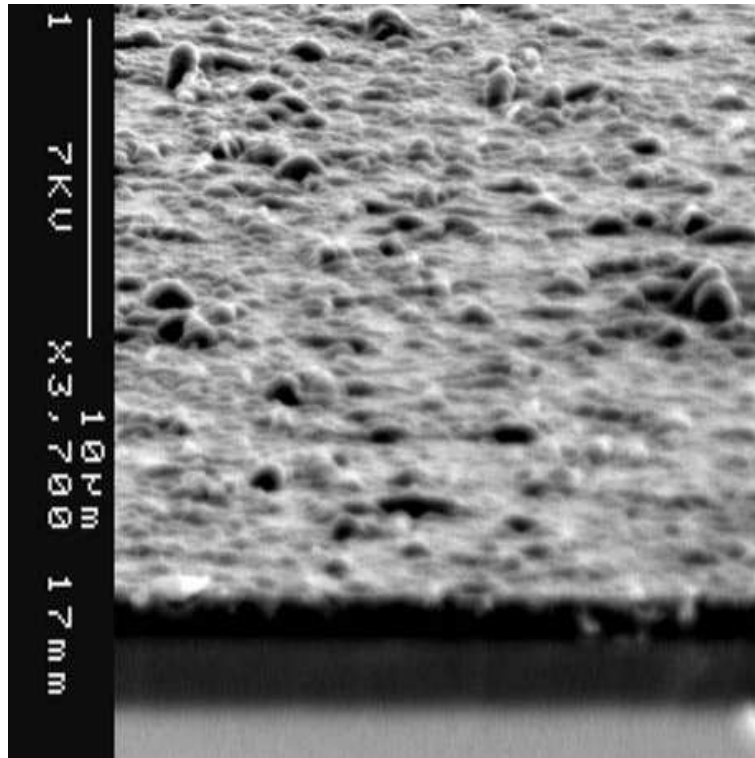


Figure 5-21 : Imagerie MEB d'un film de carbone nanostructuré a-C de 1.46 μm .

Les résistances électriques des films de Nickel déposés dans les mêmes conditions sont approximativement 12, 27, 23, 45 Ω et leur résistivité moyenne respectivement égale à 6,5, 9,45, 9,12 et 21,6x10⁻⁷ $\Omega.m$. Il doit être noté que les films de nickel (400-500 nm) ont été déposés avec un flux atomique arrivant sur la surface avec un angle d'incidence de 50 °. Ainsi, la résistivité électrique du nickel est fortement liée à la rugosité du substrat sur lequel il est déposé. La rugosité introduit un accroissement de la résistance du film lié à un allongement des lignes de flux de chaleur entre le ruban et le substrat. Ce phénomène s'établit dans une zone où l'épaisseur est de l'ordre de la rugosité. La résistance du film peut être ainsi considérée comme la somme de la résistance du film en absence de perturbation et d'une résistance additionnelle proportionnelle à la rugosité. On peut donc écrire :

$$\frac{e_c}{\lambda_e} = \frac{e_c}{\lambda_c} + \frac{R_A}{\lambda_{Rug}} \Rightarrow \frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_{Rug}} \cdot \frac{R_A}{e_c} \quad (5-11)$$

Où R_A correspond à la taille des rugosités, λ_{rug} à la conductivité thermique des rugosités et e_c , λ_c à l'épaisseur et la conductivité thermique de la couche de carbone. La Figure 5-22 représentant $1/\lambda_e$ en fonction du rapport R_A/e_c met en évidence la validité de ce modèle simplifié. On introduit ainsi une conductivité liée à la rugosité.

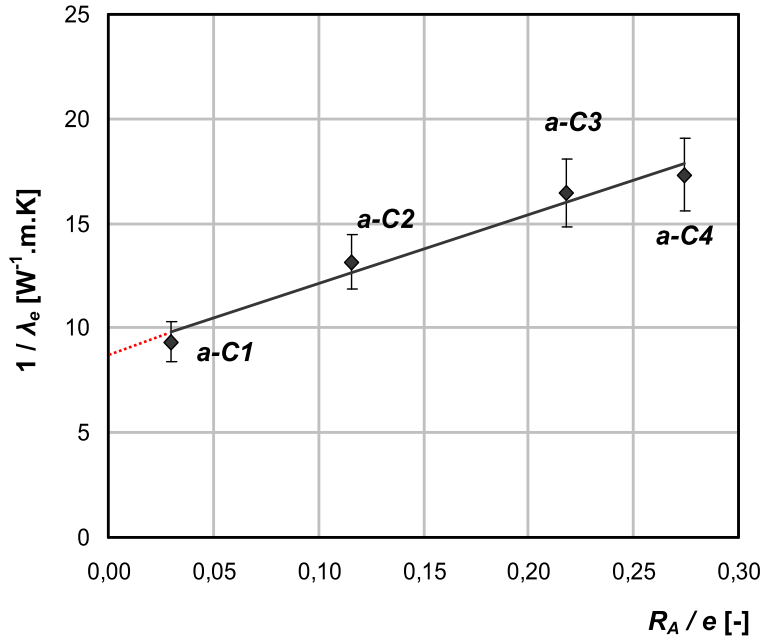


Figure 5-22 : Résistivité thermique effective du carbone amorphe en fonction du rapport rugosité moyenne - épaisseur

Pour une rugosité nulle, on extrapole un rapport $1/\lambda_e = 8.8 = 1/\lambda_c$, ce qui correspond à une valeur de la conductivité du carbone $\lambda_c = 0.11 W.K^{-1}.m^{-1}$. La valeur de la pente est $1/\lambda_{rugg} = 33$, d'où la valeur de la conductivité thermique de la rugosité $\lambda_{rugg} = 0.03 W.K^{-1}.m^{-1}$. La valeur trouvée par cette méthode est très proche de celle trouvée par la méthode photo thermique. Il apparaît que les méthodes électrothermiques permettent une caractérisation fine des propriétés thermiques de couches minces, une attention particulière doit être portée à la rugosité de surface des films étudiés. Cependant, les films étudiés ici présentent une conductivité thermique extrêmement faible à l'exception des films de carbone hydrogéné qui présentent quand à eux une conductivité de $4 W.K^{-1}.m^{-1}$. Cette conductivité, bien que supérieure à celle des films de carbone obtenu par PVD, reste faible.

5.4 Caractérisation thermique des films de nitrure d'aluminium

Les films de nitrure d'aluminium ont été caractérisés à l'aide du micro-capteur intégré directement sur l'échantillon. La conductivité thermique supérieure des films de nitrure d'aluminium engendre une moindre augmentation de la température du capteur et une accélération de la diffusion de la chaleur. Les mesures ont donc été réalisées à l'aide du micro capteur intégré.

5.4.1 Films AlN de type 1

Les films étudiés dans cette section ont été synthétisés à l'aide de la configuration magnétique de type 1. Ils présentent les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- un taux d'oxygène de 2 %at.
- une faible densité
- une faible texturation
- une taille de grain de l'ordre de 30 nm
- une épaisseur de 1.5 μm
- de multiples orientations cristallographiques préférentielles (100) / (002) / (101).

Un exemple de signal thermique obtenu et du signal théorique associé est présenté Figure 5-23. Le modèle utilisé pour calculer le thermo-gramme théorique (ligne rouge) et identifier les propriétés thermiques se compose d'une couche mince de métal, du film étudié et du substrat de silicium. La valeur de la conductivité thermique identifiée est, dans ce cas, de $39 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Le Tableau 17 regroupe les résultats obtenus sur les films AlN de type1. On observe que la conductivité thermique évolue sur un ordre de grandeur passant de $2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à plus de $40 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. La Figure 5-25 présente l'ensemble de ces résultats et compare les conductivités thermiques identifiées, d'une part aux orientations préférentielles des films et d'autres part aux analyses de la largeur à mi hauteur du mode de vibration infra rouge $E_1(T_0)$ (présenté Figure 5-24).

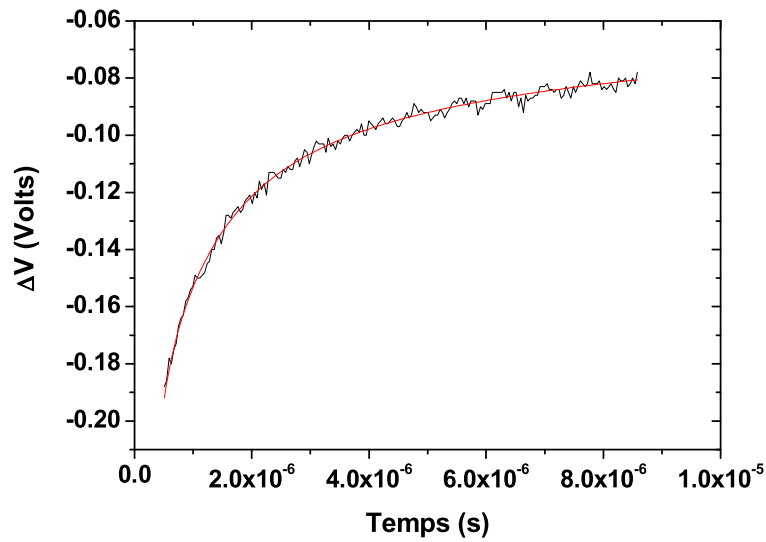


Figure 5-23 : Signal électrique obtenu à l'aide du micro capteur intégré sur la surface d'un film AlN d'épaisseur 1.5 μm .

<i>Epaisseur des films AlN</i>	<i>Résistance du capteur [ohm]</i>	<i>Epaisseur du capteur [nm]</i>	<i>LMH du mode FTIR $E_1(T0)$ [K^{-1}]</i>	<i>Coefficient en température du capteur [K^{-1}]</i>	<i>Conductivité thermique identifiée [$\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$]</i>
2 μm	35	57	35	1.2×10^{-3}	44
2.3 μm	16	75	39	2.1×10^{-3}	39
1.8 μm	31	50	38	1×10^{-3}	35
1.6 μm	27	40	56	2×10^{-3}	26
2.3 μm	21	80	45	1.2×10^{-3}	15
1 μm	26	45	91	2×10^{-3}	14
1.7 μm	25	32	86	1×10^{-3}	4
1 μm	25	55	112	1.2×10^{-3}	6
0.8 μm	22	55	162	2×10^{-3}	2.2
1.8 μm	25	50	114	2×10^{-3}	2.5

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des propriétés des films AlN de type 1 analysés.

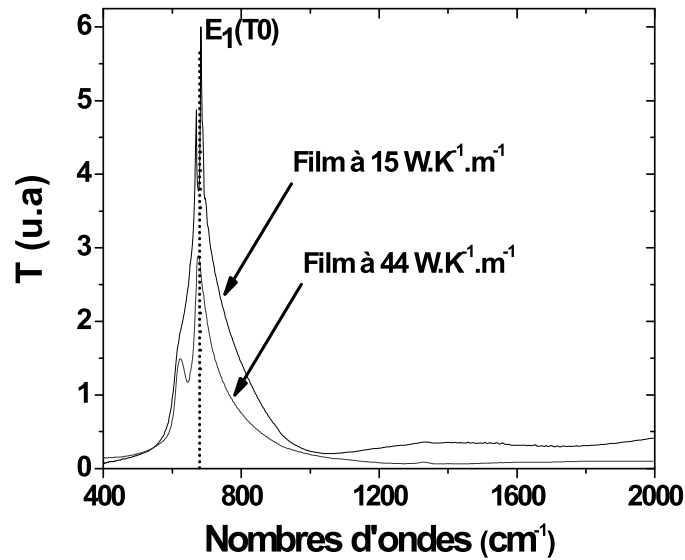


Figure 5-24 : spectre FTIR associé à un film de nitrure d'aluminium (en rouge au film de nitrure d'aluminium de $44 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et en noir à un film de $15 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

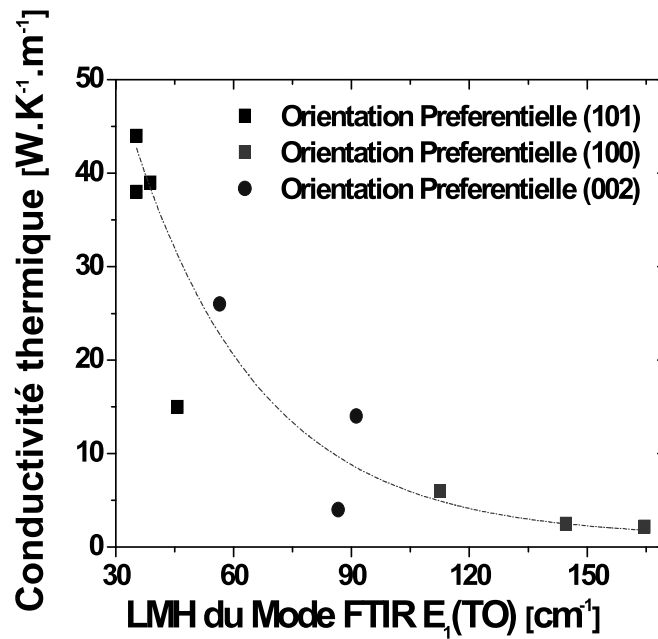


Figure 5-25 : conductivité thermique de films de nitrure d'aluminium en fonction de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du mode FTIR $E_1(T_0)$

Les mesures montrent que les films AlN présentant une orientation préférentielle (100) ont tous une conductivité thermique inférieure à $10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, que la conductivité thermique des films d'AlN orientés (002) varie de 4 à $26 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et que celle des échantillons orientés préférentiellement (101) ont une conductivité comprise entre 30 et $50 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Cependant, on observe que la variation de conductivité thermique des films AlN est fortement liée à l'évolution de la largeur à mi hauteur du mode IR $E_1(T_0)$ et donc à leur qualité cristalline. Ainsi, il est difficile de conclure quant à l'importance relative de la contribution de l'orientation préférentielle sur la conductivité thermique des films AlN étudiés. Ces deux paramètres étant fortement corrélés dans le cas présent.

Comme la morphologie de surface des dépôts AlN est dépendante de l'orientation cristallographique des films et comme elle peut fortement influencer les propriétés thermiques (cf 5.3.4), la rugosité de surface des films a été mesurée par AFM et est présentée Figure 5-26.

Les images AFM confirment que l'orientation cristallographique des dépôts obtenus influe sur la morphologie de surface des films obtenus :

- Les films préférentiellement orientés (100), Figure 5-26a, présentent une surface de type 'needle-like'
- Les films préférentiellement orientés (002), Figure 5-26b, présentent une surface composée de sphères
- Les films préférentiellement orientés (101) Figure 5-26c, sont constitués de faces abruptes.

Les rugosités moyennes de surface (RMS) de ces films sont respectivement de 5, 9 et 12 nm pour les orientations (100), (002) et (101). L'épaisseur des rubans étant comprise entre 50 et 100 nm, et le dépôt des capteurs étant réalisé dans des conditions où les flux ioniques et atomiques sont normaux à la surface, les effets d'ombrages sont moindres et l'effet de telles rugosités peut être négligé.

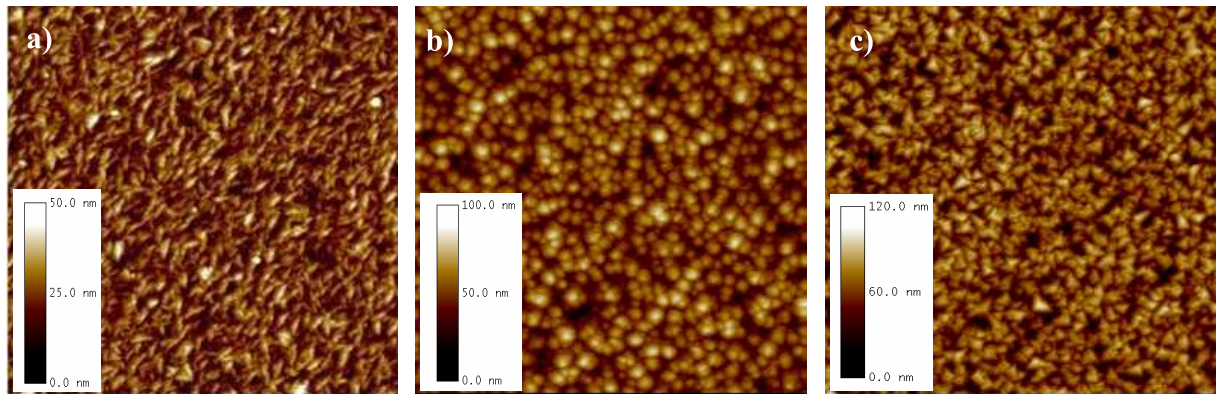


Figure 5-26 : Image AFM de la surface de films AlN ($2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$) comportant chacun une orientation préférentielle différente a) (100), b) (002) c) (101), obtenue avec la configuration magnétron de type 1

Les valeurs de conductivité thermique mesurées restent très éloignées de la valeur théorique de conductivité thermique d'un monocristal AlN ($320 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$), mais sont tout à fait comparables à la valeur de $55 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, obtenue pour un échantillon épais (quelques mm) d'AlN fritté¹¹³. Celles-ci sont également comparables aux valeurs de 2 à $76 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ mesurées par Choi²¹⁷ par la méthode 3w et de 3 à $26 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ mesuré par Lee²¹⁸ par photo-réflexion. Même si ces auteurs fournissent peu de données physico chimiques sur les films AlN étudiés, les analyses de diffraction de rayon X qu'ils présentent montrent que les films ont des propriétés similaires aux films étudiés dans cette étude (faible taille de grain).

5.4.2 Films AlN de type 2

Les films analysés dans cette section ont été synthétisés à l'aide de la configuration magnétique de type 2. Les films AlN présentent les caractéristiques physico-chimiques suivantes :

- Taux d'oxygène de 0.2 % at.
- Forte densité
- Forte texturation (002)
- Taille de grain de >100 nm
- Epaisseur des films : de 150 nm à $3.5\ \mu\text{m}$
- La rugosité de surface des films (RMS), mesurée par AFM, varie de 1 à 5 nm.

La cristallinités des films évoluant fortement avec l'augmentation de l'épaisseur des films dans le cas des films élaborés avec la configuration magnétique de type 2 (cf p.100), cette étude vise à analyser des films de différentes épaisseurs afin de caractériser la conductivité du matériau:

- au voisinage de l'interface Si/AlN, où le matériau est faiblement cristallisé
- dans le volume, où les films sont fortement cristallisés.

La conductivité de films d'épaisseurs comprises entre 150 nm et 3500 nm a été mesurée. Les mesures ont ensuite été identifiées avec un modèle 2D comprenant :

- le capteur à travers sa capacité calorifique spécifique $Co = cp.p.e$
- le film à caractériser (sa chaleur spécifique étant fixée à $2.7 \times 10^6\ \text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$).
- le substrat de silicium à travers sa conductivité thermique $\lambda = 150\ \text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et sa chaleur spécifique $1.6 \times 10^6\ \text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$.

La Figure 5-27, présente l'évolution temporelle de la température rapportée au flux thermiques traversant les échantillons. Pour des temps longs, l'évolution de la température suit une loi de type T^n , permettant de contrôler le type de transfert thermique. Dans le cas d'un transfert thermique à une dimension, cette pente est de 0.5. Cette pente évolue dans notre cas de 0.34 (150nm), à 0.25 (800 nm) puis 0.24 (1700 nm) et enfin 0.17 (3500 nm). Ceci montre que quelque soit l'épaisseur du film, le transfert de chaleur dans le substrat est fortement 2D. Il apparaît que ce caractère est d'autant plus prononcé que l'épaisseur du film est importante. Cette courbe illustre également l'augmentation de la résistance thermique avec l'augmentation de l'épaisseur.

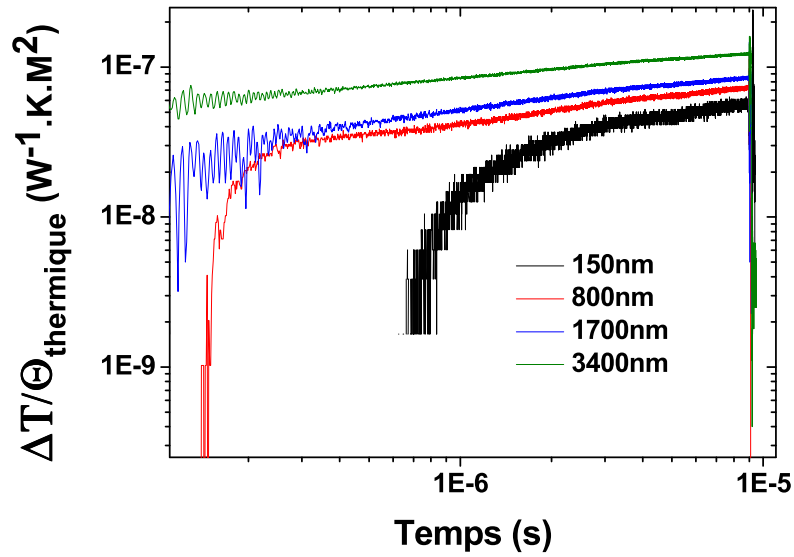


Figure 5-27 : Evolution de la Température du capteur / flux thermique des films AlN en fonction du temps pour des films de différentes épaisseurs.

Les Figure 5-28 et Figure 5-29 présentent les signaux expérimentaux associés aux films (en noir), la courbe correspondant au modèle de diffusion thermique (en rouge) et en encart, la différence entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

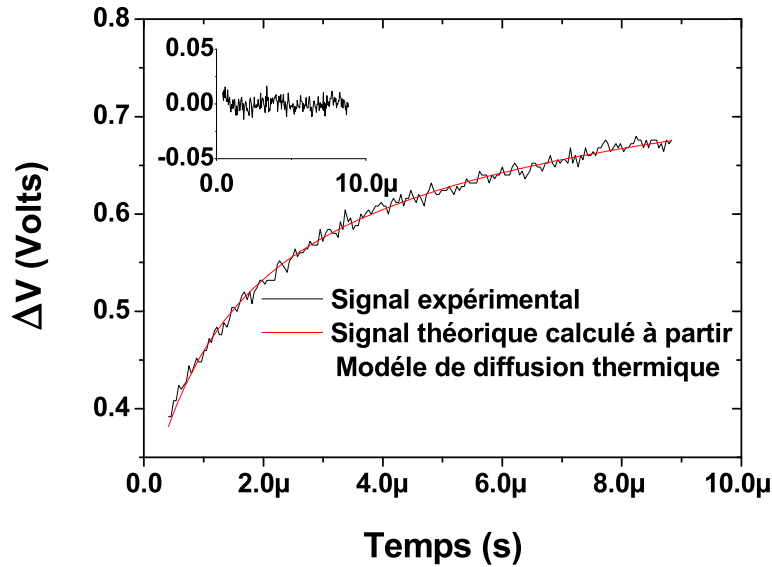


Figure 5-28 : Signal électrique expérimental obtenu pour le film AlN de 3500 nm. En rouge, la courbe associée au modèle de diffusion thermique. Dans l'encart la différence entre la courbe théorique et expérimentale en fonction du temps.

