



HAL
open science

Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS. Etude de la relation Elaboration - Microstructure - Comportement

Lionel Tenchine

► **To cite this version:**

Lionel Tenchine. Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS. Etude de la relation Elaboration - Microstructure - Comportement. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT: 2011GRENI026 . tel-00609077

HAL Id: tel-00609077

<https://theses.hal.science/tel-00609077>

Submitted on 18 Jul 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Lionel TENCHINE

Thèse dirigée par **Christel FAURE** et
codirigée par **Xavier BAILLIN**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de
Packaging et d'Intégration (CEA, LETI-MINATEC)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production**

Effet getter de multicouches métalliques pour des applications MEMS Etude de la relation Elaboration – Microstructure - Comportement

Thèse soutenue publiquement le **21 janvier 2011**,
devant le jury composé de :

M. Michel PONS

Directeur de recherche, INP de Grenoble (Président du jury)

M. Alain JACQUES

Directeur de recherche, INP de Lorraine (Rapporteur)

M. Frédéric SANCHETTE

Enseignant chercheur, UTBM (Rapporteur)

Mme Christel FAURE

Docteur, CEA/DRT (Directrice de thèse)

M. Xavier BAILLIN

Docteur, CEA/DRT/LETI (Co-encadrant)

M. Mustapha LEMITI

Professeur, INSA de Lyon (Examineur)

M. Joël COLLET

Ingénieur, TRONICS Microsystems (Invité)

Mme Cécile ROMAN

Ingénieur, ULIS (Invitée)



Cette thèse a été préparée au CEA¹, LETI²-MINATEC, au sein du Laboratoire des Technologies de Packaging et d'Intégration : 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble cedex 9.

-
1. Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
 2. Laboratoire d'Électronique et de Technologies de l'Information

A ma famille,

LE LOGICIEN, *au vieux monsieur.*

Voici donc un syllogisme exemplaire. Le chat a quatre pattes. Isidore et Fricot ont chacun quatre pattes. Donc Isidore et Fricot sont chats.

LE VIEUX MONSIEUR, *au logicien.*

Mon chien aussi a quatre pattes.

LE LOGICIEN, *au vieux monsieur.*

Alors, c'est un chat.

Eugène IONESCO, *Rhinocéros* (1959)

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'établir les liens entre élaboration, microstructure et comportement des getters non-évaporables (NEG) en couches minces, en vue de leur utilisation dans le cadre du packaging collectif des MEMS sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Après une étude bibliographique sur l'herméticité des MEMS et l'effet getter, la modification du comportement de piégeage de gaz par les NEG couches minces, engendré par l'ajout de sous-couches métalliques, est mise en évidence. Afin d'expliquer cette influence, la microstructure des couches minces est étudiée, notamment sa dépendance aux paramètres d'élaboration et aux traitements thermiques. Ensuite, le comportement macroscopique de piégeage de l'azote est caractérisé, de même que les mécanismes microscopiques d'activation et de pompage. Ces derniers permettent finalement d'élaborer quelques recommandations pour l'intégration des NEG couches minces dans les MEMS.

Mots-clés :

getter non-évaporable ; couches minces métalliques ; titane ; MEMS ; packaging sous vide ; température d'activation ; capacité de pompage ; microstructure ; adsorption ; absorption ; diffusion ; azote ; oxyde natif ; réduction ;

Abstract

Whilst satisfying low-cost requirements, performances and lifetime of many MEMS can be enhanced by performing wafer-level packaging of devices under vacuum or controlled atmosphere conditions. However, this implies the use of non-evaporable getters (NEG) inside MEMS cavities for residual gases removal. Relationships between elaboration, microstructure and pumping behavior of NEG thin films are investigated in this thesis. After a literature review on MEMS hermetic sealing and getter effect, NEG thin films pumping behavior modification by metallic sub-layers addition is presented. Then, in order to explain this modification, elaboration parameters and thermal treatments influence on thin films microstructure is analyzed. Lastly, nitrogen gettering behavior of NEG is characterized, as well as activation and pumping mechanisms. From these results, some recommendations for NEG thin films integration in MEMS are finally proposed.

Key-words :

non-evaporable getter ; metallic thin films ; titanium ; MEMS ; vacuum packaging ; activation temperature ; sorption capacity ; microstructure ; adsorption ; absorption ; diffusion ; nitrogen ; native oxide ; reduction ;

Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse Christel Faure. Je la remercie pour le temps qu'elle a consacré au suivi de l'avancement de mes travaux, et pour la pertinence de ses remarques qui m'ont permis de les mener à bien. Je la remercie également pour la relecture de ce mémoire, et l'ensemble des améliorations qui en ont découlées.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Xavier Baillin pour son encadrement au cours des trois années de thèse. Sa disponibilité, ses conseils avisés et son travail de relecture m'ont été d'un secours inestimable. Je le remercie d'avoir continuellement veillé à la rigueur de ma démarche. J'espère que ce mémoire saura en témoigner.

Je remercie monsieur Michel Pons de m'avoir fait l'honneur de présider ma soutenance de thèse. Je remercie messieurs Alain Jacques et Frédéric Sanchette pour leur contribution en tant que rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également les autres membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail : monsieur Mustapha Lemiti en tant qu'examinateur, ainsi que madame Cécile Roman et monsieur Joël Collet en tant qu'invités.

Je remercie Nicolas Sillon de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Technologies de Packaging et d'Intégration (LTPI). Partager plus de trois ans la vie de ce laboratoire a été une expérience des plus agréables et enrichissantes.

Je remercie chaleureusement les nombreuses personnes au CEA avec lesquelles j'ai eu la chance de pouvoir travailler. S'il m'est impossible d'être exhaustif, je tiens néanmoins à exprimer nominativement ma reconnaissance envers quelques-uns.

J'adresse mes remerciements à Pierre Nicolas, Pierre-Louis Charvet, Perrine Violet, Patrick Brunet-Manquat, ainsi que Didier Bloch, du Laboratoire de Caractérisation de la Fiabilité des Microsystèmes (LCFM). Participer, entre autres, à la conception et la réalisation du banc d'analyse de gaz résiduels utilisé dans cette étude m'a permis de découvrir le vaste monde de l'ultravide.

Je remercie Eugénie Martinez du Laboratoire de Caractérisation Physique Off-line (LCPO) de m'avoir formé à la mise en œuvre de la spectrométrie de photo-électrons X, et de m'avoir consacré du temps pour l'interprétation des résultats.

Je remercie Anne-Marie Papon du LCPO pour la réalisation des observations en microscopie électronique en transmission. Je la remercie pour la patience dont elle a fait preuve pour répondre à toutes mes questions.

Je remercie Patrice Gergaud du LCPO pour la réalisation des analyses de diffraction de rayons X présentées dans ce mémoire.

Je remercie Michel Levis du Laboratoire Composants Récupération de l'Energie (LCRE) de m'avoir formé à la technique de mise en ampoule pour la caractérisation des getters. J'espère un jour avoir l'occasion de mettre de nouveau à profit la maîtrise de la soudure du verre qu'il m'a transmise.

Je remercie Didier Scoperto du Service Des Opérations Technologiques (SDOT) pour son rôle essentiel dans le montage des différents bancs expérimentaux mis en place au cours de l'étude.

Je remercie également Helge Haas, Thibault Haccart et Frédéric Gustavo de l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) d'avoir mis à ma disposition l'évaporateur sous vide de la Plateforme des Technologies Amonts (PTA) au CEA, pour l'élaboration de mes getters couches minces.

Je remercie par ailleurs Guillaume Rodriguez du Département Plateforme Technologique Silicium (DPTS) pour l'élaboration de l'un des dépôts getters caractérisés dans le cadre des présents travaux.

Je remercie enfin très chaleureusement tous les membres du LPTI, permanents ou "de passage", que se soit ceux avec qui j'ai directement travaillé, en particulier Amandine Sion, Emmanuelle Lagoutte, Sophie Verrun, Claudine Bridoux, Charlotte Gillot, Michel Pellat, Gregory Enyedi, et Stéphane Caplet ; ou tous les autres qui, par l'accueil chaleureux au sein du laboratoire qu'ils m'ont réservé, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Par ailleurs, je ne saurais oublier de remercier Monique Drevon, qui au quotidien m'a été d'un grand secours.

Enfin et surtout, je remercie ma famille et mes amis. Merci de m'avoir soutenu sans relâche durant ces trois années.

Table des matières

Résumé	5
Mots-clés	5
Abstract	5
Keywords	5
Remerciements	6
Table des matières	9
Table des figures	13
Liste des tableaux	17
Introduction	19
1 Getters couches minces pour les MEMS	21
1.1 Vide intégré et herméticité dans les MEMS	21
1.1.1 La technologie MEMS	21
1.1.2 Packaging des MEMS	24
1.1.3 Vide, atmosphère contrôlée et herméticité	31
1.1.4 Solution technologique : les getters	37
1.2 Effet getter	39
1.2.1 Interactions solide / gaz	40
1.2.2 Définition de l'effet getter	45
1.2.3 Rappels sur le titane	49
1.3 NEG couches minces pour les MEMS	50
1.3.1 Avantages des NEG couches minces	50
1.3.2 Contraintes et spécificités de la technologie MEMS	50
1.3.3 Etude des NEG multicouches	51
Conclusion - Chapitre 1	54
Bibliographie - Chapitre 1	55

2	Elaboration et microstructure	59
2.1	Elaboration	59
2.1.1	Technique de dépôt : l'évaporation sous vide	59
2.1.2	Choix des matériaux	62
2.1.3	Guide synthétique des dépôts	62
2.1.4	Techniques d'analyse morphologique et microstructurale	64
2.2	Croissance et microstructure des couches minces	65
2.2.1	Croissance des couches minces	65
2.2.2	Morphologie et microstructure des couches minces	72
2.3	Analyse microstructurale des dépôts couches minces	76
2.3.1	Etude du dépôt monocouche Ti sur SiO ₂ natif	76
2.3.2	Etude du dépôt monocouche Ti sur SiO ₂ thermique	95
2.3.3	Etude des dépôts multicouches à base de titane	99
	Conclusion - Chapitre 2	110
	Bibliographie - Chapitre 2	111
3	Comportement : étude de l'effet getter	115
3.1	Techniques d'analyse comportementale	115
3.1.1	Mesure statique du pompage	116
3.1.2	Limites de l'analyse comportementale par mise en ampoule	122
3.1.3	Mesure dynamique du pompage	127
3.1.4	XPS de surface et en <i>depth profiling</i>	132
3.1.5	Analyse de gaz résiduels (RGA)	133
3.2	Comportement des dépôts couches minces	137
3.2.1	Comportement du dépôt monocouche Ti sur SiO ₂ natif	137
3.2.2	Comportement des dépôts multicouches à base de titane	143
3.2.3	Estimation de l'énergie d'activation apparente du pompage	147
3.3	Etude des mécanismes d'activation et de pompage	149
3.3.1	Activation	149
3.3.2	Piégeage de l'azote	160
3.3.3	Phénomènes "parasites"	164
3.4	Recommandations pour l'intégration des NEG dans les MEMS	169
3.4.1	Recommandations pour l'élaboration	169
3.4.2	Recommandations avant scellement	170
3.4.3	Recommandations au scellement	171
	Conclusion - Chapitre 3	171
	Bibliographie - Chapitre 3	173

Conclusion générale et perspectives	175
Annexes	181
A Données thermodynamiques	181
A.1 Diagrammes de phase	181
A.2 Diagrammes d'Ellingham	185
Bibliographie - Annexes	186

Table des figures

1.1	Classification des Microsystèmes	22
1.2	Applications MEMS dans l'automobile	23
1.3	Gravure humide	23
1.4	Micro-usinage de surface	24
1.5	Micro-usinage à fort facteur de forme	24
1.6	Fonctions du packaging des MEMS	25
1.7	Packaging en boîtier	26
1.8	Chip scale packaging	27
1.9	Principe du scellement anodique	28
1.10	Principe du scellement glass-frit	28
1.11	Principe du scellement direct	29
1.12	Principe du scellement métallique	30
1.13	Packaging couche mince	31
1.14	Sources de gaz dans les MEMS	32
1.15	Relation entre taux de fuite mesuré et taux de fuite réel	35
1.16	Taux de fuite d'un MEMS	36
1.17	Intégration des getters dans les MEMS : packaging en boîtier	39
1.18	Intégration des getters dans les MEMS : Wafer-Level Packaging	39
1.19	Interactions solide / gaz	40
1.20	Solutions analytiques de l'équation de diffusion	44
1.21	Getter évaporable et getter non-évaporable	46
1.22	Coefficients de diffusion de H, O, C et N dans α -Ti	47
1.23	Mailles cristallines α -Ti et β -Ti	49
1.24	Principaux plans de la maille élémentaire du titane hexagonal	49
1.25	Schéma de l'empilement getter étudié	51
1.26	Principe global de la caractérisation en ampoule	52
1.27	Clichés MEB des dépôts du projet MiNaTorr	53
1.28	Projet MiNaTorr : cartographie comportementale	54
2.1	Schéma de l'évaporateur par canon à électrons	61

2.2	Schéma du canon à électrons	61
2.3	Croissance de films	66
2.4	Modes de croissance	67
2.5	Angle de mouillabilité	67
2.6	Evolution de l'énergie libre totale d'un germe	69
2.7	Mécanismes de coalescence	70
2.8	Relations d'épitaxie	71
2.9	SZM de Movchan et Demchishin (1969)	72
2.10	SZM de Thornton (1974)	73
2.11	SZM de Messier (1984)	74
2.12	SZM de Hentzell et Grovenor(1984)	74
2.13	SZM de Barna et Adamik(1998)	75
2.14	Dépôt Ti 1 μm sur SiO ₂ natif : cliché MEB et image AFM	76
2.15	Dépôt Ti 1 μm sur SiO ₂ natif : cliché MEB du faciès de rupture	77
2.16	Dépôts Ti sur SiO ₂ natif : analyse de l'épaisseur par AFM	78
2.17	Dépôts Ti sur SiO ₂ natif : analyse de la rugosité et de la taille de grains par AFM	79
2.18	Pointe AFM et limite de résolution	79
2.19	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif : cliché TEM, fond clair	80
2.20	Dépôts Ti 200 nm sur SiO ₂ natif élaborés à différentes vitesses de dépôt : analyse de la rugosité	81
2.21	Dépôts Ti 200 nm sur SiO ₂ natif, élaborés en température : images AFM et clichés MEB	82
2.22	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif : analyse DRX	83
2.23	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif : cliché de diffraction	84
2.24	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif : cliché TEM, fond noir	85
2.25	Interface Ti / Si : cliché TEM haute résolution	86
2.26	Maille élémentaire du silicium monocristallin	88
2.27	Principales structures cristallographiques de TiO ₂	88
2.28	Dépôt Ti 100 nm sur SiO ₂ natif après recuit sous N ₂ : images AFM	91
2.29	Dépôt Ti 200 nm sur SiO ₂ natif après recuit sous N ₂ : cliché MEB	92
2.30	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif après recuit : analyse DRX	92
2.31	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif après recuit : cliché TEM, fond clair	93
2.32	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif après recuit : cliché de diffraction	94
2.33	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ natif après recuit : cliché de diffraction	94
2.34	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique : image AFM et cliché MEB	95
2.35	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique : cliché TEM, fond clair	96
2.36	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique : analyse DRX	96

2.37	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique : cliché de diffraction	97
2.38	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique après recuit : cliché TEM, fond clair .	98
2.39	Dépôt Ti 450 nm sur SiO ₂ thermique après recuit : cliché de diffraction TEM et fond noir	98
2.40	Dépôts multicouches Ti 20 nm/X 20 nm/Ti 200 nm : clichés MEB	99
2.41	Dépôts multicouches Ti 20 nm/X 20 nm/Ti 200 nm : images AFM	100
2.42	Dépôts multicouches : analyse de la rugosité par AFM	100
2.43	Dépôts multicouches Ti 100 nm/X 60 nm/Ti 450 nm : clichés MEB	101
2.44	Dépôts multicouches Ti/Cr/Ti : clichés MEB	101
2.45	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti : analyse DRX	102
2.46	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti : cliché TEM, fond clair	103
2.47	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti : cliché de diffraction TEM et détail	103
2.48	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti : cliché TEM, fond noir	104
2.49	Maille cristalline du platine et du chrome	105
2.50	Croissance Ti sur Cr : hypothèse de mécanisme	107
2.51	Dépôt multicouche Ti/Cr/Ti après recuit sous N ₂ : images AFM	107
2.52	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti après recuit sous N ₂ : cliché TEM, fond clair	108
2.53	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti après recuit sous N ₂ : clichés de diffraction . .	109
2.54	Dépôt multicouche Ti/Pt/Ti après recuit sous N ₂ : cliché TEM, fond noir .	109
3.1	Techniques d'analyse comportementale	116
3.2	Courbe d'étalonnage de la jauge à bille SRG-2	118
3.3	Préparation des ampoules "T-billes" et "I-billes"	118
3.4	Dispositif de mise sous vide	119
3.5	Queusotage d'une ampoule	120
3.6	Courbes de pompage en pression et en capacité	122
3.7	Courbes de pompage : limites du protocole n°1 sans prétraitement	123
3.8	Courbes de pompage : validation du protocole n°2	124
3.9	Spectre RGA pour la casse d'une ampoule ouverte	124
3.10	Limites du protocole d'activation des getters : analyse RGA	125
3.11	Limites du protocole d'activation des getters : analyse RGA (suite)	126
3.12	Dispositif d'analyse dynamique du pompage	127
3.13	Modèle thermique pour l'analyse dynamique du pompage	128
3.14	Analyse dynamique d'une ampoule sans échantillon	130
3.15	Analyse dynamique d'une ampoule contenant un échantillon de silicium . .	131
3.16	Dégazage du silicium : analyse RGA	132
3.17	Banc d'analyse RGA	134
3.18	Constante de temps d'écoulement des gaz	135

3.19	Courbe de pompage pour Ti 800 nm sur SiO ₂ natif	137
3.20	Dissolution de l'oxyde	138
3.21	Epaisseur de titane nécessaire pour la dissolution de SiO ₂ et de TiO ₂	139
3.22	Courbes de pompage : étude de l'épaisseur des dépôts monocouches	140
3.23	Spectre RGA : dépôt Ti 50 nm après activation	140
3.24	Spectre RGA : dépôt Ti 100 nm après activation	141
3.25	Courbe de pompage : dépôts monocouches élaborés en température	141
3.26	Analyse dynamique du pompage : Ti 200 nm	142
3.27	Cp : influence de l'épaisseur de la sous-couche	143
3.28	Analyse dynamique du pompage : Ti/Cr/Ti et Ti/Pt/Ti	146
3.29	Analyse dynamique du pompage : épaisseur de la sous-couche	147
3.30	Analyse dynamique du pompage : vitesses de pompage	147
3.31	Analyse dynamique du pompage : énergies d'activation apparentes	148
3.32	Déconvolution du spectre XPS Ti 2p	150
3.33	Déconvolution du spectre XPS O 1s	151
3.34	Spectres XPS pour Ti 100 nm sur SiO ₂ natif	152
3.35	Evolution du niveau de cœur Ti 2p lors de l'activation sous vide	153
3.36	Evolution du niveau de cœur O 1s lors de l'activation sous vide	154
3.37	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt monocouche Ti 100 nm : O 1s	155
3.38	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt monocouche Ti 100 nm : Ti 2p	156
3.39	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt multicouche Ti/Cr/Ti : O 1s	158
3.40	Evolution du niveau de cœur N 1s lors de l'activation sous vide	160
3.41	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt monocouche Ti 100 nm : N 1s	161
3.42	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt multicouche Ti / Cr / Ti : N 1s	163
3.43	Déconvolution du spectre XPS C 1s	165
3.44	Evolution du niveau de cœur C 1s lors de l'activation sous vide	166
3.45	<i>Depth profiling</i> sur le dépôt monocouche Ti 100 nm : C 1s	167
3.46	Spectre XPS global : Ti 100 nm activé en ampoule	167
3.47	<i>Depth profiling</i> sur les dépôts Ti et Ti / Cr / Ti : F 1s	168
A.1	Diagramme de phase du système O-Ti	181
A.2	Diagramme de phase du système C-Ti	182
A.3	Diagramme de phase du système H-Ti	182
A.4	Diagramme de phase du système N-Ti	183
A.5	Diagramme de phase du système Pt-Ti	183
A.6	Diagramme de phase du système Cr-Ti	184
A.7	Diagramme de phase du système Si-Ti	184
A.8	Diagramme d'Ellingham de formation des oxydes	185

Liste des tableaux

1.1	Gammes de température des procédés de scellement W2W	30
1.2	Paramètres de test d'herméticité des MEMS	34
1.3	Paramètres améliorés de test d'herméticité des MEMS	35
1.4	Taux de fuites affinés	36
1.5	Temps de séjour	41
1.6	Limites de dissolution de l'oxygène à 300°C	47
1.7	Diffusion dans le titane α (d'après [50])	47
1.8	Enthalpies standards, entropies et enthalpies libres de formation des oxydes, nitrides et carbures	48
1.9	Comportement des getters du projet MiNaTorr	52
2.1	Impuretés piégées au cours du dépôt	60
2.2	Pureté des charges métalliques	60
2.3	Caractéristiques des substrats de silicium	62
2.4	Liste des dépôts monocouches Ti sur SiO ₂ natif	63
2.5	Dépôt monocouche Ti sur SiO ₂ thermique	63
2.6	Liste des dépôts multicouches à base de titane	63
2.7	Caractéristiques des pointes AFM Tap300 de Budget Sensors	64
3.1	Paramètres de traitement thermique des échantillons NEG en ampoule	117
3.2	Caractéristiques de pompage du getter PageWafer (SAES Getters)	120
3.3	Paramètres d'acquisition des mesures XPS	133
3.4	<i>Cracking patterns</i> des principaux composés rencontrés en ultravide	136
3.5	Comportement des dépôts multicouches -1-	144
3.6	Comportement des dépôts multicouches -2-	145
3.7	Comportement des dépôts multicouches -3-	145
3.8	Quantités relatives d'oxygène dans le getter avant et après activation	159
3.9	Enthalpies standards et entropies de formation des fluorures de titane	168

Introduction

Le développement des MEMS (pour *Micro-Electro-Mechanical Systems*), notamment dans le cadre des applications grand public, est guidé par deux impératifs : l'amélioration des performances et la réduction des coûts de fabrication. Compte-tenu de leur fragilité liée à leur taille, l'amélioration des performances des MEMS passe par une protection adaptée vis-à-vis de l'environnement : il s'agit de l'encapsulation, ou *packaging*. Néanmoins, les méthodes usuelles de packaging impliquent un coût élevé et des rendements limités. Aussi la mise en œuvre d'un packaging à l'échelle du wafer permet-elle non seulement d'optimiser la protection des MEMS avant l'étape critique de découpe, mais également, par son caractère collectif, de réduire les temps de procédé et le coût final des microdispositifs.

Pour de nombreux MEMS, en particulier ceux reposant sur la mise en œuvre de structures mobiles (accéléromètres, gyroscopes, ou encore résonateurs), l'amélioration des performances nécessite également un fonctionnement sous vide (absence de gaz) ou sous atmosphère contrôlée (nature et quantité de gaz maîtrisées). L'élaboration de microcavités, au sein desquelles les gaz résiduels à l'issue de l'encapsulation sont retirés à l'aide de matériaux getters, apparaît comme une solution technologique adaptée. L'enjeu du développement de techniques de piégeage des gaz résiduels dans les cavités MEMS est d'autant plus important que la réduction continue des dimensions, comme en témoigne l'apparition récente des NEMS (pour *Nano-Electro-Mechanical Systems*), implique une augmentation de l'influence de ces gaz sur les performances des microdispositifs. Ainsi la moindre fuite entraîne des variations importantes de l'atmosphère interne des cavités MEMS et devient dommageable au fonctionnement de ces derniers. La capacité des matériaux getters à piéger ces gaz résiduels peut donc être utilement exploitée afin d'obtenir et de maintenir une atmosphère définie dans les cavités.

Néanmoins, afin de satisfaire la nécessité de réduction des coûts de fabrication des microdispositifs, la mise en œuvre des matériaux getters doit s'effectuer en adéquation avec le conditionnement collectif des MEMS à l'échelle du wafer. Ceci se traduit par des contraintes sur ces matériaux : réactivité vis-à-vis des gaz résiduels en présence, capacité de pompage suffisante, température de mise en œuvre adéquate, ou encore conservation des performances au fil des procédés de fabrication du MEMS. Ces contraintes diffèrent selon la nature des applications visées et les paramètres de fabrication associés. Aussi, l'étude du comportement des getters au vu de ces contraintes est primordiale. Seule une compréhension fine des mécanismes de l'effet getter peut amener à leur intégration optimale dans les MEMS.