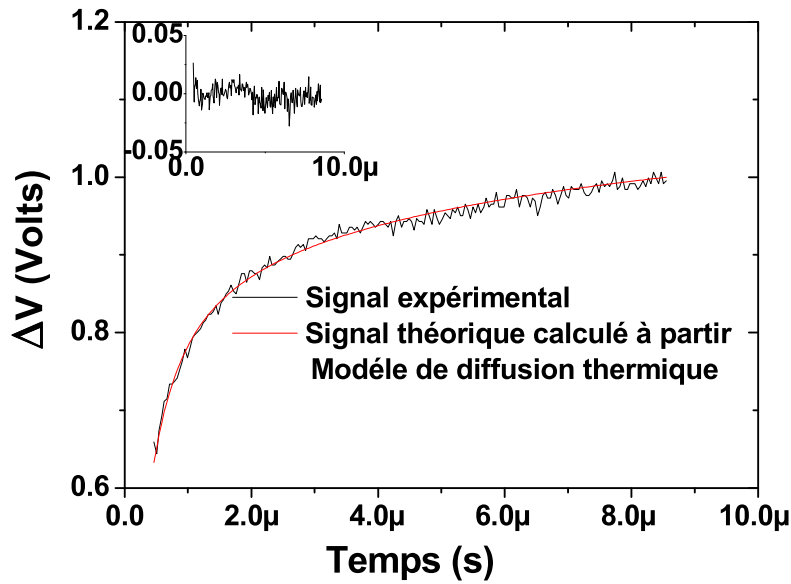


Figure 5-29 : Signal électrique expérimental obtenu pour le film AlN de 150 nm. En rouge la courbe associée au modèle de diffusion thermique. Dans l’encart, la différence entre la courbe théorique et expérimentale en fonction du temps.

On observe pour les deux courbes que le modèle théorique s’ajuste parfaitement aux données expérimentales. Il apparaît que l’élévation de température est beaucoup plus lente dans le cas du film de 3500 nm que dans le cas du film de 150 nm. Cela signifie que le film de 3.5µm permet une meilleure évacuation de la chaleur.

L’analyse des signaux obtenus pour les quatre films étudiés (Tableau 18) présente l’évolution des conductivités thermiques des films AlN. Celle-ci évolue avec l’épaisseur des films de 17 à 130 W.K⁻¹.m⁻¹

<i>Epaisseur des films AlN</i>	<i>Résistance du capteur [ohm]</i>	<i>Epaisseur du capteur [nm]</i>	<i>Coefficient en température du capteur [K⁻¹]</i>	<i>Conductivité thermique identifiée [W.K⁻¹.m⁻¹]</i>
150nm	28.61	75	1x10 ⁻³	17 +/- 8
800 nm	27.06	75	1x10 ⁻³	40 +/- 10
1700 nm	23.95	50	1.1x10 ⁻³	100 +/- 15
3500 nm	17.87	50	1x10 ⁻³	130 +/- 10

Tableau 18 : Conductivité thermique identifiée des films AlN de type 2 en fonction de leur épaisseur.

Les incertitudes proviennent principalement de l’incertitude de mesure du coefficient de température de la résistance du micro ruban β et de l’incertitude sur l’épaisseur des films.

Le Tableau 19 présente la densité de puissance dissipée par le micro ruban, la variation de résistance électrique du micro ruban associé due à la présence du film AlN, la variation de

tension différentielle induite par le film AlN, la variation de température du micro capteur, ainsi que le temps caractéristique de diffusion thermique de la couche AlN tel qu'il a été défini au §5.2.2. Ces valeurs permettent d'évaluer la pertinence des ajustements du modèle. Ces valeurs permettent aussi de valider le régime de diffusion thermique associé au signal, et ainsi de remonter à la sensibilité des paramètres identifiés. En effet, comme il a été décrit au §5.2.2, la sensibilité des paramètres que l'on cherche à extraire du modèle thermique varie en fonction du temps et n'aura donc pas le même poids sur le résultat final de l'identification.

<i>Epaisseur des films AlN</i>	<i>$\Phi_{thermique}$ ($W.m^{-2}$)</i>	<i>dR (ohms)</i>	<i>ΔV (Volts)</i>	<i>dT (°)</i>	<i>Temps caractéristiques</i> $t_c = \frac{e^2}{\lambda} \cdot c_p \cdot \rho$
150 nm	7.3×10^8	0.35	53×10^{-3}	8	4.5 ns
800 nm	6.8×10^8	0.4	70×10^{-3}	11	40 ns
1700 nm	7.6×10^8	0.66	120×10^{-3}	18	133 ns
3500 nm	9×10^8	0.65	150×10^{-3}	24	283 ns

Tableau 19 : Temps caractéristiques de diffusion thermique dans les films AlN. Avec $\phi_{thermique}$ le flux thermique traversant la micro résistance, dR l'augmentation de la résistance du pont, dT l'augmentation de température du capteur, dV le signal électrique associé au film AlN

On remarque que pour le film de 150 nm, la diffusion thermique s'effectue en 4.5 ns, la mesure n'étant effective qu'à partir de 500 ns, la couche d'AlN ne sera vue, d'un point de vue thermique, que comme une résistance thermique. La valeur de la conductivité thermique ne sera connue précisément que si la valeur des résistances d'interface et l'épaisseur du film sont connues avec une précision suffisante, ce qui explique la forte incertitude associée à cette mesure. Le film de 800 nm d'épaisseur présente le même problème avec un temps caractéristique de diffusion de 40 ns. Le début de la mesure correspondant à la fin du régime de transition et au début du régime glissant, la sensibilité à la conductivité thermique ne sera identifiable que si le signal analysé est court afin de ne pas être plus sensible aux paramètres du substrat qu'à ceux de la couche étudiée. Au delà d'un micromètre, les temps caractéristiques s'allongent considérablement et la fin du régime de transition est atteinte pour des valeurs de l'ordre de 1 à 4 μs . Des analyses sur des temps inférieurs à 10 μs semblent donc parfaitement adaptées à ce type de films, malgré leur forte conductivité thermique.

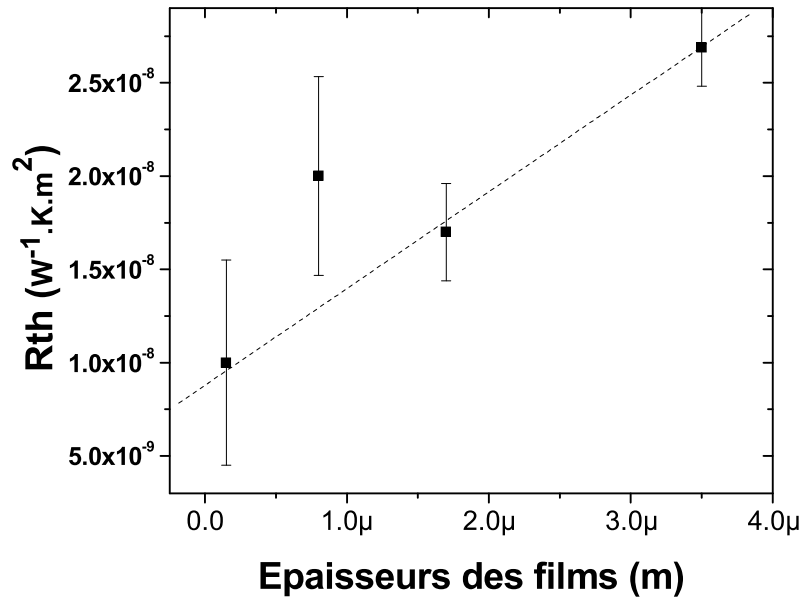


Figure 5-30 : Evolution de la résistance thermique associée aux films AlN en fonction de leurs épaisseurs. En pointillé la régression linéaire associée

$$(R^2 = 0.973 \quad R_{interface} = 8.8 \times 10^{-9} \text{ } W^{-1}.K.m^2 \text{ et } 1/\lambda = 5.2 \times 10^{-3} \text{ } +/- 9 \times 10^{-4} \text{ } W^{-1}.K.m).$$

A partir de l'identification de la conductivité des films de nitrure d'aluminium et de la connaissance de leurs épaisseurs, il est possible de tracer l'évolution de la résistance thermique des films en fonction de l'épaisseur de film déposé (Figure 5-30).

La droite obtenue est de type :

$$R_{film} = R_{Si/AlN} + \frac{e_{film}}{\lambda_{film}} \quad (5-12)$$

avec R_{film} correspondant à la résistance thermique effective du film mesuré, $R_{Si/AlN}$ à la résistance thermique d'interface entre le silicium et le nitrure d'aluminium, et λ_{film} la conductivité intrinsèque (de volume) du film de nitrure d'aluminium.

On identifie donc $R_{Si/AlN}$ à $R_{film}(0)$ correspondant à la résistance thermique d'interface Si/AlN et à la couche de transition AlN de valeur $1.10^{-8} \text{ } W^{-1}.K.m^2$. Ensuite, à partir de l'identification de la pente de la droite, il est possible d'obtenir la conductivité thermique intrinsèque du film λ_{film} .

Dans cette étude λ_{film} est égale à $170 \text{ } +/- 30 \text{ } W.K^{-1}.m^{-1}$, montrant qu'une forte conductivité thermique peut-être obtenue même en couche mince. Cette valeur très élevée, sera discutée et comparée dans le paragraphe suivant d'un point de vue théorique.

5.4.3 Etude comparative des conductivités thermiques des films AlN

La conductivité des films de nitrure d'aluminium évolue sur plusieurs ordres de grandeur en fonction des propriétés physico chimiques des films considérés. Cependant, les analyses FTIR montrent que la largeur à mi-hauteur (LMH) du mode E1 (T0), pour les films obtenus avec la configuration de type 2, est de 35 cm⁻¹, soit du même ordre que celle obtenue avec la configuration de type 1. La diminution du LMH associée au mode de vibration infrarouge E1 (T0) n'est pas à l'origine de l'augmentation de conductivité thermique des films AlN.

Les films étudiés dans le paragraphe précédent (films de type 2) ont des propriétés physico chimiques très différentes de ceux synthétisés avec le magnétron type 1, i.e. plus denses, fortement texturés, présentant une forte taille de grain (>100 nm) et un faible taux d'oxygène (0.2 %).

Une étude théorique de l'influence de la taille des grains et du taux d'oxygène contenu dans les films sur les propriétés thermiques du matériau, a été effectuée à partir du modèle de Slack¹²⁸. Ce modèle permet d'estimer la conductivité thermique de films AlN à partir de leur taille de grains et de leur concentration en oxygène selon la formule suivante :

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k} + \Delta R + \frac{1}{k_b} \quad (5-13)$$

Avec $1/k_{eff}$ la conductivité du film.

$1/k$: conductivité théorique du monocristal (320 W.K⁻¹.m⁻¹)

$k_b = (1/3).c.v.d$ (5-14), la conductivité thermique limitée par les joints de grains. c : chaleur spécifique 2.7x10⁶ J.m⁻³.K⁻¹, v vitesse des phonons dans le matériau 6.98x10³ m.s⁻¹, d taille des cristaux.

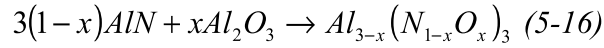
ΔR représente la résistance thermique associée à l'oxygène.

L'accroissement de résistivité thermique, selon Slack^{128,137}, lié à la présence d'oxygène au sein du matériau peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta R = \frac{(6.\Pi^2)^{2/3} h \delta}{12k^2 \theta} x(1-x) \left[(\Delta M / M)^2 + 40(\Delta \delta / \delta)^2 \right] \quad (5-15)$$

Avec x , le ratio des concentrations en azote et en oxygène, h la constante de Planck 6.6x10⁻³⁴ J.s, k la constante de Boltzmann 1.38x10⁻²³ J. K⁻¹, θ la température de Debye 950 K, δ (le volume atomique moyen)^{1/3} de 2.186 Å. Le terme $\Delta M / M$ représente la différence de masse entre l'impureté et l'atome substitué divisé par la masse moyenne. A titre d'exemple pour une molécule Al_{0.67}O dans AlN, l'écart à la stoechiométrie provoque une très faible différence de

masse dans le réseau d'azote mais une forte différence dans le réseau d'aluminium²¹⁹, ainsi $(\Delta M/M)^2 = 0.289$. Un terme de désaccord d'énergie de liaison (strain mismatch) $\Delta\delta/\delta$ de valeur¹²⁸ 2×10^{-2} est également introduit. L'évolution de la résistance thermique associée à l'incorporation d'oxygène dans les films peut alors s'exprimer sous la forme²⁶ $\Delta R/x = 0.297 \text{ m.K.W}^{-1}$. Harris *et al.*²²⁰, montrent qu'au-delà de 0.75 % d'oxygène dans le matériau, l'oxygène se substitue à l'azote et que pour trois oxygènes une lacune d'aluminium est créée selon la formule suivante :



A partir des travaux expérimentaux de Slack²²¹, Harris estime la nouvelle valeur de $(\Delta\delta/\delta)^2$ à 0.37, le terme $(\Delta M/M)^2$ devenant alors très faible (1.10^{-4}), la diffusion des phonons se produit principalement sur des défauts, les liaisons Al-O étant considérées comme un fragment de ce défaut. L'évolution de la résistance thermique liée à la présence d'oxygène dans les films peut alors s'exprimer sous la forme²⁶ $\Delta R/x = 0.44 \text{ m.K.W}^{-1}$. La Figure 5-31 présente une comparaison des modèles de Harris et de Slack en fonction du taux d'oxygène mesuré dans les films AlN, ceci pour une taille de grain supposée infinie. La création de lacunes aluminium au delà d'un taux de 0.75 % d'oxygène est clairement visible dans le modèle de Harris et provoque une forte diminution de la conductivité thermique de 135 à 95 $\text{W.K}^{-1}.\text{M}^{-1}$.

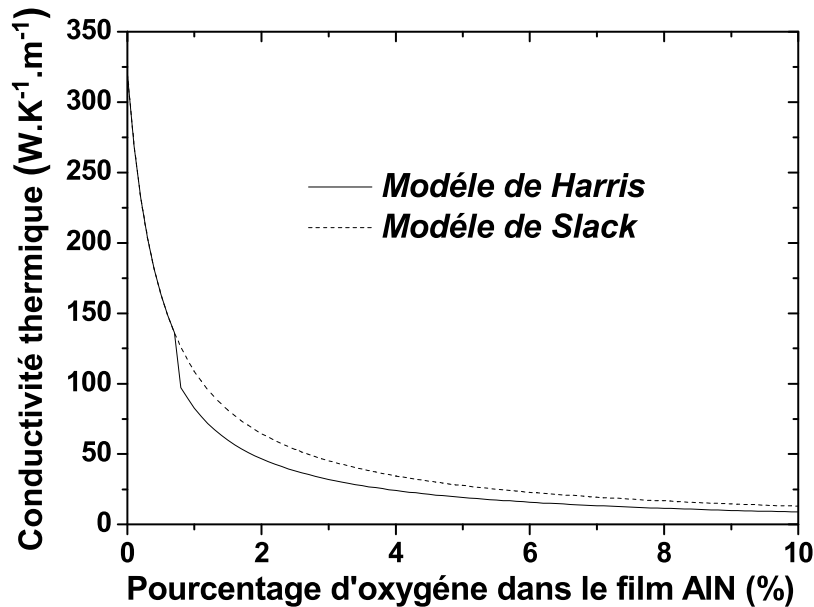


Figure 5-31 : Evolution théorique de la conductivité thermique des films AlN en fonction du pourcentage d'oxygène contenu dans les films, selon les modèles de Slack et Harris.

Les deux modèles présentent cependant des variations de conductivité similaire avant et après ce seuil. Les Figure 5-32 et Figure 5-33 présentent l'effet théorique de ces deux paramètres sur la conductivité thermique des films de nitrure d'aluminium.

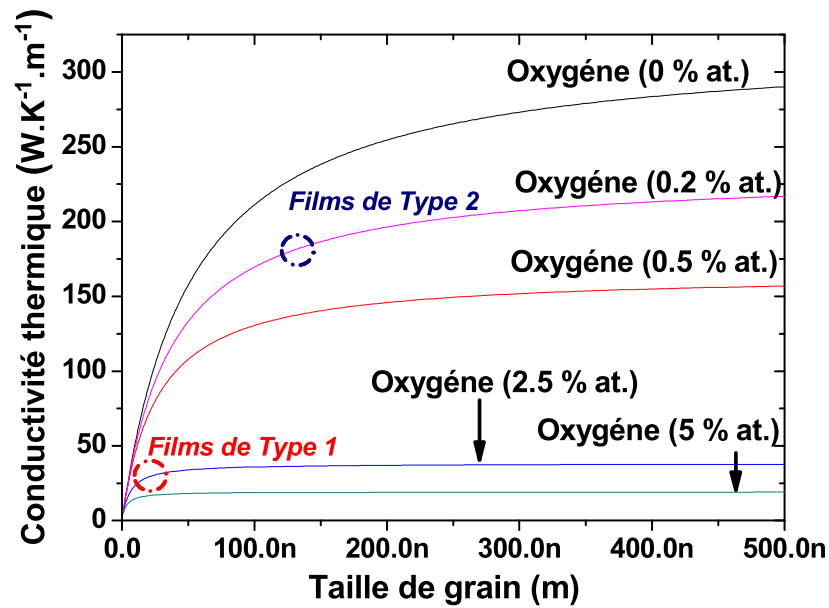


Figure 5-32 : Calcul de l'évolution de la conductivité thermique de films AlN avec l'augmentation de la taille de grain pour différentes concentrations d'oxygène dans le matériau. (Calcul effectué à partir des travaux de Slack^{128,137,219,26} et Harris²²⁰).

L'évolution de la conductivité thermique avec la taille de grain (Figure 5-32) montre que celle-ci doit être maximisée pour obtenir des films fortement conducteurs thermiques. Cependant, en fonction de la teneur en oxygène de la couche d'AlN considérée, il apparaît que l'on observe une stabilisation des propriétés thermiques pour une plus ou moins forte taille de grains : soit 200 nm pour des films sans oxygène et dès 20 nm pour des films contenant 5 % d'oxygène. A partir de ces épaisseurs, le gain de conductivité thermique dû à l'effet de taille est masqué par la résistance thermique associée à l'oxygène.

La Figure 5-33 présente l'évolution de la conductivité thermique des films AlN avec le pourcentage d'oxygène présent dans les films, pour des films présentant différentes tailles de grains. Il apparaît que la majeure partie des courbes présentent une forte coupure à 0.75 % d'oxygène, correspondant à la prise en compte par le modèle au-delà de cette valeur, d'un terme de désaccord d'énergie de liaison (strain mismatch) $\Delta\delta/\delta$ de 0.37 introduit en accord avec les observations de Harris. On notera que l'effet de ce désaccord d'énergie est très important lorsque la taille de grain est élevée (>50nm), mais qu'il est vite masqué par l'effet de taille.

Pour résumer, suivant le modèle de Slack, des films AlN présentant de fortes conductivités thermiques sont obtenus pour des films présentant un faible taux d'oxygène (<0.75 % at.) et une forte taille de grain (> 100 nm).

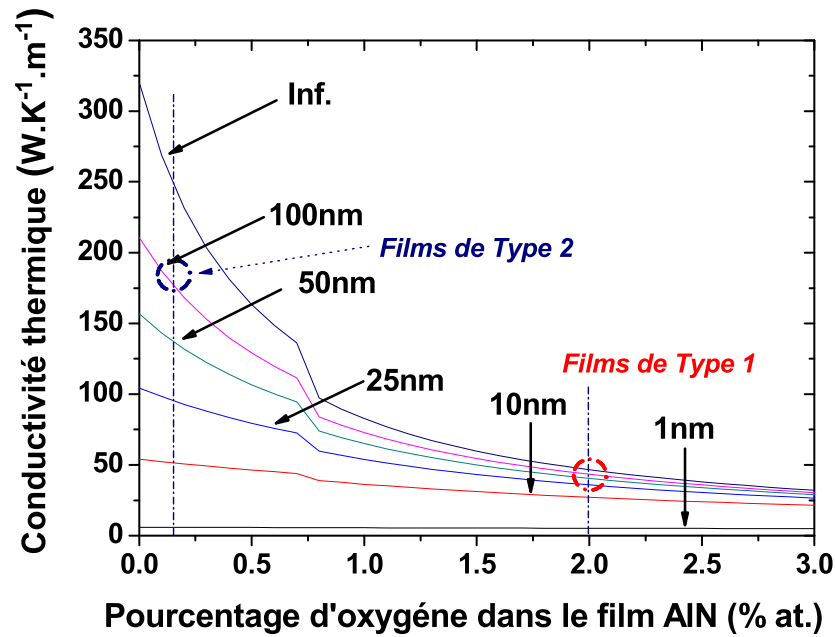


Figure 5-33 : Calcul de l'évolution de la conductivité thermique de films AlN avec l'augmentation de la concentration d'oxygène dans les films pour différentes tailles de grains. (Calcul effectué à partir des travaux de Slack^{128,137,219,26} et Harris²²⁰).

Le Tableau 20 regroupe les valeurs de conductivité thermique de films AlN mesurées et estimées selon les modèles décrits précédemment. Il apparaît que les résultats des calculs théoriques sont très proches des valeurs mesurées expérimentalement. Ceci montre que les deux paramètres physico-chimiques, que sont le taux d'oxygène et la taille de grains, sont deux paramètres qui influencent très fortement la conductivité thermique des films AlN. Cependant, ces valeurs sont inférieures de 10 % à 20 % aux valeurs théoriques prédites par Slack et indiquent que d'autres propriétés physico-chimiques limitent la conductivité des films, tels que les joints de grains, les impuretés autre que l'oxygène ou encore les défauts cristallins.

Conductivité thermique	Taille de grain : 30 nm [O] : 2 %	Taille de grain : 150 nm [O] : 0.2 %
modèle de Slack ^{128,137,219,26}	49 $W.m^{-1}.K^{-1}$	185 $W.m^{-1}.K^{-1}$
modèle de Harris ²²⁰	38 $W.m^{-1}.K^{-1}$	185 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Mesures expérimentales	40 $W.m^{-1}.K^{-1}$	170 $W.m^{-1}.K^{-1}$

Tableau 20 : Comparaison des conductivités thermiques mesurées et théoriques.

5.4.4 Potentialités du cBN pour la passivation:

La conductivité thermique des films de c-BN n'a pu être estimée, des problèmes techniques de gravure des capteurs thermiques ayant occasionné la destruction des échantillons. Néanmoins, il reste possible à partir des résultats obtenus sur AlN d'estimer premièrement la conductivité thermique qu'il est possible d'atteindre avec des films de cBN, et deuxièmement les performances thermiques d'un tel matériau au regard des contraintes techniques qu'occasionnent son dépôt en couche mince.

En effet, le nitrure de bore cubique déposé en couche mince, pour être stable sur de fortes épaisseurs ($> 1 \mu\text{m}$) requiert le dépôt préalable d'une couche de h-BN épaisse. Dans notre cas, des films adhérents de c-BN de l'ordre du micron ont été obtenus sur des couches de h-BN de 200 nm. Cette couche de h-BN ayant d'excellentes propriétés d'isolant thermique, elle jouera le rôle de barrière thermique entre la zone active du composant et la couche de forte conductivité thermique de c-BN, réduisant ainsi l'intérêt de celle-ci.

À partir de ces constats, on peut chercher à définir un domaine de rentabilité théorique des films de cBN par rapport aux films d'AlN pour l'application visée.

Les hypothèses étant les suivantes :

1 – L'optimisation du matériau cBN est telle qu'elle permet d'atteindre une conductivité thermique égale à 50% du matériau monocristallin (cas de l'AlN). Les conductivités thermiques de monocristaux de grande pureté de BN sont pour le hBN $1.7 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et pour le c-BN : $1000 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$

2 – Les résistances d'interfaces AlGaIn/AlN et AlGaIn/hBN sont les mêmes et ne sont pas prises en compte dans les calculs.