L'étude présentée dans ce mémoire est bâtie autour du triptyque élaboration / microstructure / comportement des getters couches minces. Son objet est de déterminer de quelle manière les paramètres d'élaboration mis en œuvre lors de la réalisation des getters couches minces modifient leur microstructure résultante, puis d'analyser les modifications du comportement de pompage des getters en fonction de cette microstructure. Cette

analyse doit ainsi permettre de déterminer les paramètres d'élaboration à mettre en œuvre afin d'obtenir les caractéristiques comportementales désirées, en regard des contraintes techniques liées aux applications MEMS visées.

Le premier chapitre établit le contexte de l'étude. Une introduction à la technologie des MEMS est présentée, ainsi qu'un point plus approfondi sur la problématique du packaging. Les difficultés liées à la mise en œuvre de scellements hermétiques et à leur caractérisation sont discutées. Les getters apparaissent alors comme une solution adaptée à l'obtention d'un packaging de MEMS sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Après un rappel sur les interactions solide / gaz, une description de l'effet getter basée sur des données bibliographiques est fournie. En conclusion de ce premier chapitre, des résultats issus du projet MiNaTorr (réalisé au sein du laboratoire) sur le comportement de getters multicouches sont décrits. Ces résultats mettent en lumière une modification du comportement des getters par l'ajout de sous-couches métalliques. Ils servent de point de départ aux travaux présentés dans ce manuscrit.

Le second chapitre s'articule autour de l'analyse microstructurale des getters couches minces. L'élaboration de dépôts mono- et multicouches est dans un premier temps décrite, ainsi que les outils de caractérisation microstructurale employés au cours de l'étude. La caractérisation des couches minces s'attache à établir les liens entre les paramètres d'élaboration des dépôts et leur microstructure résultante. Cela amène à établir des modèles de croissance des couches minces, sur la base d'éléments issus de la littérature et préalablement présentés. Dans un second temps, l'influence de l'ajout de sous-couches métalliques et de la mise en œuvre de traitements thermiques sur la microstructure des getters est mise en lumière et discutée.

Le troisième chapitre s'attache à affiner la caractérisation du comportement des getters couches minces. Des outils de caractérisation spécifiques étant mis en œuvre dans le cadre de cette analyse comportementale, ils sont dans un premier temps présentés. Une attention particulière est apportée à définir leurs limites. Les performances de pompage des getters sont ensuite analysées à l'aide de ces outils, de même que leurs variations liées aux paramètres d'élaboration mis en œuvre et à l'ajout de sous-couches. Les mécanismes d'activation et de pompage des getters sont ensuite étudiés de manière plus spécifique. Les aspects chimiques, à l'échelle microscopique, responsables de la différence de comportement observée à l'échelle macroscopique entre les dépôts mono- et multicouches sont révélés. La mise en évidence d'effets néfastes au cours de l'activation des getters amène enfin à proposer quelques recommandations technologiques pour l'intégration des getters couches minces dans les MEMS.

Enfin, une conclusion propose un rappel des principaux résultats issus des travaux présentés dans ce manuscrit. Des perspectives de recherche, découlant directement de ces travaux, sont par ailleurs suggérées.

Chapitre 1

Getters couches minces pour les MEMS

L'étude des mécanismes de l'effet getter menée dans le cadre de cette thèse répond à un besoin technologique : optimiser l'intégration des getters couches minces dans les MEMS, en vue de l'encapsulation de ces derniers sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Pour ce faire, il convient de s'assurer de l'adéquation entre les paramètres de mise en œuvre des getters et les contraintes technologiques liées aux procédés MEMS.

Ce premier chapitre établit le contexte de l'étude en définissant le besoin technologique auquel elle s'attache à répondre. Dans un premier temps, les concepts de base de la technologie des microsystèmes y sont brièvement rappelés. Une attention particulière est accordée à la problématique du packaging sous vide ou sous atmosphère contrôlée. L'évolution parallèle des méthodes de packaging et de mise en œuvre des matériaux getters est illustrée et analysée en termes de contraintes technologiques. Par la suite, afin d'apprécier l'effet de piégeage des gaz par les matériaux getters, des éléments de théorie sur les interactions solide / gaz en général, et sur l'effet getter en particulier, sont rappelés. Enfin ce premier chapitre se conclut par la présentation des résultats issus du projet MiNaTorr, portant sur l'analyse du comportement des getters multicouches. Il a été réalisé entre 2005 et 2007 au sein du laboratoire, dans le cadre d'un appel ANR¹ et en lien avec deux industriels (Tronics Microsystems et ULIS). Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la continuité des résultats issus de ce projet.

1.1 Vide intégré et herméticité dans les MEMS

1.1.1 La technologie MEMS

Les *Micro-Electro-Mechanical Systems*, ou MEMS, sont des microdispositifs électromécaniques apparus à la fin des années 1980 aux Etats-Unis [1]. Plusieurs terminologies existent pour les nommer : MEMS aux Etats-Unis, Micromachines au Japon, MST (pour *Microsystems Technology*) en Europe, Microsystèmes en France².

La spécificité des MEMS est d'associer sur un même composant, la puce, des éléments mécaniques, optiques, électromagnétiques, thermiques ou fluidiques, à des composants microélectroniques, le tout à une échelle micrométrique [2]. Le gain de taille qu'offre la miniaturisation s'accompagne d'un gain en volume, en poids et en coût [3]. En effet, la

1. Agence Nationale de la Recherche.

2. malgré tout, le terme "MEMS" sera préféré au terme "microsystèmes" dans ce mémoire.

technologie MEMS découle directement de la technologie microélectronique. Aussi les dispositifs sont-ils réalisés à l'aide de procédés collectifs de fabrication : plusieurs MEMS sont élaborés en même temps, sur le même support. La réduction de la taille de chaque dispositif permet d'en fabriquer un plus grand nombre simultanément, en augmentant leur densité sur le support d'élaboration. Leur coût unitaire s'en trouve ainsi réduit.

Deux principales fonctions des MEMS peuvent être distinguées [2]. Soit le MEMS a pour objet de détecter différentes formes d'information (mécanique, thermique, chimique, etc.), il s'agit alors d'un capteur (*sensor*). Soit il transforme un signal électrique en action, il est alors défini comme actionneur (*actuator*). Au-delà de cette distinction entre capteur et actionneur, il est possible de répartir les microsystèmes selon le modèle indiqué sur la figure 1.1 (d'après [3]). Il est à remarquer qu'ici les MEMS sont seulement une catégorie de microsystèmes, ceux alliant la mécanique à l'électronique.

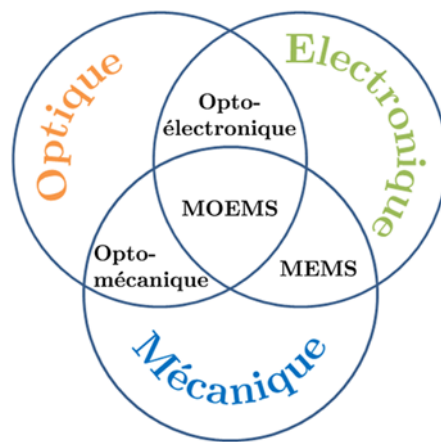


FIGURE 1.1 – Classification des microsystèmes (d'après [3])

La mise en œuvre des MEMS couvre un large spectre de domaines d'application. Parmi ceux-ci, peuvent être cités [4] : l'électronique grand public (microphones pour téléphones portables, têtes de lecture/écriture, têtes d'impression par jet d'encre, etc.), l'automobile (accéléromètres pour airbag, systèmes de navigation GPS, capteurs de pression, etc.), le médical (stimulateurs cardiaques, laboratoires sur puce, etc.), les télécommunications (MEMS optiques, etc.), ou encore l'aérospatiale et le militaire (centrales inertielles, capteur de débit, etc.). L'application automobile est particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude des MEMS, car elle a été leur premier marché de volume et a, par ailleurs, fortement contribué à leur croissance [4]. Néanmoins leurs performances y demeurent limitées. Selon Wicht Technologie Consulting [5], une voiture haut-de-gamme en 2007 contenait déjà une centaine de capteurs, dont une trentaine de MEMS : accéléromètres, gyroscopes, inclinomètres, capteurs de pression, capteurs infrarouges, etc. Il apparaîtra dans la suite de ce mémoire que pour la majorité de ces MEMS, un conditionnement sous vide ou sous atmosphère contrôlée est un gage de performances et de fiabilité.

• Aperçu des procédés de fabrication standards

Le support usuellement mis en œuvre pour la réalisation des MEMS est le wafer de silicium. Il s'agit d'une plaquette de silicium monocristallin, dont la taille est définie par les normes SEMI (100 à 300 mm de diamètre). Le choix de ce support repose principalement sur les connaissances d'ores et déjà acquises dans le cadre de la microélectronique sur ses caractéristiques mécaniques, électriques, chimiques, etc. [3]. Néanmoins, des substrats de nature différente sont également utilisés pour certaines applications, dont le SOI (*Silicon*

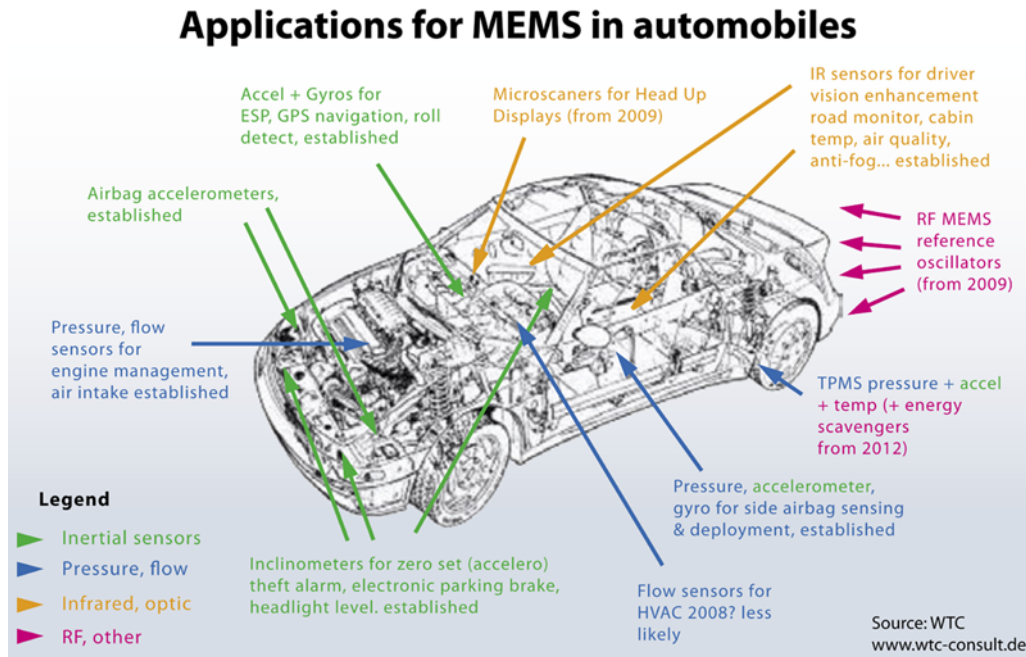


FIGURE 1.2 – Quelques applications des MEMS dans l'automobile (extrait de [5])

On Insulator), l'AsGa (Arséniure de Gallium), l'AlN (nitrure d'aluminium) ou encore le quartz [2]. En plus du substrat, les matériaux utilisés dans la technologie MEMS sont également plus nombreux que dans la microélectronique : les plastiques, les polymères ou encore le verre sont ainsi couramment mis en œuvre.

Trois modes de fabrication des MEMS peuvent être distingués [3] : le micro-usinage en volume (*bulk micromachining*), le micro-usinage de surface (*surface micromachining*), et le micro-usinage à fort facteur de forme (*HARM* pour *High-Aspect-Ratio Micromachining*).

Le micro-usinage en volume consiste à graver une partie du substrat de silicium afin d'y créer des cavités, et potentiellement libérer des structures suspendues. Deux méthodes de gravure sont utilisées [3] : la gravure humide (*wet etching*) et la gravure sèche (*dry etching*). Au cours d'une gravure humide, le substrat est plongé dans un bain contenant le réactif de gravure. Selon la nature du réactif, la gravure peut être isotrope (vitesse de gravure identique dans toutes les directions), notamment en utilisant le HNA³, ou anisotrope (vitesse de gravure plus importante dans une direction cristallographique donnée du substrat), comme pour l'hydroxyde de potassium KOH. Cette distinction est schématiquement représentée sur la figure 1.3. Pour sa part, la gravure sèche consiste à placer le substrat en présence d'une vapeur ou d'un plasma, habituellement à haute température. La méthode la plus couramment utilisée dans ce cas est la gravure profonde DRIE (pour *Deep Reactive Ion Etching*), permettant d'obtenir des facteurs de forme de 30 à 40 [2].

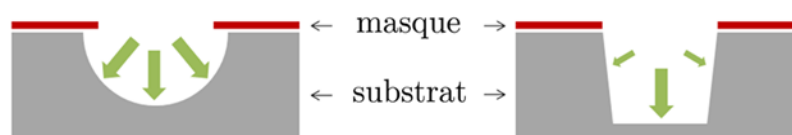


FIGURE 1.3 – Isotropie (gauche) et anisotropie (droite) de la gravure humide (d'après [3])

3. mélange d'acide fluorhydrique HF, d'acide nitrique HNO₃ et d'acide acétique CH₃COOH.

Le micro-usinage en surface consiste à déposer des couches minces de matériaux en surface du substrat, et à les graver soit partiellement (pour créer des motifs), soit totalement (pour créer des structures suspendues). Dans ce dernier cas de figure, la couche mince est qualifiée de sacrificielle (*sacrificial layer*). La figure 1.4 présente en coupe les principales étapes de la réalisation d'une structure suspendue par micro-usinage de surface.

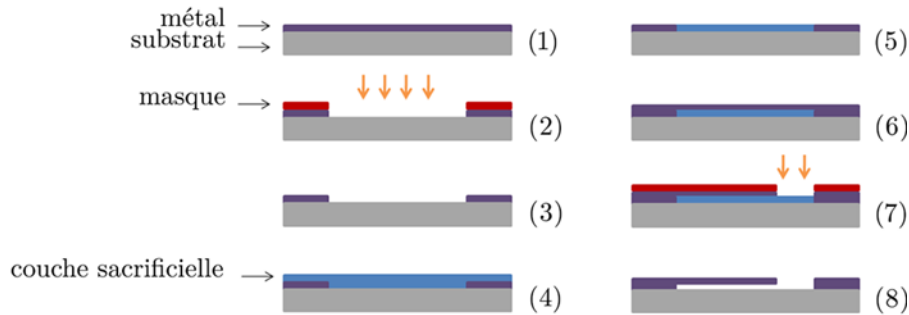


FIGURE 1.4 – *Étapes simplifiées du micro-usinage de surface : dépôt d'une couche mince métallique (1), gravure à travers un masque (2), retrait du masque (3), dépôt de la couche sacrificielle (4), planarisation (5), dépôt d'une nouvelle couche mince métallique (6), gravure à travers un masque (7), et retrait de la couche sacrificielle (8).*

Enfin, le micro-usinage à fort facteur de forme repose sur la mise en œuvre de moulages afin de reproduire à faible coût des structures MEMS. Le principal procédé utilisé, appelé LIGA (pour *Lithographie, Galvanoformung, Abformung*⁴), est représenté sur la figure 1.5. Il consiste à graver par photolithographie une couche de PMMA⁵ déposée sur un substrat métallique afin d'y créer un moule de la structure à fabriquer, puis à faire croître la structure métallique par galvanoplastie dans le moule de PMMA. Le retrait du PMMA permet alors de libérer la structure MEMS.

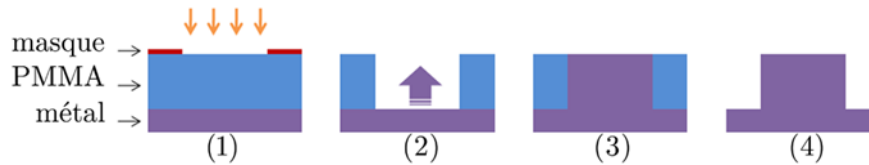


FIGURE 1.5 – *Étapes simplifiées du micro-usinage à fort facteur de forme (procédé LIGA) : photolithographie de la couche de PMMA (1), galvanoplastie de la couche métallique (2), structure MEMS formée (3), et structure MEMS libérée (4).*

Esashi propose en [6] quelques exemples de réalisations de microsystèmes mettant en œuvre les différentes techniques précédemment décrites : accéléromètres, gyroscopes, capteurs de pression capacitifs, ou encore capteurs infrarouges résonants.

1.1.2 Packaging des MEMS

Le conditionnement des MEMS est usuellement appelé *packaging*. Dans le cadre de la technologie MEMS, ce dernier représente une part importante du coût des dispositifs (jusqu'à plus de 80 %, d'après [4]). Pourtant, comme le remarquent Paineau *et al.* [2], pour

4. photolithographie, galvanoplastie, moulage.

5. polyméthylméthacrylate

être viable, il ne devrait pas dépasser un tiers de leur prix total. L'évolution du packaging des MEMS va donc dans le sens de la réduction de son coût, tout en maintenant ou en améliorant ses fonctions et ses performances.

La fonction première du packaging d'un MEMS est de réaliser l'interface entre le microdispositif et le reste du système (contrôle, alimentation, etc.) [2]. Par la même occasion, il permet de créer autour du microdispositif un environnement de fonctionnement adéquat. La nécessité de réaliser une interface entre le MEMS et le reste du système vient de sa mise en œuvre : qu'il s'agisse d'un capteur ou d'un actionneur, il reçoit et communique de l'information avec un dispositif microélectronique de commande. Par conséquent, le packaging doit assurer entre les deux parties la distribution de puissance et de signaux, la dissipation de la chaleur et la protection des circuits [2]. Aussi le packaging fait-il à la fois office de connectique électrique vers l'extérieur, de support mécanique et de protection vis-à-vis de l'environnement [7].

Du fait de ses dimensions réduites, un MEMS est plus sensible aux perturbations extérieures qu'un équivalent macroscopique. Le rôle de protection du packaging est donc primordial. Les éléments environnementaux potentiellement nuisibles au fonctionnement correct d'un MEMS sont de diverses natures, et dépendent en partie des conditions d'utilisation du microsystème. Ils peuvent se scinder en trois grandes catégories [7] :

Pollution particulaire : poussières, débris susceptibles de perturber le bon fonctionnement du dispositif, notamment lorsque ce dernier met en œuvre un élément mobile (masse sismique, poutre résonante, etc.).

Pollution chimique : espèces volatiles pouvant interagir avec les matériaux constituant le MEMS et ainsi modifier leurs caractéristiques.

Chocs, vibrations : perturbations mécaniques liées à l'utilisation du MEMS, pouvant mener à la destruction du microdispositif.

Le packaging du MEMS doit ainsi préserver le microsystème de ces perturbations, tout en lui permettant d'interagir avec l'extérieur lorsque sa fonction l'exige. La protection efficace d'un microdispositif doit donc tenir compte de ses conditions d'utilisation. Cela explique en partie l'absence d'une méthode "universelle" de packaging [3] : l'adéquation du mode de packaging avec la mise en œuvre du MEMS doit être vérifiée au cas par cas. Les fonctions principales du packaging sont résumées sur la figure 1.6.

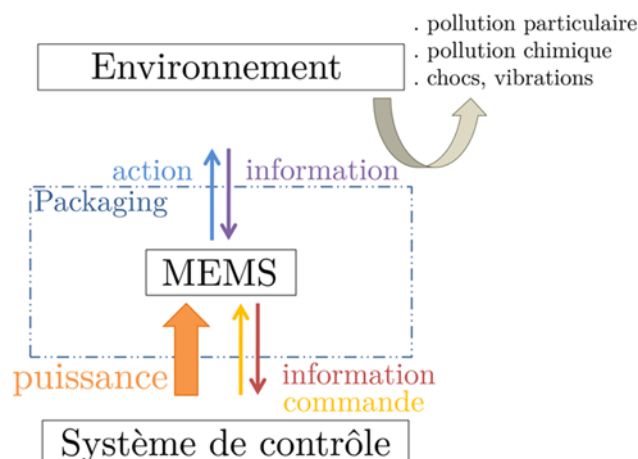


FIGURE 1.6 – Schéma récapitulatif des principales fonctions du packaging des MEMS

• Packaging en boîtier

Le premier mode historique de packaging des MEMS est la mise en boîtier. Cette technique découle du packaging des composants microélectroniques [3]. Elle consiste à conditionner les microsystèmes dans des boîtiers macroscopiques, de façon individuelle. La figure 1.7 schématise les principales étapes de mise en boîtier des MEMS. Dans un premier temps, le microsystème est extrait de son support d'élaboration par découpe du wafer substrat (*dicing*). Il est ensuite placé individuellement au sein de son boîtier macroscopique, et fixé (*die attach*). Il ne s'agit pas seulement d'éliminer les risques de déplacement du MEMS dans le boîtier, mais également d'améliorer le transfert thermique du dispositif vers le support. Différents matériaux peuvent être utilisés à cet effet : brasures métalliques, colles ou résines époxy chargées [7]. Les connexions électriques entre le microsystème et le boîtier sont ensuite réalisées afin de permettre au MEMS de communiquer avec son dispositif de contrôle. La méthode usuelle de connexion est le microcâblage (*wire bonding*), consistant à souder un fil électrique (aluminium, cuivre, ou or) entre le MEMS et les connecteurs électriques du boîtier [3]. Le coût, le temps et les contraintes géométriques associés à ce mode d'interconnexion constituent des limites à la production en masse de microdispositifs. Enfin, le boîtier est scellé par report de capot. Là encore, différentes méthodes de scellement peuvent être mises en œuvre : elles dépendent principalement de la nature du boîtier utilisé.

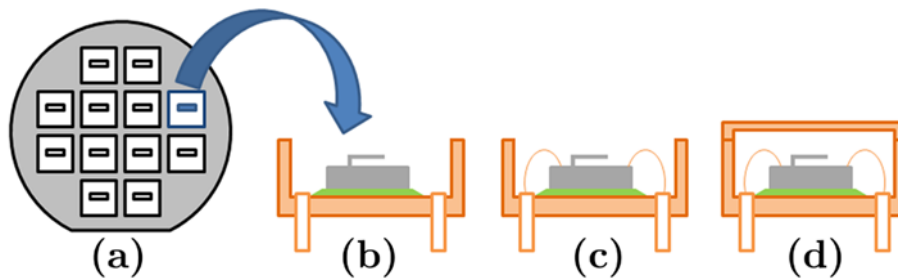


FIGURE 1.7 – Principe du packaging en boîtier : découpe du wafer substrat (a), fixation du MEMS dans le boîtier (b), connexion électrique (c), scellement du boîtier (d)

En fonction de l'application visée pour le microdispositif, et des contraintes physiques d'utilisation associées, plusieurs types de boîtiers peuvent être mis en œuvre [7] :

Boîtiers métalliques : en plus de présenter une grande résistance mécanique vis-à-vis des agressions physiques de l'environnement, les boîtiers métalliques permettent une excellente dissipation thermique ainsi qu'un écrantage électromagnétique. Les matériaux les plus couramment utilisés sont l'alliage cuivre-tungstène (Cu-W), le Silvartm (alliage Ni-Fe), et le Kovar (alliage Ni-Fe-Co). Le collage du capot pour sceller le boîtier peut être réalisé avec des résines époxy ou à l'aide d'eutectiques tel l'or-étain (Au-Sn). Avant de le réaliser, un traitement thermique classique permet d'éliminer les gaz piégés dans le boîtier, limitant ainsi notamment sa dégradation ultérieure par corrosion.

Boîtiers céramiques : comparativement aux boîtiers métalliques, les boîtiers céramiques présentent un poids moindre et sont moins coûteux en raison de la facilité de production en grandes quantités. Ils peuvent être hermétiques lorsque le MEMS doit être isolé de son milieu environnant. Néanmoins, des limites thermiques et chimiques de compatibilité entre les céramiques et les parties métalliques du boîtier (indispensables aux connexions électriques du MEMS) compliquent leur mise en œuvre.

Boîtiers plastiques : le coût de ces boîtiers est encore plus faible que celui des boîtiers céramiques, ce qui explique leur large utilisation dans l'industrie microélectronique. Cependant, ils présentent de nombreux désavantages, dont l'absence d'herméticité, et une fragilité vis-à-vis des cycles thermiques, en particulier dans les environnements humides.

Le traitement unitaire des MEMS dans le cadre du packaging en boîtier implique un coût de réalisation élevé. Il s'agit là de sa principale limitation. Afin d'y remédier, un autre mode de conditionnement des microsystèmes est mis en œuvre : le packaging collectif.

- **Packaging collectif : le wafer-level packaging (WLP)**

Palier au coût du traitement unitaire de chaque dispositif passe par l'encapsulation collective des MEMS, à l'échelle du wafer. Le packaging des puces est alors effectué avant la découpe du substrat. Ainsi, le terme *wafer-level packaging* (WLP) [8] est utilisé pour dénommer ce mode de conditionnement. Les techniques de packaging collectif peuvent se scinder en trois catégories : le *chip scale packaging* (CSP), le *wafer-to-wafer packaging* (W2W) et le *thin film packaging* (PCM pour packaging couche mince).

Le *chip scale packaging* consiste à encapsuler les dispositifs puce par puce, à l'échelle du wafer. La figure 1.8 présente schématiquement le procédé de scellement CSP. Dans un premier temps, des anneaux de scellement sont déposés autour de chaque dispositif à encapsuler. Puis un capot individuel est reporté sur chaque dispositif et le scellement est mis en œuvre. Une fois toutes les cavités scellées, le wafer est découpé afin de séparer chaque MEMS. Si ce mode de packaging permet de protéger les dispositifs avant la phase critique de découpe du wafer, le temps et le coût associés au report des capots individuels le rendent peu apte à la production en masse de MEMS. D'autres techniques d'encapsulation collective sont donc plus souvent mises en œuvre.



FIGURE 1.8 – Principe du chip scale packaging : dispositifs micro-usinés sur le wafer (a), élaboration des anneaux de scellement (b), report des capots individuels (c), et découpe du wafer (d)

Le second mode de packaging, le packaging *wafer-to-wafer*, consiste à "coller" l'un à l'autre deux wafers, l'un sur lequel est élaboré le MEMS, dans une cavité micro-usinée, l'autre faisant office de capot⁶. Esashi [8] et Pelzer *et al.* [9] rappellent les principales méthodes de scellement existants pour ce mode de packaging.

6. la cavité peut aussi être micro-usinée sur le wafer capot.

Scellement anodique (*anodic bonding*) : ce scellement nécessite la mise en œuvre d'un wafer de silicium et un second de verre, contenant des ions sodium. Après mise en contact des deux wafers à une température comprise entre 200 et 450°C, un potentiel électrique est appliqué entre les deux substrats (de quelques centaines de volts à 1000 V). Ceci entraîne l'appauvrissement en ions Na^+ de l'interface Si/verre, et la libération d'ions O^{2-} , conduisant à l'oxydation du silicium. L'énergie de liaison alors obtenue entre le silicium et le verre rend le scellement irréversible. Le principe de ce scellement est représenté sur la figure 1.9.

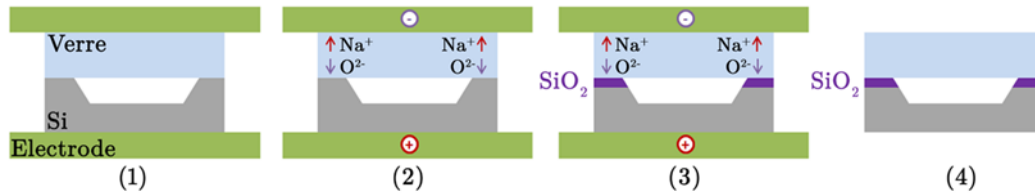


FIGURE 1.9 – Principe du scellement anodique : wafers en contact entre les électrodes (1), migration des ions dans le verre (2), oxydation de l'interface Si/verre (3), et cavité scellée (4)

Scellement glass-frit (*glass-frit bonding*) : le glass-frit se présente sous la forme d'une pâte constituée de grains de verre (diamètre $< 15 \mu\text{m}$) et d'un liant organique. La pâte est déposée sur l'un des wafers par sérigraphie (*screen-printing*), puis le liant organique est retiré par recuit. Après mise en contact des substrats, un traitement thermique permet de faire fondre le verre et le collage est obtenu par thermocompression. La température nécessaire au procédé est généralement proche de 450°C.

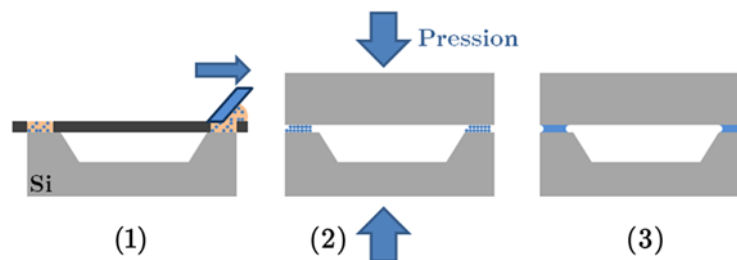
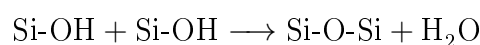


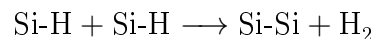
FIGURE 1.10 – Principe du scellement glass-frit : étalement du glass-frit par sérigraphie (1), mise en contact des wafers après retrait du liant (2), et cavité scellée (3)

Scellement direct (*silicon direct bonding*) : le scellement direct entre deux substrats de silicium nécessite une préparation particulière des surfaces planes avant leur mise en contact. Dans le cas du scellement hydrophile (*hydrophilic bonding*), un traitement chimique ou une activation plasma permet de créer en surface des wafers oxydés (oxyde natif, thermique ou déposé) des groupements OH. Lors de la mise en contact des deux substrats, les groupements OH s'attirent par des forces de Van der Waals et forment un "pont" entre les surfaces. Un traitement thermique permet le retrait des molécules d'eau et la formation de liaisons entre les groupes silanol, qui réagissent selon la réaction :

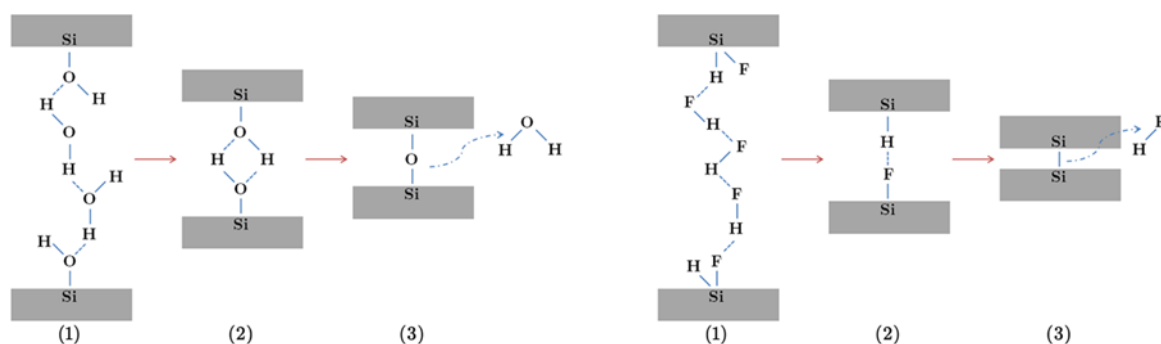


La température nécessaire à la réalisation de ces liaisons étant supérieure à 700°C, ce procédé est souvent inadapté au scellement de MEMS, en particulier ceux possédant une partie électronique.

Dans le cas du scellement hydrophobe (*hydrophobic bonding*), le rinçage des substrats à l'acide fluorhydrique HF permet de retirer l'oxyde natif en surface des wafers. Lors du traitement thermique après mise en contact des deux surfaces, les molécules HF se réarrangent pour former de nouvelles liaisons de type van der Waals entre 150°C et 300°C. A plus haute température (300°C-700°C), des liaisons Si-Si se forment selon la réaction :



Le principe de ces deux modes de scellement direct est représenté sur la figure 1.11.



(a) scellement hydrophile : formation d'un "pont" entre les deux substrats (1), réarrangement des liaisons O-H (2), et formation des liaisons Si-O-Si (3) avec retrait de H₂O (3)
 (b) scellement hydrophobe : formation d'un "pont" entre les deux substrats (1), réarrangement des liaisons H-F (2), et formation des liaisons Si-Si (3) avec retrait de H₂

FIGURE 1.11 – Principe du scellement direct (d'après [10])

Scellement polymère (*adhesive bonding*) : ce mode de scellement met en œuvre un matériau intermédiaire, généralement des résines photosensibles négatives, entre les deux substrats. Il présente l'avantage de ne nécessiter que de faibles températures de recuit. De plus, la présence de rugosité sur les surfaces n'empêche pas leur collage. Néanmoins, l'utilisation du scellement polymère se limite aux applications ne nécessitant pas d'herméticité.

Scellement métallique (*metallic bonding*) : ce mode de scellement met en œuvre une couche métallique entre les deux surfaces à coller. Trois modes de scellement métallique sont usuellement distingués : la thermocompression (*thermocompression*), la brasure (*soldering*) et enfin le scellement eutectique (*eutectic bonding*). La thermocompression permet le collage à l'état solide de deux surfaces métalliques à des températures relativement faibles (de 300°C à 350°C [11]) en appliquant une pression élevée sur les wafers. Dans le cas du scellement Au-Au, les valeurs usuellement mises en œuvre sont d'environ 80 MPa à 350°C. Le scellement par brasure métallique consiste à créer des billes de brasure par voie électrolytique sur l'un des substrats. Ces billes sont mises au contact de plots métalliques sur le second substrat. La refonte de la brasure (*reflow*) à basse température permet de réaliser le collage. Les brasures usuelles sont à base d'alliages SnPb et SnAg. Enfin, le scellement eutectique repose sur l'existence d'un point de fusion plus bas pour certains couples de

matériaux, par rapport à celui de chacun des matériaux pris séparément. Il est ainsi possible de créer des intermétalliques très résistants, tout en conservant des températures de procédé relativement basses. Les couples métalliques les plus communément mis en œuvre pour ce mode de scellement sont Au-Si et Au-Sn.

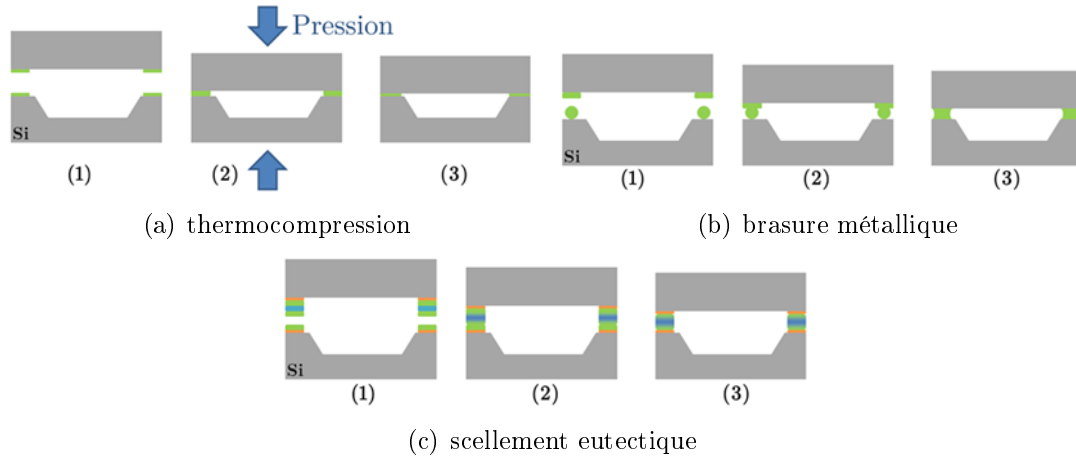


FIGURE 1.12 – Principe du scellement métallique : wafers séparés (1), mise en contact (2), et cavité scellée (3)

Chacune de ces méthodes de scellement *wafers-to-wafers* s'effectue dans une gamme de température spécifique. Des valeurs usuelles pour le scellement des MEMS sont résumées dans le tableau 1.1. Il est à noter également que pour ce type de packaging, il apparaît une difficulté pour la connexion électrique du MEMS. Il est en effet nécessaire ici de ramener les contacts électriques à la surface de l'un ou l'autre des substrats.

Méthode de scellement	Gamme de température (°C)
Scellement anodique	200 ~ 450
Scellement direct Si-Si	200 ~ 400
Scellement métal-métal	400 ~ 500
Scellement glass-frit	400 ~ 450
Scellement eutectique	250 ~ 400

TABLE 1.1 – Gammes de température des procédés de scellement W2W

Le troisième mode de packaging, le *thin film packaging*, consiste à créer une membrane rigide au dessus du dispositif à protéger. Cette technique se base sur la mise en œuvre d'une couche sacrificielle protégeant le MEMS lors du dépôt du film mince, et son retrait pour libérer la structure [8]. La figure 1.13 illustre schématiquement les principales étapes de procédé dans le cas de l'utilisation d'une couche sacrificielle en polymère et d'un capot en SiO₂ [12]. Dans un premier temps, la zone d'intérêt du MEMS (1) est protégée par dépôt d'une couche sacrificielle de polymère (2). Le capot de SiO₂ est ensuite déposé sur la couche sacrificielle (3). Des ouvertures sont réalisées dans le capot par photolithographie et gravure sèche (4). La couche sacrificielle est alors gravée par voie sèche à travers les ouvertures du capot (5), puis celles-ci sont rebouchées par dépôt d'une nouvelle couche mince (6). Enfin, les contacts électriques sont récupérés par gravure du film mince (7) et les connexions sont établies (8).

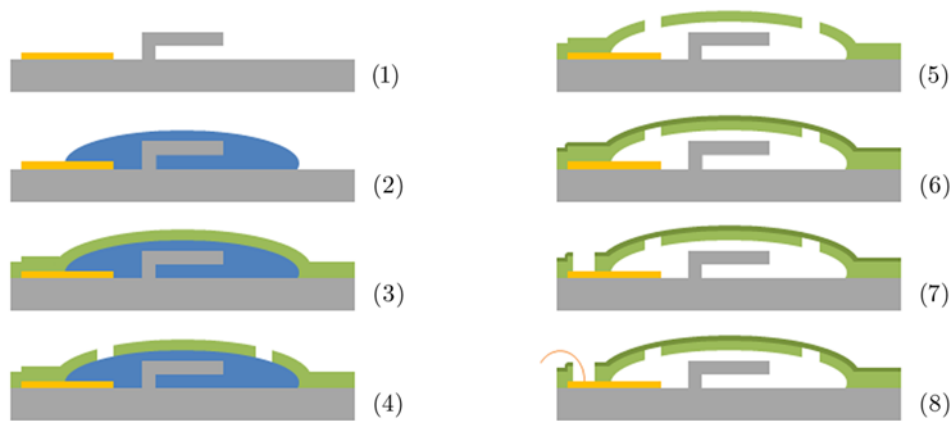


FIGURE 1.13 – Principales étapes de packaging couche mince : MEMS micro-usiné (1), dépôt de la couche sacrificielle (2), dépôt du film mince (3), ouverture du film mince (4), gravure de la couche sacrificielle (5), bouchage (6), accès aux connexions électriques (7), et microcâblage (8)

Un autre mode de mise en œuvre de ce type de packaging consiste à retirer la couche sacrificielle directement au travers du capot. Pour ce faire, les résidus de la couche sacrificielle doivent être en mesure de diffuser à travers le matériau du capot. L'utilisation par Joseph *et al.* [13] d'un polymère carboné (Unity 2303, Promerus, LLC) en tant que couche sacrificielle, et d'un co-polymère à base époxyde en tant que capot (Avatrel, Promerus, LLC) repose sur ce principe. Porté à 280°C, le polymère carboné se décompose, et les résidus gazeux s'échappent de la cavité par perméation à travers le co-polymère. Dans le cas d'une couche sacrificielle et d'un capot métalliques, Lee *et al.* [14] montrent que les nano-pores de cette dernière permettent d'aboutir au même résultat. En effet, un capot couche mince de 300 nm de chrome déposé par pulvérisation sous un flux incident de gaz présente une structure colonnaire, avec des grains séparés par des nano-pores. Ceux-ci autorisent la diffusion d'un mélange dilué d'acide acétique et de peroxyde afin de graver une couche sacrificielle de cuivre. Afin de satisfaire à un éventuel besoin d'herméticité, un nouveau dépôt de SiO_2 et de nitrure de silicium permet de recouvrir les pores du capot.

1.1.3 Vide, atmosphère contrôlée et herméticité

Les méthodes de conditionnement présentées ci-avant fournissent une protection aux MEMS vis-à-vis de l'environnement extérieur. Néanmoins, malgré l'utilisation de procédés dits hermétiques, la protection obtenue n'est pas suffisante au fonctionnement précis de certains microdispositifs. La mise en œuvre d'un packaging sous vide ou sous atmosphère contrôlée peut se révéler bénéfique, voire nécessaire. L'atmosphère contrôlée dans la cavité d'un MEMS correspond à la présence d'une pression résiduelle connue et maîtrisée de gaz d'intérêt. Les besoins en vide ou en atmosphère contrôlée diffèrent selon la nature des microdispositifs considérés.

Les capteurs inertiels sont des MEMS dont l'objet est de mesurer des variations d'accélération (accéléromètre), de rotation (gyroscope), ou encore d'inclinaison (inclinomètre). Ils se basent principalement sur la mesure du facteur de qualité d'une masse sismique lorsque celle-ci entre en résonance. Dans ce cas, la présence de gaz au sein de la cavité MEMS induit un amortissement de cette masse (*viscous damping*). Ceci se traduit par une dégradation du facteur de qualité Q_{total} du dispositif, paramètre essentiel traduisant la

stabilité, la résolution et la sensibilité du capteur [15]. Le facteur de qualité peut être défini comme une somme de facteurs Q individuels, chacun associé à un mécanisme spécifique [16] :

$$\frac{1}{Q_{\text{total}}} = \frac{1}{Q_{\text{amortissement}}} + \frac{1}{Q_{\text{dissipation}}} + \frac{1}{Q_{\text{géométrie}}} + \frac{1}{Q_{\text{autres}}}$$

où $Q_{\text{amortissement}}$ est associé à l'amortissement visqueux lié à la présence de gaz, $Q_{\text{dissipation}}$ à la dissipation thermoélastique, $Q_{\text{géométrie}}$ à la géométrie du résonateur et Q_{autres} à d'autres pertes d'énergie (d'intensité généralement négligeable). Dans le cas d'une poutre résonante, le facteur $Q_{\text{amortissement}}$ est lié à la pression P (Pa) dans la cavité par la relation :

$$Q_{\text{amortissement}} = C \cdot \frac{\sqrt{k_b \cdot T}}{P}$$

avec C une constante dépendant principalement de la géométrie du dispositif, k_b la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), et T la température (K). L'obtention et le maintien d'un vide poussé au sein de la cavité du MEMS est par conséquent un moyen d'améliorer les performances du capteur. Néanmoins, il peut être préférable, notamment pour certains accéléromètres, de laisser dans la cavité du capteur une pression résiduelle maîtrisée de gaz neutre [6]. Cela permet de contrôler l'amortissement de la masse sismique.

Dans le cas des capteurs thermiques tels que les micro-bolomètres, le besoin est bien celui d'un vide poussé [17]. Ce type de microdispositifs repose sur la mesure de l'échauffement d'une planche bolométrique, thermiquement isolée du reste du système. La présence de gaz au sein de la cavité induit par conséquent des pertes thermiques et nuit ainsi aux performances du capteur.

• Sources de gaz dans les MEMS

L'obtention et le maintien d'un vide poussé ou d'une atmosphère contrôlée de gaz neutre au sein d'une cavité MEMS sont rendus difficiles par les diverses sources de gaz. La génération d'espèces gazeuses par ces sources dégrade progressivement le niveau de vide du dispositif. La figure 1.14 présente schématiquement ces sources de gaz, dont le poids respectif dépend du mode de packaging utilisé : le dégazage des surfaces au scellement, le dégazage des surfaces durant l'utilisation du MEMS, la perméation et les fuites.



FIGURE 1.14 – Sources de gaz dans les MEMS : au scellement (gauche) et durant l'utilisation du dispositif (droite)

Dans la quasi-totalité des méthodes de packaging de MEMS, le procédé de scellement implique une élévation de température des matériaux constituant le MEMS. Ceci se traduit par un dégazage des surfaces qui, s'il n'est pas contrôlé, entraîne une remontée de pression au sein de la cavité après fermeture. Cette source de gaz peut être limitée dans une certaine mesure, en forçant le dégazage des surfaces dans l'équipement de scellement

sous vide, avant la fermeture de la cavité. Ainsi, les espèces dégazées sont évacuées par le système de mise sous vide de l'équipement de scellement et ne participent pas à la pression résiduelle dans la cavité. Par opposition, les espèces dégazées une fois la cavité scellée définissent la pression résiduelle dans le MEMS. Selon la méthode de scellement mise en œuvre, la pression résiduelle au sein de la cavité varie : usuellement de 100 à 400 mbar pour le scellement anodique [18], autour de 1 mbar pour les scellement métalliques [18] et glass-frit [19], et jusqu'à quelques 10^{-2} mbar pour le scellement direct [20].

Le dégazage des surfaces du MEMS au cours de son utilisation peut entraîner une remontée de pression au sein de la cavité. Ce phénomène peut être influencé par les conditions d'utilisation du microsystème : température, vibrations, etc.

La perméation des gaz à travers les matériaux est une source de gaz faible puisqu'elle implique l'adsorption des espèces gazeuses sur la surface externe de la cavité MEMS, leur diffusion jusqu'à l'intérieur de la cavité à travers les matériaux constituant le MEMS, puis leur désorption de la surface interne du microdispositif [21]. Ce processus est généralement très lent, et le choix de matériaux adéquats permet d'en limiter l'impact (barrières de diffusion). La principale espèce susceptible de pénétrer de cette manière dans la cavité est l'hydrogène, de concentration faible dans l'atmosphère.

Les fuites sont le résultat d'un défaut lors du scellement de la cavité MEMS, ou d'une limite intrinsèque du mode de scellement mis en œuvre. Si l'herméticité n'est pas obtenue à l'issue du scellement, la pénétration de gaz dans la cavité ne peut être empêchée. Aussi la pression finit-elle par atteindre la pression atmosphérique. Il s'agit par conséquent d'une source de gaz infinie. La mise en œuvre d'un packaging hermétique est donc une condition *sine qua non* à l'obtention d'une cavité sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

• Herméticité

La détermination du niveau d'herméticité des MEMS se heurte à plusieurs obstacles techniques. Afin de disposer de références, les techniques de mesure d'herméticité sont définies par la norme MIL-STD-883, initialement établie pour des applications militaires et aérospatiales, et se décomposent en deux catégories [22] : les tests optiques par déflexion de membrane, et les tests de fuite à l'hélium.

La mesure optique de l'herméticité n'est pas applicable pour les MEMS de très faible volume. En effet, d'une part, pour qu'une déflexion soit possible, le MEMS doit posséder une membrane. Ceci implique un packaging en couches minces ou un packaging W2W avec l'un des 2 substrats aminci. D'autre part, la norme MIL-STD-883F définit un critère d'épaisseur limite T de cette membrane, en pouces, pour que la mesure soit valide :

$$\frac{R^4}{E \cdot T^3} \geq A \quad (1.1)$$

où A vaut 10^{-4} dans le cas le plus contraignant, R est la dimension libre minimale de la membrane en pouces (définie par la taille de la cavité ou du scellement), et E est le module d'Young de la membrane en psi. Or, pour une membrane de silicium ($E = 150$ GPa [22]) de taille 1×1 mm², l'épaisseur maximale de membrane donnée par l'équation (1.1) est de 26.3 μm. Cette valeur n'est pas compatible avec les épaisseurs usuelles de membrane utilisées dans les MEMS (quelques centaines de microns) [22]. Aussi cette technique n'est-elle généralement pas applicable.