La Figure 5-34 présente l'évolution de la résistance thermique d'un système hBN (200nm) / c-BN en fonction de l'épaisseur totale de la couche. Ainsi que l'évolution de la résistance thermique d'un film AlN. Les résistances des deux systèmes thermiques étant définies comme suit :

$$R_{thAlN} = \frac{e_{AlN}}{\lambda_{AlN}} \quad (5-17)$$

$$R_{thBN} = \frac{e_{hBN}}{\lambda_{hBN}} + \frac{e_{cBN}}{\lambda_{cBN}} \quad (5-18)$$

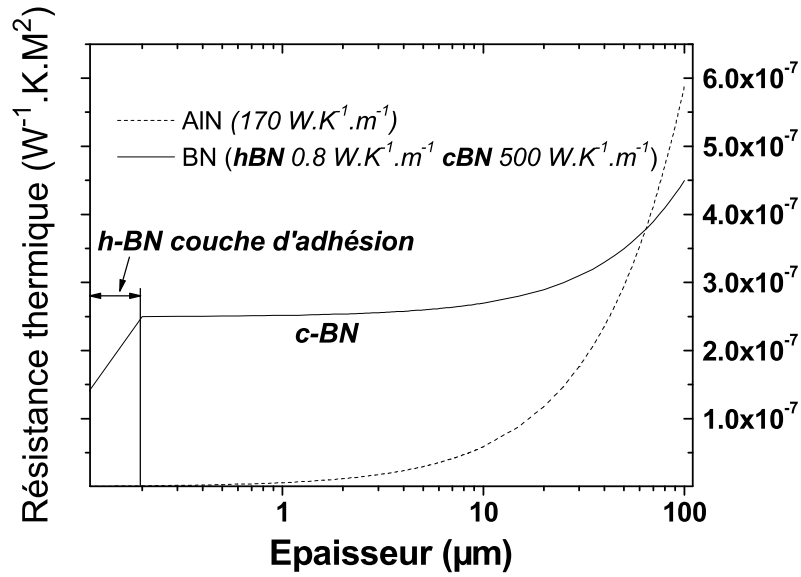


Figure 5-34 : Evolution de la résistance thermique en fonction de l'épaisseur du film pour des films AlN (tracé noir) et le système hBN/cBN (tracé rouge).

L'évolution de la résistance thermique en fonction de l'épaisseur des films montre dans le cas de l'AlN une évolution linéaire fonction de l'épaisseur du film. Dans le cas de films de nitrure de bore, on remarque que la résistance thermique associée à la sous-couche de h-BN occasionne une très forte augmentation de la résistance thermique qui reste prépondérante quelque soit l'épaisseur du film c-BN aux épaisseurs considérées ici, soit entre 1 et 100 μm .

A partir de ces calculs, il apparaît que le système hBN/cBN devient globalement intéressant à partir de 62 μm de dépôt. En termes de temps de dépôt, cela représente 12,5 heures de dépôts pour l'AlN et pas moins de 415 heures de dépôts pour le c-BN. Dans notre cas, l'épaisseur de la couche de passivation visée est de l'ordre de 5 à 10 μm . La couche de hBN nécessaire à la croissance et la bonne adhérence du cBN n'a pas encore été optimisée et son épaisseur peut donc être certainement diminuée. Cependant des valeurs de 5 à 20 nm constituent à priori une limite basse car elle n'a pas permis d'obtenir des films de c-BN épais et adhérents malgré l'utilisation du procédé de relaxation de la contrainte.

La Figure 5-35 présente l'évolution de l'épaisseur critique, e_c , définie comme l'épaisseur du film (AlN ou c-BN) pour laquelle la résistance thermique du système nitrure de bore (h-BN & c-BN) est égale à celle des films AlN.

$$e_c = \frac{\lambda_{AlN} \cdot \lambda_{cBN}}{\lambda_{cBN} - \lambda_{AlN}} \cdot \left(\frac{e_{hBN}}{\lambda_{hBN}} - \frac{e_{hBN}}{\lambda_{cBN}} \right) = \frac{\lambda_{AlN} \cdot \lambda_{cBN}}{\lambda_{cBN} - \lambda_{AlN}} \cdot \frac{\lambda_{cBN} - \lambda_{hBN}}{\lambda_{hBN} \cdot \lambda_{cBN}} \cdot e_{hBN} \approx 321.45 \cdot e_{hBN} \quad (5-19).$$

L'évolution de l'épaisseur critique en fonction de l'épaisseur de h-BN montre que cette épaisseur augmente très rapidement, lorsque l'épaisseur de la couche de h-BN passe de 0 à

100 nm. Il apparaît qu'à 5 μm , l'épaisseur critique de h-BN dans ces conditions est d'une quinzaine de nanomètres, ce qui est très faible et signifie qu'un très gros travail devra être effectué concernant la cristallinité des films de c-BN, afin d'atteindre une conductivité de $500 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$, mais également sur la stabilité des films de c-BN afin de minimiser l'épaisseur de la couche de h-BN, et de rendre l'intégration de films de nitrure de bore intéressante d'un point de vue thermique par rapport à celle de films de nitrure d'aluminium.

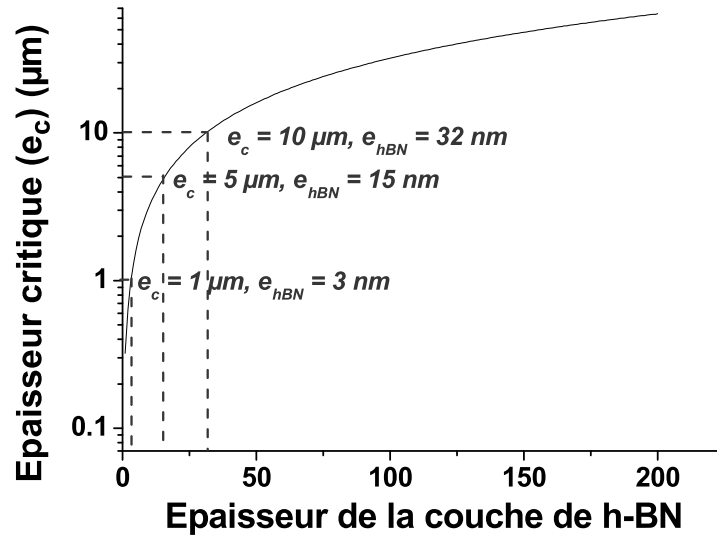


Figure 5-35 : Evolution de l'épaisseur critique à partir de laquelle le système hBN/cBN présente une résistance thermique inférieure à celle d'un film d'AlN rapportée à l'épaisseur de la couche hBN.

Au regard de ces estimations, les couches de nitrure de bore ne semblent pas pour le moment, être attractives comparativement à celles d'AlN. Surtout, lorsque l'évacuation de la chaleur doit se faire au plus proche de la zone active du composant. En effet, une qualité cristalline qui permettrait d'atteindre des conductivités de $500 \text{ W.K}^{-1}.\text{M}^{-1}$, nécessite si l'on se réfère aux travaux présentés précédemment sur l'AlN une taille de grain supérieur à 100nm alors qu'actuellement la taille des cristallites de c-BN est typiquement comprise entre 20 et 50nm. De plus, le passage par une couche de h-BN même réduite à 10nm, provoquerait un très fort gradient de température entre la couche de dissipation (c-BN) et la zone active réduisant ainsi très fortement le gain apporté par l'intégration d'un matériau à forte conductivité thermique. Il est toutefois nécessaire de rappeler que dans les applications visées, les films d'AlN ou éventuellement de BN sont utilisés pour la passivation secondaire des transistors HEMT GaN. La passivation primaire est assurée par une couche de SiO_2/SiN de 100 à 200 nm ayant des propriétés thermiques relativement médiocres ($1 \text{ W.K}^{-1}.\text{M}^{-1}$). Il est donc nécessaire de relativiser l'impact négatif d'une sous couche de h-BN de quelques dizaines de nanomètres qui *in fine* ne ferait que se rajouter à l'épaisseur de la couche de passivation primaire.

Conclusion

Les propriétés thermiques de différents types de matériau déposés en couches minces ont été caractérisées en utilisant trois méthodes de caractérisation thermique. La méthode photo-thermique a permis de caractériser des films très minces de carbone hydrogéné, et de carbone amorphe mettant en exergue leur très faible conductivité thermique. La méthode électrothermique à résistance déportée a permis la caractérisation des films de carbone amorphe de différentes épaisseurs. Cependant, ces deux méthodes montrent des limitations et ne permettant pas la caractérisation de films de l'ordre du micron, qui plus est bon conducteur thermique. Un micro capteur intégré, déposé directement sur le film à étudier, a été développé afin de palier les principaux inconvénients des deux méthodes précédentes et ainsi permettre la caractérisation thermique des films de nitrure d'aluminium.

Pour les films d'AlN de type 1, nous avons montré que la conductivité thermique était une fonction de la qualité cristalline et que l'orientation préférentielle de films faiblement cristallisés, n'a pas, ou peu, d'influence. Les valeurs de conductivité thermique mesurées restent très éloignées de la valeur théorique de conductivité thermique d'un monocristal AlN ($320 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$), mais sont tout à fait comparables aux valeurs de $40 - 50 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ trouvées dans la littérature.

Pour les films d'AlN de type 2 qui avaient une meilleure qualité cristalline, des valeurs de conductivités thermiques supérieures à $100 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ont été mesurées. Comme, les films d'AlN sont constitués d'une succession de couches avec une interface moins bien cristallisée que la surface nous avons voulu connaître la conductivité thermique de la couche superficielle. Pour ce faire, nous avons mené une étude de la conductivité thermique en fonction de l'épaisseur qui nous a permis d'estimer la résistance thermique d'interface à $10^{-8} \text{ m}^2.\text{W}^{-1}.\text{K}$ et d'obtenir une valeur de λ_{film} égale à **$170 \pm 30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$** pour la couche superficielle d'AlN. Cette valeur très élevée qui se rapproche de la valeur de l'AlN massif montre qu'une forte conductivité thermique peut-être obtenue même en couche mince

Les propriétés physico-chimiques des films AlN étudiés dans cette étude étant très différentes, la conductivité thermique des films varie sur plusieurs ordres de grandeurs (de $2 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ à $170 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Une corrélation des propriétés des films avec la conductivité des films obtenus a été effectuée et comparée au modèle de Slack¹²⁸, elle montre que:

- La conductivité thermique est une fonction de la qualité cristalline.
- L'orientation préférentielle de films faiblement cristallisés, n'a pas, ou peu, d'influence sur la conductivité thermique.
- Passé une certaine taille de grains, de 50-100 nm, le pourcentage d'oxygène doit être minimisé ($<0.75 \%$) afin d'obtenir des films de forte conductivité thermique.
- La taille de grain devient le paramètre limitant la conductivité si celui-ci est inférieur à 20nm pour 5 % d'oxygène, et à 200 nm si l'échantillon ne contient pas d'oxygène.

Cependant il est à noter que les films déposés sur silicium présente une résistance thermique d'interface de l'ordre de quelques $10^{-8} \text{ m}^2.\text{W}^{-1}.\text{K}$, ce qui correspond tout de même à la résistance thermique générée par un film de conductivité thermique $100 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et d'épaisseur $1 \text{ }\mu\text{m}$ et ne peut donc être négligée d'un point de vue thermique. Cependant, on peut supposer une conductivité des films d'AlN supérieure dans le cas de film épitaxié, où la résistance thermique associée à l'interface abrupte sera fortement diminuée par rapport à celle générée au niveau de l'interface Si/AlN.

Les caractéristiques thermiques des films AlN restent inférieures à celle de l'AlN massif mais sont bien supérieures à celles des matériaux de type oxyde ou nitrure de silicium utilisés couramment pour la passivation des semi-conducteurs ou encore dans des dispositifs de type SOI. Leur utilisation pourrait permettre à terme de diminuer la résistance thermique associée à la couche de passivation dans de tels dispositifs. Toutefois, cette éventualité doit encore être confirmée par des tests électriques. Une étude est en cours avec la société MHS pour tester les potentialités de films minces d'AlN pour des applications SOI.

En ce qui concerne les films minces de BN, nous avons eu dans l'impossibilité de mesurer les propriétés thermiques de ces films. Néanmoins, nous avons tenté de modéliser l'impact de la sous couche de h-BN sur le comportement global de la structure. Il apparaît que celle ci pénalise les performances de l'empilement en augmentant la résistance thermique de l'interface. Différentes voies sont à l'étude, au sein du laboratoire, pour s'affranchir de ces couches de hBN de nucléation ou au moins les minimiser.

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs de cette étude étaient de mettre au point et valider la synthèse par procédé plasma de couches minces, à basse température ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), d'un matériau possédant des propriétés diélectriques et une forte conductivité thermique afin de passiver les composants semiconducteurs à base de GaN. Cette étude s'est centrée sur l'évaluation des couches minces d'AlN ou de BN comme matériau de substitution des couches de passivation actuelles.

Dans un premier temps, nous avons étudié le dépôt d'AlN par pulvérisation d'une cible d'Aluminium en plasma réactif azote/argon et comparé deux systèmes magnétron : une première configuration conventionnelle ou 'équilibrée', de type 1 et une seconde dite 'déséquilibrée', de type 2. Les analyses des deux décharges plasma par sonde de Langmuir et spectroscopie d'émission optique ont montré de fortes variations de la répartition spatiale du champ magnétique associé aux deux configurations magnétron. De telles variations influent très fortement sur la répartition spatiale des densités électroniques et des flux ioniques ainsi que sur l'énergie des ions arrivant sur le substrat. Nous avons également observé que la nature des espèces mises en jeu dans le procédé de dépôt, i.e . atomes d'aluminium ou dimères AlN, évolue en fonction du magnétron utilisé.

Sur la base de ces observations, deux types de procédés très différents ont été caractérisés. Dans le premier cas, l'énergie et les flux d'ions arrivant sur le substrat sont faibles et la proportion de dimères AlN présents dans la phase plasma est importante. Ce procédé permet l'obtention de films AlN nanocristallins et la sélection de l'orientation préférentielle des couches minces d'AlN. Dans le second cas, l'énergie et les flux d'ions sont beaucoup plus importants alors que la proportion de dimères AlN est minimisée. Cette différence permet d'augmenter significativement la taille des grains composant les films obtenus, et également de diminuer d'un ordre de grandeur le taux d'oxygène incorporé dans le film pendant le dépôt. Les films présentent également une très forte texturation selon l'axe c correspondant à l'orientation préférentielle (002).

Nous avons ainsi mis en évidence que la structure et les propriétés physico-chimiques des films AlN synthétisés dans cette étude sont très dépendantes des caractéristiques physiques et chimiques de la décharge magnétron mise en œuvre dans le procédé de dépôt. Les caractéristiques des films sont fortement influencées par les paramètres de contrôle de la décharge que sont la puissance, la distance cible-substrat, la pression, ou encore le proportion d'azote dans la décharge. Nous avons aussi montré qu'à partir de ces paramètres plasma il était possible de définir des paramètres clés comme le rapport ion/neutre ou l'énergie des ions qui amènent à une meilleure maîtrise des relations entre les conditions de synthèse et la structure des films. Une fenêtre relativement étroite de ces paramètres clés permet l'obtention de films hautement texturés et de très bonne qualité cristalline. Le champ magnétique associé à la cathode magnétron est usuellement fixé et la littérature associée aux dépôts de nitrure d'aluminium ne fait jamais état de ce paramètre. *Cette étude est, à notre connaissance, la*

première démonstration qu'il s'agit là d'un paramètre extrinsèque majeur pour l'optimisation de la qualité des films déposés.

En effet, l'apport de l'augmentation de l'énergie des ions et du rapport ions/neutre engendre une augmentation de la mobilité des ad-atomes et permet d'obtenir des films denses et très texturés dans lesquels la structure colonnaire tend à disparaître au profit d'une structure dense. Cette forte mobilité générée par un important flux d'ions de basse énergie nous a permis d'obtenir une croissance épitaxiale de films d'AlN sur AlGaN à une température inférieure à 250 °C. Même si l'AlN est connu pour la faible mobilité de surface de ses atomes à basse température et sa forte réactivité avec les impuretés, ***nous avons démontré la possibilité de déposer par pulvérisation cathodique magnétron des films présentant une qualité monocristalline avec des taux d'oxygène inférieurs à 0,5 % at. sans recourir à des techniques sous ultra-vide.*** Un tel résultat pourrait conduire à l'intégration de films d'AlN dans les dispositifs hyper-fréquence.

Concernant l'élaboration de films de cBN déposés par pulvérisation magnétron, nous avons utilisé un procédé de dépôt original de relaxation de la contrainte par bombardement ionique en collaboration avec « L'institute of Ion Beam Physics and Materials Research » de Rossendorf. L'évolution de la contrainte pendant la croissance présente trois zones distinctes : la croissance de la phase hBN, puis une interface hBN/ cBN et enfin la croissance d'une couche de cBN. Des mesures du profil de contraintes ont été réalisées parallèlement *in situ* en cours d'élaboration et *ex situ* sur des couches d'épaisseur croissante. Une différence notable a été observée dans la zone de nucléation. En effet, une stabilisation/diminution de la contrainte accompagnée d'une constriction de volume « volume shrinking » est observée dans le cas du profil *ex situ* mais pas dans celui réalisé *in situ*. Des mesures complémentaires *in situ* doivent être réalisées dans les prochains mois pour tenter d'expliquer cette différence et confirmer l'effet observé de relaxation de la contrainte lorsque la phase cubique apparaît.

En ce qui concerne l'amélioration de l'adhérence des films de nitrure de bore, nous avons élaboré des films de cBN sur différents types de substrat, amorphes, nano et mono cristallins. Il apparaît que l'emploi de substrat monocristallin permet de diminuer l'interface amorphe et de réduire la zone de transition en maximisant le taux de cBN dans le film. Il est aussi apparu que malgré l'utilisation du procédé de relaxation des contraintes *in situ*, les films de cBN restent peu adhérents et leur épaisseur dépasse difficilement quelques centaines de nanomètres.

Pour pallier à ce problème d'adhérence, une couche de 200 à 300 nm de hBN à contrainte réduite a été utilisée comme couche tampon. Elle a permis l'obtention de films de cBN adhérents sur substrat d'AlN de plus d'un micromètre. Notre étude MET a montré une zone interfaciale hBN/cBN étendue où la transformation hBN vers cBN est incomplète. Nous avons attribué l'origine de cette transformation incomplète au bombardement de moyenne énergie utilisé pendant le dépôt. Cette interface complexe composée de hBN et de cBN associée à l'utilisation d'une couche tampon est supposée être à l'origine de l'adhérence des

films de cBN de 1 μm d'épaisseur. Cependant, nous avons montré que même si cette couche permet l'adhérence des films de cBN, elle pourra être pénalisante dans le cas d'application thermique étant donné la très faible conductivité thermique de la phase hBN.

Néanmoins, différentes voies sont à l'étude, au sein du laboratoire, pour s'affranchir de ces couches de hBN de nucléation ou au moins les minimiser. Ces voies vont de l'élaboration d'une couche de cristallites de h-BN dans une matrice amorphe de XBN ($X = \text{Ti, Cr, Zr, Al, ...}$) à l'utilisation de nanotubes de carbone ou de BN pour remplacer cette couche de nucléation et éviter ainsi les problèmes d'adhérence. Cette dernière solution aurait en plus l'avantage de tirer profit des propriétés thermiques de nanotubes.

Finalement, nous avons étudié les propriétés thermiques de différents matériaux déposés en couches minces. Nous avons montré qu'il existe une relation entre les propriétés physico-chimiques des films et leurs propriétés thermiques. Comme les propriétés physico-chimiques des films AlN sont très différentes selon leur microstructure, la conductivité thermique des films varie sur plusieurs ordres de grandeurs. Notre étude montre que l'orientation préférentielle de films faiblement cristallisés, n'a pas, ou peu, d'influence sur la conductivité thermique et qu'au-delà d'une certaine taille de grains, typiquement 100-200 nm, le pourcentage d'oxygène doit être minimisé ($< 0.75\%$) pour obtenir des films de forte conductivité thermique. Enfin, la taille de grain devient le paramètre limitant la conductivité si la taille des grains est inférieure à 20 nm à 5 % d'oxygène, et à 200 nm si l'échantillon ne contient pas d'oxygène. En outre, il est à noter que les films déposés sur silicium présentent une résistance thermique d'interface de l'ordre de quelques $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{K}$, non négligeable. Cependant dans le cas d'un film épitaxié sur AlGaIn on peut supposer que la conductivité des films d'AlN soit supérieure à celle que nous avons mesurée et que la résistance thermique associée à une interface abrupte sera fortement diminuée par rapport à celle générée par l'interface Si/AlN.

En conclusion, une optimisation des paramètres de synthèse nous a permis d'obtenir à basse température des couches minces d'AlN présentant une très bonne structure cristalline et une conductivité thermique atteignant $170 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Cette valeur reste inférieure à celle de l'AlN massif mais est bien supérieure à celle des matériaux de type oxyde ou nitrure de silicium utilisés couramment pour la passivation des composants semi-conducteurs. Ce résultat est donc très prometteur et devrait permettre à terme de diminuer la résistance thermique associée à la couche de passivation dans de tels composants. Toutefois, cette éventualité doit encore être confirmée par des tests électriques. Des dispositifs sont en cours de réalisation dans le cadre d'un contrat d'étude PREI « HOT » en collaboration avec Alcatel Thales 3-5 Lab et le soutien financier de la DGA dont l'objectif est de tester l'impact des films AlN et BN sur les performances en hyperfréquences de dispositifs HEMT GaN.

Ce travail a également conduit à la mise en place d'un procédé de pulvérisation magnétron pulsée HPPMS (High Pulse Power Magnetron Sputtering) pour le dépôt d'AlN et de BN dans le cadre d'un programme ANR (HIPPOPP, thèse de doctorat A. Soussou 2007-2010). Ce

procédé permet d'augmenter les flux d'ions et de mieux contrôler leur énergie. Il devrait par conséquent améliorer la qualité cristalline des films et ainsi augmenter leur conductivité thermique. Les flux d'ions impulsionnels devraient certainement diminuer le niveau de contrainte compressive des films cBN. Une modification de l'interface hBN/cBN est ainsi attendue avec pour effet de rendre les films plus adhérents et permettre le dépôt de films de cBN de quelques microns. D'autres travaux s'appuyant également sur les résultats présentés dans ce mémoire sont en cours pour intégrer des films de nitrure d'aluminium dans des applications SOI avec la société MHS Electronics.

LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS

Publications

C. Duquenne, P-Y. Tessier, M-P. Besland, B. Angleraud, P-Y. Jouan, R. Aubry, S. Delage, M-A. Djouadi, **Impact of magnetron configuration on plasma and film properties of sputtered aluminum nitride thin films**, *Journal of Applied Physics*, Volume 104, Issue 6, 2008.

C. Duquenne, M-A. Djouadi, P-Y. Tessier, P-Y. Jouan, C. Brylinski, R. Aubry, S. Delage, M-P. Besland, **Epitaxial Growth of Aluminum Nitride on AlGaN by Reactive Sputtering at Low Temperature**, *Applied Physics Letters* 93, 2008, 5.

C. Duquenne, B. Popescu, P-Y. Tessier, M-P. Besland, Y. Scudeller, C. Brylinski, S. Delage, M-A. Djouadi, **Magnetron Sputtering of Aluminium Nitride Thin Films for Thermal Management**, *Plasma Process and Polymers*, Volume 4, Issue 1, 2007, Pages S1-S5.

B. Abdallaha, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.Y. Jouan, P.Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.A. Djouadi, **Thickness and substrate effects on AlN thin film growth at room temperature**, *European Physical Journal-Applied Physics* (Accepté 2008)

Conférences

C. DUQUENNE, B. POPESCU, M.P.BESLAND, P.Y.TESSIER, Y. SCUDELLER, M.A. DJOUADI, C.BRYLINSKI, S. DELAGE, **Propriétés physico-chimiques du Nitrure d'Aluminium: optimisation du dépôt par pulvérisation Magnétron**, *XIèmes Journées Nano-Microélectronique et Optoélectronique*, JNMO 2006, Aussois, 4-7 Avril 06.