La seconde technique de mesure d'herméticité préconisée par la norme MIL-STD-883 se base sur la mesure du taux de fuite du packaging à l'hélium [23]. Pour ce faire, le

dispositif est placé sous une pression P_{He} d'hélium, pendant un temps t_1 (s), au sein d'un équipement spécifique. Puis l'échantillon est transféré dans un équipement sous vide où l'échappement de l'hélium précédemment introduit dans la cavité via les fuites est mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse. Le taux de fuite d'hélium R_{He} alors mesuré est décrit par l'équation de Howell-Mann (d'après [23]) :

$$R_{He} = \frac{L \cdot P_{He}}{P_0} \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{He}}} \left(1 - e^{-\frac{L \cdot t_1}{V \cdot P_0} \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{He}}}} \right) e^{-\frac{L \cdot t_2}{V \cdot P_0} \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{He}}}} \quad (1.2)$$

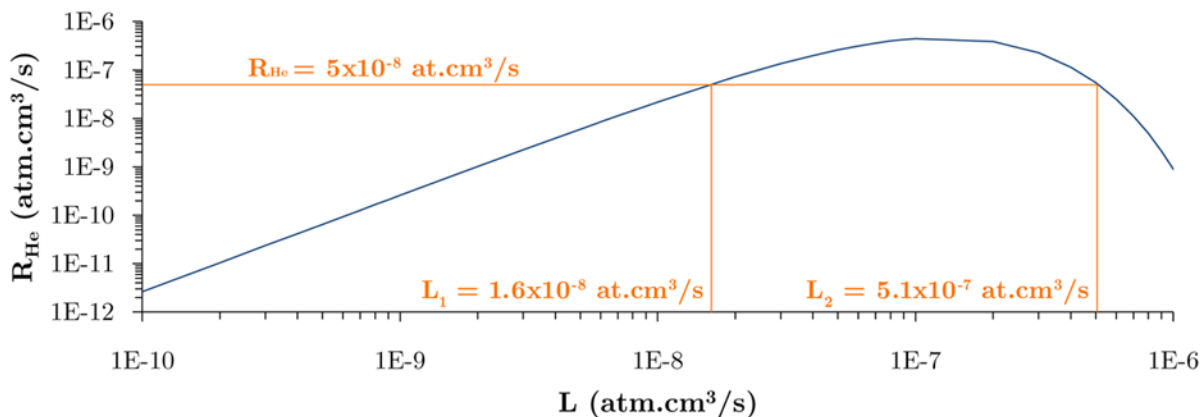
où L est le taux de fuite réel à l'air ($\text{atm.cm}^3/\text{s}$), P_0 la pression atmosphérique (atm), M_{air} la masse molaire équivalente de l'air sec (28.7 g/mol), M_{He} celle de l'hélium (4 g/mol), V le volume de la cavité (cm^3), et t_2 (s) le temps entre la fin de la mise sous pression d'hélium et le début de la mesure de fuite à l'aide du spectromètre de masse sous vide. Le terme $\left(1 - \exp\left(-\frac{L \cdot t_1}{V \cdot P_0} \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{He}}}\right) \right)$ représente l'augmentation de pression partielle d'hélium dans la cavité au cours de la mise sous pression. Le terme $\exp\left(-\frac{L \cdot t_2}{V \cdot P_0} \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{He}}}\right)$ représente la diminution de pression partielle d'hélium dans la cavité entre la fin de la mise sous pression et le début de la mesure sous vide. En fonction du volume de la cavité analysée, la norme MIL-STD-883 préconise certaines valeurs pour P_{He} , t_1 et t_2 , tout en indiquant dans chaque cas les valeurs maximales de taux de fuite R_{He} acceptables (valeurs de rejet du test). Ces données sont résumées dans le tableau 1.2.

Volume (cm^3)	Conditions expérimentales			R_{He} maximum ($\text{atm.cm}^3/\text{s}$)
	P_{He} (Psia ± 2)	t_1 (h)	t_2 (h)	
< 0.05	75	2	1	5×10^{-8}
$0.05 < V < 0.5$	75	4	1	5×10^{-8}
$0.5 < V < 1.0$	45	2	1	1×10^{-7}
$1.0 < V < 10.0$	45	5	1	5×10^{-8}
$10.0 < V < 20.0$	45	10	1	5×10^{-8}

TABLE 1.2 – Conditions expérimentales préconisées par la norme MIL-STD-883 pour la mesure d'herméticité des MEMS par test de fuite à l'hélium (d'après [22])

Ces données préconisées par la norme MIL-STD-883 ne sont cependant pas adaptées au test d'herméticité de MEMS de très faible volume. En effet, en considérant un MEMS de 1 mm^3 , il est possible d'établir, grâce à l'équation (1.2), la relation entre la valeur du taux de fuite mesuré R_{He} et la valeur du taux de fuite réel à l'air L , en tenant compte des conditions expérimentales indiquées. La figure 1.15 représente cette relation. Il apparaît que pour la valeur de rejet préconisée par la norme ($R_{He} = 5 \times 10^{-8} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$), il existe deux valeurs de L possibles : $L_1 = 1.6 \times 10^{-8} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$ et $L_2 = 5.1 \times 10^{-7} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$. L'existence de la valeur L_2 vient de la possibilité du MEMS, si le taux de fuite est trop important, de laisser échapper une majeure partie de son hélium entre la fin de la mise sous pression et le début de l'analyse sous vide.

Les limites de la norme viennent directement de la valeur L_1 , celle correspondant au taux de fuite réel minimal. En effet, un taux de fuite de $1.6 \times 10^{-8} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$ implique pour le MEMS de 1 mm^3 initialement scellé sous vide, une remontée à la pression atmosphérique de la cavité en moins de 6 jours. Ceci n'est pas acceptable pour un dispositif supposé fonctionner sous vide. Il apparaît donc nécessaire d'adapter les valeurs préconisées par la norme au cas particulier des MEMS de très faible volume.

FIGURE 1.15 – Relation entre R_{He} et L pour une cavité MEMS de 1 mm^3

A l'issue de leur étude des domaines de validité du test d'herméticité à l'hélium tel que défini par la norme MIL-STD-883, Goswami et Han [22] définissent de nouvelles valeurs limites de taux de fuite pour les MEMS de très faible volume ($V < 10^{-2}\text{ cm}^3$). Celles-ci sont résumées dans le tableau 1.3. Ces valeurs sont à comparer à la limite de détection d'hélium d'un spectromètre de masse usuel, qui est d'environ $5 \times 10^{-11}\text{ atm.cm}^3/\text{s}$. La mise en œuvre de ces critères de rejet est donc délicate.

Volume (cm^3)	R_{He} maximum ($\text{atm.cm}^3/\text{s}$)
10^{-5}	5.80×10^{-11}
10^{-4}	1.15×10^{-10}
10^{-3}	3.61×10^{-10}
10^{-2}	1.13×10^{-9}

TABLE 1.3 – Conditions expérimentales améliorées pour la mesure d'herméticité des MEMS de très faible volume par test de fuite à l'hélium (d'après [22])

Peu de données sur les taux de fuite réels de MEMS de faible volume sont disponibles dans la littérature, essentiellement du fait de l'absence de moyen de mesure adapté. Ainsi, les auteurs font le plus souvent état de dispositifs ayant passé avec succès le test d'herméticité tel que préconisé par la norme MIL-STD-883. Cette information n'apporte donc aucune donnée sur la valeur réelle du taux de fuite. Quelques valeurs affinées de taux de fuite maximal sont néanmoins disponibles. Ainsi, Welch [24] a intégré des micro-jauges Pirani au sein de cavités MEMS, obtenues par scellement eutectique. Ces jauges permettent un suivi de la pression interne des microdispositifs. L'absence de variation de pression sur plusieurs mois (à l'erreur de mesure près) est utilisée pour donner une valeur maximale de taux de fuite du scellement. Les valeurs obtenues, selon le type de scellement eutectique mis en œuvre, sont entre autres indiquées dans le tableau 1.4.

• Evaluation de la remontée de pression

Le niveau de pression au sein de la cavité d'un MEMS, initialement sous vide, puis exposée à une pression P_E de gaz pendant un temps t , est donné par l'équation (1.3) (d'après [23]) :

$$P = P_E \cdot (1 - e^{-\frac{L \cdot t}{P_0 \cdot V}}) \quad (1.3)$$

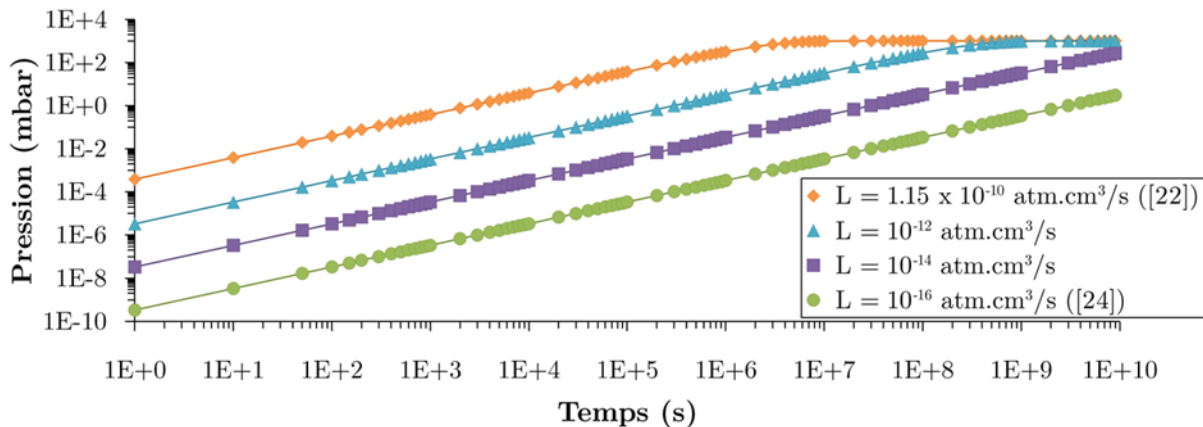
Type de scellement	L (atm.cm ³ /s)	Référence
eutectique Au-Sn	1.5×10^{-15}	[24]
eutectique Ni-Sn	1.7×10^{-15}	[24]
eutectique Au-In	1×10^{-16}	[24]
SAB (<i>Silicon Activated Bonding</i>) Si-Si	2×10^{-14}	[20]
SAB Si-Cu	2×10^{-13}	[20]

TABLE 1.4 – Valeurs affinées de taux de fuites pour différents types de scellements

En supposant que cette équation reste valide dans le cas d'une exposition à l'air, la pression au sein d'un MEMS scellé idéalement à une pression nulle s'exprime par :

$$P = P_0 \cdot (1 - e^{-\frac{L \cdot t}{P_0 \cdot V}}) \quad (1.4)$$

Ainsi, pour un MEMS de volume $V = 0.3 \text{ mm}^3$, et en utilisant pour taux de fuite la valeur de rejet correspondante dans le tableau 1.3 ($1.15 \times 10^{-10} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$), l'évolution de la pression interne du dispositif est représentée sur la figure 1.16. Il y apparaît que la pression dans le MEMS atteint 1 mbar en moins de 45 minutes, et retourne à la pression atmosphérique en quelque quatre mois.

FIGURE 1.16 – Evolution de la pression dans la cavité d'un MEMS (0.3 mm^3) pour différentes valeurs de taux de fuite L

Ce résultat est important car il met en évidence la difficulté du contrôle de l'herméticité de MEMS destinés à des applications de "long terme". En effet, pour une durée de vie caractéristique de 10 ans, le MEMS résonant de 0.3 mm^3 (nécessitant un niveau de vide de l'ordre de 10^{-3} mbar pour fonctionner correctement), idéalement scellé sous vide, doit présenter un taux de fuite inférieur à $9.4 \times 10^{-19} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$. Aucun dispositif de mesure d'herméticité n'est aujourd'hui capable de détecter un taux de fuite aussi faible.

• Dimensionnement de la "pompe" nécessaire au maintien du vide

Compte-tenu des différentes sources de gaz mises en lumière précédemment (dégazage au scellement, dégazage durant l'utilisation du MEMS, perméation et fuites), l'obtention et le maintien d'un niveau de vide adapté au fonctionnement d'un MEMS passe par la mise en œuvre d'une "pompe" au sein de la cavité. Son rôle est d'absorber le dégazage initial du MEMS et de compenser les remontées ultérieures de pression. A l'aide des

éléments présentés précédemment, il est possible d'effectuer un dimensionnement de la pompe nécessaire, en se plaçant dans un cas simple mais néanmoins réaliste.

Soit un MEMS résonant. Son fonctionnement optimal nécessite une pression au sein de la cavité de 10^{-3} mbar et sa durée de vie souhaitée est de 10 ans. Son volume est de 0.3 mm^3 , pour une hauteur de cavité de $100 \mu\text{m}$. A l'issue du scellement, la pression dans le MEMS est supposée être de 10 mbar. En faisant l'approximation d'un gaz parfait, l'obtention d'une pression de 10^{-3} mbar nécessite le pompage de 1.21×10^{-10} moles de gaz. Le dégazage des surfaces au cours de la vie du MEMS est supposé négligeable, de même que la perméation.

La remontée de pression au sein du MEMS sous l'effet des fuites est décrite par l'équation (1.4). Néanmoins, les espèces pénétrant dans la cavité étant piégées au fur et à mesure qu'elles y entrent, l'utilisation directe de cette équation n'est pas valable. En effet, malgré la durée de vie de 10 ans, la pression dans la cavité doit demeurer continuellement à un niveau pour lequel la remontée est linéaire, et suit par conséquent l'équation (1.5) (développement limité de l'équation (1.4), pour $\frac{Lt}{V} \ll 1$) :

$$P = \frac{L \cdot t}{V} \quad (1.5)$$

Pour un taux de fuite L de $10^{-15} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$ sur 10 ans, la quantité de gaz fournie par l'équation (1.5) est de 1.29×10^{-11} moles. Ainsi, la quantité totale de gaz à piéger au sein de la cavité pour maintenir un niveau de vide de 10^{-3} mbar pendant 10 ans dans le MEMS est de 1.34×10^{-10} moles. En considérant une pompe plane, couvrant la face interne de la base ou du capot de la cavité (3 mm^2), il est possible d'introduire sa capacité de pompage minimale $C_{p_{min}}$, définie par l'équation (1.6) :

$$C_{p_{min}} = \frac{\Delta P \cdot V}{S} \quad (1.6)$$

où ΔP est l'augmentation de pression liée aux différentes sources de gaz (mbar), V le volume de la cavité (cm^3), et S la surface de la pompe (cm^2). Cette grandeur, et plus généralement la capacité de pompage C_p , est une grandeur essentielle pour l'analyse ultérieure des matériaux getters.

Compte-tenu des approximations faites sur le dégazage des surfaces et la perméation, l'augmentation de pression s'exprime, dans l'hypothèse des gaz parfaits, par :

$$\Delta P = \frac{(n_{\text{scellement}} + n_{\text{fuite}}) \cdot R \cdot T}{V} \quad (1.7)$$

Dans le cadre de l'exemple proposé, la remontée de pression équivalente dans le MEMS est de 11.06 mbar. Ainsi, selon l'équation (1.6), la valeur de capacité de pompage minimale nécessaire au maintien d'un niveau de vide de 10^{-3} mbar pendant 10 ans au sein de la cavité MEMS est de $0.11 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$.

1.1.4 Solution technologique : les getters

Les matériaux getters⁷ sont la solution technologique permettant l'obtention et le maintien du niveau de vide désiré dans les cavités MEMS. Ils constituent des pompes dont la capacité de pompage se doit d'être supérieure à la valeur limite calculée ci-avant.

7. L'équivalent français "sorbeurs" existe mais est presque inexistant dans la littérature.

Les getters, qui seront définis plus précisément dans la suite, sont des matériaux ayant la capacité de piéger, sous certaines conditions (notamment de température), les espèces gazeuses présentes dans leur environnement [25]. Ce faisant, ils permettent de remplir la fonction de pompe à gaz résiduels. Leur mise en œuvre dans les MEMS découle de leur utilisation dans deux autres domaines : les tubes électroniques sous vide et les installations sous ultravide. Les progrès réalisés dans chacun de ces domaines sur l'utilisation des getters ont fortement contribué à leur intégration dans les MEMS.

• Getters pour les tubes électroniques sous vide

Dès le début du 20^{ème} siècle, la nécessité de prolonger la durée de vie des tubes électroniques a encouragé le développement des matériaux getters [26]. La dégradation du niveau de vide au sein des tubes, lié au dégazage dans le temps de leur surface interne, limitait leur durée de vie. L'évaporation d'alliage getter de baryum sur leur surface interne permet le piégeage des espèces dégazées et le maintien du niveau de vide. Le processus d'évaporation est appelé *flashing* [25].

• Getters pour les installations sous ultravide

Dans le domaine des installations sous ultravide (UHV), l'utilisation des matériaux getters permet d'atteindre des niveaux de vide de l'ordre de 10^{-13} Torr [27]. Trois types de systèmes de pompage à base de matériaux getters peuvent être distingués : les systèmes de pompage discrets, les rubans getters et les dépôts couches minces.

L'utilisation des getters dans les systèmes de pompage discrets intervient sous plusieurs formes. Différents types de pompes reposent sur la capacité de ces matériaux à piéger les espèces gazeuses dans leur environnement : les pompes à sublimation de titane [25], les pompes ioniques [28] et les pompes NEG⁸ [29]. Les systèmes de pompage discrets se caractérisent par leur raccord à l'installation sous vide par des brides, de la même manière que les pompes turbomoléculaires ou encore cryogéniques. La conductance de ces brides limite par conséquent l'efficacité de ces dispositifs. Afin d'y remédier, Benvenuti [30] a mis en œuvre des rubans NEG dans le Grand collisionneur électron-positron (*LEP*, pour *Large Electron-Positron collider*) au CERN, dans les années 80. Développés par SAES Getters et commercialisés sous le nom de *St101 strips*, ces rubans de constantan (alliage Cu-Ni) sont recouverts sur les deux faces d'une couche de 100 μm de poudre de Zr 84 % wt - Al 16 % wt. Leur mise en œuvre étendue a permis d'atteindre des niveaux de vide de l'ordre de 5×10^{-13} Torr (avec l'appui de 6 pompes ioniques pour le piégeage des gaz rares et des hydrocarbures). Néanmoins, la nécessité de chauffer le ruban afin de restaurer ses performances de pompage, et ceci ne pouvant être réalisé durant le fonctionnement du collisionneur, un dernier type de système de pompage a été développé : les dépôts NEG en couches minces. Ceux-ci permettent non seulement de piéger les gaz résiduels dans le volume sous vide, mais également d'empêcher le dégazage des surfaces qu'ils recouvrent, principale limitation du vide dans les équipements UHV [31]. D'autre part, Benvenuti *et al.* [32] ont travaillé sur la composition des NEG couches minces (à base d'alliages de titane et de zirconium) afin de réduire leur température de mise en œuvre. Il devient dès lors possible de rendre les matériaux actifs au cours de l'étuvage des installations (à 400°C pour celles en acier inoxydable, et 200°C pour celles en alliages à base d'aluminium [33]).

• Getters pour les MEMS

La mise en œuvre des matériaux getters dans les MEMS suit l'évolution des techniques de packaging. Ainsi, les getters ont été utilisés dans un premier temps dans le cadre du

8. pour *Non-Evaporable Getter*, ce terme sera redéfini précisément par la suite.

packaging en boîtier. La figure 1.17 en présente schématiquement l'évolution. Le getter, constitué d'une couche épaisse ($> 100\ \mu\text{m}$) d'alliage de titane et de zirconium déposée sur substrat métallique ($50\ \mu\text{m}$), était initialement placé manuellement au sein du boîtier, aux côtés du MEMS [34]. Ce type de getter se caractérise par une forte porosité (d'où son appellation HPTF, pour *High Porosity Thick Film*) et une grande surface d'échange, afin de maximiser sa capacité de pompage. Par la suite, des films NEG déposés directement sur le capot des boîtiers MEMS ont été développés, notamment par SAES Getters, afin de réduire l'encombrement du getter [35]. Le matériau, déposé avec différentes géométries et sur différents types de supports (capot en verre, quartz, métal ou céramique) afin de s'adapter à l'application visée, présente une épaisseur de quelques centaines de microns jusqu'au millimètre.



FIGURE 1.17 – *Intégration des getters dans les MEMS : packaging en boîtier*

La mise en œuvre des getters dans le cadre du *wafer-level packaging* suit la même évolution, comme le représente schématiquement la figure 1.18. Dès le milieu des années 90, Esashi *et al.* [36, 37] ont utilisé des getters pour élaborer des MEMS résonants et des capteurs de pression. Le getter était alors placé dans une extracavité, communiquant avec celle contenant la structure résonante via un orifice. Une pression inférieure à 10^{-5} Torr a été mesurée pour ce type d'architecture, sans variation du niveau de vide sur plus d'un mois [36]. Néanmoins, la mise en place manuelle du getter au sein de l'extracavité (par la méthode dite de *pick and place*) augmente considérablement le coût du microdispositif. De plus, la génération de particules par les getters frittés, lors de leur manipulation ou durant le fonctionnement du MEMS, peut entraîner des courts-circuits, gêner le déplacement des masses mobiles, ou encore modifier leur fréquence de résonance [38]. L'élaboration de films getters, déposés directement sur l'un des wafers, tant dans le cadre du packaging *wafer-to-wafer* que dans celui du packaging couches minces, permet de remédier à ces limitations. Ainsi, des getters de quelques microns d'épaisseur, élaborés sur substrats de silicium par SAES Getters, ont été mis en œuvre pour la réalisation du capteur de pression P90 de THALES Avionics [39]. La cavité du MEMS, obtenue par scellement direct des wafers de silicium, présente alors une pression de 10^{-4} mbar.



FIGURE 1.18 – *Intégration des getters dans les MEMS : Wafer-Level Packaging*

1.2 Effet getter

Jusqu'à présent, les getters ont été décrits comme une solution technologique adaptée au conditionnement sous vide ou sous atmosphère contrôlée des MEMS. Ceci repose sur leur capacité à piéger les espèces gazeuses résiduelles au sein des cavités MEMS à l'issue

du scellement et durant toute la durée d'utilisation des microdispositifs. L'analyse des mécanismes par lesquels s'effectue ce piégeage constitue une part importante de l'étude présentée dans ce mémoire. Il convient donc à ce stade de rappeler les éléments de théorie utiles à la compréhension de l'effet getter.

1.2.1 Interactions solide / gaz

D'un point de vue macroscopique, l'effet getter se traduit dans la cavité scellée d'un MEMS par une réduction du niveau de pression. Au niveau microscopique, cela implique la capture et le piégeage des gaz résiduels par le matériau. Afin d'étudier de quelle manière s'accomplit ce phénomène, quelques rappels sur les interactions d'un système solide / gaz sont proposés.

L'interaction de molécules gazeuses avec une surface solide fait intervenir plusieurs phénomènes élémentaires [25] :

Adsorption : capture par la surface solide d'une molécule gazeuse incidente ;

Désorption : libération par la surface d'une molécule précédemment adsorbée ;

Rétrodiffusion : rebond d'une molécule gazeuse incidente sur la surface ;

Migration / diffusion de surface : déplacement sur la surface solide d'une molécule précédemment adsorbée ;

Réactions de surface : dissociation ou recombinaison des molécules sur la surface ;

Absorption : pénétration dans le volume du solide d'atomes adsorbés ;

Diffusion en volume : déplacement des atomes précédemment absorbés dans le volume du solide.

Ces différents mécanismes sont schématiquement représentés sur la figure 1.19.

L'adsorption d'une molécule gazeuse sur une surface solide tend à réduire l'énergie du système solide / gaz. Selon la quantité d'énergie mise en jeu dans cette interaction, il convient de distinguer deux types d'adsorption [40]. L'adsorption physique, ou physisorption, est un phénomène réversible faisant principalement intervenir des forces de Van der Waals. Celles-ci sont généralement inférieures à 0,4 eV/molécule ou 40 kJ/mol [41].

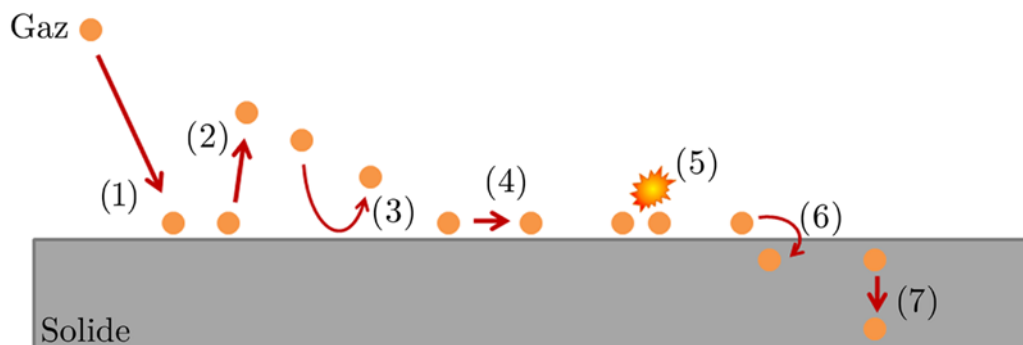


FIGURE 1.19 – *Interactions solide / gaz : adsorption (1), désorption (2), rétrodiffusion (3), migration / diffusion de surface (4), réactions de surface (5), absorption (6), et diffusion en volume (7)*

L'adsorption chimique, ou chimisorption, résulte pour sa part de réactions chimiques entre l'adsorbat (le gaz) et l'adsorbant (le solide), avec formation de liaisons. L'énergie mise en jeu est dans ce cas plus importante et peut entraîner une irréversibilité du phénomène. Les énergies sont alors usuellement de l'ordre de plusieurs eV/molécule [25].

Lorsqu'une molécule gazeuse est adsorbée sur la surface d'un solide, sa probabilité de désorption est donnée par la formule de Frenkel (1924) (d'après [41]) :

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_{des}}{R \cdot T}}$$

où E_{des} est l'énergie nécessaire à la désorption de l'espèce adsorbée (J/mol), ν_0 sa fréquence de vibration (de l'ordre de 10^{13} s^{-1}), R la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol.K), et T la température (K). Le terme réciproque $\tau_s = 1/\nu$, appelé temps de séjour moyen, s'exprime par :

$$\tau_s = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_{des}}{R \cdot T}}$$

avec $\tau_0 = 1/\nu_0$ (de l'ordre de 10^{-13} s). Quelques valeurs caractéristiques de temps de séjour sont indiquées dans le tableau 1.5 [25].

Energie (kJ/mol)	Cas typiques	τ (s)
0.4	He	1.2×10^{-13}
6	H ₂ physisorbé	1.1×10^{-12}
14-17	Ar, CO, N ₂ , CO ₂ physisorbés	3×10^{-11}
40	chimisorption faible	1×10^{-6}
65	molécules organiques physisorbées	2×10^{-2}
85	H ₂ chimisorbé	80
125	CO chimisorbé sur Ni	8×10^8
630	O chimisorbé sur W	3×10^{97}

TABLE 1.5 – Valeurs typiques de temps de séjour, pour $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ (extrait de [41])

A l'issue de son adsorption, la migration de la molécule sur la surface solide est contrôlée par son coefficient de diffusion en surface D_s , défini par (d'après [42]) :

$$D_s = D_0 \cdot e^{-\frac{E_s}{R \cdot T}} \quad (1.8)$$

avec D_0 le facteur de fréquence (cm^2/s) et E_s l'énergie d'activation de la diffusion de surface (J/mol). Le mécanisme de migration permet à la molécule d'explorer une surface circulaire centrée sur son point d'impact, de rayon défini par sa longueur de diffusion de surface λ_s :

$$\lambda_s = \sqrt{2 \cdot \tau_s \cdot D_s} \quad (1.9)$$

L'adsorption d'une molécule gazeuse sur une surface solide ne peut pas s'effectuer indifféremment sur la totalité de cette surface. Seul un nombre fini de sites sont susceptibles d'accueillir une espèce gazeuse. Le terme de "sites d'adsorption" est utilisé. Plus λ_s est important, plus le nombre de sites d'adsorption pouvant être visités par la molécule

avant de s'y fixer est grand. Ainsi, le site d'énergie le plus favorable peut être occupé préférentiellement.

Les sites d'adsorption d'une surface dépendent de la nature du solide considéré [25] : dans le cas d'un métal, la structure cristallographique, l'orientation des faces cristallines ou encore la présence d'impuretés, influent sur leur nombre et leur position. D'autre part, l'ensemble des sites accessibles ne sont pas continuellement occupés par des molécules adsorbées. Le taux de recouvrement θ de la surface est ainsi défini par :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_{tot}}$$

avec N_{ads} le nombre de sites occupés et N_{tot} le nombre total de sites accessibles. La quantité d'espèces adsorbées sur une surface est définie par un équilibre entre la phase adsorbée et la phase gazeuse [43]. Cet équilibre dépend de la température du système. Les courbes indiquant les quantités adsorbées à une température T sur une surface, en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre, sont appelées isothermes d'adsorption [43]. Leur interprétation nécessite la mise au point de modèles d'adsorption. Le plus connu est celui de Langmuir. Ce modèle est valable dans le cas où l'adsorption se produit sur une seule couche, avec équivalence énergétique des sites d'adsorption, absence d'interaction entre les molécules adsorbées et une seule molécule adsorbable par site [40]. Deux vitesses peuvent alors être définies : v_{ads} la vitesse d'adsorption des molécules gazeuses et $v_{dés}$ leur vitesse de désorption.

$$v_{ads} = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot p_a$$

$$v_{dés} = k_d \cdot \theta$$

avec k_a et k_d les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption, et p_a la pression partielle de gaz. A l'équilibre, l'égalité des vitesses d'adsorption et de désorption permet d'exprimer le taux de recouvrement θ par :

$$\theta = \frac{K_a \cdot p_a}{1 + K_a \cdot p_a}$$

avec la constante K_a indépendante de θ , définie par :

$$K_a = \frac{k_a}{k_d}$$

Deux domaines peuvent alors être définis à partir de cette expression. Dans le cas des faibles pressions où $K_a \cdot p_a \ll 1$, alors $\theta \cong K_a \cdot p_a$, ce qui signifie que le recouvrement est proportionnel à la pression partielle du gaz. Dans le cas des fortes pressions où $K_a \cdot p_a \gg 1$, alors $\theta \cong 1$, impliquant une couverture totale de la surface.

Dans le cas de l'adsorption d'un gaz diatomique, la prise en compte de la dissociation de la molécule sur la surface solide, ainsi que la nécessité de recombinaison avant désorption, amène à une seconde expression de θ , de la forme :

$$\theta = \frac{K'_a \cdot p_a^{1/2}}{1 + K'_a \cdot p_a^{1/2}}$$

L'isotherme associée à cette expression de θ est appelée isotherme dissociative de Langmuir [44]. D'autres modèles d'isothermes d'adsorption existent, notamment celui dit de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [44], prenant en compte la possibilité d'adsorption de molécules sur plus d'une monocouche. Ces autres modèles ne seront pas développés ici.

L'adsorption de molécules gazeuses peut donner lieu à des réactions de surfaces. Il convient de distinguer trois classes de réactions (d'après [44]) :

- les réactions de décomposition des molécules entraînant la formation de radicaux ;
- les réactions de décomposition des molécules entraînant la formation d'une couche sur la surface ;
- les réactions entre les molécules et des espèces adsorbées ou la surface elle-même, entraînant la formation de nouvelles espèces volatiles.

Lorsque les réactions de surface entraînent la formation d'espèces monoatomiques, celles-ci peuvent être absorbées par le solide et ensuite diffuser dans son volume. Dans le cadre de la diffusion dans les métaux, la migration en volume des espèces diffusantes intervient par sauts successifs des atomes dans les sites interstitiels du cristal (diffusion interstitielle) ou dans ses défauts (diffusion lacunaire) [40]. Le déplacement des atomes est contrôlé d'une part par l'agitation thermique, et d'autre part par un gradient de concentration. Ces deux paramètres interviennent dans les deux lois de Fick (ici proposées à une dimension) (d'après [45]) :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.10)$$

et

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.11)$$

avec J le flux d'espèce diffusante, C sa concentration (atome/cm³) et D le coefficient de diffusion (cm²/s). L'équation (1.10), communément dite "première loi de Fick", indique que le flux d'atomes s'effectue dans le sens inverse du gradient de concentration, en régime permanent. L'équation (1.11), dite "deuxième loi de Fick", exprime pour sa part l'évolution de la concentration lorsqu'un régime transitoire est considéré. Le paramètre température intervient dans ces équations dans l'expression du coefficient de diffusion, similaire à l'expression du coefficient de diffusion de surface donnée par l'équation (1.8) :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (1.12)$$

où D_0 est le facteur de fréquence (cm²/s), et E_D l'énergie d'activation de la diffusion (J/mol). Trois configurations peuvent être distinguées, en fonction du système étudié : l'autodiffusion (diffusion d'atomes dans un réseau de même nature), l'hétérodiffusion à dilution infinie (diffusion d'impuretés dans un réseau de nature différente) et la diffusion chimique (forte concentration d'impuretés dans un réseau de nature différente). L'étude de la diffusion des gaz dans les métaux entre dans le cadre de l'hétérodiffusion à dilution infinie. L'équation (1.11) possède des solutions analytiques dans deux cas de diffusion dans un solide semi-infini. Pour la diffusion d'un film mince en surface du solide semi-infini, les

conditions limites sont (d'après [45]) : $C(x, 0) = S_0 \cdot \delta(x)$ à $t = 0$ (où $\delta(x)$ est la distribution de Dirac et S_0 s'exprime en atome/cm²) et $\forall t, \int_0^\infty C dx = S_0$. La solution s'écrit alors :

$$C(x, t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} e^{-\frac{x^2}{4D \cdot t}} \quad (1.13)$$

Dans le cas où la concentration en surface du solide semi-infini est maintenue constante au cours du processus de diffusion, les conditions limites deviennent : à $t = 0, C(x, 0) = C_0$ pour $x > 0$ et $\forall t > 0, C(0, t) = C_s$ (C_0 et C_s en atome/cm³). La solution s'exprime alors par :

$$\frac{C(x, t) - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right\} \quad (1.14)$$

où erf est la fonction erreur, définie par :

$$\operatorname{erf} \{z\} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

Dans les deux cas, la longueur de diffusion X est donnée par l'équation (d'après [42]) :

$$X = 2\sqrt{D \cdot t}$$

Les deux solutions analytiques, définies par les équations (1.13) et (1.14), sont illustrées sur la figure 1.20.

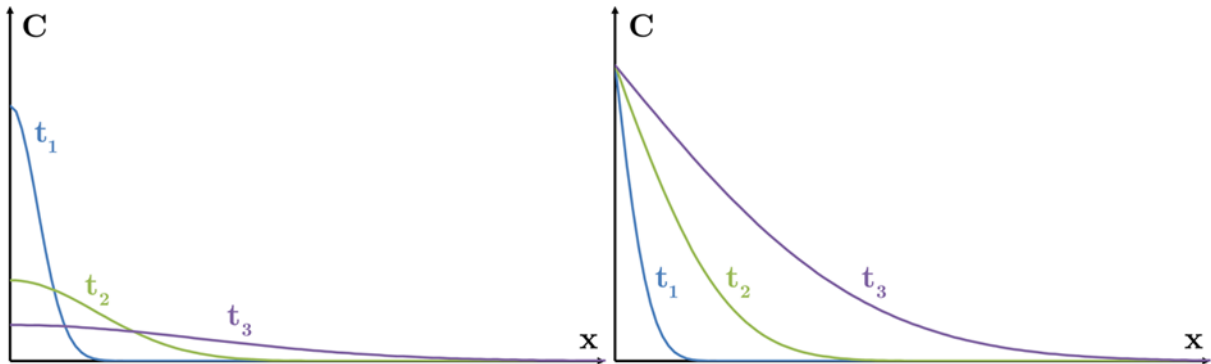
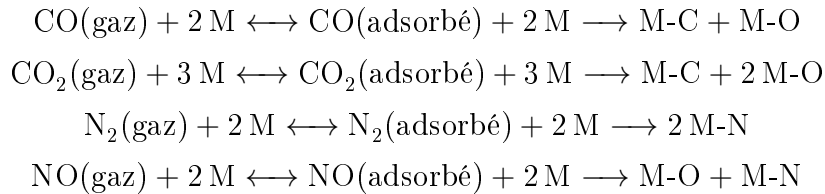


FIGURE 1.20 – Solutions analytiques de l'équation de diffusion dans le cas d'un film mince (gauche) et pour une concentration de surface constante (droite) : $t_1 < t_2 < t_3$

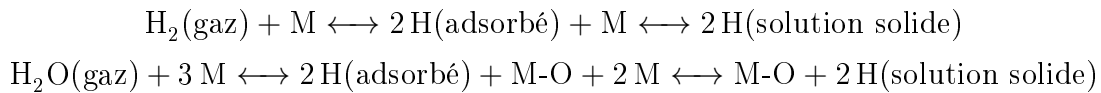
Comme le rappelle Ohring [42], compte-tenu de la structure des films métalliques, trois modes de diffusion en volume d'espèces atomiques au sein d'une couche mince peuvent être distingués : la diffusion dans les grains (*bulk diffusion*), la diffusion dans les joints de grains (*grain boundaries diffusion*) et la diffusion dans les dislocations (*dislocation diffusion*). Chacun de ces modes de diffusion se caractérise par une vitesse de diffusion spécifique. Par conséquent, des paramètres propres (coefficient de diffusion, facteur de fréquence et énergie d'activation) peuvent leur être associés : D_g, D_{g0} et E_g pour la diffusion dans les grains d'une part, D_{gb}, D_{gb0} et E_{gb} pour la diffusion dans les joints de grains d'autre part, et enfin D_d, D_{d0} et E_d pour la diffusion dans les dislocations. Dans le cas de films métalliques aux grains inférieurs à 1 μm , la diffusion dans les joints de grains est prédominante. La concentration de défauts entre deux grains aux orientations cristallographiques différentes favorise la diffusion des atomes : le terme de "court-circuit" à la diffusion est utilisé [40].

1.2.2 Définition de l'effet getter

Le tableau 1.5 (page 41) met en évidence les différences de temps de séjour d'espèces adsorbées sur une surface en fonction du type d'interaction mise en jeu. Ainsi, les espèces physisorbées présentent un temps de séjour inférieur à 10^{-11} s à 300 K. Le seul moyen de réaliser un piégeage de ces espèces est alors d'abaisser la température de la surface : il s'agit du pompage cryogénique. Au contraire, la chimisorption, en mettant en jeu des énergies de liaison plus importantes, autorise le piégeage d'espèces à température ambiante. Aussi, les getters sont-ils des matériaux capables de réagir chimiquement avec des espèces gazeuses de leur environnement pour former des composés stables (les gaz rares tels que l'argon ne peuvent donc être piégés, de même que le méthane à température ambiante [46], du fait de leur coefficient de collage proche de zéro). Ramesham et Kullberg [47] rappellent quelques-unes de ces réactions pour CO, CO₂, N₂ et NO, dans le cas d'alliages getters à base de zirconium :



où M est l'un des constituants métalliques de l'alliage. Les réactions avec l'hydrogène sont à considérer séparément, en raison de la diffusion rapide de l'hydrogène monoatomique dans le volume du getter [47]. L'hydrogène forme dans le matériau une solution solide. Ainsi, les réactions associées sont du type :



et l'équilibre entre la concentration q d'hydrogène en solution solide (Torr.L/g) et la pression partielle P d'hydrogène (Torr) est définie par la loi de Sievert (d'après [47]) :

$$\log(P) = A + 2 \cdot \log(q) - \frac{B}{T}$$

où A et B sont des constantes dépendant du matériau getter et T la température (K). Même en présence d'une couche d'oxyde en surface du getter, Giorgi *et al.* [46] rappellent que la diffusion de l'hydrogène jusqu'au matériau métallique peut intervenir via les imperfections de la surface oxydée, les joints de grains ou les dislocations. La dissolution ou la formation d'hydrures qui en résulte entraîne une augmentation du paramètre de maille du matériau, pouvant ainsi générer des fissures dans la couche d'oxyde.

Si le piégeage des hydrocarbures n'intervient pas à température ambiante, comme indiqué précédemment, il devient possible lorsque le getter est chauffé. Ferrario [48] indique ainsi le craquage des C_xH_y au-delà de 300°C. Ce point est important car il se situe dans la gamme de température de mise en œuvre des getters visée dans cette étude.

• Getter évaporable / getter non-évaporable

A température ambiante, l'absence de diffusion en volume des espèces adsorbées (excepté pour l'hydrogène, comme l'illustre la figure 1.22, page 47, pour la diffusion dans

le titane) entraîne une saturation progressive de la surface des getters. Il en découle une diminution de la vitesse de piégeage des gaz. Il est alors nécessaire de régénérer l'état métallique de la surface du getter afin de restaurer son effet de pompage. Selon le mode de régénération mis en œuvre, deux types de getters sont distingués [46] : les getters évaporables et les getters non-évaporables. Plus qu'une distinction sur les matériaux eux-mêmes, il s'agit essentiellement d'une distinction sur leur mode de mise en œuvre. La régénération de l'état métallique du getter peut être obtenue par dépôt d'une nouvelle couche de matériau sur la surface saturée, afin de la recouvrir. La nouvelle surface ainsi élaborée présente immédiatement un caractère métallique et peut adsorber de nouvelles espèces. Le terme de getter évaporable est utilisé. Cette mise en œuvre se limite en général aux applications de pompage ultime dans des équipements sous ultravide ou extrême-vide (pompes à sublimation de titane). En effet, il est dans ce cas nécessaire d'avoir à sa disposition une surface importante à recouvrir afin d'optimiser le pompage des gaz résiduels. Ceci est incompatible avec le packaging des MEMS. Par opposition, la régénération de la surface du getter par diffusion des espèces adsorbées dans le volume du matériau n'est pas limitée par les contraintes géométriques. Ce processus nécessite un apport énergétique, habituellement délivré grâce à un traitement thermique. L'énergie fournie rend possible les éventuelles réactions de surfaces afin de dissocier les espèces adsorbées et la diffusion des adsorbats. Une fois les espèces dissoutes dans le volume, la surface est de nouveau en mesure d'adsorber des espèces gazeuses. Dans ce cas, le terme de getter non-évaporable ou NEG (pour *Non-Evaporable Getter*) est utilisé [48]. Le processus de régénération de la surface est appelé activation. La température à laquelle se déclenche ce processus est appelée température d'activation [48]. La distinction entre getter évaporable et non-évaporable est schématiquement représentée sur la figure 1.21. Il est à noter qu'un même matériau peut être mis en œuvre en tant que getter évaporable et NEG. C'est notamment le cas du titane.

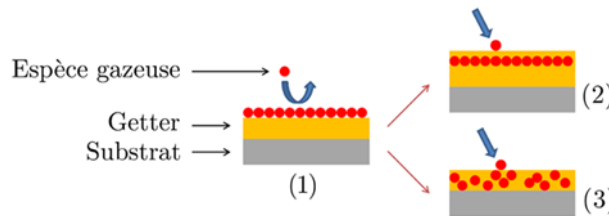


FIGURE 1.21 – Distinction entre getter évaporable et getter non-évaporable : getter saturé (1) régénéré par dépôt d'une nouvelle couche de matériau getter évaporable (2) ou par diffusion des espèces dans le volume du matériau NEG (3)

• Activation des NEG

Lors de son contact avec l'atmosphère suite à son élaboration, le NEG se couvre d'une couche d'oxyde natif [25]. L'activation consiste alors principalement en la réduction de cet oxyde et la diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau. Afin d'y parvenir, le NEG doit présenter une vitesse de diffusion élevée pour l'oxygène dans la gamme de température d'intérêt ($< 500^{\circ}\text{C}$) [31], ainsi qu'une limite de solubilité suffisante afin de dissoudre cet oxygène dans son volume. Les matériaux répondant le mieux à ces deux critères sont ceux de la colonne IVB du tableau périodique des éléments [31], à savoir le titane Ti, le zirconium Zr et l'hafnium Hf. La limite de solubilité pour l'oxygène à 300°C dans ces matériaux est indiquée dans le tableau 1.6 [49]. De nombreux alliages basés sur ces matériaux sont également utilisés en tant que NEG, du fait de leur comportement getter plus adapté à certaines applications (notamment pour les installations sous ultravide [33]).

Il s'agit d'alliages binaires, ternaires ou multi-éléments, faisant intervenir notamment V, Ni, Fe, Al, Co [25]. Dans le cadre de cette étude, le matériau NEG mis en œuvre est le titane. Le diagramme de phase du système Ti-O est présenté en annexe A.1.

Groupe IV			Groupe V		
Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
33	29	17	4	0.01	0.4

TABLE 1.6 – *Limites de dissolution (% at.) de l'oxygène à 300°C (d'après [49])*

Les critères de vitesse de diffusion et de limite de solubilité sont recherchés de la même manière vis-à-vis de l'hydrogène, ainsi que la possibilité de formation d'hydrures à faibles pressions de dissociation [31]. Ce critère est essentiel principalement pour les installations sous ultravide où l'hydrogène est l'espèce résiduelle la plus importante. Dans le cas du packaging des MEMS, il sera montré par la suite que le piégeage de l'hydrogène par les NEG couches minces est également important, pour des raisons différentes. Par ailleurs, le processus d'activation concerne également la diffusion des autres espèces adsorbées en surface des NEG. Aussi des données thermodynamiques sur la diffusion de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote dans le titane α sont résumées dans le tableau 1.7.

Espèce	D_0 (cm ² /s)	E_D (kJ/mol)	Température (K)
C	7.90×10^{-4}	127.7	873 - 1073
C	5.06	182.1	1009 - 1108
N	2.10×10^{-1}	224	723 - 973
O	4.50×10^{-1}	201	573 - 1223
H	2.80×10^{-5}	23.85	293 - 500
H	3.30×10^{-2}	57.74	500 - 1100

TABLE 1.7 – *Diffusion dans le titane α (d'après [50])*

La figure 1.22 représente l'évolution du coefficient de diffusion de ces différentes espèces en fonction de la température, à partir des données présentées dans le tableau 1.7 et de l'équation (1.12) (page 43). Les diagrammes de phase associés à ces espèces et au titane sont présentés en annexe A.1.

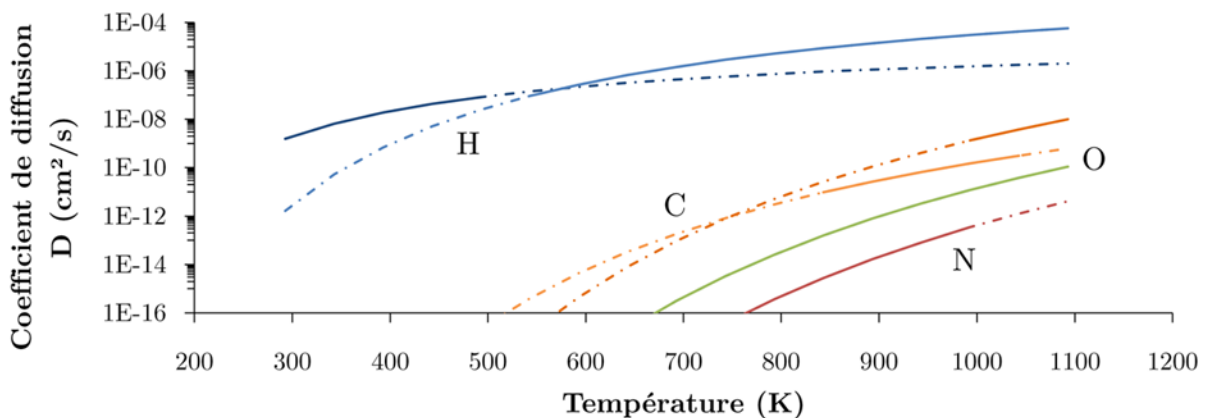


FIGURE 1.22 – *Coefficients de diffusion de H, O, C et N dans α -Ti : les pointillés sont les valeurs extrapolées*

Le tableau 1.8 regroupe les valeurs d'enthalpie libre de formation des oxydes, nitrures et carbures d'intérêt pour l'étude. Le diagramme d'Ellingham de formation des oxydes est fourni en annexe A.2.

Composé	$-\Delta H(298K)$ (kJ/mol)	$S(298K)$ (J/K.mol)	$-\Delta G(300K)$ (kJ/mol)
TiO	542.9	34.8	509.5
Ti ₂ O ₃	1521.6	77.3	1427.1
TiO ₂	944.1	50.2	862.1
TiC	183.8	24.3	180.0
TiN	336.6	30.1	308.1
Cr ₂ O ₃	1130.4	81.2	1051.3
Cr ₄ C	98.4	135.6	100.0
Cr ₇ C ₃	228.1	200.9	223.4
Cr ₃ C ₂	109.7	85.4	108.6
CrN	123.1	-	96.7
Cr ₂ N	114.7	-	93.8
PtO ₂	-168.7(g)	256.0(g)	-

TABLE 1.8 – *Enthalpies standards, entropies et enthalpies libres de formation des oxydes, nitrures et carbures (d'après [50])*

L'activation du getter consiste en la réduction de l'oxyde natif du getter et en la diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau. L'oxygène passe ainsi d'un état d'oxyde à celui d'oxygène en solution solide dans le getter [49]. L'enthalpie libre de formation de l'oxyde ΔG_{ox} et de la solution solide ΔG_{ss} s'expriment par :

$$\Delta G_{ox} = \Delta H_{ox} - T \cdot \Delta S_{ox}$$

et

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{ss} - T \cdot \Delta S_{ss}$$

avec ΔH_{ox} et ΔH_{ss} les variations d'enthalpie associées à chacun des états, et ΔS_{ox} et ΔS_{ss} les variations d'entropie correspondantes. L'entropie de l'oxygène en solution solide étant supérieure à celle de l'oxygène sous forme d'oxyde [49], les équations précédentes impliquent :

$$\Delta G_{ss} - \Delta G_{ox} < \Delta H_{ss} - \Delta H_{ox}$$

La comparaison des enthalpies de formation de l'oxyde contenant le plus faible nombre d'atome d'oxygène par atome de titane (soit en l'occurrence TiO) et de la solution solide fournit respectivement -542.9 kJ/mol et -560.67 kJ/mol [49]. Ces valeurs impliquent :

$$\Delta G_{ss} < \Delta G_{ox}$$

Aussi la dissolution de l'oxyde natif de titane dans le volume est-elle toujours permise par la thermodynamique, quelle que soit la température. La seule limite au processus est donc d'ordre cinétique.

1.2.3 Rappels sur le titane

Le principal matériau getter dont il sera question dans cette étude est le titane. Quelques rappels sur ce matériau sont proposés.