C.DUQUENNE (communication orale), B. POPESCU(LGMPA), M.P. BESLAND, P.Y.TESSIER, Y. SCUDELLER (LGMPA), M-A. DJOUADI, C. BRYLINSKI, S. DELAGE(Thales III-V Lab), **Propriétés Physico-Chimiques du Nitrure d'Aluminium en couche mince : Optimisation du dépôt par Pulvérisation Magnétron**, *4èmes Journées d'étude sur les nouvelles Tendances en Procédé Magnétron et Arc pour le dépôt de couches minces*, Grenoble, 7-8 juin 2006

C. DUQUENNE, (communication orale), B. POPESCU, PY TESSIER, MP BESLAND, Y. SCUDELLER, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, M-A DJOUADI, **Magnetron sputtering of Aluminum nitride thin films for thermal management**, *10th International Conference on Plasma Surface Engineering*, 10-15 Sep. 2006, Garmisch (Allemagne)

B.ABDALLAH, C. DUQUENNE, J. TRANCHANT M.P. BESLAND, P.Y. TESSIER, B. ANGLERAUD M.A. DJOUADI (IMN), C. NOUVEAU, V. MORTET, A. CHALA (LABOMAP-ENSAM Chuny), L. CHEKOUR, S. AIDA (Algérie), **Effet de la contrainte sur la croissance sous bombardement ionique de nitrures en couches minces**, *Matériaux 2006*, 13-17 Novembre 2006, Dijon (FRANCE)

C. DUQUENNE, B. POPESCU, M.P. BESLAND, P.Y. TESSIER, Y. SCUDELLER, M-A. DJOUADI, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, **Mesure de conductivité thermique de films minces de carbone nanostructurés**, *10èmes Journées de la Matière Condensée (JMC 10)*, 28 Août-1er septembre 2006, Toulouse.

B. ABDALLAH, C. DUQUENNE, P-Y JOUAN, P.Y. TESSIER, J. BRAULT, Y. CORDIER, M.P.BESLAND, M. A. DJOUADI, **Stress Investigation in AlN Films Deposited by Magnetron Sputtering**, *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, may 28- june 1, 2007.

C.DUQUENNE, M.P. BESLAND, P.Y.TESSIER, B.ANGLERAUD, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, Y.SCUDELLER, M.A.DJOUADI, **Films de nitrure d'aluminium par pulvérisation magnétron : Application au management thermique de composant hyperfréquences**, *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique (JNRDM) : poster*

C.DUQUENNE (communication orale), M.P. BESLAND, P.Y.TESSIER, M-A. DJOUADI, Y. SCUDELLER, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, **Deposition of AlN thin films by magnetron sputtering: Effect of the magnet configuration on the films properties** 16th European Workshop on Heterostructure Technology (HETECH), September 2-5 2007 Fréjus, FRANCE

C. DUQUENNE (communication orale), M.P. BESLAND, P.Y.TESSIER, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, Y. SCUDELLER, M-A. DJOUADI, **Magnetron sputtering of Aluminium nitride thin films: Effect of magnetic field on plasma discharge and films properties**, International Colloquium on Plasma Processes -CIP'07, June 4-8, 2007 - Toulouse (France).

C. DUQUENNE, M.P. BESLAND, P.Y.TESSIER, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, M-A. DJOUADI., **Magnetron sputtering of AlN thin films : Effect of the magnetic configuration on plasma and films properties**, European Plasma Summer School (Bad-Honnef Allemagne Octobre 2007) : poster

C.DUQUENNE, B. ABDALLAH, P.Y.TESSIER, P.Y. JOUAN, M.P BESLAND, M.A.DJOUADI* (IMN-Nantes), B. ABENDROTH, R. GAGO, A. KOLITSCH, W. MOLLER (IBPM-Rosendorf-Germany) (*communication orale), **cBN/AlN and cBN/diamond multi-layers deposited by PVD methods: FTIR, TEM and stress studies**, Innovations on Thin Films Processing and Characterization (ITFPC), November 20-23, 2007 - Nancy (France)

A. Sousou, C. Duquenne, H. Elcheik, M.A. Djouadi, P.Y. Jouan, M. Ganciu, F. Christien, **Depot de nitrure diélectriques (AlN et cBN) par HIPIMS et pulvérisation magnétron conventionnelle**, Journées d'étude sur les nouvelles Tendances en Procédé Magnétron et Arc pour le dépôt de couches minces, Nantes, 4-5 juin 2008.

C. DUQUENNE, M-P. BESLAND, P-Y.TESSIER, R. AUBRY, C. BRYLINSKI, S. DELAGE, Y. SCUDELLER, M-A. DJOUADI, **Epitaxial growth of aluminium nitride sputtered thin films at very low deposition temperature for thermal dissipation in III-N power microwave devices**, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2008, Garmisch (Allemagne)

REFERENCES

- ¹ J. Markoff, « Intel's Big Shift After Hitting Technical Wall », New York Times, 2004
- ² MRS Bulletin, Juin 2001.
- ³ Extrait de : http://en.wikipedia.org/wiki/Stranski-Krastanov_growth.
- ⁴ J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 1977, 329.
- ⁵ R.W. Hoffman, J.C. Lin, J.P. Chambers, Thin Solid Films 206, 1991, 230.
- ⁶ J.D. Demaree, C.G. Fountzoulas, J.K. Hirvonen, Surf. Coat. Technol. 86-87, 1996, 309
- ⁷ M. Gilo, N. Croitoru, Thin Solid Films 283, 1996, 84.
- ⁸ L. Hultman, W.-D. Münz, J. Musil, S. Kadlec, I. Petrov, J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (3), 1991, 434.
- ⁹ R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1986, 184.
- ¹⁰ P.B. Barna, M. Adamik, Thin Solid Films 317, 1998, 27.
- ¹¹ D. Arnell, P.J. Kelly, Surface and Coatings Technology 112, 1999, 170–176.
- ¹² A. Madam, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, Phys. Rev. Lett. 78, 1997, 1743.
- ¹³ I.W. Kim, Q. Li, L.D. Marks, S.A. Barnett. Appl. Phys. Lett. 78, 2001, 892-4
- ¹⁴ V. Pankov, M. Evstigneev, R.H. Prince, Appl. Phys. Lett. 80, 2002, 4142-4
- ¹⁵ V.Pankov, M. Evstigneev, R.H. Prince, Appl. Phys. Lett. 92, 2002, 4155-60
- ¹⁶ D. Chen, X.L. Ma, Y.M. Wang, Acta Materilia 53 2005, 5223-27
- ¹⁷ J. Zhu, D. Zhao, W.B. Luo, Y. Zhang, Y.R. Li, Journal of crystal growth 310 (2008) 731-737.
- ¹⁸ Properties of Group III Nitrides, J.H. Edgar (Ed), London : INSREC, 1994.
- ¹⁹ N.Lieske, R.Hezel , J. Appl. Phys. 52, 1981, 5806.
- ²⁰ Y.-J. Yong et J.-Y. Lee., J. Vac. Sci. Technol. A 15(2), 1997, 390.
- ²¹ F. Vacandio, Y. Massiani. P. Gergaud, O. Thomas., Thin Solid Films 359, 2000, 221.
- ²² E.V. Gergova, N.A. Ivanov et K.I. Kirov., Thin Solid Films 81, 1981, 201.
- ²³ N. Q. Danh. K.H. Monz et H.K. Pulker., Thin Solid Films 257, 1995.
- ²⁴ V. Dimitrova, D. Manova. T. Paskova, Tz. Uzunov, N. Ivanov, D. Dechev., Vacuum Vol.2, 1998, 161.
- ²⁵ G.F. Iriarte, F. Engelmark, I.V. Katardjiev, J. Matter. Res., 17, 2002, 6.
- ²⁶ G.A. Slack, L.J. Schowalter, D.Morelli, J.A. Freitas Jr., Journal of Crystal Growth 246, 2002, 287-298.
- ²⁷ C. Caliendo, P. Imperatori, E. Cianci, Thin Solid Films 441, 2003, 32-37.
- ²⁸ K.Jagannadham K. Verghese, J. E. Butler, J.Appl.Phys 78 , 2001, 446.
- ²⁹ V.Mortet, A. Vasin, P.-Y. Jouan, O. Elmazria , M.-A. Djouadi, Surf. and coat. Technol. 176, 2003, 88-92.
- ³⁰ Q. Wu, Z. Hu, X.Z. Wang, Y.N. Lu, X. Chen, H. Xu, Y. Chen, J. Am. Chem. Soc. 125, 2003, 10176.
- ³¹ Q. Wu, Z. Hu, X.Z. Wang, Y. Chen, Y.N. Lu, J. Phys. Chem. B 107, 2003, 9726.
- ³² Q. Wu, Z. Hu, X.Z. Wang, Y.N. Lu, K.F. Huo, S.Z. Deng, N.S. Xu, B. Shen, R. Zhang, Y. Chen, J. Mater. Chem. Soc. 13, 2003, 2024.
- ³³ S.-C. Shi, S. Chattopadhyay, C.-F. Chen, K.-H. Chen, L.-C. Chen, Chem. Phys. Letters 418, 2006, 152.
- ³⁴ L. Yu, Z. Hu , Y. Ma, K. Huo, Y. Chen, H. Sang, W. Lin, Y. Lu, Diam. and Rel. Mat. 16, 2007, 1636.
- ³⁵ S.S. Hullavarad, D. E. Pugel, E. B. Jones, R. D. Vispute, T. Venkatesan, Journ. of Electr. Mat. 35, 2006, 4.
- ³⁶ Z.R. Song , Y.H. Yu , S.C. Zou, Z.H. Zheng, D.S. Shen, E.Z. Luo, Z. Xie, B. Sundaravel, S.P. Wong, I.H. Wilson, Thin Solid Films 459, 2004, 41.
- ³⁷ P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, V. Mortet, P. Alnot, App. Phys. Lett. **88**, 2006, 223504.
- ³⁸ G.M. Rebeiz, RFMEMS: Theory, Design and technology, N.J. John Wiley and Sons, Inc., 2003.

-
- ³⁹ F. Xu, R.A. Wolf, T. Yoshimura, S. Troiler-McKinsky, Proceeding of 11th Intern. Symp. on Electr., ed. R.J.Flemming, Piscatay, IEEE 2002, 386.
- ⁴⁰ A.Wickenden, L.J. Currano, T. Takacs, J. Pulkamp, M. Dubey, S.S. Hullavarad, R.D.Vispute, Integr. Ferroelectr. 54, 565 (2003).
- ⁴¹ E. Iborra, J. Olivares, M. Clement, L. Vergara, A. Sanz-Hervás, J. Sangrador, Sensors and Actuators A 115, 2004, 501.
- ⁴² L. Trinkler, B. Berzina, A. Auzina, M. Benabdesselam, P. Iacconi, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 580, 2007, 354.
- ⁴³ B.S. Moon, D.S. Yoo, I.K. Hwang, C.E. Chung, D.E. Holcomb, Nuclear Instr. and Meth. in Phys. Res. B 262, 2007, 65.
- ⁴⁴ O.J. Gregory, A.B. slot, P.S. Amons, E.E. Crisman, Surf. and Coat. Techn. 88, 1996, 79.
- ⁴⁵ W.M.Yim, E.J.Stofko, Journ. Appl. Phys 44, 1973, 292.
- ⁴⁶ A. Basillais, R. Benzerger, H. Sanchez, E. Le Menn, C. Boulmer-Leborgne, J. Perrière, Appl. Phys. A 80, 2005, 851
- ⁴⁷ Y. Murayana, K. Kashiwagi, J. Vac. Sci. Tech. 17, 1980, 796.
- ⁴⁸ S. Muhl, J.A. Zapien, J.M. Mendez, E. Andrade, J. Phys. D : Appl. Phys. 30, 1997, 2147.
- ⁴⁹ I. Ivanov, L. Hultman, K. Järrendahl, P. Martensson, J.E. Sundgren, J. Appl. Phys. 78, 1995,9.
- ⁵⁰ D. Manova, V. Dimitrova, D. Karpuzov, R. Yankov, Vacuum 52, 1999, 301.
- ⁵¹ G.L. Huffman, D.E. Fahnlne, R. Messier, L.J. Pilione, J. Vac. Sci. Technol. A 7(3), 1989.
- ⁵² X.H. Xu, H.S. Wu, C.J. Zhang, Z.H. Jin, Thin Solid Films 338, 2001, 62.
- ⁵³ F. Martin, P. Muralt, M.A. Dubois, A. Pezous, J. Vac. Sci. Technol. A 22(2), 2004
- ⁵⁴ C.C. Wang, M.C. Chiu, M.H. Shiao, F.S. Shieu, Journal of the electrochemical Society, 151 (10), 2004, 252.
- ⁵⁵ J.W Lee, J.J. Cuomo, M. Bourham, J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2), 2004, 260.
- ⁵⁶ M. Penza, M.F. De Riccardis, L. Mirengi M.A. Tagliente, E.Verrona, Thin Solid Films 259, 1995, 154.
- ⁵⁷ B.H. Hwang, C-S. Chen, H.Y. Lu, T.C. hsu, Materials Science and Engineering A325, 2002, 380-388.
- ⁵⁸ F. Randriamora, J.C. Bruyère, A. Deneuille, Materials Science and Engineering, B50, 1997, 272-276.
- ⁵⁹ H. Cheng, Y. Sun, P. Hing, Surface and coating Technology 166, 2003, 231.
- ⁶⁰ C.C. Cheng, Y-C. Chen, R-C Hong, H-J Wang, W-R Chen, E-K Lai, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (6), 1998.
- ⁶¹ W. Bo, W. Mei, W. Ruzhi, H. Anping, Z. Hua, Z. Yunjuan, Y. Hui, W. Seiping, Materials Let., 55, 2002, 367.
- ⁶² K. Jagannadham, A.K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, J. Narayan, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (5), 1998.
- ⁶³ T.P. Drüsdeau, J. Bläsing, Thin Solid Films 27-31, 2000, 377.
- ⁶⁴ M.Ishihara S.J. Li, H. Yumoto, Y.Ide, Thin Solid Films, 316, 1998, 152-157.
- ⁶⁵ C.H. Chen, J.M. Yeh, J. Hwang, Nuclear Instrument and Methods in Physics Reserch B 237, 2005, 290-295.
- ⁶⁶ R. N. Tait, A. Mirfazli, J. Vac. Sci. Technol. A 19(4), 2001.
- ⁶⁷ F. Medjani, R. sanjines, G. Allidi, A. Karimi, Thin Solid Films, 2005.
- ⁶⁸ R.H. Wentorf, J. Chem. Phys. 26, 1957, 956.
- ⁶⁹ P. Mirkari, K. McCarty, D. Medlin, Mater. Sci. Engin. R21, 1997, 47.
- ⁷⁰ V.Mortet, Thèse de Université de Valenciennes, 2001.
- ⁷¹ M.A. Djouadi, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Sud, Orsay, 1995.
- ⁷² K. Inagawa, K. Wantanabe, H. Ohsone, K. Saitoh, A. Itoh, J. Vac. Sci. Technol. A 5, 1987, 2696.
- ⁷³ W. Zhang, S. Matsumoto, Phys. Rev. B, 63, 2001, 73201.
- ⁷⁴ J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D. Zhan, F. Richter, Diam. Relat. Mater. 5, 1997, 274.

-
- ⁷⁵ R. Pintaske, T. Welzel, N. Kahl, M. Schaller, J. Hahn, F. Richter, *Surf. Coat. Technol.*, 90, 1997, 275.
- ⁷⁶ A. Jankowski, *Thin Solid Films* 238, 1999, 343-344.
- ⁷⁷ A. Jankowski, J. Hayes, D. Makowiecki, M. McKernan, *Thin Solid Films* 308, 1997, 94.
- ⁷⁸ B. Abendorff, R. Gago, A. Kolitsch, W. Möller, *Thin Solid Films*, 447-448, 2004, 131-135.
- ⁷⁹ J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D.R.T. Zahn, F. Richter, *Diamond and Related Materials* 5, 1993, 1103.
- ⁸⁰ M. Hohanson, I. Ivanov, L. Hultman, E. Münger, A. Schütze, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14, 1996, 3100.
- ⁸¹ K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, *Thin Solid films*, 377, 2001, 331.
- ⁸² V. Linss, I. Hermann, N. Schwarzer, U. Kreissig, F. Richter, *Surf. Coat. Technol.* 74, 1995, 717.
- ⁸³ X. Zhang, H.-G. Boyen, N. Deyneka, P. Ziemann, F. Banhart, M. Schreck, *Nature Materials* 2, 2003, 312.
- ⁸⁴ C. Iwamoto, H.S. Yang, T. Yoshida, *Diamond and related Materials* 11, 2002, 1854-1857.
- ⁸⁵ W. Fukarek, *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, 2001, 2017.
- ⁸⁶ H.S. Yang, C. Iwamoto, T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 94, 2003, 1248.
- ⁸⁷ H. Hofsäss, C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, S. Reinke, M. Kuhr, *J. Appl. Phys.* 67, 1995, 46.
- ⁸⁸ M. Plass, W. Fukarek, A. Kolitsch, N. Schell, W. Möller, *Thin Solid Films* 305, 1997, 172.
- ⁸⁹ E. Franke, M. Schubert, H. Neumann, T. Tiwald, D. Thompson, J. Woolan, J. Hahn, F. Richter, *J. Appl. Phys.* 82, 1997, 2906.
- ⁹⁰ D. McKenzie, M. Bilek, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1998, 2733.
- ⁹¹ G. Cardinale, D. Medlin, P. Mirkarimi, K. McCarty, D. Howitt, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 1996, 196.
- ⁹² K. McCarty, *Diam. Relat. Mater* 5, 1997, 1219.
- ⁹³ S. Fahy, C. Taylor, R. Clarke, *Phys. Rev. B* 56, 1997, 12573.
- ⁹⁴ P. Mirkarimi, D. Medlin, K. McCarty, D. Dibble, W. Clift, J. Knapp, J. Barbour, *J. Appl. Phys.* 82, 1997, 1617.
- ⁹⁵ D. Medlin, T. Friedmann, P. Mirkarimi, G. Cardinale, K. McCarty, *J. Appl. Phys.* 79, 1996, 3567.
- ⁹⁶ S. Weissmantel, G. Reisse, *Thin Solid Films* 355, 1999, 256.
- ⁹⁷ H.S. Yang, C. Iwamoto, T. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 91, 2002, 10.
- ⁹⁸ M.A. Djouadi, S. Khandozko, V. Mortet, S. Ilias, V. Stambouli, *Diamond and related materials* 2001.
- ⁹⁹ M. A. Djouadi, A. Soltani, P. Thevenin, A. Bath, *Mechanics of Materials* 2001.
- ¹⁰⁰ P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, *Mater. Sci. Eng., R21* (1997) 47
- ¹⁰¹ J. Hahn, M. Friedrich, R. Pintaske, M. Schaller, N. Kahl, D.R.T. Zahn et F. Richter. *Diamond and Related Materials* 5(1996) 1103
- ¹⁰² S. Reinke, M. Kuhr, W. Kulish, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 508
- ¹⁰³ R. Freudenstein, S. Reinke, W. Kulisch, R. Fischer, J. Zweck, A. Bergmaier, G. Dollinger, *Mater. Sci. For.*, 287, 1998, 259.
- ¹⁰⁴ M. Keunecke, K. Yamamoto, K. Bewilogua, 7th Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Sept. 2000.
- ¹⁰⁵ C.A. Taylor, R. Clarke, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 423 (1996) 265.
- ¹⁰⁶ I.-G. Kim, S.-H. Kim, K.-B. Kim, *J. Vac. Sci. Technol., A* 16(4) 1998, 2295.
- ¹⁰⁷ P. Widmayer, P. Ziemann, S. Ulrich, H. Ehrardt, *Diamond Relat. Mater.*, 6 (1997) 621
- ¹⁰⁸ M. Gerl, J.P. Issi, "Traité des matériaux vol 8 – Physique des matériaux", Paris Presse Polytechniques et universitaires romandes.
- ¹⁰⁹ P.G. Klemens, *Proc. Phys. Soc. A* 68, 1955, 1113.
- ¹¹⁰ R. Berman, "thermal conduction in solids", Oxford University Press, 1976, 66-69.

-
- ¹¹¹ J.E. Parrot, A.D. Stuckes, Thermal conductivity of solids, 1975, Piion Limited, London 44-122.
- ¹¹² J.C. Lambropoulos, S.D. Jacobs *et al.*, thin film heat transfert 184, 1991, 21-32.
- ¹¹³ R.B. Dinwiddie, D.G. Onn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 167, 1990, 241-246.
- ¹¹⁴ P.G.Klemens, Solid State Physics, 7, (Academic Press, New york), p.1, 1958.
- ¹¹⁵ S.R.Mirmira, L.S. Fletcher, J.Them. Heat Transfert. 12, 2, 1998, 121-131.
- ¹¹⁶ S.D. Person, High Temperatures – High Pressures 27, 1995, 111-134.
- ¹¹⁷ D.G. Cahill, Micorscale THERMOPHYSICAL ENGINEERING 1, 1997, 85 – 109.
- ¹¹⁸ J.A. Carpenter, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 2714, 1996, 445-464.
- ¹¹⁹ A. Boccara, D.Fournier, J. Badoz, Appl. Phys. Lett 36(2), 1980, 130-132.
- ¹²⁰ K.L. Saenger, J. App. Phys. 65, 1989, 344-354.
- ¹²¹ O. Käding, H. Skurk, K.E. Goodson, J. Heat. Transf., 65, 13, 1994, 1629-1631.
- ¹²² S. Orain, Thèse de l'Université de Nantes, 2000.
- ¹²³ Y. Zhao, C. Zhu, S. Wang, J. Z. Tian, D. J. Yang, C.K. Chen, H. Cheng, P. Hing, Journ. Appl. Phys. 96, 8, 2004, 4563.
- ¹²⁴ M.Okuda, S. Okudo, Thin Solid Films 213, 1992, 176-181.
- ¹²⁵ D.G. Cahill, H.E. Fisher, T. Klistner, *et al.*, J. Vac. Sci. Tech. A7, 3, 1989, 1259-1266.
- ¹²⁶ E.T. Swartz, R.O. Pohl, App. Phys. Lett. 51, 26, 1987, 2200-2202.
- ¹²⁷ M.P.Borom, G.A. Slack andn J.W. Szymaszeck, Bull. Am. Ceram. Soc. 51, 1972, 853.
- ¹²⁸ G.A. Slack, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1972, 321-325.
- ¹²⁹ J.Bozenta, Chaos, Solitions and Fractals, 10, 12, 1999, 2087-2098.
- ¹³⁰ S. Ahmed, R. Liske, T. Wunderer, M. Leonhardt, R. Ziervogel, C. Fansler, T. grotjohn, J. Asmussen, T. Schueke, Diamond and related Materials 15, 2006, 389-393.
- ¹³¹ D. Das, R. Singh, S. Chattopadhyay, K.H. Chen, J. Mater. Res. 21, 9, 2006, 2379.
- ¹³² J.E.Gaebner *et al.*, Diamond an Related Meteirlas 7, 1998, 1589-1604.
- ¹³³ J.Bozenta, B. Burak, A. Jagoda, B. Stanczyk, Diamond and related materials 2005.
- ¹³⁴ J.W. Lee, J.J. Cuomo, Y.S. Cho, R.L. Keusseyan, J. Am. Ceram. Soc. 88(7), 2005, 1977-1980.
- ¹³⁵ Sun Rock Choi, Dongsik Kim, Sung-Hoon Choa, Sung-Hoon Lee, Jong-Kuk Kim, International Journal of Thermophysics 27(3), 2006.
- ¹³⁶ K. Jagannadham, J. Vac. Sci. Technol. A 24(4), 2006.
- ¹³⁷ G.Slack, R.A. Tanzilli, R.O.Pohl, J.W.Vandersande, J. Phys. Chem. Solids 48, 1987, 641.
- ¹³⁸ S. Kume, M. Yasuoka, S-K Lee, A.Kan, H. Ogawa, K. Watari, Journal Of the European Ceramic society, 27, 2007, 2967.
- ¹³⁹ R.B. Dinwiddie, A.J. Whittaker, D.G. Onn, Internationnal Journal of Thermophysics 10, 1989, 5.
- ¹⁴⁰ S.M.Lee, D.G. Cahill, T.H. Allen, Phys. Review B : Solid State 52, , 1994, 6077-6081.
- ¹⁴¹ S.J. Hagen, Z.Z. Wang, N.P. Ong, Phys. Rev. B 40, 1989, 2200-2202.
- ¹⁴² B.S. Kuo, J.C. Li, A.W. Schmid, J. Appl. Phys. 55(3), 1992, 289-296.
- ¹⁴³ I. Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 14, 1928, 628.
- ¹⁴⁴ <http://www.plasmacoalition.org/>
- ¹⁴⁵ S.Konstandinidis, Thèse de l'académie universitaire Wallonie-Bruxelles, 2004.
- ¹⁴⁶ W.Möller, Plasma summer school, « Plasma-Target interaction in Rective magnetron sputtering», 2007.
- ¹⁴⁷ B. Chapman, *Glow Discharge Processes*, John Wiley and Sons, New York, USA, 1980.
- ¹⁴⁸ A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen, Spectrochim. Acta Part B 57, 2002, 609.