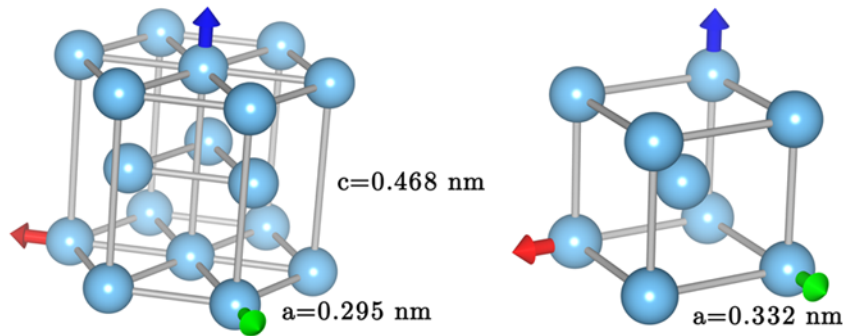


FIGURE 1.23 – Mailles cristallines α -Ti (gauche) et β -Ti (droite) : les vecteurs \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} sont représentés respectivement en rouge, vert et bleu

La structure électronique du titane est $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. Il est présent sous deux formes cristallographiques [51]. En deçà de 882°C , sa structure est hexagonale compacte (groupe d'espace $194/P63/mmc$) et notée α -Ti. Les paramètres de maille associés à cette structure sont $a = 0.295 \text{ nm}$ et $c = 0.468 \text{ nm}$. Au-delà, elle est cubique centrée et notée β -Ti. Son paramètre de maille est $a = 0.332 \text{ nm}$. La température de transition allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ est appelée transus β . La figure 1.23 présente les deux structures cristallographiques du titane (représentées à l'aide du logiciel Visualization for Electronic and Structural Analysis VESTA [52]). La figure 1.24 présente quant à elle les principaux plans cristallographiques de la maille élémentaire du titane hexagonal.

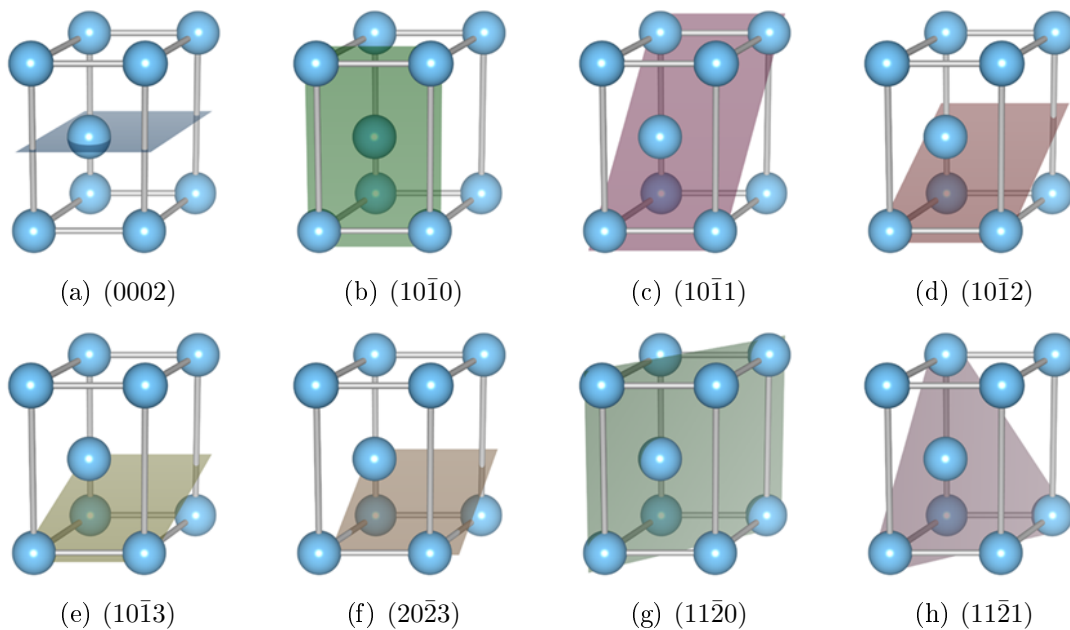


FIGURE 1.24 – Principaux plans de la maille élémentaire du titane hexagonal

1.3 NEG couches minces pour les MEMS

Il a été montré en 1.1.4 (page 37) comment la mise en œuvre des getters dans les MEMS s'effectue en adéquation avec l'évolution des modes de packaging. Aussi l'utilisation des getters couches minces intervient-elle dans le cadre du WLP.

1.3.1 Avantages des NEG couches minces

Elaborés par les procédés de la microélectronique (dépôts métalliques en couches minces), les NEG couches minces s'intègrent aux procédés MEMS et répondent aux exigences du WLP. En effet, l'élaboration des getters couches minces se fait de manière collective, à l'échelle du wafer. Le dépôt de couches minces permet de limiter l'espace occupé par les NEG. Ils peuvent ainsi être déposés au plus près des éléments actifs du MEMS, sans en perturber le fonctionnement. La réactivité supposée des matériaux getters vis-à-vis des gaz résiduels dans les cavités les rend a priori aptes à remplir le rôle de pompe.

1.3.2 Contraintes et spécificités de la technologie MEMS

L'intégration des NEG couches minces dans les MEMS se heurte néanmoins à quelques obstacles. Le premier est la nécessité des NEG couches minces à pomper les gaz résiduels présents dans la cavité. Comme mentionné à l'instant, la réactivité effective des getters vis-à-vis de ces espèces est à vérifier. Néanmoins, cela suppose de connaître la nature des gaz résiduels au sein des cavités MEMS à l'issue de leur scellement. Ceci est loin d'être évident à déterminer, et nécessite la mise en œuvre de techniques et d'outils d'analyse spécifiques (analyse de gaz résiduels, etc.).

La seconde contrainte est l'adéquation entre les caractéristiques comportementales des NEG couches minces et les paramètres des procédés de scellement des cavités. En effet, le scellement par report de capot se fait, suivant la méthode utilisée, à une température de scellement $T_{scellement}$ déterminée, comme indiqué précédemment en 1.1.2 (page 24). Sa valeur est à comparer à celle de la température d'activation T_a du getter. Si $T_a < T_{scellement}$, le NEG va s'activer tandis que la cavité ne sera pas encore fermée. Le matériau va dans ce cas pomper des espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère de l'équipement de scellement, et risque ainsi de se saturer avant fermeture de la cavité. Par opposition, si $T_a > T_{scellement}$, il est dans certains cas impossible de porter le MEMS à une température supérieure à celle de scellement, sous peine de provoquer la réouverture de la cavité (c'est le cas par exemple du scellement eutectique). L'adéquation entre la température d'activation du getter et la température de scellement de la cavité MEMS est donc primordiale.

Une troisième contrainte est liée aux procédés MEMS de manière générale. Le getter étant déposé dans la cavité au cours de l'élaboration du MEMS, il est par la suite soumis à tous les procédés nécessaires à la finalisation du microdispositif. Certains de ces procédés peuvent se révéler agressifs, voire rédhitoires, vis-à-vis des performances du getter (photolithographie, libération plasma, etc.). L'étude de la tenue de ce dernier aux procédés MEMS est donc nécessaire à son intégration efficace.

Enfin, contrairement aux applications sous UHV, la pression lors de l'activation du NEG est élevée. Lorsqu'un getter est activé dans un équipement d'ultravide, un vide poussé est déjà atteint. Ainsi, le pompage d'espèces par le getter au moment de son activation est relativement faible. Au contraire, dans le cas de l'intégration dans les

MEMS, le matériau est activé en présence d'une quantité importante de gaz résiduels (jusqu'à quelques centaines de mbar pour le scellement anodique [18]). Il s'agit alors de procéder à un véritable pompage des gaz dans la cavité, durant le traitement thermique.

1.3.3 Etude des NEG multicouches

L'intégration des NEG dans les MEMS, dans le cadre du WLP, implique de déposer le matériau sur une paroi de la cavité. Ce faisant, le matériau actif est en contact du substrat. Ce point est critique dans le cas du scellement anodique. Si le getter est déposé sur le substrat de verre, alors il est en contact avec une importante source d'oxygène. Ainsi, au cours de son activation lors du scellement, le gradient de concentration en oxygène entre le volume de la cavité et le getter est réduit, du fait de la présence du substrat. Cela se traduit par une saturation du getter en oxygène par le substrat. Ce principe de la pollution du getter par le substrat peut se généraliser, notamment au cas du wafer de silicium couvert par une couche d'oxyde. La nature et la quantité des espèces parasites ne seront néanmoins pas les mêmes que dans le cas du verre.

Afin de palier à ce problème, il convient de mettre en œuvre entre le getter et le substrat une sous-couche faisant office de barrière. Néanmoins, selon sa nature, l'adhérence avec le substrat peut faire défaut. Le dépôt préalable d'une couche d'accroche entre le substrat et la couche barrière permet d'y remédier. Aussi, la structure des dépôts getters retenue est donc celle d'empilements de couches minces métalliques. Chacune des couches de cet empilement a ainsi un rôle spécifique, comme l'illustre la figure 1.25.

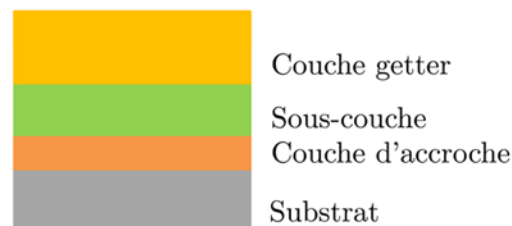


FIGURE 1.25 – Schéma de l'empilement getter étudié

- **Mise en évidence de l'effet de la sous-couche**

Dans le cadre du projet MiNaTorr (introduit page 21), une technique originale de caractérisation du comportement des getters couches minces a été mise en œuvre au sein du Laboratoire des Technologies de Packaging et d'Intégration (LTPI). Il s'agit d'une technique d'analyse par mise en ampoule. La description détaillée de cette méthode de caractérisation est proposée dans le chapitre 3 (page 116). Ici, seuls les éléments nécessaires à la compréhension des résultats préliminaires sont indiqués.

La mise en ampoule consiste à placer un échantillon de getter couches minces au sein d'une ampoule en verre, avec une quantité connue de gaz d'intérêt. Un système de jauge à bille permet de mesurer la pression interne de l'ampoule. Des traitements thermiques successifs sont réalisés sur le système getter / gaz et la pression au sein de l'ampoule à l'issue de chaque recuit est mesurée à température ambiante. Deux paramètres comportementaux sont extraits de ces résultats expérimentaux : la température d'intégration T_i et la capacité de pompage C_p . La capacité de pompage C_p , définie partiellement en 1.1.3 (page 37) comme la quantité de gaz que le getter est capable de pomper par unité de surface, est déterminée ici par le suivi de la pression dans l'ampoule en verre

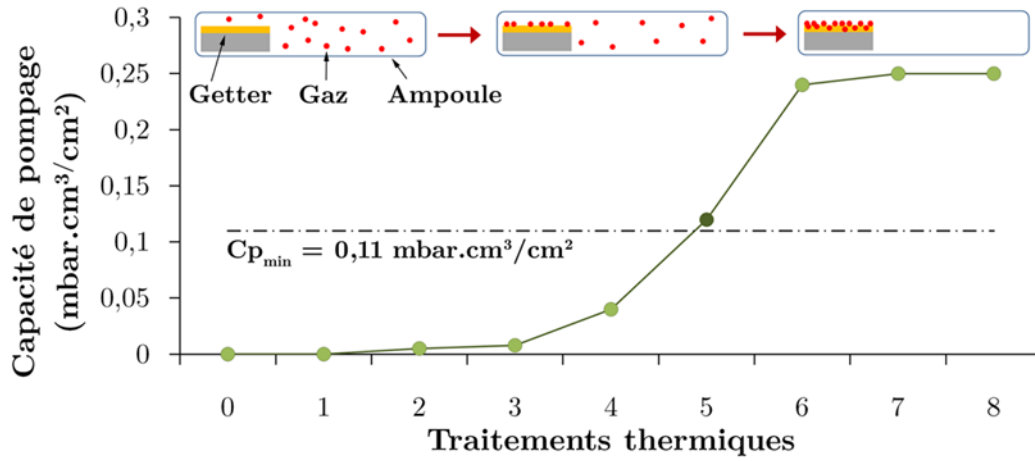


FIGURE 1.26 – Principe global de la caractérisation en ampoule

contenant le NEG. La valeur minimale déterminée lors du calcul théorique de dimensionnement en 1.1.3 est de $Cp_{min} = 0.11 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$. L'activation est donc supposée atteinte lorsque $Cp > 0.11 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$. Ainsi, la température du traitement thermique permettant d'atteindre cette valeur est définie comme la température d'intégration T_i . Ce paramètre diffère de la température d'activation T_a en ce qu'il n'est pas intrinsèque au matériau getter, mais dépend de sa mise en œuvre. Le principe global de la caractérisation en ampoule est résumé sur la figure 1.26 (les paramètres de traitements thermiques usuels sont résumés dans le tableau 3.1, page 117). Le protocole expérimental exact, la définition et la méthode précise de détermination des deux paramètres T_i et Cp sont décrits en détails dans le chapitre 3 (page 116).

Les dépôts couches minces caractérisés dans le cadre du projet MiNaTorr ont été élaborés par évaporation sous vide. Une description de cette technique d'élaboration est proposée dans le chapitre 2 (page 59). Compte-tenu des matériaux disponibles dans l'équipement d'évaporation, des sous-couches de chrome, de cuivre, de platine, de nickel et d'aluminium ont été mises en œuvre. Le tableau 1.9 résume les résultats de l'analyse comportementale des couches minces élaborées. Le protocole de conditionnement mis en œuvre au cours de cette étude est détaillé en 3.1.1 (page 116) : il s'agit de la mise en ampoule avec prétraitement. Le prétraitement est un traitement thermique à 350°C pendant 12 heures réalisé sur l'échantillon maintenu sous vide (10^{-8} mbar), avant son

Empilement (nm)			Cp	Budget thermique (avec prétraitement)						
CA	SC	CG		300°C	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C
		Ti 800	0.24	1 h	1 h	1 h	1/2 h	1/2 h	1/2 h	1/2 h
	Al 100	Ti 1000	0.18	1 h	1 h	1 h				
Ti 100	Pt 500	Ti 1000	0.17	2 h	2 h	2 h				
Ti 100	Ni 50	Ti 1000	0.20	1 h	2 h	1 h	1/2 h			
Ti 100	Cu 50	Ti 1000	0.26	1 h	1 h	1 h	1/2 h			
Ti 100	Pt 50	Ti 1000	0.17	1 h	1 h					
Ti 100	Cr 50	Ti 1000	0.13	1 h	1 h					

TABLE 1.9 – Comportement des dépôts getters du projet MiNaTorr : Cp en $\text{mbar.cm}^3/\text{cm}^2$ (CA : couche d'accroche, SC : sous-couche, CG : couche getter)

conditionnement dans l'ampoule en verre avec le gaz d'intérêt (l'azote dans le cas présent). La valeur de capacité de pompage C_p indiquée dans le tableau correspond à la valeur maximale mesurée. Le budget thermique fourni à l'échantillon est indiqué de manière exhaustive : la durée de chacun des traitements thermiques successifs réalisés est donnée. La valeur en couleur correspond au recuit ayant permis d'obtenir une capacité de pompage supérieure à la valeur seuil de $0.11 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$.

Les résultats issus du projet MiNaTorr établissent la référence comportementale du dépôt de titane seul par évaporation. Ce dépôt présente un effet getter avéré : sa capacité de pompage est mesurée à $0.24 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$ lorsqu'il est conditionné avec prétraitement, et sa température d'intégration est de 450°C . Cette dernière valeur limite sa mise en œuvre aux scellements anodiques, métalliques et glass-frit. L'ajout d'une sous-couche au dépôt de titane entraîne une diminution du budget thermique à fournir à l'empilement afin de le rendre actif. L'amplitude d'abaissement de la température d'intégration varie selon la nature de la sous-couche : de 75°C pour le nickel et le cuivre, à 125°C pour le platine et le chrome. Cet élargissement de la gamme de température d'intégration permet la mise en œuvre de ces NEG dans le cadre des scellements directs et eutectiques.

Afin de déterminer la nature de cette modification du comportement, les différents dépôts ont été observés par microscopie électronique à balayage. La figure 1.27 présente les clichés obtenus. Ils mettent en évidence une surface des dépôts composée de grains s'apparentant à des feuillets enchevêtrés. La taille de ces feuillets varie en fonction des dépôts : 150 à 200 nm pour le dépôt de titane seul, contre près de 400 nm pour le dépôt multicouche Ti/Pt/Ti. Néanmoins, les différences d'épaisseur totale des dépôts empêchent d'attribuer la modification de la taille des feuillets à l'ajout d'une sous-couche. Il en va de même de l'apparente orientation préférentielle des feuillets pour les dépôts Ti/Pt/Ti et Ti/Cu/Ti. Pour autant, si ces observations ne permettent pas à elles-seules d'expliquer l'influence de la sous-couche sur la morphologie des dépôts, les différences de morphologie mises en évidence par les clichés laissent envisager une influence de la microstructure des dépôts sur leur comportement. Aussi, l'approfondissement de l'analyse des dépôts couches

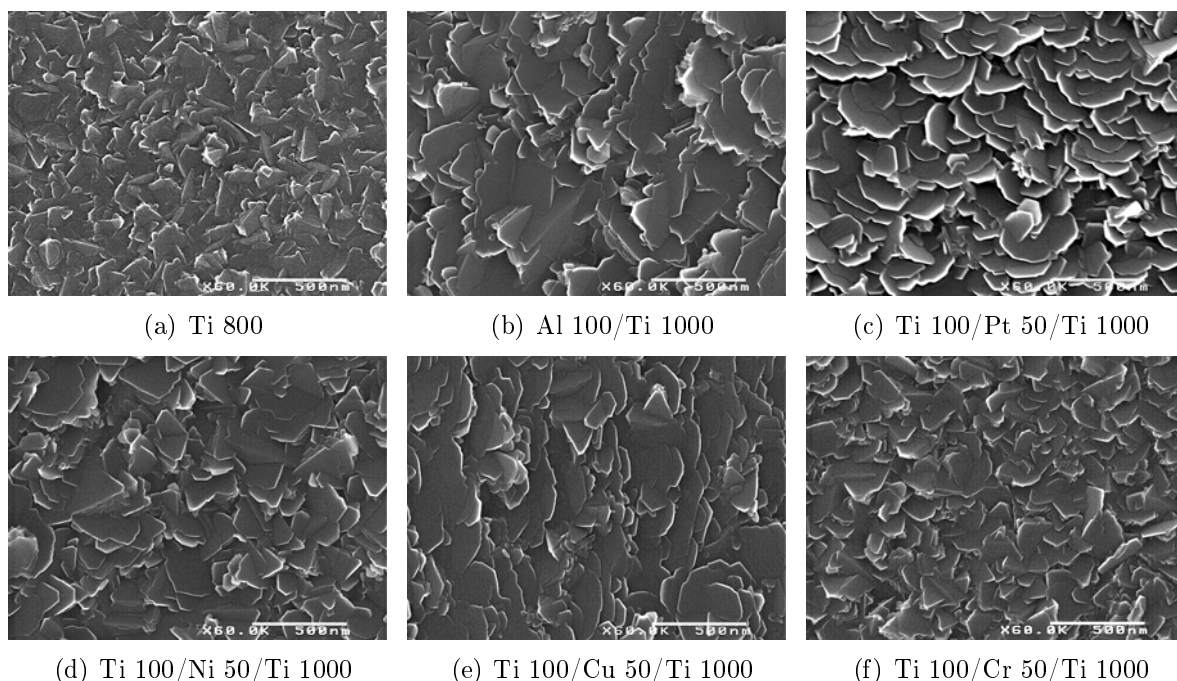


FIGURE 1.27 – Clichés MEB des dépôts couches minces du projet MiNaTorr (épaisseurs en nm)

minces, d'un point de vue microstructural et comportemental, en mettant en œuvre des outils de caractérisation supplémentaires, paraît indispensable à la compréhension des mécanismes de l'effet getter.

Conclusion - Chapitre 1

Dans ce premier chapitre a été établi le contexte technologique de l'étude sur l'effet getter des NEG couches minces présentée dans ce mémoire. Des éléments de théorie nécessaires à son analyse ont par ailleurs été rappelés. Enfin des résultats issus du projet MiNaTorr ont été décrits. La modification des caractéristiques comportementales des getters couches minces de titane par l'ajout d'une sous-couche métallique y a été mise en évidence. Selon la nature de la sous-couche utilisée, l'amplitude de la réduction de température d'intégration du NEG varie. Ainsi, l'ajout d'une sous couche de Pt ou de Cr se révèle entraîner la modification la plus importante : un abaissement de 125°C.

Disposer d'un large panel de températures d'intégration pour les NEG couches minces, à l'issue de cette investigation préliminaire, est d'un intérêt technologique conséquent. En effet, l'un des principaux obstacles à l'intégration des NEG dans les MEMS est l'adéquation nécessaire entre la température d'intégration du matériau et la température de procédé du scellement. Ainsi, grâce à la nouvelle gamme de températures accessibles, il devient possible de choisir l'empilement getter le mieux adapté au mode de scellement mis en œuvre, comme l'illustre la figure 1.28.

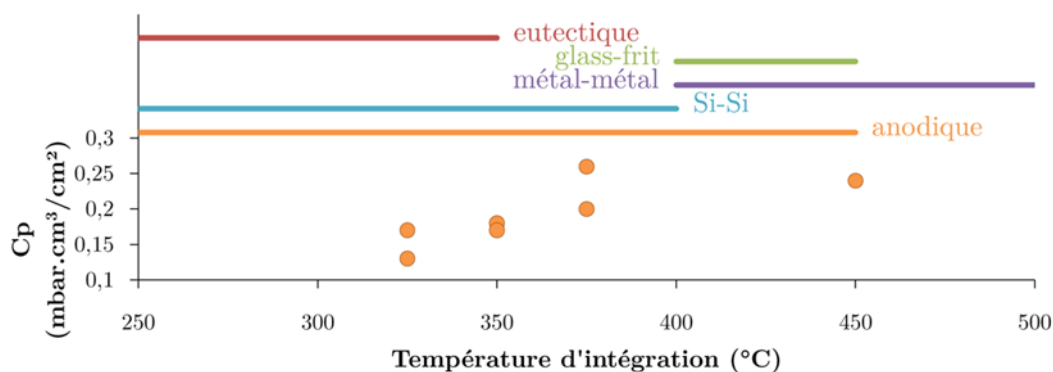


FIGURE 1.28 – Cartographie comportementale des NEG couches minces du projet MiNaTorr

Néanmoins, la détermination expérimentale des paramètres comportementaux des NEG couches minces par la méthode de mise en ampoule, si elle apporte une réponse adaptée à l'objectif technologique de l'intégration des getters dans les MEMS, ne permet pas de comprendre la nature de l'influence de l'ajout des sous-couches métalliques. Or, afin d'optimiser le contrôle de la température d'intégration des NEG, il convient de comprendre de quelle manière l'addition d'une sous-couche modifie les caractéristiques de pompage du getter. Pour ce faire, la mise en œuvre d'outils d'analyse complémentaires est indispensable. La suite de ce mémoire se propose par conséquent d'étudier l'influence de l'ajout d'une sous-couche sur le comportement des getters couches minces. A cet effet, plusieurs dépôts à base de titane sont élaborés et caractérisés. L'analyse s'attache à établir les liens entre l'élaboration des couches minces, la microstructure résultante, et le comportement getter effectif. La démarche suivie a pour objectif d'être en mesure, à l'issue de ces travaux, de contrôler le comportement final des NEG couches minces dès leur élaboration.