-
- ¹⁴⁹ <http://www.umms.sav.sk/>
- ¹⁵⁰ B.Window, N. Savvides, J. Vac. Sci. Technol. A(4), 1986,196-202.
- ¹⁵¹ B.Angleraud, P.Y.Tessier, Diamond and related materials 12, 1093, (2003).
- ¹⁵² I.Langmuir et H. Mott-Smith, General Electric Rev 25, 1924, 429.
- ¹⁵³ F.Perry, B. Stauder, G.Henrion, Ph. Pigeat, Surface and Coating Technology 74, 1995, 575.
- ¹⁵⁴ P. W. Atkins, Physical Chemistry Vth Edition, Oxford University Press, Angleterre, 1994.
- ¹⁵⁵ V.A. Godyak, R.B. Piejak et B.M. Alexandrovich, Plasma Sources Sci. Technol. 11, 2002, 525.
- ¹⁵⁶ M.B. Hopkins, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 100, 1995, 415.
- ¹⁵⁷ J.G.Laframboise, J.Rubinstein, Phys. Fluids. 9,12, 1976, 1900-1908.
- ¹⁵⁸ M.D.Bowden, F.Kimura, H.Muta, K.Uchino, K.Muraoka, M.Maeda, J.Vac. Sci, Technol. A 11 6, 1993, 181.
- ¹⁵⁹ E.Stamate, K.Inagaki, K.Ohe, G.Popa, J.Phys.D 32, 1999, 671-674.
- ¹⁶⁰ T.Lagarde, Y.Arnal, A.Lacoste, J.Pemmetier, Plasma Sources Sci. Technol. 10, 2001, 181-190.
- ¹⁶¹ <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique316>
- ¹⁶² M.A. Auger, L. Vazquez, M. Jergel, O. Sanchez, J.M. Albella, Surf. and Coat. Techn. 180 –181, 2004, 140.
- ¹⁶³ M.A. Djouadi, S. Ilias, D. Bouchier, J. Pascallon, G. Sene, V. Stambouli, Diam. and Rel. Mat. 7, 1998, 1657.
- ¹⁶⁴ A.Sanz-Herva, E.Iborra, M.Clement, J.Sangrador, M.Aguilar, Diam. and Rel. Mat. 12, 2003, 1186.
- ¹⁶⁵ M.A. Djouadi, V. Mortet, S. Khandozhko, S. Ilias, V. Stambouli, Diam. and Rel. Mat. 10, 2001, 2167.
- ¹⁶⁶ S. Reich, A. C. Ferrari, R. Arenal, A. Loiseau I. Bello J. Robertson, Phys. rev. B 71, 2005, 205201.
- ¹⁶⁷ N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, Appl. Phys. Lett. 71, 1997, 291.
- ¹⁶⁸ G.G. Stoney, Proc. Soc. Lond., A 82, 1909, 172.
- ¹⁶⁹ L.B. Freund, J.A. Floro, E. Chason, Appl. Phys. Lett. 74, 1987 (1999).
- ¹⁷⁰ J. Tranchant, Thèse de l'Université de Nantes, 2007.
- ¹⁷¹ TE Retajczyk, A. K. Sinha, Thin Solid Films, 70, 241 (1980).
- ¹⁷² G. Moulard, G. Contoux, G. Motyl, G. Gardet, M. Courbon, J. Vac. Sci. Technol. A(16) 736 (1998).
- ¹⁷³ A. Lunk, P. Bachem, P. Scheible, L. Ulrich, Appl. Phys. A 72, 2001, 557.
- ¹⁷⁴ S.L. Rohde, W.D.Sproul, J.R. Rohde, J.Vac. Sci. Technol. A(9) 3, 1991, 1178-1183.
- ¹⁷⁵ L.Hultman, J.-E Sundgren, J.E.Greene, D.B. Bergstrom, I.Petrov, J. Appl. Phys., 78(9), 5395-5403, 1995.
- ¹⁷⁶ J.Musil, H. Polakova, J. Suna, J. Vlcek, Surf. And Coat. Techn. 177-178, 2004, 289-298.
- ¹⁷⁷ G.A. Clarke, N.R. Osborne, R.R. Parsons, J. Vac. Sci. Technol. A 9 (3), 1991, 1166.
- ¹⁷⁸ www.bio.csiro.au
- ¹⁷⁹ J.F. Sellers, Surface and coating technology, 94-95, 1997, 184.
- ¹⁸⁰ Maniv, S.; Westwood, W.D., Journal of Vacuum Science and Technology 1(3), 1980, 743-51.
- ¹⁸¹ M.Dickson, F.Quian, J.Hopwood, Journal of Vacuum Science and Technology A15(2), 1997, 340.
- ¹⁸² Les données proviennent de la base NIST.
- ¹⁸³ F.Debal, J.Bretagne, M.Jumet, M.Wautelet, J P Dauchot, M Hecq, Plasma Sources Sci. Technol, 7 (1998) 219–229.
- ¹⁸⁴ F.Debal, J.Bretagne et al., Surface and coating technology 98, 1998, 1387-1394.
- ¹⁸⁵ F.Debal, M.Wautelet, J.P.Dauchot, M.Hecq, Surface and coating technology 116-119, 1999, 927-932.
- ¹⁸⁶ F.Debal, M.Wautelet, J.Bretagne, J P.Dauchot, M.Hecq, Plasma Sources Sci. Technol. 9, 2000, 152-160.
- ¹⁸⁷ J.Schulte, G. Sobe, Surface and coating technology 96, 1997, 510-515.
- ¹⁸⁸ C.Chu, P.P.Ong, H.F.Chen, H.H.Teo, Applied Surf. Sci. 137, 1999, 91-97.
- ¹⁸⁹ <http://www.srim.org/>
- ¹⁹⁰ U.Littmark, W.O.Hofer, J.Mat.Sci. 13, 1978, 2577-2586.
- ¹⁹¹ L.R.Shaginyan, J.G.Han, V.R.Shaginyan, J.Musil, J.Vac.Sci.Technol. A 24(4), 2006,1083-1090.

-
- ¹⁹² Geste, Westwood, JVST A5(4) 1982
- ¹⁹³ F. Brunet, F. Randriamora, A. Deneuille, P. Germi, B. Anterion, M. Pernet, Materials Science and Engineering B59, 1999, 88–93.
- ¹⁹⁴ M.-A. di Forte-Poisson, M. Magis, M. Tordjman, R. Aubry, N. Sarazin, M. Peschang, E. Morvan, S.L. Delage, J. Di Persio, R. Quéré, B.Grimbert, V.Hoel, E. Delos, D. Ducatteau, C. Gaquière, Journal of Crystal Growth 272, 2004, 305
- ¹⁹⁵ A.J. Shuskus, T.M.Reeder, E.L. Paradis, Appl. Phys. Lett. 24 (4), 1974, 155.
- ¹⁹⁶ F. Engelmarm, G.F.Iriarte, I.V.Katardjiev, M.Ottoson, P.Muralt, S.Berg, J.Vac Sci. Technol. A 19(5), 2001, 2664.
- ¹⁹⁷ W.J.Meng, J. A. Sell, G. L. Eesley, T. A. Perry, J. Appl. Phys. 14, 1993, 2411.
- ¹⁹⁸ W.J.Meng, J.Heremans, Y.T.Cheng, Appl. Phys. Lett. 59(17), 1991, 2097.
- ¹⁹⁹ S. Tungasmita, J.Birch, P.O.A. Persson, K. Jarrendahl, L.Hultman, Appl. Phys. Lett. 76 (2), 2000, 170.
- ²⁰⁰ T.Kamohara, M.Akiyama, N.Ueno, K.nonaka, Appl. Phys. Lett. 89, 2006, 071919-1.
- ²⁰¹ H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P.Ziemann, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 709
- ²⁰² C. Fitz, W. Fukarek, W. Möller, Thin Solid Films 408 (2002) 155.
- ²⁰³ H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P.Ziemann, Appl. Phys. Lett. 76, 2000, 709.
- ²⁰⁴ C. Fitz, A. Kolitsch, W. Möller, W. Fukarek, Appl. Phys. Lett. 80, 2002, 55.
- ²⁰⁵ J. Ullmann, J. Baglin, A. Kellock, J. Appl. Phys. 83, 1998, 2980.
- ²⁰⁶ M.A. Djouadi, O. Banakh, A. Soltani, R. Sanjine , F. Levy, Thin Solid Films 398–399, 2001, 205–209.
- ²⁰⁷ J. Ye, H. Oechsner, Thin Solid Films 514, 2006, 138–144.
- ²⁰⁸ S. Eyhusen, I. Gerhards, H. Hofsass, C. Ronning, M. Blomenhofer, J. Zweck, M. Seibt, Diam. and Rel. Mat. 12(10), 2003, 1877-82.
- ²⁰⁹ F. Semond, Y. Cordier, N. Grandjean, F. Natali, B. Damilano, S. Vezian, and J. Massies, phys. stat. sol. (a) 188, 2, 2001, 501.
- ²¹⁰ O.Elmazria, F. Bénédi, M. El Hakiki, H. Moubchir, M.B. Assouar, F. Silva, Diam. Rel. Mat. 15, 2006, 193.
- ²¹¹ M. Lapeyrade, M.P. Besland, C. Meva'a, A. Sibai, G. Hollinger , J. Vac. Sci. Technol. A 17(2), 1999, 433.
- ²¹² M-P. Besland, M. Lapeyrade, G. Hollinger, F. Delmotte J. Vac. Sci. Technol. A 22(5), 2004, 1962.
- ²¹³ J. Thomas Jr., N.E. Weston, T.E. O'Connor. J. Am. Chem. Soc. 84, 1963, 4619.
- ²¹⁴ S.Orain, Y.Scudeller, S.Garcia, T.Brousse, Intern. Journ. of Heat and Mass Transfert, 44, 2001, 3973-3984.
- ²¹⁵ B.Popescu, Y.Scudeller, T.Brousse, B.Granier, Superlattices et Microstructure 35, 2004, 239-252.
- ²¹⁶ D. G. Cahill, M. Katiyar, J. R. Abelson, Phys. Rev. B 50, 1994, 6077.
- ²¹⁷ SR.Choi, D.Kim, S-H. Choa, S-H. Lee, J.-K. Kim, International Journal of Thermophysics 27(3), 2006.
- ²¹⁸ J.W.Lee, J.J.cuomo, J.Am.Ceram. Soc 88[7], 2005, 1977-1980.
- ²¹⁹ G.A. Slack, Phys. Rev. 126, 1962, 427.
- ²²⁰ J. H. Harris, R. A. Youngman, R. G. Teller, J. Mater. Res. 5, 1990,1763.
- ²²¹ Y. Kurokawa, K.Utsumi, H. Takamizawa, J. Am. Ceram. Soc., 71, 1988, 588.

ARTICLES DE REVUES INTERNATIONALES

Magnetron Sputtering of Aluminium Nitride Thin Films for Thermal Management

Cyril Duquenne,* Bogdhan Popescu, Pierre-Yves Tessier, Marie-Paule Besland, Yves Scudeller, Christian Brylinski, Sylvain Delage, M-Abdou Djouadi

Well-crystallized aluminium nitride (AlN) thin films were synthesized on silicon substrates at room temperature using magnetron sputtering. Physicochemical properties of the film were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometry and Raman spectrometry. The thermal conductivity of the AlN films was characterized using an original electro-thermal technique. Thanks to an optimization of deposition parameters and target preparation, the different hexagonal crystalline orientations of AlN, i.e. (002), (100), (101) were isolated. It appears that AlN thin films deposited by DC magnetron sputtering exhibit a wide range of thermal conductivity, from 2 to 50 W · K⁻¹ · m⁻¹.

Introduction

The synthesis of aluminium nitride (AlN) is a subject of intensive studies due to its piezoelectric, thermal, chemical, dielectric and semiconducting properties.^[1,2] Such properties make AlN thin films promising candidates for numerous applications in optics, microelectronics (electrical insulator for III–V semi conductors), photonics (filter, Bragg reflector...),^[3] acoustics (Bulk Acoustic Wave filters), opto-electronics (Ultra-Violet Light Emitting Diode) or for thermal dissipation.^[4,5]

Apart from its dielectric properties, the thermal properties of thin AlN film are also important in many applications. Nevertheless, it has been demonstrated that

thermal conductivity and diffusivity of thin films can deviate significantly from its bulk form, due to variations in structural dimension and phonon transport mechanisms.^[6]

Well crystallised AlN thin films have been synthesized by several methods including: molecular beam epitaxy (MBE) and chemical vapour deposition (CVD).^[7] But all of these methods require high substrate temperature (>1000 K), which is generally not compatible with microelectronics device fabrication process. A way to decrease this temperature is to grow AlN thin films using the pulsed vapour deposition method and optimizing the deposition condition.

The literature reports on synthesis of well crystallized thin films at low temperature using different techniques such as DC magnetron,^[8–11] pulsed DC magnetron,^[12–14] radio frequency magnetron sputtering^[15–17] or pulsed laser deposition.^[18]

However, one notes a very broad dispersion of published results concerning the effect of the experimental parameters on the level of crystallinity and the preferential orientation of the obtained films.

In this study, we present the effect of DC magnetron sputtering deposition parameters on the physical and chemical properties of AlN films and on their thermal conductivity.

C. Duquenne, P.-Y. Tessier, M.-P. Besland, M.-Ab. Djouadi
Institut des Matériaux Jean Rouxel – IMN – UMR CNRS 6502,
Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322,
Nantes Cedex 3, France
E-mail: cyril.duquenne@cnrs-imn.fr
B. Popescu, Y. Scudeller
Université de Nantes, Ecole polytechnique, LGMPA, rue Christian
Pauc, BP 90604, 44306, Nantes Cedex 3, France
C. Brylinski, S. Delage
ALCATEL-THALES III-V LAB, Route de Nozay, 91461 Marcoussis
Cedex, France

Experimental Part

AlN thin films were deposited using a DC magnetron sputtering system, in reactive atmosphere composed of argon and nitrogen. This equipment has been previously described.^[19] Briefly, AlN films were deposited at room temperature in a customized reactor equipped with a 50 mm diameter magnetron cathode, with a pure aluminium target (purity 99.9995%).

AlN films were deposited on bare silicon (100) substrates at floating potential and located at 40 mm from the plasma source, at pressure ranging from 1 to 2.5 Pa, for a total gas flow of 12.5 sccm with a nitrogen to argon flow rate ratio $[R = N_2/(Ar + N_2)]$ ranging from 10 to 60%. In this study, the target power was fixed at 100 W and the deposition duration was 60 min.

Surface morphology and cross section observations, for thickness ranging from 0.5 to 2.5 μm , were performed on a scanning electron microscope (SEM) using a JEOL-type JSM 6400F. Chemical compositions were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) with a PGT IMIX-PTS probe operating at 10 kV.

The microstructure of the films was determined from X-ray diffraction (XRD) patterns made on a Siemens D5000 using $\text{Cu } K_\alpha$ radiation ($k = 1.540, 598 \text{ \AA}$) operating in $\Theta/2\Theta$ configuration.

The film crystallinity was investigated using a microRaman Jobin-Yvon T64000 spectrometer. Raman spectra were collected using a 514 nm argon laser with a resolution of 2 cm^{-1} and a $50\times$ objective. The silicon signal contribution was systematically subtracted. Transmission Fourier transform infrared analyses were performed with a Bruker Vertex 70 equipment with a resolution of 4 cm^{-1} .

Optical characterisations of the plasma phase were performed by optical emission spectroscopy (OES). The light was collected by an optical fibre placed in front of UV grade windows. The collected light was analysed by a 500 mm focal monochromator and then recorded on a CCD camera.

The thermal measurements were made using an original electro-thermal system, based on a hot strip technique, described in previous works.^[20,21]

Results

The effect of nitrogen content in the gas feed on the thin film properties has been studied for nitrogen contents $[R = N_2/(Ar + N_2)]$ ranging from 10 to 60%.

Figure 1 presents the evolution of the target voltage and deposition rate versus the nitrogen content R . For $R = 15\%$, the target voltage is equal to 220 V whereas for $R = 60\%$ it increases to 320 V. The deposition rate is decreasing from 2 to $0.5 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, when the nitrogen content increases from 15 to 60%. For $R > 25\%$, we observe a saturation value for the deposition rate at $0.65 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ as well as a strong increase in the target voltage up to 320 V. Such an evolution is well-known in reactive sputtering and is indicative of a strong nitridation of the target.^[22]

Figure 2 presents the evolution of XRD diagrams for AlN obtained for various nitrogen contents. For a small nitrogen content of 15%, we observe two crystalline orientations

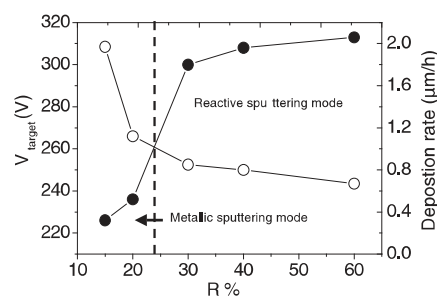


Figure 1. Evolution of the target voltage (bold circles) and deposition rate (open circles) versus the nitrogen content in the gas discharge.

tations (002 and 101), whereas for $R = 20\%$, a preferential orientation (002) is obtained. For higher nitrogen contents, we obtain the two orientations (100) and (002) at $R = 30\%$ and finally the (100) preferential orientation at $R = 40\%$.

The chemical composition of AlN films was determined by energy dispersive spectroscopy: the N/Al ratio is equal to 1.1 ± 0.1 for the whole range of studied experimental conditions, and the oxygen content is always lower than 5%. The apparent excess of nitrogen is assumed to be related to the uncertainty in EDX determination, i.e. difference between the two elements sensitivity and not to a real enrichment in nitrogen. This assumption is supported by the FTIR analysis which exhibits only the Al–N absorption bands at 615 and 675 cm^{-1} . In addition, no absorption band associated to Al–O at 420 cm^{-1} has been detected. We can thus conclude that our AlN films are almost stoichiometric.

Figure 3 presents the evolution of the full width at half maximum (FWHM) of the E_2 Raman mode and the E_1 (TO) IR vibration mode. The FWHM increases with the nitrogen content, which is significant of a degradation of the crystalline quality of synthesized films.

This change of crystalline orientation and quality may be correlated with the change of the sputtering mode of the target.

Hence, in order to understand the effect of the nitrogen to argon ratio on the plasma species an analysis of the discharge was carried out by OES. The evolution of the

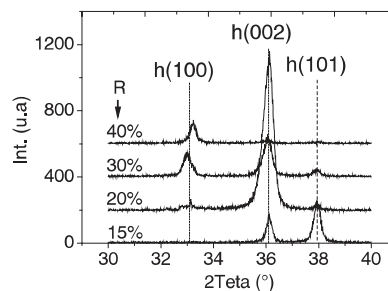


Figure 2. Evolution of the X-rays diffraction diagram for various nitrogen contents.

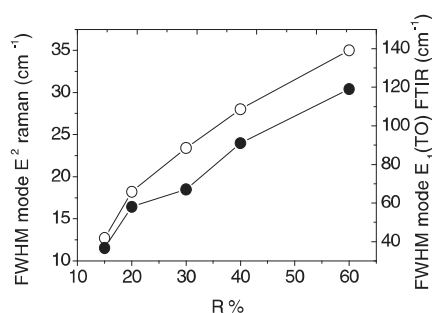


Figure 3. Evolution of the FWHM Raman mode E₂ (open circles) and the IR mode of vibration E₁ (To) of aluminum nitride (bold circles) versus *R*.

intensity ratio of AlN and Al emission lines, located at 507.7 and 396.17 nm respectively for two nitrogen content in the gas discharge varies from 0.002 to 0.02 when *R* increases from 20 to 60%. Hence, it is likely that for high nitrogen content (60%), the proportion of AlN species in the plasma phase increases strongly by a factor of 10 in comparison with the metallic Al content. Moreover, the AlN thin films obtained with a high nitrogen content have a (100) preferential orientation whereas for a weak nitrogen content (20%) a (002) preferential orientation was observed.

By measuring the target voltage which is representative of the sputtering mode, we observed a variation of 100 V when the nitrogen content varied from 20 to 30% and this drastic change is associated to a change of sputtering mode, i.e. from metallic mode to reactive mode. It appears that the nitrogen content in the gas phase allows first to select the sputtering mode and second the preferential orientation.

As it is known, the sputtering deposition is a dynamic process, the growth occurs not only at the surface but also in the first monolayers below the growing surface, due to sub-implantation processes. Thus, even if, in the metallic regime, we assume that Al atoms arrive at the surface of the growing film, the probability for their complete nitridation is very high and leads to Al–N bonds formation. We may assume that in the metallic regime Al–N bonds formation occurs mainly at the surface or in the sub-surface of the growing film whereas in reactive sputtering regime, it occurs in the plasma phase.

As in the metallic mode the sputtered species reaching the substrate are mainly Al species, the obtained AlN films present a (002) preferential orientation. Whereas, in reactive sputtering mode, the higher amount of Al–N species compared to Al ones leads to AlN films with a (100) preferential orientation.

Moreover, the resputtering rates of both orientations can be significantly different depending on the plasma conditions. The balance between deposited Al and AlN species and a preferential resputtering may explain that

only one preferential orientation is favoured. These results are in agreement with works of Ishihara et al.^[8]

Thermal Conductivity of AlN Thin Film

For the measurement of thermal properties, an Al line of $10 \times 1 \text{ mm}^2$ acting both as a heater and temperature sensor was sputtered onto each sample by magnetron sputtering.

The measurement technique is based on the thermal hot strip technique (THS).^[20] An electrical current is applied through the metallic line and the differential voltage between both sides is detected. The voltage is measured by means of a Wheatstone bridge. Before thermal excitation, the bridge is balanced to eliminate the contribution of the initial temperature. Figure 4 shows the thermal response obtained for a (101) oriented film. By fitting the experimental thermogram using a 2D model (dashed line in Figure 4) described below, the value obtained for thermal conductivity is $39 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

The theoretical thermogram is calculated using a two-dimensional quadripole model composed of the thin metal film, the thin film studied and the Si substrate considered as semi-infinite. In fact, the quadripole methods are precise and flexible tools to characterize multi-layered structures.^[21]

Thermal conductivity measurements have been performed for AlN films with various preferential orientations, the results are presented in Table 1. It appears that samples with (100) preferential orientation exhibit thermal conductivity lower than $10 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Thermal conductivity for AlN films with (002) preferential orientation are in the $4\text{--}26 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ range, depending on their crystalline quality (as checked by the FWHM of FTIR and Raman modes). Finally, AlN films with the (101) orientation exhibit thermal conductivity ranging from 30 to $50 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

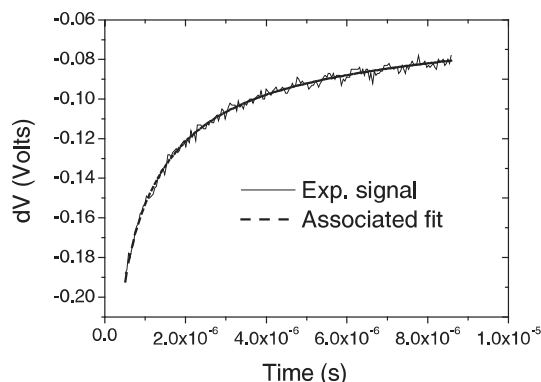


Figure 4. Experimental signal obtained from THS measurement and associated fit for a (101) oriented film.

Table 1. Thermal conductivity obtained with THS and physical characterization.

Preferential orientation (DRX)		FTIR ^{a)}		Raman ^{b)}	Thermal conductivity
	FWHM	A1 (TO)	E1 (TO)	E2	(W · m ⁻¹ · K ⁻¹)
100	0.2		144		2.5
	0.25		164		2.2
	0.3		112	53	6
002	0.44		91	27	14
	0.45	52	61	20	26
101	0.3	47	30	14	39
	0.3	38	31	15	38
	0.33	37	33	11	48

^{a)}FWHM obtained by fitting the FTIR peaks with two Lorentzians centred at 615 and 675 cm⁻¹; ^{b)}FWHM obtained by fitting the Raman spectra using one Lorentzians centred at 655 cm⁻¹.

The AlN films exhibit thermal conductivity up to 48 W · K⁻¹ · m⁻¹. Even if this value seems low compared to the theoretical value of thermal conductivity for a single AlN crystal (320 W · K⁻¹ · m⁻¹), it is comparable to the value obtained for sintered thick AlN samples (50 W · K⁻¹ · m⁻¹).^[23] In addition, a wide range of variation from 2 to 50 W · K⁻¹ · m⁻¹ is observed and these results may be explained by the wide range of crystal quality of the obtained films. In fact, the (100) preferentially oriented films which have 2 W · K⁻¹ · m⁻¹ thermal conductivity exhibit a broad FWHM IR vibration mode (larger than 100 cm⁻¹) and also a broad FWHM Raman vibration mode (52 cm⁻¹), whereas the (101) preferentially oriented films which exhibit 50 W · K⁻¹ · m⁻¹ thermal conductivity have a FWHM of 30 cm⁻¹ for the IR mode and 11 cm⁻¹ for the Raman mode. Nevertheless, even if it is still not possible to conclude about the effect of the preferential orientation on the thermal conductivity, it clearly shows that the increase in crystal quality increases the thermal conductivity.

Conclusion

AlN thin films have been deposited using magnetron reactive sputtering in an argon/nitrogen mixture. The measurement of the target voltage has shown the importance of the nitrogen content in the discharge, since it makes possible to select a sputtering mode, i.e. metallic or reactive. Plasma optical analyses enable us to highlight the variation of Al and AlN species concentration depending on the nitrogen content in the discharge. These results were consistent with XRD analysis of the films. In the metallic mode, a (002) preferential orientation is

favoured by the presence of Al atoms. Whereas, at high nitrogen content, in reactive mode of sputtering, the presence of Al-N species is enhanced and leads to a (100) preferential orientation of the AlN films.

AlN thin films deposited by DC magnetron sputtering exhibit a wide range of thermal conductivity values from 2 to 50 W · K⁻¹ · m⁻¹. The correlation of these results with the structural properties of the films highlight the huge influence of the film microstructure on their thermal conductivity, which seems to be more likely related to the crystalline quality than to the crystalline orientation.

Acknowledgements: The characterizations of the AlN thin films were carried out at the *Institute of Materials Jean Rouxel of Nantes* and at the *Common Center of Micro characterization of the University of Nantes*. Thanks are due to A. Barreau for the MEB observations and the EDS analyses. We thank P.E. Petit for the structural analyses by X-ray diffraction, J.Y. Mevellec for the FTIR and Raman spectroscopic analysis and D. Averty for the photolithography. This work was supported by Alcatel-Thales III-V Lab (Marcoussis-France).

Received: September 15, 2006; Revised: October 24, 2006; Accepted: November 16, 2006; DOI: 10.1002/ppap.200730101

Keywords: aluminium nitride; magnetron sputtering; thermal properties; thin films

- [1] T. P. Drusedau, J. Blasing, *Thin Solid Films* **2000**, *27*, 377.
- [2] C.-L. Huang, K.-W. Tay, L. Wu, *Solid-State Electron.* **2005**, *49*, 219.
- [3] K. Watari, S. L. Shinde, *MRS bull.* **2001**, *June*, 440.
- [4] N. Lieske, R. Hezel, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 5806.
- [5] M. Ishihara, S. I. Li, *Thin Solid Films* **1998**, *316*, 152.

- [6] F. R. Brotzen, P. J. Loos, D. P. Brady, *Thin Solid Films* **1992**, *207*, 197.
- [7] W. J. Meng, J. A. Sell, G. L. Eesley, T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* **1993**, *14*, 2411.
- [8] M. Ishihara, K. Yamamoto, F. Kokai, Y. Koga, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 2413.
- [9] W. J. Meng, J. A. Sell, G. L. Eesley, T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* **1993**, *14*, 2411.
- [10] M. B. Assouar, O. Elmazria, V. Mortet, P. Alnot, M. A. Djouadi, *10th International Meeting on Ferroelectricity* **2001**, *273*, 229.
- [11] V. Mortet, A. Vasina, P.-Y. Jouan, O. Elmazria, M.-A. Djouadi, *Surf. Coat. Tech.* **2003**, *176*, 88.
- [12] O. J. Gregory, A. B. Slot, P. S. Amons, E. E. Crisman, *Surf. Coat. Technol.* **1995**, *88*, 79.
- [13] G. F. Iriarte, F. Engelmann, I. V. Kater djiev, *J. Mater. Res.* **2002**, *17*, 1469.
- [14] G. F. Iriarte, F. Engelmark, M. Ottosson, I. V. Katardjiev, *J. Mater. Res.* **2003**, *18*, 423.
- [15] F. Engelmark, G. Fuentes, I. V. Katardjiev, A. Harsta, U. Smith, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2000**, *18*, 1609.
- [16] F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, *J. Vac. Sci. Tech. A* **2001**, *19*, 2664.
- [17] Tilo P. Drüsedau, Jürgen Bläsing, *Thin Solid Films* **2000**, *377*, 27.
- [18] A. Jacquot, B. Lenoir, A. Dauscher, P. Verardi, F. Craciun, M. Stölzer, M. Gartner, M. Dinescu, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *186*, 507.
- [19] B. Angleraud, P. Y. Tessier, *Diamond Relat. Mater.* **2003**, *12*, 1093.
- [20] S. E. Gustafsson, E. Karawacki, M. A. Chohan, *J. Appl. Phys. D* **1986**, *19(5)*, 727.
- [21] S. Orain, Y. Scudeller, T. Brousse, *Revue de Métallurgie* **1999**, *96(5)*, 667.
- [22] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K. H. Nam, J. G. Han, *Thin Solid Films* **2005**, *475*, 208.
- [23] R. B. Dinwiddie, D. G. Onn, *Mat. Res. Soc., Symp. Proc* **1990**, *167*, 241.

Impact of magnetron configuration on plasma and film properties of sputtered aluminum nitride thin films

C. Duquenne,¹ P. Y. Tessier,^{1,a)} M. P. Besland,¹ B. Angleraud,¹ P. Y. Jouan,¹ R. Aubry,² S. Delage,² and M. A. Djouadi¹

¹CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel-IMN, Université de Nantes, UMR 6502,2, Rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322, Nantes Cedex 3, France

²ALCATEL-THALES III-V Laboratory, Route de Nozay, 91461 Marcoussis Cedex France

(Received 31 March 2008; accepted 16 July 2008; published online 18 September 2008)

We have investigated the growth of the *c*-axis oriented aluminum nitride (AlN) thin films on (100) silicon by reactive dc magnetron sputtering at low temperature, considering the effect of the magnet configuration on plasma and film properties. It appears that a magnet modification can significantly modify both the plasma characteristics and the film properties. Electrical and optical characterizations of the plasma phase highlight that depending on the magnet configuration, two very different types of deposition process can be involved in the same deposition chamber. On the one hand, with a balanced magnetron (type 1), the deposition process enhances the production of AlN dimers in the plasma phase and enables to synthesize AlN films with different preferential orientations (100, 002, and even 101). On the other hand, a strongly unbalanced magnetron (type 2) provides a limited production of AlN species in the plasma phase and a strong increase in the ratio of ions to metal atom flux on the growing films. In the latter case, the ion energy provided by the ion flux to the growing film is typically in the 20–30 eV range. Thus, dense (002) oriented films with high crystalline quality are obtained without any substrate heating. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2978226]

I. INTRODUCTION

In the past decade, nitrides of group III semiconductors such as aluminum nitride (AlN) or gallium nitride (GaN) have been widely investigated as promising candidates for microelectronic and optoelectronic devices. Among them, AlN is one of the most interesting compounds since it exhibits many exceptional physical properties, such as a direct band gap (6.2 eV), a high acoustic wave propagation speed (10 400 m s⁻¹),¹ a high thermal conductivity (275 W K⁻¹ m⁻¹),² a high melting point (2200 °C),³ and a high dielectric constant (8.9).⁴

Among published results, aluminum nitride thin films have been produced through a variety of methods including gas source molecular beam epitaxy⁵ and chemical vapor deposition.⁶ However, these methods are expensive and the high processing temperatures required to reach satisfying properties are often incompatible with industrial back-end steps of microelectronic processes. Among other available techniques, direct current (dc) and radio frequency (rf) reactive magnetron sputtering have the advantage of being low temperature and low cost methods.

Many studies dedicated to AlN thin films deposited by magnetron sputtering have investigated the effect of the experimental parameters,^{7–14} such as target power, plasma pressure, nitrogen content, substrate temperature, or target to substrate distance. Nevertheless, among all published results, wide discrepancies have been observed. As an example of these, we can consider the reported effect of the nitrogen content in the discharge. Some authors^{9,13} observed a change

in the preferential orientation from (002) to (100) with increasing nitrogen content from 20% to 50%. Other groups^{7,12,14,15} reported on optimized well oriented (002) films obtained with 75% nitrogen content. Similarly, divergent results are reported for the pressure effect. Some authors attributed a transition from (002) to (100) orientation to the increasing pressure,^{9,11–13} whereas other teams working in similar experimental conditions never observed such transition.^{8,10,14} Such examples of contradictory results can easily be found in literature for all the experimental parameters described above.

Therefore, one may expect that another driving parameter exists, which is not fully described in literature. This would have a significant impact on plasma and film properties. One of the experimental parameters, which has never been taken into account in previous studies, is the spatial distribution and the strength of the magnetic field generated by the magnetron source. However, significant effect of the magnetic field profile on the substrate current and on ion/metal flux ratio has been reported by Arnell and Kelly.¹⁶ Rohde *et al.*¹⁷ demonstrated the impact of the magnetic field characteristics on titanium nitride (TiN) films using a dual unbalanced magnetron system. Hultman *et al.*^{18,19} reported that the incident ion/metal flux ratio on microstructure and texture of TiN films grown by high-flux low-energy ion irradiation during magnetron sputtering has a significant effect on film properties. Moreover Musil *et al.*²⁰ found a correlation between the energy delivered to the growing films and the hardness of superhard materials such as Ti(Fe)N_x. In the present study, the impact of the magnetic field spatial distribution on plasma characteristics and AlN film properties has

^{a)}Electronic mail: pierre-yves.tessier@cnrs-imn.fr.

been investigated in order to bring an explanation to the contradictions observed in some published results.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

AlN thin films were deposited by reactive sputtering using a dc magnetron sputtering system in an argon/nitrogen mixture. The equipment was previously described.²¹ Briefly, AlN films were deposited at room temperature in a customized reactor equipped with a 2 in. magnetron cathode and a pure aluminum (Al) target (purity 99.9995%).

The two magnetic field configurations of the magnetron used in this experiment will be described in Sec. III.

AlN films were deposited on bare (100) silicon wafers at a pressure, P , ranging from 0.3 to 2 Pa, for a total gas flow, Φ , of 12.5 SCCM (SCCM denoted cubic centimeter per minute at STP). The nitrogen to argon flow rate ratio [$R_{N_2} = \Phi_{N_2}/(\Phi_{Ar} + \Phi_{N_2})$] was brought from 10% to 60%, the target power was fixed at 150 W and the target to substrate distance, G , was 3 or 4 cm.

Surface morphology and cross section images of 1–3.5- μm -thick films were performed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL-type JSM 6400F. The chemical composition of the films was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) using a PGT IMIX-PTS probe operating at 10 kV.

The AlN films were also analyzed by elastic recoil detection analysis (ERDA) using a 35 MeV Cl^{7+} ion beam. The angle between the normal to the sample and the incoming beam was 75° , and the scattering angle was equal to 31° . The analyzed area was roughly $2 \times 1 \text{ mm}^2$. A separate recoil spectrum was recorded for each light ion (C–Al) plus a Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) spectrum of scattered Cl ions. Hydrogen atoms were detected using a separate solid state detector preceded by an Al foil to stop other scattered and recoiled ions. All ERDA spectra and the RBS spectrum (Cl scattering) were fitted simultaneously using Nuno's DataFurnace program.²²

The film microstructure was determined from x-ray diffraction (XRD) patterns recorded on a Siemens D5000 using $\text{Cu } K\alpha$ radiation ($k=1.540\,598 \text{ \AA}$) operating in $\theta/2\theta$ configuration. The pole figure measurements were performed on a D5005 equipped with a Goebel-mirror 2:1.

The analysis of the plasma light was performed by optical emission spectroscopy (OES). The light was collected by an optical fiber located in front of a UV grade window. The collected light was analyzed by a 500 mm focal monochromator and then recorded on a charged coupled device detector.

Residual stress was deduced from the variation of the substrate curvature before and after film deposition using the Stoney formula and the bending method.²³ The value of $E_s/(1-\nu_s)$ for substrate Si(100) is $1.8 \times 10^{11} \text{ Pa}$. E_s and ν_s are Young's modulus and Poisson ratio of the substrate, respectively.

Spatially resolved Langmuir probe measurements were realized using a Smart Probe from Scientific Systems, equipped with a 7 mm long and 0.25 mm in diameter tungsten tip. The probe was cleaned between two measurements

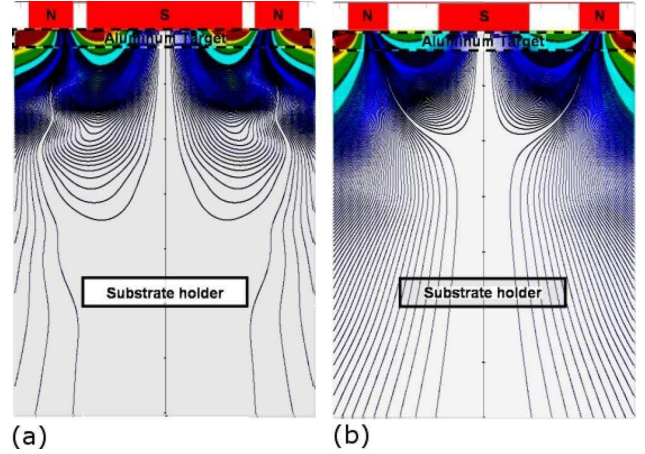


FIG. 1. (Color online) Spatial distribution of magnetic field lines for type 1 (a) and type 2 (b) magnetron configurations.

to avoid the formation of any insulating film on the probe tip. The measurements were performed for magnetic field strength less than 10 mT so that the Larmor radius R_l is greater than the probe radius, thus the decrease in the electron diffusion coefficient can be neglected (At 10 mT, $R_l = 0.34 \text{ mm}$ for 2 eV electron temperature (T_e), and 0.58 mm for $T_e = 6 \text{ eV}$).

The electronic density and temperature were extracted from the electron energy partition distribution function while the floating (V_f) and plasma potentials (V_p) were deduced from the zero of the $I(V)$ and $d^2I(V)$ curves, respectively. The ion flux was calculated assuming that the charged particles velocity obeys the Bohm criteria. To a first approximation, as far as the Ar^+ , N_2^+ , and N^+ relative densities are unknown, the mean ion mass was calculated from the argon and nitrogen contents in the Ar/N_2 mixture. The ion energy is given by $E_i = V_p - V_f$.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Magnetic field configuration

Figure 1 shows spatial distribution of the magnetic field lines for the two magnet configurations. Field lines were drawn from spatially resolved measurements of the magnetic field strength profiles using two Hall effect probes (providing the radial and the axial magnetic field components). The formula given by Clarke *et al.*,²⁴

$$\psi_m(r, z) = \int_0^r r' B_z(r', z) dr',$$

was therefore used to calculate the magnetic flux. Briefly, the magnetic field is calculated for each point while assuming that the flux between two field lines remains constant, the field lines are then rebuilt while keeping the flux constant between two lines.

As can be seen in Fig. 1(a), the first magnetic configuration exhibits lines concentrated close to the target which limits the plasma diffusion toward the substrate. Such a configuration, called conventional magnetron by Arnell and

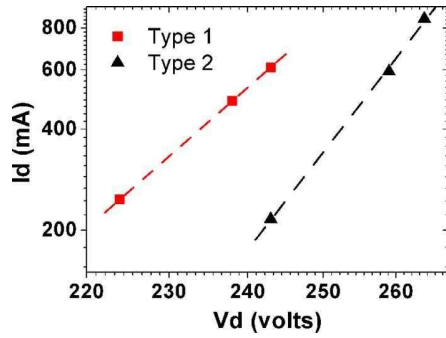


FIG. 2. (Color online) Evolution of the target current vs target voltage for the two magnetic configurations. ($P=1$ Pa, $R_{N_2}=20\%$). In continuous line, fit with the $I=KV^n$ law; $n \approx 11.1$ and $K \approx 1.83 \times 10^{-24}$ A V $^{-n}$ for type 1; $n \approx 16.4$ and $K \approx 1.78 \times 10^{-37}$ A V $^{-n}$ for type 2.

Kelly,¹⁶ or intermediate configuration (type 1) by Windows and Savvides,²⁵ provides a weak substrate current during the deposition process.

The magnetic field lines obtained in the second magnet configuration are displayed in Fig. 1(b). As in the first configuration, the magnetic field lines close to the cathode are responsible for the magnetron effect. However, contrary to the first configuration, the magnetic field lines are directed toward the substrate allowing the plasma diffusion from the cathode to the substrate. Such a configuration, called unbalanced magnetron by Arnell and Kelly,¹⁶ and type 2 by Windows and Savvides,²⁵ leads to a higher substrate current. The notation of Windows and Savvides, i.e., type 1 and type 2, will be used hereafter.

B. Plasma properties

1. Electron confinement

The effect of the two magnetic configurations on the electron confinement was first investigated by studying the evolution of the target voltage versus the target current. The results obtained for $P=1$ Pa, $R_{N_2}=20\%$ in both configura-

tions are reported in Fig. 2. The evolution of the current versus the voltage can be fitted by the following relation:²⁶ $I=KV^n$, with n equal to 11.1 and 16.4 for types 1 and 2 configurations, respectively. According to Maniv and Westwood,²⁷ the increase in the n value is characteristic of a better electronic confinement. Thus, as a first result, the electronic confinement efficiency is higher for type 2. This result is fully consistent with the spatial magnetic field patterns presented in Fig. 1. Indeed, the strong magnetic field along the vertical axis existing in configuration type 2 inhibits the particle radial loss onto the chamber walls and thus provides a better electronic confinement.

A consequence of the better electronic confinement is that type 2 magnetron discharge can be maintained at lower pressure than type 1 configuration. In standard deposition conditions described above type 2 magnetron discharge can be maintained at 0.3 Pa, against 1 Pa in type 1.

In the following, the AlN films were first analyzed at their optimal growth working pressure in regards of the obtained film crystalline quality, i.e., 0.3 Pa for type 2 and 1 Pa for type 1. Then, AlN films were grown at the same pressure ($P=1$ Pa then $P=2$ Pa) in order to dissociate the pressure effect (namely, the effect of the species mean free path) from the magnetic configuration effect.

2. Langmuir probe measurements

Both spatial repartitions of the electronic density are presented in Fig. 3. These measurements were performed at $P=1$ Pa for type 1 and $P=0.3$ Pa for Type 2. For type 1 configuration, the electron density variation along the chamber diameter is presented on a linear scale for a considered surface (50×70 mm²). It ranges from 0.5×10^{10} to 2.5×10^{10} cm⁻³. For type 2 configuration, a decay of two orders of magnitude is observed in the electron density. Variations from 1×10^{11} cm⁻³, in the discharge center, to 5×10^9 cm⁻³, 2 cm away from the center, are observed. In addition, a plasma plume effect focalized toward the sub-

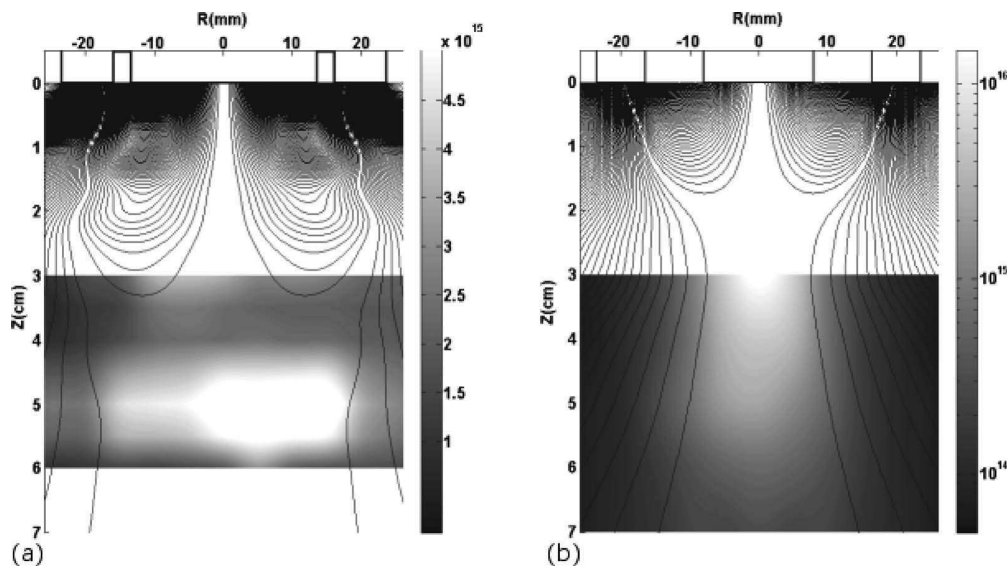


FIG. 3. Spatial distribution of the electron density (cm⁻³) for the type 1 (a) and type 2 (b) configurations. R is the lateral distance from the target center and Z the target to substrate distance. ($P=1$ Pa (type 1) and 0.3 Pa (type 2), $R_{N_2}=20\%$).

TABLE I. Plasma and films properties obtained with the two magnetic configurations at different pressures ($R_{N_2}=20\%$).