Bibliographie - Chapitre 1

- [1] D. Estève et J. Simonne. Microsystèmes. Dans *Microsystèmes*, volume E2305, pages 1–17. Techniques de l'ingénieur, Paris, 2000.
- [2] S. Paineau, P. Andreucci, C. Schaffnit, et S. Magaton. Microsystèmes : applications et mise en œuvre. Dans *Microsystèmes*, volume E3090, pages 1–22. Techniques de l'ingénieur, Paris, 2005.
- [3] P. F. Partnership, editor. *An introduction to MEMS*. Wolfson School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Loughborough University, Loughborough, 2002. 56 p.
- [4] H. van Heeren et P. Salomon. *MEMS : Recent Developments, Future Directions*. Wolfson School of Mechanical and Manufacturing Engineering, Loughborough University, Loughborough, 2007. 55 p.
- [5] R. Dixon et J. Bouchaud. Prospects for MEMS in the automotive industry. *Think Small!*, 2 : 1,8–11, 2007.
- [6] M. Esashi. Silicon micromachining for integrated microsystems. *Vacuum*, 47(6-8) : 469–474, 1996.
- [7] D. Gerke. MEMS packaging. Dans J. P. Laboratory, editor, *MEMS reliability assurance guidelines for space applications*, pages 166–191. National Aeronautics and Space Administration, 1999.
- [8] M. Esashi. Wafer level packaging of MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(7) : 073001 (13 p.), 2008.
- [9] R. Pelzer, H. Kirchberger, et P. Kettner. Wafer-to-Wafer Bonding Techniques : From MEMS Packaging to IC Integration Applications. Dans *Electronic Packaging Technology, 2005 6th International Conference on*, pages 1–6, 2-2 2005.
- [10] T. Suni. *Direct Wafer Bonding for MEMS and Microelectronics*. PhD thesis, Helsinki University of Technology (Espoo, Finland), 2006. 140 p.
- [11] M. Schmidt. Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation. *Proceedings of the IEEE*, 86(8) : 1575–1585, 1998.
- [12] C. Gillot, J.-L. Pornin, F. Jacquet, E. Lagoutte, N. Sillon, G. Poupon, et P. Ancey. Wafer Level Thin Film Encapsulation for RF MEMS. *Advancing Microelectronics*, 35(2) : 14–19, 2008.
- [13] P. J. Joseph, P. Monajemi, F. Ayazi, et P. A. Kohl. Wafer- Level Packaging of Micromechanical Resonators. *IEEE transactions on advanced packaging*, 30(1) : 19–26, 2007.
- [14] B.-K. Lee, D.-H. Choi, et J.-B. Yoon. Use of nanoporous columnar thin film in the wafer-level packaging of MEMS devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20(4) : 045002 (9 p.), 2010.
- [15] T. Corman, P. Enoksson, et G. Stemme. Gas damping of electrostatically excited resonators. *Sensors and Actuators A : Physical*, 61(1-3) : 249–255, 1997.

- [16] B. Kim, M. Hopcroft, R. Candler, C. Jha, M. Agarwal, R. Melamud, S. Chandorkar, G. Yama, et T. Kenny. Temperature Dependence of Quality Factor in MEMS Resonators. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17(3) : 755–766, 2008.
- [17] C. Premachandran, S. Chong, T. Chai, et M. Iyer. Vacuum packaging development and testing for an uncooled IR bolometer device. Dans *Electronic Components and Technology Conference, 2004. Proceedings. 54th*, volume 1, pages 951–955, 2004.
- [18] D. Sparks, S. Massoud-Ansari, et N. Najafi. Chip-level vacuum packaging of micromachines using NanoGetters. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 26(3) : 277–282, 2003.
- [19] D. Sparks, J. Trevino, S. Massoud-Ansari, et N. Najafi. An all-glass chip-scale MEMS package with variable cavity pressure. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(11) : 2488 (4 p.), 2006.
- [20] T. Itoh, H. Okada, H. Takagi, R. Maeda, et T. Suga. Room temperature vacuum sealing using surface activated bonding method. Dans *TRANSDUCERS, 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, volume 2, pages 1828–1831, 2003.
- [21] Z. Gan, D. Huang, X. Wang, D. Lin, et S. Liu. Getter free vacuum packaging for MEMS. *Sensors and Actuators A : Physical*, 149(1) : 159–164, 2009.
- [22] A. Goswami et B. Han. On the applicability of MIL-Spec-based helium fine leak test to packages with sub-micro liter cavity volumes. *Microelectronics Reliability*, 48(11-12) : 1815–1821, 2008.
- [23] D. Lellouchi, J. Dhennin, X. Lafontan, D. Veyrie, J.-F. Le Neal, et F. Pressecq. A new method for the hermeticity testing of wafer-level packaging. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20 : 9 p., 2010.
- [24] W. C. I. Welch. *Vacuum and Hermetic Packaging of MEMS using solder*. PhD thesis, University of Michigan, 2008. 219 p.
- [25] B. Ferrario. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Getters and getter pumps, pages 261–315. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [26] R. Ramesham. Getters for reliable hermetic packages. *Jet Propulsion Laboratory (JPL) Document 17920*, pages 1–89, 1999. Support Program for NASA Products, Greenbelt, Maryland, USA.
- [27] C. Benvenuti, A. Escudeiro Santana, et V. Ruzinov. Ultimate pressures achieved in TiZrV sputter-coated vacuum chambers. *Vacuum*, 60(1-2) : 279–284, 2001.
- [28] H. Henning. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Sputter-ion pumps, pages 317–346. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [29] G. Firpo et A. Pozzo. New getter pump for ultrahigh vacuum systems and transportable enclosure. *Review of Scientific Instruments*, 75(11) : 4828–4832, 2004.
- [30] C. Benvenuti. Non-evaporable getters : from pumping strips to thin film coatings. Dans *Proceedings of the 6th European Particle Accelerator Conference, Stockholm*, pages 200–204, 1998.

- [31] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira, et Y. L'Aminot. Non-evaporable getter films for ultrahigh vacuum applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(1) : 148–154, 1998.
- [32] C. Benvenuti, J. M. Cazeneuve, P. Chiggiato, F. Cicoira, A. Escudeiro Santana, V. Johaneck, V. Ruzinov, et J. Fraxedas. A novel route to extreme vacua : the non-evaporable getter thin film coatings. *Vacuum*, 53(1-2) : 219–225, 1999.
- [33] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, et I. Wevers. Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films. *Vacuum*, 60(1-2) : 57–65, 2001.
- [34] M. Moraja et M. Amiotti. Getters films at wafer level for wafer to wafer bonded MEMS. *Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS 2003*, pages 346–349, 2003.
- [35] M. Amiotti, M. Moraja, et A. Conte. Development of thin film getters for assuring high reliability and long lifetime to crystal oscillators. Dans *Frequency Control Symposium and Exposition, 2004. Proceedings of the 2004 IEEE International*, pages 678–681, 2004.
- [36] M. Esashi. Encapsulated micro mechanical sensors. *Microsystem Technologies*, 1 : 2–9, 1994.
- [37] M. Esashi, S. Sugiyama, K. Ikeda, Y. Wang, et H. Miyashita. Vacuum-sealed silicon micromachined pressure sensors. *Proceedings of the IEEE*, 86(8) : 1627–1639, 1998.
- [38] D. Sparks, R. Smith, R. Schneider, J. Cripe, S. Massoud-Ansari, A. Chimbayo, et N. Najafi. A variable temperature, resonant density sensor made using an improved chip-level vacuum package. *Sensors and Actuators A : Physical*, 107(2) : 119–124, 2003.
- [39] G. Longoni, A. Conte, M. Moraja, et A. Fourier. Stable and Reliable Q-Factor in Resonant MEMS with Getter Film. Dans *Reliability Physics Symposium Proceedings, 2006. 44th Annual., IEEE International*, pages 416–420, 2006.
- [40] P. Guiraldenq. Diffusion dans les métaux. Dans *Etude et propriétés des métaux*, volume M55, pages 1–40. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1994.
- [41] C. Benvenuti. Molecular surface pumping : the getter pumps. *CERN Accelerator School : Vacuum Technology*, (CERN-OPEN-2000-265) : 43–50, 1999.
- [42] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002. 794 p.
- [43] L.-M. Sun et F. Meunier. Adsorption - aspects théoriques. Dans *Technologies de l'eau*, volume J2730, pages 1–16. Techniques de l'ingénieur, Paris, 2003.
- [44] J. B. Hudson. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Gas-surface interactions and diffusion, pages 547–624. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [45] J. Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Les Ulis, France : Editions de Physique, 1985. 472 p.

- [46] T. A. Giorgi, B. Ferrario, et B. Storey. An updated review of getters and gettering. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 3(2) : 417–423, 1985.
- [47] R. Ramesham et R. C. Kullberg. Review of vacuum packaging and maintenance of MEMS and the use of getters therein. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS and MOEMS*, 8(3) : 031307 (9 p.), 2009.
- [48] B. Ferrario. Chemical pumping in vacuum technology. *Vacuum*, 47(4) : 363–370, 1996.
- [49] A. Prodromides. *Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002. 180 p.
- [50] W. Gale et T. Totemeier. *Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Oxford, eighth edition edition, 2004. 2080 p.
- [51] Y. Combres. Propriétés du titane et de ses alliages. Dans *Matériaux*, volume M557, pages 1–16. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1999.
- [52] K. Momma et F. Izumi. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3) : 653–658, 2008.

Chapitre 2

Elaboration et microstructure

Le précédent chapitre a mis en évidence la modification du comportement de pompage des NEG couches minces, élaborés dans le cadre du projet MiNaTorr, par l'ajout d'une sous-couche métallique à la couche getter de titane. L'observation microscopique par MEB a révélé des différences morphologiques sensibles entre les différents dépôts, sans pour autant permettre d'établir un lien avec leurs performances de pompage. Afin de déterminer le rôle de la microstructure des NEG sur leur comportement, il est nécessaire d'élaborer de nouveaux dépôts, spécifiquement pour les besoins de la présente étude. Il s'agit d'évaluer l'influence des paramètres d'élaboration des NEG couches minces, dans un premier temps sur leur microstructure, puis dans un second temps sur leur comportement. Les paramètres ainsi explorés durant l'étude sont la nature des matériaux mis en œuvre, l'épaisseur des couches minces, la vitesse de dépôt, ou encore la température d'élaboration.

Ce second chapitre est dédié à l'élaboration et à l'analyse microstructurale de ces nouveaux dépôts. La méthode d'élaboration mise en œuvre, l'évaporation, ainsi que les paramètres de dépôt utilisés sont décrits. Une liste des couches minces élaborées est fournie à l'issue de cette description. Les outils d'analyse mis en œuvre au cours de l'étude sont également présentés. Par la suite, un rappel théorique sur les mécanismes de croissance des couches minces est proposé. Une attention particulière est accordée au cas de l'épitaxie. Les modèles de microstructure des couches minces issus de la littérature sont enfin présentés. Ils servent de base à la caractérisation microstructurale des dépôts élaborés pour l'étude. Celle-ci s'attache à déterminer pour trois familles de couches minces les mécanismes contrôlant leur croissance et déterminant leur microstructure finale. L'évolution de cette dernière sous l'effet de traitements thermiques est également analysée.

2.1 Elaboration

2.1.1 Technique de dépôt : l'évaporation sous vide

Deux techniques de dépôt sont principalement utilisées pour l'élaboration des getters couches minces : la pulvérisation [1] et l'évaporation [2]. Dans le cadre de cette étude, l'évaporation a été retenue. Contrairement à la pulvérisation, l'évaporation opère sous vide secondaire (typiquement, en dessous de 10^{-4} mbar [3], 5×10^{-7} mbar dans le cas présent). Ainsi, le piégeage d'impuretés (gaz résiduels) au sein des couches minces au cours de l'élaboration est réduit. Ceci est important, puisque les espèces initialement présentes dans le dépôt getter risquent de perturber le piégeage de nouvelles espèces lors

de son activation. Pour de faibles pressions où l'approximation des gaz parfaits est valable, soit $n = P/(k_b \cdot T)$ avec n le nombre d'atomes d'impuretés par unité de volume, P leur pression partielle (Pa), k_b la constante de Boltzmann et T la température (K); le flux d'impuretés J (at/m².s) impactant le substrat est donné par la relation de Knudsen[4] :

$$J = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k_b \cdot T}}$$

avec m la masse atomique des impuretés (kg). Pour les dépôts élaborés durant cette étude, seule la pression totale dans le bâti d'élaboration est connue. La pression partielle des différents gaz résiduels peut néanmoins être estimée à partir de mesures réalisées par spectrométrie de masse sur des bâtis équivalents. Il est alors possible de déterminer pour chacun d'eux le flux impactant le substrat au cours du dépôt. Le tableau 2.1 donne les pourcentages atomiques d'impuretés piégées dans une couche mince de 200 nm de Ti¹, déposée à 0.2 nm/s et à 300 K, en supposant que chaque espèce impactant la surface est adsorbée (cas extrême). Il apparaît qu'à l'issue de l'élaboration, le dépôt peut contenir jusqu'à 22 % at. d'hydrogène et 10 % at. d'oxygène. Cette dernière valeur est surestimée, comme le montreront les analyses par XPS en *depth profiling* en 3.3.1, indiquant l'absence mesurable d'oxygène dans le volume des dépôts après élaboration.

Gaz	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ O
Pression partielle (10 ⁻⁵ Pa)	0.24	0.097	0.62	0.13	2.8
Masse atomique (10 ⁻²⁶ kg)	0.33	5.3	4.6	7.3	3.0
Flux (10 ¹⁶ at/m ² .s)	26	2.6	16	2.9	100

Espèce	H	O	N	C
Quantité piégée (% at. Ti)	22	10	3	0.3

TABLE 2.1 – Impuretés piégées en cours de dépôt ($P_{tot} = 5 \times 10^{-5}$ Pa)

L'équipement de dépôt utilisé dans le cadre de ces travaux est un évaporateur par canon à électrons MEB 550S de Plassys, installé au sein de la Plateforme Technologique Amont (PTA) au CEA Grenoble. Un schéma de cet équipement est proposé sur la figure 2.1. Il est constitué de deux chambres : une chambre d'évaporation maintenue continuellement sous vide, et une chambre de chargement pour l'introduction du wafer substrat. La chambre d'évaporation peut contenir jusqu'à huit creusets simultanément, permettant l'élaboration de multicouches sans remise à l'atmosphère du substrat. Les charges métalliques sont achetées chez PTS (Puces Technologies Semiconducteurs) et chez Neyco. Leur pureté varie selon les matériaux de 99.95 % à 99.999 % (principales valeurs indiquées dans le tableau 2.2). Les creusets contenant les charges métalliques sont en cuivre, sauf dans le cas de la charge de chrome pour laquelle le creuset est en

Matériau	Titane	Chrome	Platine
Pureté (%)	99.995	99.995	99.95

TABLE 2.2 – Pureté des charges métalliques pour les principaux matériaux déposés

1. le nombre d'atomes de titane dans la couche est calculé en considérant un monocristal de α -Ti.

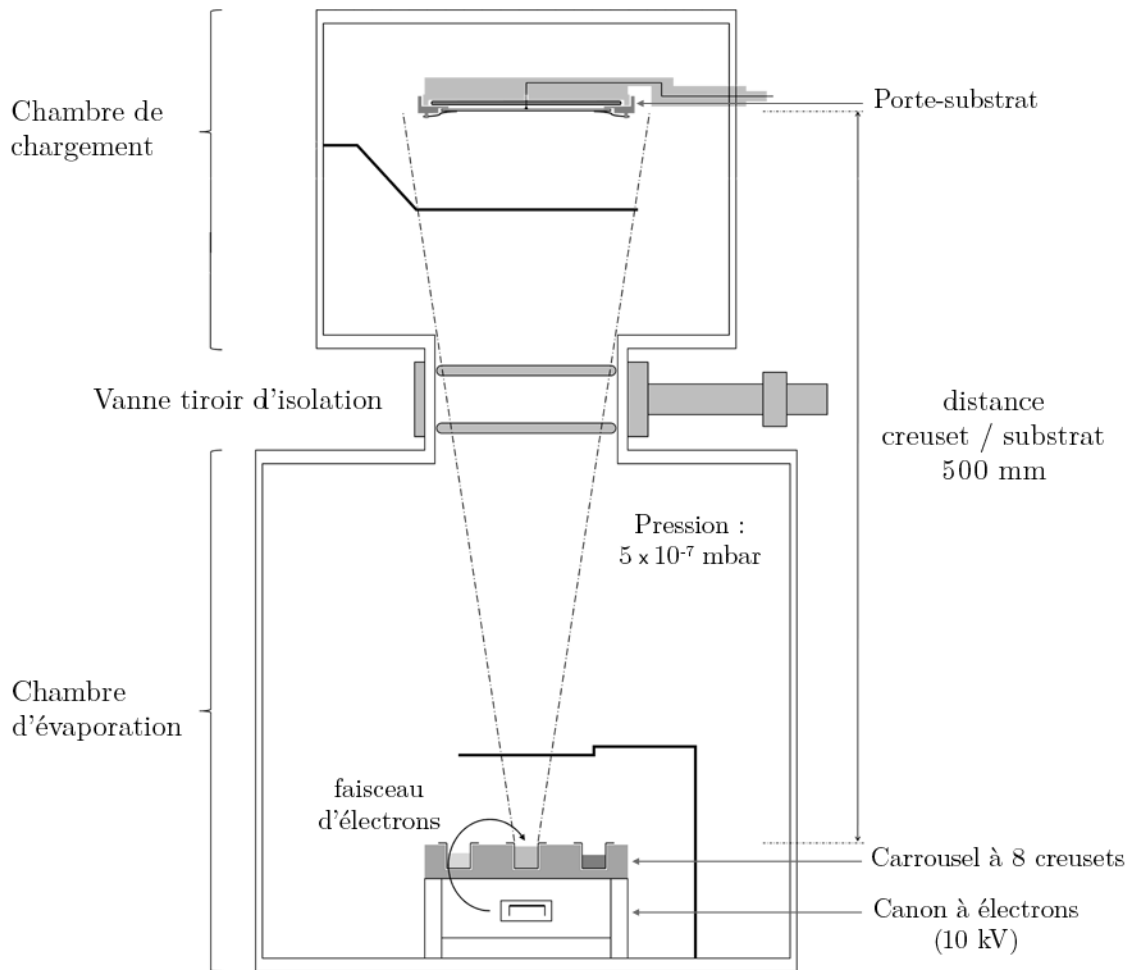


FIGURE 2.1 – Schéma de l'évaporateur par canon à électrons MEB 550S de Plassys

molybdène. Ces charges sont mises en place par le Groupe Technique de la PTA, qui s'occupe également de la maintenance de l'équipement.

L'évaporation est obtenue par le biais d'un canon à électrons, dont un schéma est proposé sur la figure 2.2. La tension d'accélération mise en œuvre est de 10 kV. Le courant est quant à lui réglé en fonction de la vitesse de dépôt souhaitée, et dépend du matériau déposé. Ainsi, dans le cas du titane, les valeurs de courant utilisées sont de 90, 110, 150 et 190 mA pour des vitesses de dépôt de 0.2, 0.5, 1.0 et 1.5 nm/s respectivement.

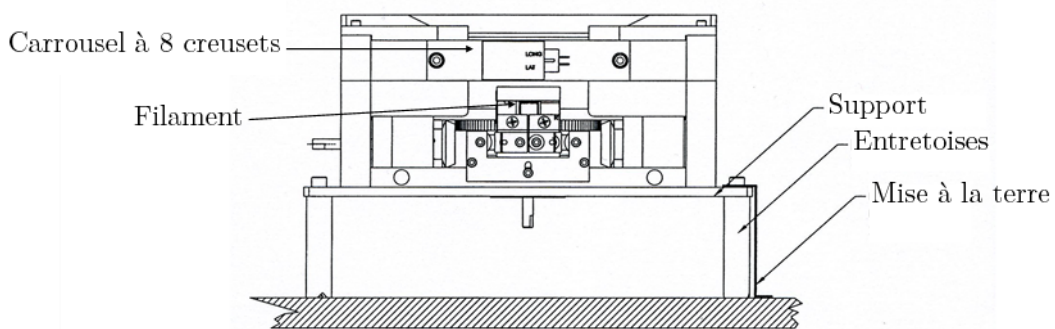


FIGURE 2.2 – Schéma du canon à électrons de l'évaporateur MEB 550S de Plassys

Les dépôts sont élaborés à l'unité sur des wafers de silicium (caractéristiques résumées dans le tableau 2.3), nativement oxydés. Aucun traitement de surface particulier n'est mis en œuvre avant l'élaboration des couches minces. Le wafer est placé sur un porte-substrat circulaire et maintenu à l'aide de cales métalliques. Le porte-substrat est ensuite monté sur un support circulaire à l'intérieur de la chambre de chargement du bâti d'évaporation, à une distance de 50 cm des charges métalliques (figure 2.1). Ce support est équipé d'une résistance chauffante permettant l'élaboration de couches minces en température (jusqu'à 500°C). Dans ce cas, le contrôle de la température se fait via un thermocouple au contact de la face arrière du substrat. Les dépôts sont réalisés à une pression résiduelle initiale de l'ordre de 5×10^{-7} mbar. Le contrôle de la vitesse de dépôt et de l'épaisseur déposée s'effectue à l'aide d'une balance à quartz. Le porte-substrat est mis en rotation à 30°/s au cours des élaborations. A l'issue des dépôts, la remise à la pression atmosphérique de la chambre de chargement est réalisée par injection d'azote "process". Les échantillons sont stockés à l'air ambiant jusqu'à leur caractérisation.

Fournisseur	Diamètre (mm)	Dopage	Résistivité (Ω .cm)	Epaisseur (μ m)	Orientation
Siltronix	100	P-Boron	14-22	500-550	(100) \pm 0.5°

TABLE 2.3 – *Caractéristiques des wafers de silicium utilisés pour l'étude*

2.1.2 Choix des matériaux

Plusieurs critères ont défini le choix des matériaux d'intérêt pour chacune des couches des empilements.

Comme cités dans le précédent chapitre, les matériaux couramment utilisés pour leur activité getter sont le titane et le zirconium. Dans le cadre de cette étude, seul le titane est mis en œuvre. Il sert donc de couche getter dans l'ensemble des dépôts élaborés.

S'agissant de déterminer l'influence de la sous-couche sur le comportement des NEG, le choix des matériaux de sous-couche ne repose plus uniquement sur leur caractère de barrière à la diffusion des contaminants issus du substrat. Néanmoins, ceux retenus pour l'étude sont les mêmes que ceux mis en œuvre dans le cadre du projet MiNaTorr : le platine, le cuivre, le chrome, l'aluminium et le nickel.

Le titane est utilisé comme couche d'accroche de l'empilement NEG. Deux motivations principales expliquent ce choix. D'une part, le titane est connu pour son adhérence sur l'oxyde natif de silicium [5]. Elle est liée au fait que les premiers atomes de Ti lors du dépôt réagissent avec SiO_2 , selon la réaction : $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Si}$. L'enthalpie ΔG de cette réaction est négative (voir le diagramme d'Ellingham fourni en A.2). Aussi, le titane réduit l'oxyde natif du silicium et forme des liaisons Ti-O [6], assurant ainsi l'adhérence de la couche. D'autre part, en déposant une première couche de Ti avant la couche getter, la qualité du vide au sein du bâti de dépôt est améliorée (par effet getter). La quantité d'impuretés piégées dans la couche active de l'empilement est ainsi réduite.

2.1.3 Guide synthétique des dépôts

Les dépôts élaborés au cours de cette étude et dont il sera question dans ce mémoire sont résumés dans les tableaux 2.4, 2.5 et 2.6. Sont qualifiés de "monocouches" les dépôts

Paramètre étudié	Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			Vitesse (nm/s)	Température (°C)
		CG				
Epaisseur	mono-Ti 2-05	Ti 10			0.2	20
	mono-Ti 1-18	Ti 20			0.2	20
	mono-Ti 1-19	Ti 30			0.2	20
	mono-Ti 2-03	Ti 50			0.2	20
	mono-Ti 2-04	Ti 75			0.2	20
	mono-Ti 1-14	Ti 100			0.2	20
	mono-Ti 1-13	Ti 200			0.2	20
	mono-Ti 2-11	Ti 300			0.2	20
	mono-Ti 1-01	Ti 450			0.2	20
	mono-Ti 08	Ti 1000			0.5	20
Vitesse	mono-Ti 1-22	Ti 200			0.5	20
	mono-Ti 1-23	Ti 200			1.0	20
	mono-Ti 2-07	Ti 200			1.5	20
Température	mono-Ti 2-08	Ti 200			0.2	300
	mono-Ti 2-09	Ti 200			0.2	425

TABLE 2.4 – Liste des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif, réalisés pour l'étude des paramètres épaisseur, vitesse et température (CG : couche getter)

Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			Vitesse (nm/s)	Température (°C)
	CG				
mono-Ti-Oxyde	Ti 420			1.0	20

TABLE 2.5 – Dépôt monocouche Ti sur SiO₂ thermique, réalisé pour l'étude du paramètre nature du substrat (CG : couche getter)

Paramètre étudié	Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			Vitesse (nm/s)	Température (°C)
		CA	SC	CG		
Nature	multi-Ti 2-06	Ti 20	Ti 20	Ti 200	0.5	20
	multi-Ti 1-24	Ti 20	Cr 20	Ti 200	0.5	20
	multi-Ti 1-25	Ti 20	Al 20	Ti 200	0.5	20
	multi-Ti 2-01	Ti 20	Cu 20	Ti 200	0.5	20
	multi-Ti 2-10	Ti 20	Pt 20	Ti 200	0.5	20
	multi-Ti 2-12	Ti 20	Ni 20	Ti 200	0.5	20
Epaisseur	multi-Ti 1-06	-	Al 100	Ti 1000	0.2	20
	multi-Ti 1-02	Ti 100	Pt 60	Ti 450	0.2	20
	multi-Ti 1-03	Ti 100	Pt 50	Ti 400	0.2	20
	multi-Ti 1-09	Ti 100	Cr 60	Ti 450	0.5	20
	multi-Ti 1-10	Ti 100	Cr 20	Ti 450	0.5	20
	multi-Ti 1-15	Ti 10	Cr 55	Ti 35	0.2	20
	multi-Ti 1-21	Ti 20	Cr 20	Ti 50	0.2	20

TABLE 2.6 – Liste des dépôts multicouches à base de titane, réalisés pour l'étude des paramètres nature et épaisseur de la sous-couche (CA : couche d'accroche, SC : sous-couche, CG : couche getter)

de titane seul sur silicium, sans sous-couche intermédiaire. Les paramètres étudiés sont d'une part l'épaisseur, la vitesse de dépôt, la température et la nature du substrat pour les dépôts monocouches, et d'autre part la nature de la sous-couche et l'épaisseur des empilements pour les dépôts multicouches.