	Electron density (cm^{-3})	Φ_{Al} ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	Φ_{ion} ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\Phi_{\text{ion/Al}}$	AlN/Al (OES)	$\langle E_{\text{ion}} \rangle$ (eV)	Preferential Crystalline Orientation
Type 1 ($P=1$ Pa)	1.9×10^{10}	1.5×10^{15}	1.5×10^{15}	1	2×10^{-3}	11	002
Type 1 ($P=2$ Pa)	2.5×10^{10}	9×10^{14}	2.5×10^{15}	3	7×10^{-3}	8	100
Type 2 ($P=0.3$ Pa)	1×10^{11}	3.7×10^{15}	2×10^{16}	5	3×10^{-4}	25	002
Type 2 ($P=1$ Pa)	1.6×10^{11}	3.1×10^{15}	2.1×10^{16}	6.5	5×10^{-4}	20	002/101
Type 2 ($P=2$ Pa)	2×10^{11}	9.8×10^{14}	2.4×10^{16}	24	8×10^{-4}	15	002/101

strate center is clearly seen. The electron density at the discharge center is also higher ($2.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) at 1 Pa than in type 1 configuration (Table I).

The spatial distributions of the ion flux are presented in Fig. 4. In both cases, the ion flux spatial distribution is similar to that of the electron density. A homogeneous distribution is observed in type 1 configuration with an ion flux variation between 1 and $5 \times 10^{15} \text{ ion cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A focalized flux profile ranging from 1×10^{14} up to $1 \times 10^{16} \text{ ion cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ is observed in type 2 configuration. The same gradient and plume effect as the one described for the electronic density is observed.

The average electronic temperatures are 4.5 and 2.5 eV for type 2 (at 0.3 Pa) and type 1 (at 1 Pa) configuration, respectively. This difference is related to the confinement enhancement, which reduces the loss of electrons on the wall and thus increases their temperature. The electron temperature measured in type 2 at 1 Pa is 3 eV. The energy of ions impinging the substrate is also consequently modified. This latter varies from 15 to 25 eV for type 2, and from 8 to 11 eV for type 1 configuration depending on the operating pressure (see Table I).

The metallic flux (Φ_{Al}) arriving on the substrate has been evaluated from the deposition rate R_d using Eq. (1) and assuming that the film density ρ is close to the bulk one, i.e., 3.2 g cm^{-3} . The neutral flux is given by

$$\phi_{\text{Al}} = \frac{R_d N_A \rho}{M_{\text{AlN}}},$$

where N_A is the Avogadro number and M_{AlN} is the atomic relative AlN mass.

The results are presented in Tables I and II. For optimized deposition conditions in type 2 configuration, the metal flux (Al flux in Table II) is increased by a factor 1.5 and the ion to metal ratio is one order of magnitude higher than in type 1 configuration.

3. Optical emission spectroscopy

OES analyses were performed for a target power of 150 W, in both cases, at $P=1$ Pa for type 1 configuration and at $P=0.3$ and 1 Pa for type 2 configuration. The two emission lines of interest for AlN deposition have been studied for various discharge nitrogen contents: the AlN emission (reactive species) at 507.7 nm and the aluminum atomic line (metallic species) at 396.17 nm. Figure 5 shows the evolution of the AlN to Al intensity ratio for a nitrogen content, R_{N_2} varying from 20% to 95%. These curves are roughly significant of the relative evolution of the reactive species concentration in the plasma, i.e., AlN species compared to the aluminum atom (Al species) concentration versus the nitrogen content in the discharge for the two configurations.

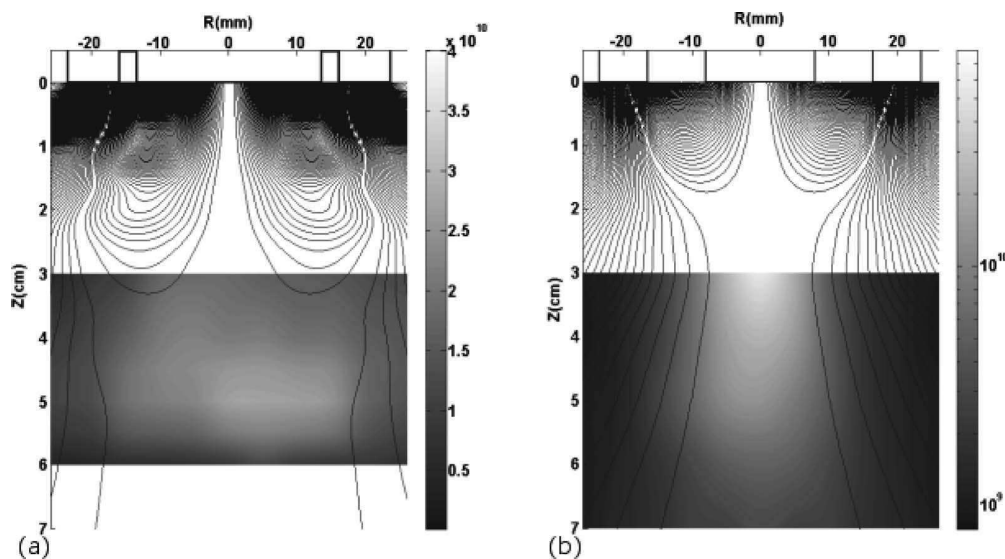


FIG. 4. Spatial distribution of the Bohm ion flux ($\text{ion cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), type 1 (a) and type 2 (b). R is the lateral distance from the target center and Z is the target to substrate distance [$P=1$ Pa (type 1) and 0.3 Pa (type 2), $R_{N_2}=20\%$].

TABLE II. Comparison of neutral and ion fluxes values at the substrate location in optimized deposition conditions for both magnetic configurations.

Experimental conditions	$P=1$ Pa $R_{N_2}=20\%$ $G=4$ cm	$P=0.3$ Pa $R_{N_2}=20\%$ $G=3$ cm
	Type 1	Type 2
Magnetron		
Aluminum flux (at. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	1.5×10^{15}	3.9×10^{15}
Ion flux (at. $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)	1.4×10^{15}	2.3×10^{16}
Ion / aluminum ratio	0.95	6

In type 1 configuration, an increase in the nitrogen content leads to an increase in the AlN concentration in the plasma by two orders of magnitude compared to the Al atom one. Such a variation is expected to induce significant effects on film properties. In type 2 configuration at 0.3 Pa, a weaker increase in the AlN concentration is observed as the nitrogen content is increased. The AlN to Al intensity increases by less than one order of magnitude for a nitrogen content variation from 20% to 70%. The same observation is made at $P=1$ Pa for R_{N_2} between 20% and 95%.

In the experimental conditions used for this study, the mean free path of sputtered species is significantly lower at 1 Pa (around 1 cm) than at 0.3 Pa (roughly 3 cm). Consequently, in type 2 configuration, nitridation of aluminum species will mainly take place at the substrate surface, in agreement with the low intensity of the aluminum nitride emission line even at higher pressure due to higher deposition rate (Table I). On the contrary, the evolution is different in type 1 configuration. This evolution can be attributed to two main effects: at first, at low nitrogen content, the probability of reaction in the plasma gaseous phase between aluminum atoms and nitrogen species is low and the nitridation of aluminum atoms into aluminum nitride takes place at the substrate surface, as in type 2 (high deposition rate and low AlN to Al intensity ratio); second, at high nitrogen content, the higher intensity of AlN emission is significant of a higher probability for Al species nitridation in the gas phase. This change in plasma composition leads to two different deposition processes: a metallic one at low nitrogen content where aluminum atoms reach the substrate, and a nitrating one at high nitrogen content where mainly Al-N species are impinging onto the substrate.

Through the analysis of plasma properties, two types of sputtering processes can be defined. Type 1 configuration

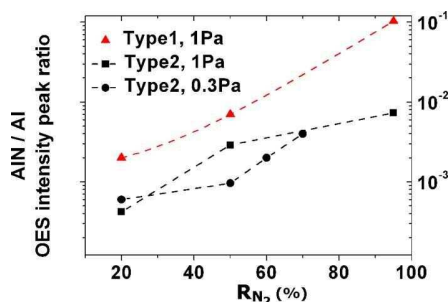


FIG. 5. (Color online) Evolution of the AlN/Al intensities ratio vs the nitrogen content in the gas phase for the two magnetic configurations.

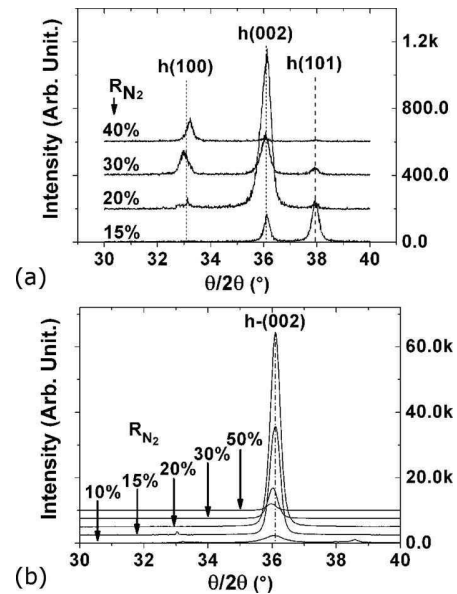


FIG. 6. XRD patterns of AlN films obtained at different nitrogen contents, in type 1(a) and type 2 (b) configurations (type 1: $P=1$ Pa, type 2 $P=0.3$ Pa).

clearly provides a homogeneous discharge with low ion flux and electron density. The interesting property of such a discharge lies in its ability to provide a higher flux of AlN reactive species and a lower Al atom flux. On the contrary, type 2 configuration provides high fluxes of metallic species and ions. Consequently, the energy transfer to the growing film is significantly increased as compared to type 1 configuration. The effect of such a process modification on the composition and structure of the synthesized films is investigated in Sec. III C.

C. Film characterization

AlN films were deposited in both configurations without any substrate heating in the same experimental conditions as the ones used for OES measurements: 150 W dc power, total pressure $P=1$ Pa and 0.3 Pa, for types 1 and 2 configurations, respectively, and for a nitrogen content R_{N_2} varying between 10% and 50%.

The evolution of XRD diagrams of AlN films obtained in both configurations for different nitrogen contents are presented in Fig. 6. In type 1 configuration [Fig. 6(a)] the preferential orientation changes from a mixture of (101) and (002) orientations at low nitrogen content ($R_{N_2} < 20\%$), to a (100) orientation for $R_{N_2} > 30\%$. For $20\% < R_{N_2} < 30\%$, the (002) orientation is favored. Such a modification of the preferential orientation with the nitrogen content was observed by many researchers^{9,13} and confirmed by calculation.¹³ Nevertheless, in such a configuration, the films still exhibit a weak texture as measured by XRD intensity. Moreover, according to the Sheerer formula, the crystallite size, deduced from the full width at half maximum (FWHM) of diffraction peaks, remains small and lower than 30 nm. Thus, even if other experimental parameters such as dc power, pressure, or target to substrate distance were optimized previously, the crystalline quality of such films remains poor. As published

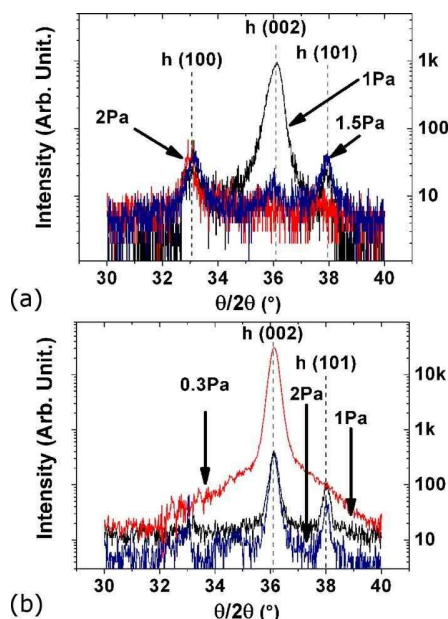


FIG. 7. (Color online) XRD diagram of AlN obtained at different pressures in (a) type 1 configuration (b) type 2 configurations. ($R_{N_2}=20\%$).

earlier,²⁸ these results are correlated with the huge increase in relative AlN reactive species in the plasma phase, and consequently to the transition to a nitriding process above 20% of nitrogen content.

In type 2 configuration, the evolution of XRD patterns versus nitrogen content is really different [Fig. 6(b)]. For $10\% < R_{N_2} < 20\%$, an improvement of the crystalline quality is observed. Then, as R_{N_2} is increased from 20% to 50%, the XRD intensity decreases, which is indicative of a lower crystalline quality. Nevertheless, the films remain (002) oriented, i.e., the c -axis is normal to the surface.

The pressure effect was also investigated to fully compare the two processes. Table I presents the ion and neutral fluxes for both discharges and Figs. 7(a) and 7(b) present the XRD diagram of the obtained films. In type 2 configuration, an increase in pressure leads to an increase in the reactive species concentration but this latter is still low as compared to the value obtained in type 1 configuration. The films obtained in such conditions exhibit (002) and (101) preferential orientations.

In type 1 configuration, an increase in pressure, even if the nitrogen content is 20%, significantly increases the reactive species in the discharge leading to (100) preferentially oriented films [Table I and Fig. 7(a)]. Such modification has already been observed by Ishihara *et al.*⁹ and has been explained by the deposition of Al–N dimers which favors the growth of (100) oriented films. This result has later been supported by numerical simulation. Xu *et al.*¹³ showed that the length of the bond formed by AlN clusters in the plasma gaseous phase (0.1883 nm) is similar to the length of the bond involved in the (100) plane growth (0.1885 nm). The AlN clusters created in the plasma are thus directly involved in the formation of (100) preferentially orientated films.

The chemical composition of the AlN films was investigated by EDS and ERDA measurements. The oxygen content

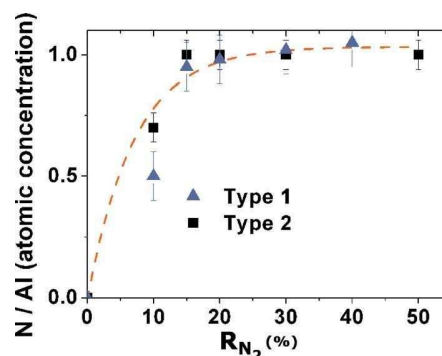


FIG. 8. (Color online) Evolution of the N/Al ratio vs the nitrogen content in the gas phase for the two magnetic configurations (type 1: $P=1$ Pa, type 2: $P=0.3$ Pa).

of type 1 samples was 5 at. % against 0.5 at. % for type 2 samples. This lower oxygen content is certainly due to a higher deposition rate and to a sputtering of oxygen at the film surface by the energetic argon ions during the growth. Figure 8 displays the evolution of the N/Al ratio in the film versus R_{N_2} for the two configurations. The evolution is similar in both cases: the N/Al ratio reaches the stoichiometric value 1 for $R_{N_2} > 15\%$ and remains stable at 1 up to 50% of nitrogen. A huge increase is observed for nitrogen content in the 10%–20% range, which is well correlated with the drastic improvement of the crystalline quality in both configurations. It is well known that a chemical composition improvement leads to a crystalline quality improvement. For a further increase in nitrogen content above 20%, a decrease in the film quality is observed even for stoichiometric films. Since ERDA and EDS measurements do not show any evolution of the chemical composition with the increasing nitrogen content in the gas phase, we can exclude N insertion at vacancies in the AlN structure. Thus backscattering particles have to be considered. Due to the mass difference among the plasma ions and the target atoms $M_{N^+} < M_{Al} < M_{Ar^+}$, the backscattering coefficient of N^+ ions is higher than that of Ar^+ , so that a larger fraction of N^+ and N_2^+ are neutralized and reflected with a high energy back from the target surface to the substrate. Therefore the Al–N growth is hindered by energetic species which can break Al–N bonds at the surface of the growing film. Hence, the nitrogen content should be low enough to minimize backscattering of high-energy atoms allowing to obtain well crystallized films.

Figure 9 presents SEM images of AlN films obtained in both configurations. (002) oriented AlN films obtained in type 1 [Fig. 9(a)] exhibit a typical columnar structure, classically obtained by physical vapor deposition technique. According to the Thornton material diagram,²⁹ such a structure can be associated with zone 1 of the diagram, where the structure is characterized by well defined columns separated by voids, mainly created by statistical roughening and self-shadowing phenomena, leading to films with weak density. These observations are well correlated with the residual stress values measured for both types of films. In type 1 configuration, AlN films exhibit a weak tensile stress of 0.5 GPa, whereas AlN films obtained in type 2 configuration display a higher compressive stress of 1.5 GPa.

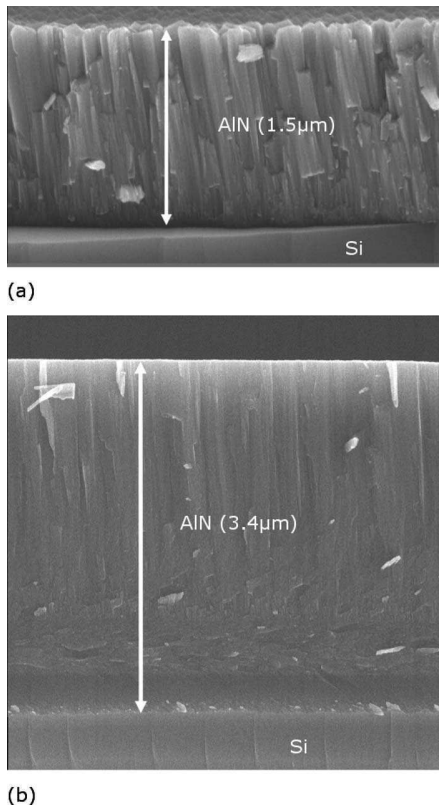


FIG. 9. SEM images of the cross section of (002) orientated films obtained in (a) type 1 and (b) type 2 configurations.

In type 2 [Fig. 9(b)], the columns are still visible but the structure appears more compact, without any voids. Such a structure exhibits a higher density associated with zone 2 of the Thornton materials diagram.²⁹

According to the Thornton parameter, i.e., the T/T_m ratio where T is the substrate temperature and T_m is the melting temperature, such a transition cannot be explained by a T/T_m increase (close to 0.1 in our case) but through an increase in the ion to neutral flux ratio. In the Arnell and Kelly classification,¹⁶ the ion energy and the ion to neutral flux ratio are involved in the diagram, and thus more adapted to our study. Therefore, the observed transition could be associated with the one between zones 2 and 3 of the Arnell and Kelly classification.

Figure 10 shows the XRD pattern of the AlN film obtained in type 2 configuration. The $\theta/2\theta$ measurement [see Fig. 10(a)] exhibits a narrow peak with a FWHM lower than 0.1° . The corresponding rocking curve [Fig. 10(b)] shows a FWHM lower than 2° , indicative of an AlN film orientated along the c -axis. The films texture was investigated by a pole diffraction figure, displayed in Fig. 11 for the second configuration. The FWHM of the [002] plane around the χ axis is equal to 2° in the two directions, implying a high texture degree. This value is clearly lower than the one reported by Brunet *et al.*³⁰ (FWHM = 16°) for AlN films obtained by rf sputtering at 300°C . For films obtained in type 1 configuration [solid line curve in Fig. 10(b)], the rocking curve measurement shows a very large FWHM equal to 20° , significant of a weak texture degree.

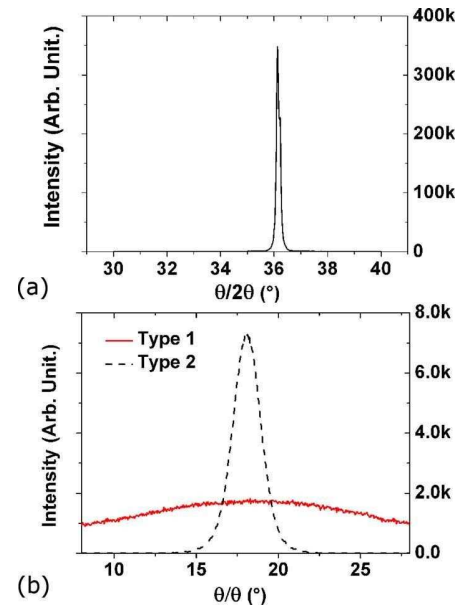


FIG. 10. (Color online) XRD pattern for AlN film obtained in type 2 configuration ($P=0.3$ Pa, $R_{N_2}=15\%$) (a). Rocking curve (b), in dash line for AlN film obtained in type 2 configuration ($P=0.3$ Pa, $R_{N_2}=15\%$), in solid line for a film obtained in type 1 configuration ($P=1$ Pa, $R_{N_2}=20\%$).

IV. CONCLUSION

The synthesis of aluminum nitride films by reactive magnetron sputtering has been investigated. It appears that the magnetic configuration can significantly influence the film quality and their preferential orientation. Two types of processes can be clearly defined depending on the magnetic configuration.

First, with a conventional balanced magnetron (type 1), the reactive species concentration significantly varies with nitrogen content in the plasma and a low ion to neutral flux ratio is observed leading to a poor crystalline quality. In that case, the AlN films exhibit a low tensile residual stress, low grain size, and oxygen content close to 5%. In addition, such a configuration offers the possibilities to select the crystalline orientation by making the nitrogen content in the gas phase vary.

Second, using an unbalanced magnetron (type 2), the concentration of Al-N dimer species is low and not strongly influenced by either the nitrogen content in the discharge or

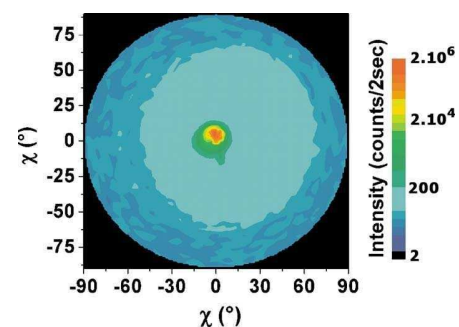


FIG. 11. (Color online) Pole diffraction figure on (002) x-ray reflection peak of AlN film obtained in type 2 configuration, $2\theta=35.8^\circ$ and $\theta=16.27^\circ$. ($P=0.3$ Pa, $R_{N_2}=15\%$).

the plasma pressure. For this configuration, highly textured and *c*-axis oriented, i.e., (002) AlN films are obtained, whatever the nitrogen content is. A high ion flux with energy around 20 eV range is striking on the growing film. Consequently, compressively stressed AlN films are obtained without any substrate heating, with a larger grain size (in the 80–100 nm range), a higher density and a low oxygen content below 0.5%. The optimization of the deposition conditions allows the increase in both the texture and the crystal-line quality of the films, by minimizing the reactive species flux and optimizing the ion to neutral ratio.

Our study highlights how the choice of the magnetron configuration modifies the plasma characteristics and strongly influences the film properties. Such investigation may bring an insight into the contradictions observed in some published results and gives a qualitative explanation to the wide range of sputtered AlN film quality reported in literature.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Alcatel-Thales III-V Laboratory (France). One author (C. Duquenne) would like to thank Dr. F. Munnik from Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (Germany) for ERDA measurements and Dr. Joerg Grenzer from Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (Germany) for the pole diffraction figures. A. Barreau from the CMC-Université de Nantes (France) is acknowledged for SEM observations.

C. Duquenne is particularly grateful to S. Kervivion, A. Granier, and C. Ewels for insightful comments and critical reading of the manuscript.

¹H. Okano, N. Tanaka, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakano, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 166 (1994).

²G. A. Slack and S. F. Bartram, *J. Appl. Phys.* **46**, 89 (1975).

³J. B. MacChesney, P. M. Bridenbaugh, and P. B. O'Connor, *Mater. Res. Bull.* **5**, 783 (1970).

⁴A. T. Collins, E. C. Lightwolers, and P. J. Dean, *Phys. Rev.* **158**, 833

(1967).

⁵L. B. Rowland, R. S. Kern, S. Takana, and R. F. Davis, *J. Mater. Res.* **8**, 2310 (1993).

⁶H. N. Manasevit and W. I. Simpson, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1725 (1969).

⁷F. S. Ohuchi and P. E. Russell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**, 1630 (1987).

⁸G. F. Iriarte, F. Engelmark, and I. V. Katardjiev, *J. Mater. Res.* **17**(6), 1469 (2002).

⁹M. Ishihara, S. J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, and Y. Ide, *Thin Solid Films* **316**, 152 (1998).

¹⁰M. Clement, E. Iborra, J. Sangrador, A. Sanz-Hervas, L. Vergara, and M. Aguilar, *J. Appl. Phys.* **94**, 1495 (2003).

¹¹H.-C. Lee, G.-H. Kim, S.-K. Hong, K.-Y. Lee, Y.-J. Yong, C.-H. Chun, and J.-Y. Lee, *Thin Solid Films* **261**, 148 (1995).

¹²C. C. Cheng, Y. C. Chen, H. J. Wang, and W. R. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 2238 (1996).

¹³X.-H. Xu, H. S. Wu, C. J. Zhang, and Z. H. Jin, *Thin Solid Films* **388**, 62 (2001).

¹⁴C. Mirpuri, S. Xu, J. D. Long, and K. Ostrikov, *J. Appl. Phys.* **101**, 024312 (2007).

¹⁵F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottoson, P. Muralt, and S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2664 (2001).

¹⁶R. D. Arnell and P. J. Kelly, *Surf. Coat. Technol.* **112**, 170 (1999).

¹⁷S. L. Rohde, W. D. Sproul, and J. R. Rohde, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1178 (1991).

¹⁸L. Hultman, W.-D. Münz, J. Musil, S. Kadlec, I. Petrov, and J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 434 (1991).

¹⁹L. Hultman, J.-E. Sundgren, J. E. Greene, D. B. Bergstrom, and I. Petrov, *J. Appl. Phys.* **78**, 5395 (1995).

²⁰J. Musil, H. Polakova, J. Suna, and J. Vlcek, *Surf. Coat. Technol.* **177–178**, 289 (2004).

²¹B. Angleraud and P. Y. Tessier, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 1093 (2003).

²²N. P. Barradas, C. Jeynes, and R. P. Webb, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 291 (1997).

²³G. G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **82**, 172 (1909).

²⁴G. A. Clarke, N. R. Osborne, and R. R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1166 (1991).

²⁵B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 196 (1986).

²⁶J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 171 (1978).

²⁷S. Maniv and W. D. Westwood, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 743 (1980).

²⁸C. Duquenne, B. Popescu, P. Y. Tessier, M. P. Besland, Y. Scudeller, C. Brylinski, S. Delage, and M. A. Djouadi, *Plasma Processes Polym.* **4**, S1 (2007).

²⁹J. A. Thornton, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).

³⁰F. Brunet, F. Randriamora, A. Deneuille, P. Germi, B. Anterion, and M. Pernet, *Mater. Sci. Eng., B* **59**, 88 (1999).

Epitaxial growth of aluminum nitride on AlGaIn by reactive sputtering at low temperature

C. Duquenne,¹ M. A. Djouadi,^{1,a)} P. Y. Tessier,¹ P. Y. Jouan,¹ M. P. Besland,¹
C. Brylinski,² R. Aubry,³ and S. Delage³

¹*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière,
BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France*

²*Lab. de Phys. de la Matière, Inst. Nat. des Sci. Appliquées de Lyon, 69100 Villeurbanne, France*

³*ALCATEL-THALES III-V LAB, Route de Nozay, 91461 Marcoussis Cedex, France*

(Received 9 June 2008; accepted 16 July 2008; published online 5 August 2008)

We report the synthesis of 1 μm thick single crystalline aluminum nitride films by dc magnetron sputtering on AlGaIn/GaN layer grown on sapphire substrate at low temperature (substrate temperature $<250^\circ\text{C}$). The microstructure of *c*-axis oriented AlN films deposited on Si (100) and AlGaIn (0001) substrates was studied by x-ray diffraction, selected area electron diffraction, and transmission electron microscopy. The optimization of process parameters, involving low energetic ion bombardment on film surface (20–30 eV) during the growth, leads to an increase in the surface mobility and thus promotes AlN epitaxial growth on AlGaIn substrate at 250°C . © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2967816]

Aluminum nitride (AlN) is a semiconductor exhibiting a hexagonal wurtzite structure, a wide band gap of 6.2 eV, a high melting temperature (2200°C), and high thermal conductivity ($\sim 300\text{ W K}^{-1}\text{ m}^{-1}$ at 300 K). This material, already widely used as insulating ceramics for piezoelectric sensors, is also very promising for microelectronics and optoelectronics. AlN is developed here for use as an active single crystal semiconductor offering excellent dielectric properties, high thermal conductivity, and a direct compatibility with most other III-V compounds. The applications include UV electroluminescence, high voltage/high frequency devices, and insulating coatings for passivation. For such new applications, either highly *c*-axis oriented films or single crystal layers need to be grown.

Epitaxial growth of AlN has already been achieved by chemical vapor deposition (CVD) (Ref. 1) or reactive molecular beam epitaxy (MBE).² Previous studies showed the possibility to obtain highly oriented AlN films on sapphire substrate by reactive sputtering at high temperature ($1000\text{--}1200^\circ\text{C}$) (Refs. 3 and 4) and more recently at an even lower temperature of 500°C .⁵

The AlN epitaxial growth has already been demonstrated on various monocrystalline substrates: epitaxial growth by reactive sputtering on sapphire substrate at 1200°C ,⁴ on 6H-SiC at 1000°C (Ref. 6) or on Si (111) at 600°C ,⁷ deposition on molybdenum by pulsed laser deposition (PLD) at 450°C ,^{8,9} and growth by CVD on Si (111) at 1000°C .¹⁰ However, such high temperature processing is not fully compatible with industrial back-end processes and thus inhibits the use of AlN layers in many applications of microelectronics.

In this paper, we demonstrate the epitaxial growth of AlN thin films by dc magnetron sputtering at low temperature ($T < 250^\circ\text{C}$) on AlGaIn/GaN/sapphire substrates (AlGaIn/GaN epitaxial structure grown by metallo-organic CVD (MOCVD) on sapphire). AlGaIn seeding epitaxial layer was selected as a substrate because of its wurtzite structure

exhibiting a reasonable lattice match with AlN (theoretical mismatch around 2.5%). Before being used as substrate, the silicon (100) and AlGaIn (0002) (Ga) surfaces were cleaned with acetone and ethanol, without any oxide removal or HF cleaning prior to AlN growth. Silicon substrate was first used for the optimization step of the process parameters.

AlN thin films were deposited using a dc magnetron sputtering system, in a reactive atmosphere composed of argon and nitrogen plasmas. The equipment has been previously described in Ref. 11. Briefly, AlN films were deposited in a customized reactor equipped with a 2 in. magnetron cathode and a pure aluminum target (purity of 99.9995%). AlN films were deposited at 0.3 Pa, for a dc power of 150 W, a target to substrate distance of 3 cm, and a gas mixture discharge N_2/Ar (20:80), on bare silicon (100) and AlGaIn surface of the AlGaIn/GaN epitaxial structure grown on sapphire.¹² The substrate holder was not intentionally heated or cooled. However, the ion bombardment provides a significant surface heating and measurements using a thermocouple probe show that the substrate temperature reaches 250°C under our deposition conditions. Langmuir probe measurements revealed ion energies in the 25 eV range and an ion to neutral ratio measured at the substrate location was roughly equal to 3.

Crystalline phases and growth directions of AlN films were determined by $\theta/2\theta$ x-ray diffraction (XRD) (Siemens D5000, Karlsruhe, Germany) with $\text{Cu K}\alpha$ ($k = 1.540\,598\text{ \AA}$) radiation operated at 40 kV and 30 mA. The rocking curve scan was performed with a detector at $2\theta = 36.1^\circ$ corresponding to the 2H-AlN (0002) reflection (JCPDS c25-1133) when the sample orientation θ was varied from 5° to 30° . Transmission electron microscopy (TEM) analysis was carried out on a TEM-FEG Hitachi HF 2000 operating at 200 kV with a Scherzer resolution of 0.23 nm.

Figure 1 presents the x-ray pattern and the associated rocking curve obtained for AlN film grown on silicon (100) and on AlGaIn (0001) substrate layer AlN film appears well crystallized and (0002) oriented in both cases. On Si, the XRD pattern exhibits only one diffraction peak at 36.1° , as-

^{a)}Electronic mail: abdou.djouadi@cnrs-imn.fr.

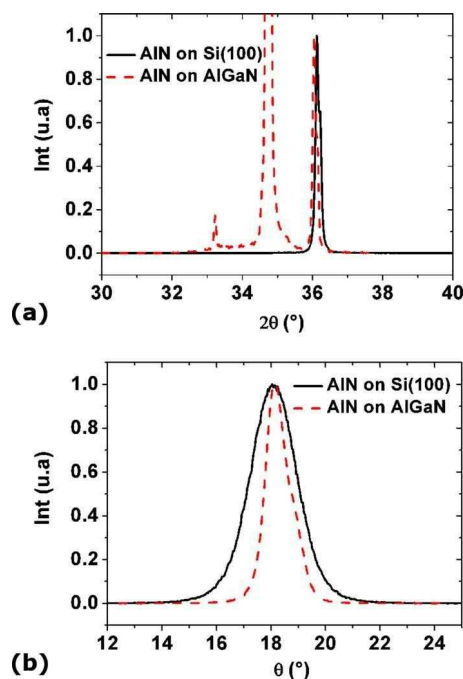


FIG. 1. (Color online) θ - 2θ x-ray diffraction patterns of AlN films grown on Si (100) (black curve) and AlGaN substrates (dashed red curve) (a) and associated rocking curves (b) of the $2H$ -AlN (0002) reflection at $2\theta=36.1^\circ$.

sociated with the (0002) preferential orientation of AlN. On AlGaN, three relatively sharp peaks are recorded at 33.22° , 34.80° , and 36.04° , which can be attributed respectively to the Al_2O_3 , GaN/AlGaN, and AlN crystalline structures. The full width at half maximum (FWHM) of the AlN (0002) peak was measured both in $\theta/2\theta$ and rocking curve configurations and shows values below 0.1° and 1° , clearly below the values obtained for films deposited on silicon substrate.

Figure 2 shows the evolution of the FWHM of the (0002) peak measured in the θ - 2θ XRD pattern of AlN film deposited on Si (100) for film thickness ranging from 150 nm up to $4.5 \mu\text{m}$. The FWHM of the (0002) XRD peak decreases with the film thickness from 0.325° at 150 nm to less than 0.1° at $4.4 \mu\text{m}$. At the same time, the FWHM of the associated rocking curve decreases from 7.5° to less than 2° for the same samples. The FWHM decrease is significant of a huge improvement of the crystalline quality of AlN films

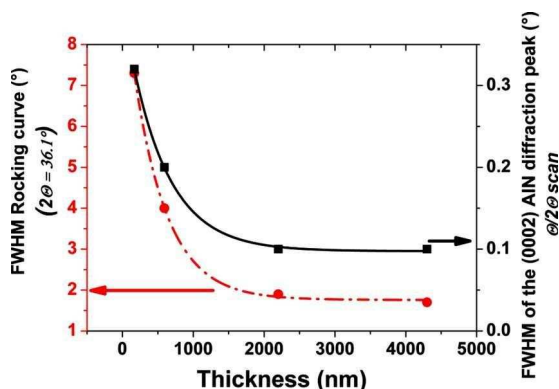


FIG. 2. (Color online) Evolution of the FWHM of the (0002) peaks obtained from θ - 2θ XRD patterns (black square) and from rocking curve (red circle) of the $2H$ -AlN (0002) reflection ($2\theta=36.1^\circ$), for AlN films, for thickness values ranging from 150 nm to $4.4 \mu\text{m}$ deposited on Si (100).

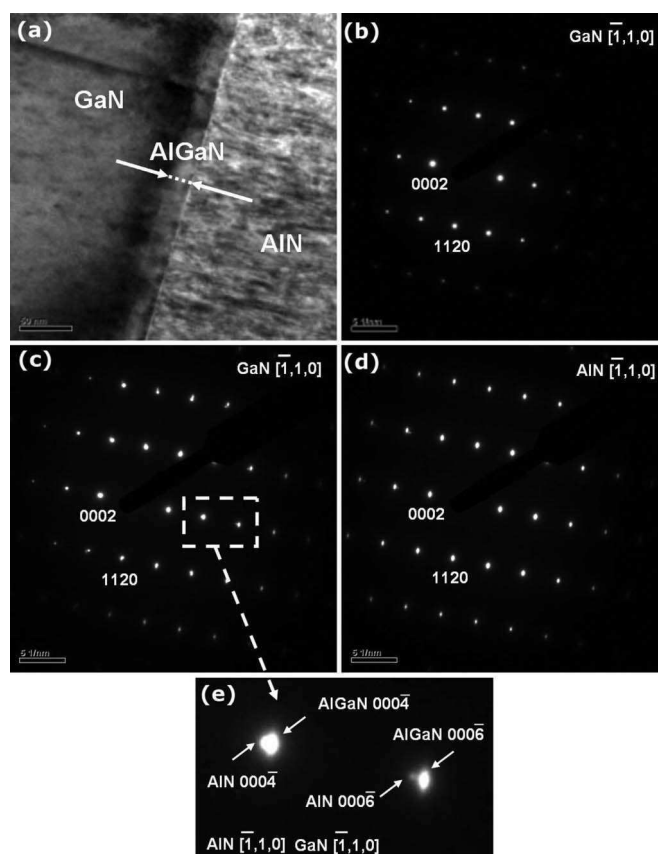


FIG. 3. Cross-sectional TEM images of a sputtered AlN film on AlGaN substrate (a), and associated SAED patterns of AlGaN substrate (b), AlGaN/AlN interface (c), AlN sputtered layer (d), and zoom on the diffraction spot of (c) obtained at the AlN/AlGaN interface (e).

closely related to the film thickness. Such behavior was explained by the formation of randomly oriented AlN grains which start at the interface and become better aligned with the film thickness.¹³

An in-depth analysis of the AlGaN/AlN interface was performed using high resolution TEM (HRTEM). Figure 3(a) shows the relatively abrupt interface between the AlN layer and the AlGaN substrate. The selected area electron diffraction (SAED) patterns, recorded for a spot size of 400 nm^2 , are presented in Figs. 3(b)–3(d), respectively, for the AlGaN substrate, the AlGaN/AlN interface, and the AlN sputtered film. Since AlN and AlGaN lattice parameters are within the same range, along a and c crystalline directions, the two films associated spots cannot be separated and are thus superimposed [Fig. 3(c)]. Only a zoom [Fig. 3(e)] on the second and third order diffraction spots in the electron diffraction patterns of Fig. 3(c) highlights the very small difference between both c parameters (i.e., $c_{\text{AlGaN}}=5.189 \text{ \AA}$ and $c_{\text{AlN}}=5.053 \text{ \AA}$). The sputtered film close to the interface appears well crystallised and c -axis orientated, as revealed by Fig. 3(c). The perfect ordered spots array of Fig. 3(d) demonstrates that the single crystal growth is sustained during the entire growth of the $1 \mu\text{m}$ thick AlN film.

The HRTEM image of the AlGaN/AlN interface (Fig. 4) obtained using a cross-section TEM sample shows a perfect abrupt interface without any intermediate amorphous layer. As it is well known that any AlGaN surface exposed to air rapidly becomes covered with a 1–2 nm thick native oxide. From the absence of native oxide layer as revealed by TEM

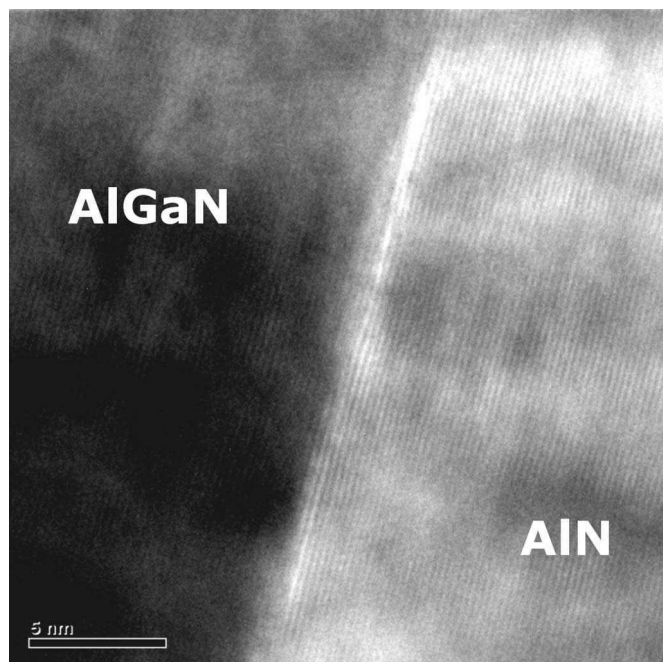


FIG. 4. HRTEM image of the AlGaIn/AlN interface.

picture, we assume that the native oxide has been smoothly sputtered by Ar^+ ion at the very beginning of the AlN growth by the ion bombardment, without any significant degradation of the AlGaIn crystal surface structure. Indeed, Williams¹⁴ has shown that GaN and AlN are extremely resistant to amorphization during ion irradiation due to efficient dynamic defect annihilation. This has been confirmed by Felderman *et al.*,¹⁵ who have sputter-cleaned with 500 eV nitrogen ions on AlN surface without detecting any amorphous layer formation. It appears that, even if the AlN is known for its low surface mobility at low temperature and its strong reactivity with impurities from the ambient atmosphere,⁶ high crystalline quality film can be obtained without the need for a UHV sputtering system (oxygen content of 0.5% as measured by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)) and intentional substrate heating.

In summary, we have shown that by an optimization of deposition parameters leading to an ion to neutral ratio equal to 3 and an ion energy in the 25 eV range it is possible to

deposit highly *c*-axis oriented AlN films on Si (100) and to achieve the epitaxial growth of AlN on AlGaIn (0002) (Ga) surface by dc magnetron sputtering at substrate temperatures as low as 250 °C. This result is attributed to the tailoring of the impinging ions energy which allows the removal of the thin native oxide layer and an enhancement of the surface mobility. Such a low temperature deposition process can thus lead to the integration of AlN films in high frequency micro-electronic devices for a large range of applications.

This work has been financially supported by the DGA under Contract No. 06 34 060. C. Duquenne would like to deeply thank Dr. F. Munnik from Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (Germ.) for ERDA measurements and E. Gautron (Fr.) from the CMC-Université de Nantes (Fr.) for HRTEM observation. C. Duquenne is particularly grateful to S. Kervivion for insightful comments and critical reading of the manuscript.

¹A. Dollet, Y. Casaux, M. Matecki, and R. Rodriguez-Clemente, *Thin Solid Films* **406**, 118 (2002).

²T. Kuyoma, M. Sugawara, Y. Uchiyama, J. F. Kaeding, R. Sharma, T. Onuma, S. Nakamura, and S. F. Chichibu, *Phys. Status Solidi A* **203**, 1603 (2006).

³W. J. Meng, J. A. Sell, G. L. Eesley, and T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* **74**, 2411 (1993).

⁴A. J. Shuskus, T. M. Reeder, and E. L. Paradis, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 155 (1974).

⁵F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottoson, P. Mural, and S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 2664 (2001).

⁶S. Tungasmita, J. Birch, P. O. A. Persson, K. Jarrendahl, and L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 170 (2000).

⁷W. J. Meng, J. Heremans, and Y. T. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2097 (1991).

⁸T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, and K. Nonaka, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 071919 (2006).

⁹K. Okamoto, S. Inoue, T. Nakano, T.-W. Kim, M. Oshima, and H. Fujioka, *Thin Solid Films* **516**, 4809 (2008).

¹⁰M. Morita, S. Isogai, N. Shimizu, K. Tsubouchi, and N. Mikoshiba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L173 (1981).

¹¹B. Angleraud and P. Y. Tessier, *Diamond Relat. Mater.* **12**, 1093 (2003).

¹²M.-A. di Forte-Poisson, M. Magis, M. Tordjman, R. Aubry, N. Sarazin, M. Peschang, E. Morvan, S. L. Delage, J. Di Persio, R. Quéré, B. Grimbart, V. Hoel, E. Delos, D. Ducatteau, and C. Gaquière, *J. Cryst. Growth* **272**, 305 (2004).

¹³B. H. Hwang, C.-S. Chen, H. Y. Lu, and T. C. Hsu, *Mater. Sci. Eng., A* **325**, 380 (2002).

¹⁴J. S. Williams, *Mater. Sci. Eng., A* **253**, 8 (1998).

¹⁵H. Feldermann, C. Ronning, H. Hofsäuss, Y. L. Huang, and M. Seibt, *J. Appl. Phys.* **90**, 3248 (2001).

RESUME

Ces travaux concernent la mise au point d'un procédé de synthèse de couches minces à basse température d'un matériau diélectrique à forte conductivité thermique pour la passivation de composants HEMT GaN hyperfréquence de puissance. A l'heure actuelle, les performances des composants HEMT (High Electron Mobility Transistor) GaN, bien que très supérieures aux performances des HEMT GaAs, sont directement limitées par la résistance thermique du dispositif. L'intégration d'un matériau de passivation à forte conductivité thermique devrait permettre de diminuer la résistance thermique des composants et d'accroître leurs performances. Le procédé magnétron a été choisi pour sa compatibilité avec les contraintes de température imposées par les technologies de la microélectronique.

Notre étude s'est orientée sur l'optimisation de la croissance de films minces de nitrure (AlN et BN) et leur caractérisation structurale par DRX, FTIR, SAED et HRTEM. Le procédé de dépôt a été caractérisé par sonde de Langmuir et analyses OES. Dans le cas de l'AlN, nous avons mis en évidence l'effet prépondérant de la configuration du champ magnétique sur la qualité structurale des films. Un tel contrôle du procédé a permis d'obtenir une croissance épitaxiale de l'AlN sur AlGaIn. Les propriétés thermiques des films ont été déterminées grâce au développement d'une méthode de mesure originale bien adaptée à la caractérisation des couches minces. Celle-ci nous a permis de mettre en évidence la corrélation entre les valeurs de conductivité thermique et les caractéristiques des films. In fine, une conductivité thermique de $170 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$ a été obtenue pour les films d'AlN.

Mots clés : Procédés plasmas, pulvérisation magnétron, Couches minces, Mesures thermiques, Management thermique, Nitrure d'aluminium, Nitrure de bore, AlN / BN

ABSTRACT

Optimization of plasmas processes for materials used in the thermal management and passivation of high power high frequency GaN and AlGaIn based devices.

This work is dedicated to the development and the optimization of a low temperature ($<300^\circ\text{C}$) thin film deposition process. The targeted material is a nitride dielectric (AlN, BN) with a high thermal conductivity dedicated to the passivation of high power high frequency HEMT GaN devices. Nowadays, the GaN HEMT (High Electron Mobility Transistor) performances are directly limited by their thermal resistance. The integration of a dielectric material with a high thermal conductivity is expected to improve the thermal behavior of the device and to increase their performances. The magnetron sputtering has been chosen for its compatibility with microelectronic processes.

This study addressed first an in depth study of magnetron sputtering deposition process for thin films (AlN and BN) and second an extended study of the physico chemical properties of the obtained thin films using XRD, FTIR, Raman spectroscopy, SAED and HRTEM. The magnetron sputtering process was studied by Langmuir probe measurement and Optical Emission Spectroscopy. In the case of AlN films, we highlighted the first order effect of the magnetic field configuration on the film properties. Such a process control allowed obtaining an epitaxial growth of AlN films on AlGaIn substrate at temperature below 250°C . The thermal properties of the thin films were investigated using an original electro-thermal measurement method well adapted to thin films. Such studies allowed underlining the relationship between thermal conductivity and thin film microstructure and to reach a further optimization of the thermal properties of AlN thin films up to $170 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Keywords : Cold Plasma, PVD, Magnetron sputtering, Thin films, Thermal properties, Thermal management, Aluminum nitride, Boron nitride.

Discipline : Sciences des Matériaux