2.1.4 Techniques d'analyse morphologique et microstructurale

Les outils d'analyse microstructurale utilisés dans le cadre de cette étude étant des techniques usuelles, leur principe ne sera pas détaillé dans ce mémoire. Le lecteur pourra si nécessaire se reporter utilement aux ouvrages de Ohring [5] et de Cornet et Deville [7]. Ne sont présentés ici que les aspects expérimentaux de la mise en œuvre de ces techniques.

• Microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisées sur un équipement Hitachi S-5000. Celui-ci permet l'analyse des échantillons en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés. Les observations en électrons secondaires sont réalisées à une tension d'accélération de 30 kV. Les grandissements mis en œuvre sont de 60 K, 150 K et 300 K. Les échantillons sont observés soit selon la normale à leur surface, soit avec un angle de 40°.

• Microscopie à force atomique

Les analyses par microscopie à force atomique (AFM) sont réalisées à l'aide d'un équipement Veeco, au sein du Laboratoire de Caractérisation de Fiabilité des Micro-systèmes (LCFM) du CEA, Leti - Minatec. Les pointes utilisées pour les mesures sont des pointes Tap300 de Budget Sensors. Leurs caractéristiques techniques sont résumées dans le tableau 2.7. Les mesures sont effectuées en mode *tapping* à 2 Hz, sur 512 lignes. Les zones analysées font 4 μm^2 de surface. L'acquisition des données et leur traitement (correction du tilt de l'échantillon, correction des sauts, mesure de la rugosité, représentation 3D) sont réalisés à l'aide du logiciel Nanoscope v.5.

Grandeur	Valeur moyenne	Erreur
Fréquence de résonance	300 kHz	± 100 kHz
Constante de force	40 N/m	20-75 N/m
Longueur du cantilever	125 μm	± 10 μm
Largeur moyenne	30 μm	± 5 μm
Epaisseur	4 μm	± 1 μm
Hauteur de la pointe	17 μm	± 2 μm
Rayon de la pointe	< 10 nm	

TABLE 2.7 – Caractéristiques des pointes AFM Tap300 de Budget Sensors

Le principal paramètre extrait des mesures AFM est la rugosité RMS (pour *Root Mean Square*), notée S_q . Elle est définie par :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l) - \mu]^2}$$

où M et N sont respectivement le nombre de lignes de scan et le nombre de points de mesure par ligne de scan, $z(x_k, y_l)$ la hauteur du point de coordonnées (x_k, y_l) et μ la valeur moyenne des hauteurs sur le scan, donnée par :

$$\mu = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l)$$

• Microscopie électronique en transmission

La préparation et l'observation des dépôts par microscopie électronique en transmission (TEM pour *Transmission Electron Microscopy*) sont réalisées au sein du Laboratoire de Caractérisation Physique Off-line (LCPO) au CEA, Leti - Minatec. La préparation des échantillons est réalisée par prélèvement d'une lame mince par FIB² ou par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique. Les observations sont effectuées sur un microscope TEM EM-002B d'Akashi Beam Technology. Sa tension de fonctionnement est de 200 kV. Sa source électronique est un cristal LaB₆. Son aberration sphérique est de 0.5 mm et sa résolution de 0.19 nm.

• Diffraction de rayons X

L'analyse des dépôts par diffraction de rayons X (DRX) est effectuée au sein du Laboratoire de Caractérisation Physique Off-line (LCPO) au CEA, Leti - Minatec, sur un équipement XPERT-PRO de PANalytical. La source de rayons X utilisée est une anode de cuivre (rayonnement Cu K α_1 de longueur d'onde $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).

Deux modes d'analyse sont mis en œuvre au cours de l'étude. L'analyse en incidence rasante (*Grazing Incidence XRD*) permet de déterminer la structure cristallographique des couches minces. Le déplacement angulaire du détecteur, le faisceau incident étant fixe, donne accès aux plans diffractants dans l'ensemble des directions de l'espace. Aussi la détermination d'une texture préférentielle dans les dépôts passe-t-elle par la mise en œuvre d'analyses en mode symétrique (dit "de Bragg-Brentano") : ne diffractent alors que les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Dans les deux cas, le balayage angulaire 2θ est réalisé de 20° à 120° , par pas de 0.050° . Le temps de comptage pour chaque valeur de 2θ est de 4 secondes. A l'issue de l'analyse, l'identification des pics sur les spectres obtenus se base sur les données de l'*International Centre for Diffraction Data*³ et de l'*American Mineralogist Crystal Structure Database* [8].

2.2 Croissance et microstructure des couches minces

Avant de procéder à l'analyse microstructurale des dépôts élaborés, des éléments théoriques de base sur les mécanismes de croissance et la microstructure des couches minces sont présentés. Ceci a pour objectif de faciliter l'analyse ultérieure des dépôts.

2.2.1 Croissance des couches minces

L'élaboration de films minces ou épais par les procédés de dépôt en phase vapeur (PVD), qu'il s'agisse de l'évaporation ou de la pulvérisation, peut se décomposer en trois

2. pour *Focused Ion Beam* : faisceau d'ions focalisé.

3. fiches 00-044-1294 pour le titane, 00-027-1402 pour le silicium, et 00-004-0802 pour le platine.

principales étapes, comme le propose Thornton [9]. La première étape consiste au transport des atomes du matériau à déposer jusqu'au substrat. La seconde étape est l'adsorption de ces atomes sur le substrat ou la couche en croissance, leur diffusion en surface et leur fixation sur le dépôt. Enfin, la troisième étape est le déplacement des atomes jusqu'à leur position finale dans le dépôt (notamment par diffusion en volume). Ces trois étapes sont représentées sur la figure 2.3.

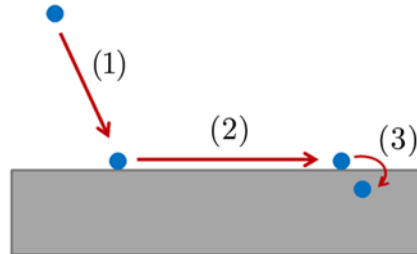


FIGURE 2.3 – Les 3 étapes de croissance de films selon Thornton [9]

La première étape (transport) est principalement contrôlée par les paramètres de dépôt et la géométrie de l'équipement d'élaboration utilisé. L'évaporation s'effectuant sous vide poussé, les atomes parviennent sur le substrat ou la couche en croissance de manière quasi unidirectionnelle, sans subir de choc. En effet, le libre parcours moyen de particules de diamètre δ (cm) à une pression P (mbar) est donné par l'équation (d'après [10]) :

$$L = \frac{k_b \cdot T}{\sqrt{2} \cdot 10^3 \cdot P \cdot \pi \cdot \delta^2}$$

Pour l'azote, $\delta = 3.78 \times 10^{-8}$ cm [10]. Ainsi, à une pression de 5×10^{-7} mbar (pression résiduelle au cours du dépôt par évaporation), le libre parcours moyen de l'azote est de plus de 130 m. Cette valeur est largement supérieure aux dimensions de l'équipement. Pour un dépôt de titane réalisé dans ces conditions ($\delta = 2.80 \times 10^{-8}$ cm), le libre parcours moyen de chaque atome est encore plus grand. En revanche, l'utilisation d'une pression partielle de gaz vecteur, habituellement l'argon, lors de l'élaboration par pulvérisation entraîne une multiplication des chocs interatomiques. Ceci se traduit par une multitude d'angles d'incidence des atomes sur la surface [11]. De plus, la pulvérisation fournit aux atomes une énergie plus importante que l'évaporation : 10 à 20 eV, contre 0.5 eV [11].

La seconde étape (adsorption / migration / absorption) peut être associée pour sa part à la croissance proprement dite du dépôt. Ainsi que le rappellent Marty et Andrieu [12], trois modes de croissance sont usuellement distingués : la croissance bidimensionnelle, la croissance tridimensionnelle et la croissance dite de Stranski-Krastanov. Ces modes de croissance sont schématisés sur la figure 2.4.

Croissance bidimensionnelle : la croissance bidimensionnelle est également dite de Frank Van-der-Merwe. Elle se caractérise par la croissance du dépôt monocouche atomique par monocouche atomique. Ainsi, la planéité du dépôt est conservée au cours de la croissance. Ce type de croissance intervient lorsque l'énergie de liaison des adatoms entre eux est égale ou inférieure à celle des adatoms avec le substrat.

Croissance tridimensionnelle : dans le cadre de la croissance tridimensionnelle, aussi dite de Volmer-Weber, les adatoms se regroupent en îlots formés de plusieurs couches atomiques. Ces îlots croissent jusqu'à coalescence et

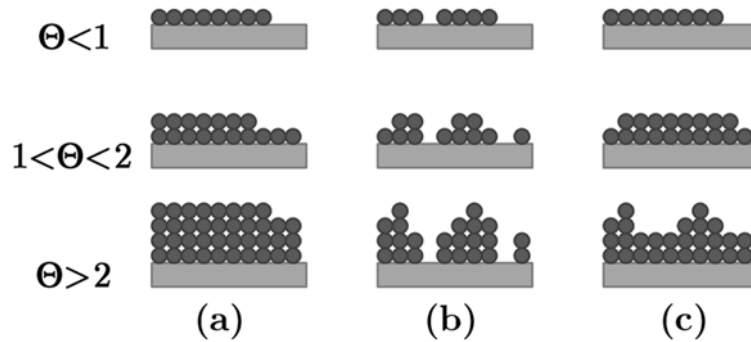


FIGURE 2.4 – Schéma des modes de croissance des couches minces : Frank Van-der-Merwe (a), Volmer-Weber (b), et Stranski-Krastanov (c) (évolution en fonction du taux de recouvrement Θ du substrat, en monocouche atomique)

formation d'un film continu sur la surface du substrat. Ce type de croissance intervient avec les matériaux pour lesquels les interactions entre adatoms sont plus fortes que celles avec le substrat.

Croissance Stranski-Krastanov : ce dernier mode de croissance de film est une combinaison des deux précédents. Les premiers stades de la croissance s'effectuent selon le mode bidimensionnel, et ce jusqu'à une valeur critique d'épaisseur. Lorsque cette valeur limite est dépassée, la croissance devient tridimensionnelle. Le passage de la croissance 2D à la croissance 3D semble lié, ainsi que le remarque Greene [13], au relâchement des contraintes élastiques dans le film en croissance, en raison de la différence de paramètre de maille entre le substrat et le dépôt.

Ces trois modes de croissance peuvent être distingués en fonction de l'énergie de surface de la couche en croissance. Pour cela, il convient de considérer l'équation de Young [14], définissant l'angle de mouillabilité φ d'une goutte liquide sur une surface solide par :

$$\gamma_B = \gamma^* + \gamma_A \cos(\varphi)$$

où γ_B est l'énergie de surface du substrat, γ_A celle du matériau du film en croissance, et γ^* l'énergie d'interface film-substrat (figure 2.5). La croissance d'îlot ($\varphi > 0$) nécessite $\gamma_B < \gamma_A + \gamma^*$, tandis que la croissance par monocouche ($\varphi = 0$) nécessite $\gamma_B > \gamma_A + \gamma^*$. L'accroissement de l'énergie d'interface lors de la croissance du film induit la transition entre la croissance par monocouches et celle d'îlots dans le cadre du mode de croissance Stranski-Krastanov. Au-delà de ces considérations énergétiques, le mode de croissance dépend également en partie des conditions d'élaboration.

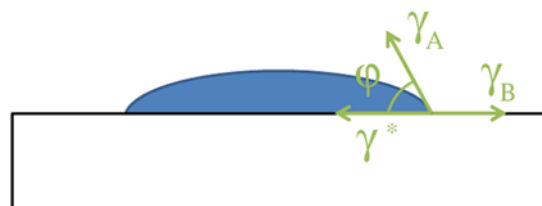


FIGURE 2.5 – Angle de mouillabilité φ d'une goutte liquide sur une surface solide : γ_B énergie de surface du substrat, γ_A énergie de surface du film, γ^* énergie d'interface film-substrat

Enfin, la troisième étape de l'élaboration de dépôts en phase vapeur (diffusion en volume) est fortement liée à l'énergie des adatoms à l'issue de leur adsorption sur la surface et leur migration en surface. Dans le cas de l'élaboration à température ambiante, ce mécanisme de diffusion reste limité [12].

• Processus élémentaires de croissance

Le mécanisme de croissance peut se scinder en six processus élémentaires, comme le proposent Marty et Andrieu [12]. Le poids respectif de chacun de ces processus conditionne la microstructure finale du dépôt.

Adsorption : lors de l'élaboration sous vide des couches minces, les atomes métalliques issus de la phase vapeur impactent la surface du substrat. Afin de pouvoir s'y fixer, les atomes incidents doivent dans un premier temps perdre une partie de leur énergie sous forme thermique. Le terme d'accommodation thermique (*thermal accommodation*) est employé [5]. Si l'énergie initiale de l'atome incident est trop importante, celui-ci va rebondir sur la surface solide. Dans le cas contraire, il est piégé par la surface et transfère son surplus d'énergie au solide par oscillations. Ce dernier cas est majoritaire pour la plupart des méthodes de dépôt en phase vapeur. Le temps d'accommodation thermique est de l'ordre de 10^{-13} secondes [5]. Par ailleurs, de la même manière que l'adsorption d'espèces gazeuses sur une surface solide (introduite en 1.2.1), l'adsorption des atomes métalliques incidents sur le substrat peut se faire selon deux mécanismes : par physisorption ou par chimisorption. La désorption, mécanisme par lequel les adatoms sont relâchés par la surface solide, est quant à elle généralement négligeable lorsque le dépôt est réalisé à température ambiante [12].

Migration : en fonction de leur énergie restante à l'issue de leur adsorption, les adatoms migrent sur la surface du dépôt ou de la couche en croissance. Trois phénomènes peuvent mettre fin à ce mécanisme de migration. Le premier est simplement l'épuisement de l'énergie des adatoms. Le second est l'impact d'un atome incident qui stoppe le déplacement de l'adatom initial. Enfin, le troisième est l'arrivée de l'adatom sur un site énergétiquement favorable. La distance moyenne parcourue par les adatoms au cours de leur migration de surface est donnée par l'équation (1.9) (page 41).

Nucléation ou germination : la nucléation est le mécanisme par lequel un adatom en migration sur le substrat atteint une position énergétiquement favorable. Dès lors la migration s'arrête et l'adatom reste à cette position. L'arrivée de nouveaux adatoms autour de ce dernier entraîne la formation d'un germe ou îlot. L'élaboration de couches minces par les méthodes de dépôt en phase vapeur est un cas de nucléation dite hétérogène [14]. Ceci signifie que les adatoms sont de nature différente de celle du substrat.

Croissance des germes : de nouveaux adatoms se fixent sur les germes et permettent leur croissance. En fonction des matériaux et des paramètres de dépôt, celle-ci s'opère en diamètre et/ou en épaisseur. Un paramètre essentiel est à introduire à ce niveau de la croissance des couches minces : la taille critique des germes [13].

Soit un germe de rayon r , sur une surface solide. Ce germe possède une surface $a_1 \cdot r^2$ en contact avec la phase vapeur, une surface $a_2 \cdot r^2$ en contact avec le

substrat, et un volume $a_3 \cdot r^3$, où les a_i sont des constantes géométriques. L'enthalpie libre totale du germe ΔG est donnée par :

$$\Delta G = a_1 \cdot r^2 \cdot \Gamma_{g-v} + a_2 \cdot r^2 \cdot \Gamma_{s-g} - a_2 \cdot r^2 \cdot \Gamma_{s-v} + a_3 \cdot r^3 \cdot \Delta G_v \quad (2.1)$$

avec Γ_{g-v} l'enthalpie libre liée à la formation d'une nouvelle surface entre le germe et la phase vapeur, Γ_{s-g} l'enthalpie libre de surface entre le substrat et le germe, Γ_{s-v} celle entre le substrat et la phase vapeur, et ΔG_v l'enthalpie libre de volume du germe. En considérant un germe possédant une géométrie sphérique, l'équation (2.1) se simplifie en :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi \cdot r^2 \cdot \Gamma_{c-v}$$

La figure 2.6 représente l'évolution de ΔG en fonction du diamètre du germe. Il apparaît une barrière énergétique ΔG^* à la nucléation. Les germes de taille inférieure à r^* vont disparaître, tandis que ceux de taille supérieure vont minimiser leur énergie libre totale en croissant davantage. La taille critique r^* , issue de $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$, peut s'exprimer par :

$$r^* = -\frac{2\Gamma_{c-v}}{\Delta G_v}$$

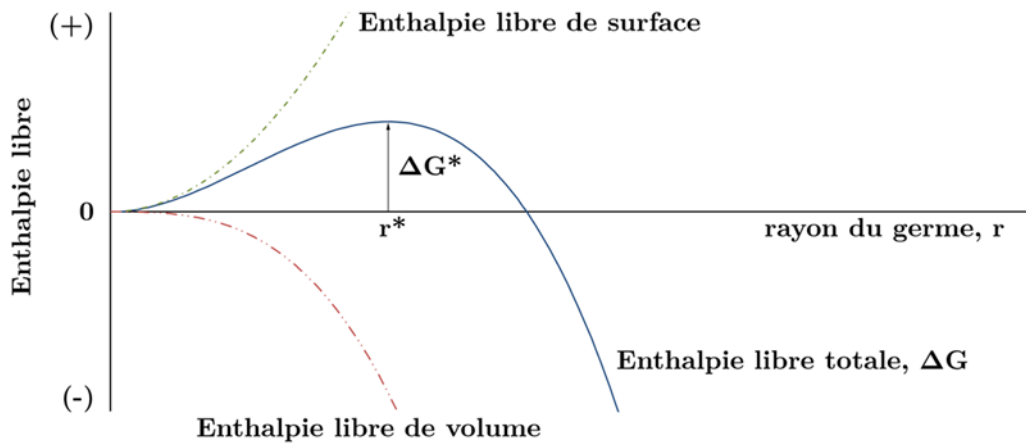


FIGURE 2.6 – Evolution de l'énergie libre totale d'un germe en fonction de son rayon (d'après [13])

En analysant l'influence du paramètre température sur les deux grandeurs que sont r^* et ΔG^* , Ohring [5] met en évidence les relations :

$$\left. \frac{\partial r^*}{\partial T} \right|_{\dot{R}} > 0 \quad (2.2)$$

et

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial T} \right|_{\dot{R}} > 0 \quad (2.3)$$

où \dot{R} est la vitesse de dépôt. L'équation (2.2) indique que la taille critique des germes augmente avec la température. Ainsi, un dépôt élaboré à chaud

présente des grains plus gros dès la base puisque seuls ceux de taille suffisante sont en mesure de croître. Néanmoins, comme l'indique l'équation (2.3), ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la barrière énergétique à franchir afin de dépasser cette taille critique.

Coalescence : l'augmentation du diamètre des germes stables, ou îlots, conduit à leur contact pour former un réseau continu. Le terme de coalescence est utilisé [14]. Deux types de coalescence peuvent être distingués : la coalescence solide (*solid-like coalescence*) durant laquelle deux îlots entrent en contact mais conservent un joint de grains entre eux, et la coalescence liquide (*liquid-like coalescence*) pour laquelle les deux îlots fusionnent pour former un seul nouvel îlot, sans joint de grains. Plusieurs mécanismes amenant au contact des îlots initialement séparés sont possibles [5]. Le mûrissement d'Ostwald (*Ostwald ripening*, figure 2.7(a)) est un mécanisme par lequel, pour deux îlots de taille différente et suffisamment proches, les atomes de l'îlot le plus petit vont migrer vers l'îlot le plus gros. La différence de potentiel chimique μ_i des atomes dans chacun des îlots est à l'origine de cette diffusion (car $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ varie en $1/r_i$, avec G l'enthalpie libre de l'îlot, n_i le nombre d'atomes qu'il contient, et r_i son rayon). Un second mécanisme possible est le frittage (*sintering*, figure 2.7(b)) au cours duquel deux îlots entrent en contact en formant un cou. Dès lors, la minimisation de l'enthalpie libre du nouvel îlot formé passe par un élargissement de ce cou, réduisant ainsi, à volume constant, sa surface. Enfin le dernier mécanisme est la migration d'amas (*cluster migration*, figure 2.7(c)) par lequel des cristallites pouvant atteindre jusqu'à 100 Å de diamètre diffusent en surface du substrat et entrent en contact. Néanmoins, ce dernier mécanisme étant thermiquement activé, il est négligeable à température ambiante.

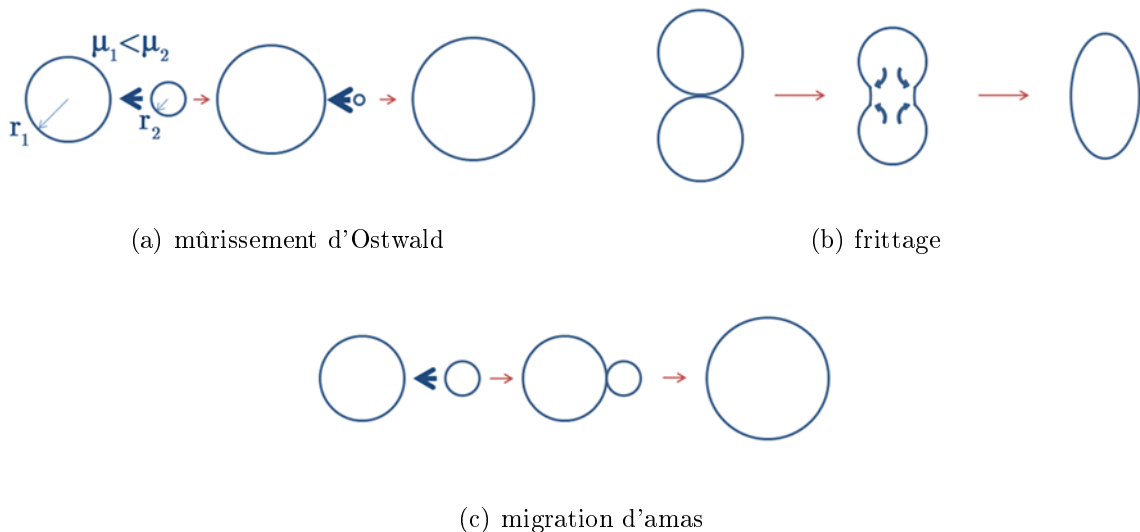


FIGURE 2.7 – Principaux mécanismes de coalescence d'îlots

Croissance des grains : à l'issue de la coalescence des îlots, le substrat est intégralement recouvert par un film continu. La poursuite du dépôt s'effectue par adsorption des adatoms sur des atomes de même nature. Elle entraîne l'augmentation d'épaisseur du film. La croissance du film passe ainsi par la croissance des grains. Celle-ci conditionne la morphologie et la microstructure finale du dépôt.

• Epitaxie

L'épitaxie est un mode particulier de croissance des couches minces. Dans ce type de croissance, le dépôt est en relation cristallographique univoque avec le substrat [12], c'est-à-dire qu'il existe une relation entre l'orientation cristallographique du substrat et celle du dépôt. De manière plus générale, une relation d'épitaxie entre deux cristaux implique l'existence d'un plan cristallographique commun, et des directions cristallographiques communes. Elle s'exprime donc usuellement sous la forme

$$\{HKL\} \text{ Film} // \{hkl\} \text{ Substrat} ; \langle UVW \rangle \text{ Film} // \langle uvw \rangle \text{ Substrat}$$

où $\{HKL\}$ et $[UVW]$ sont respectivement les indices de Miller du plan et de la direction cristallographiques du film engagés dans la relation d'épitaxie. Deux types d'épitaxies sont distinguées [5] : l'homoépitaxie et l'hétéroépitaxie. L'homoépitaxie correspond à la croissance d'un film de matériau donné sur un substrat de même nature. La relation

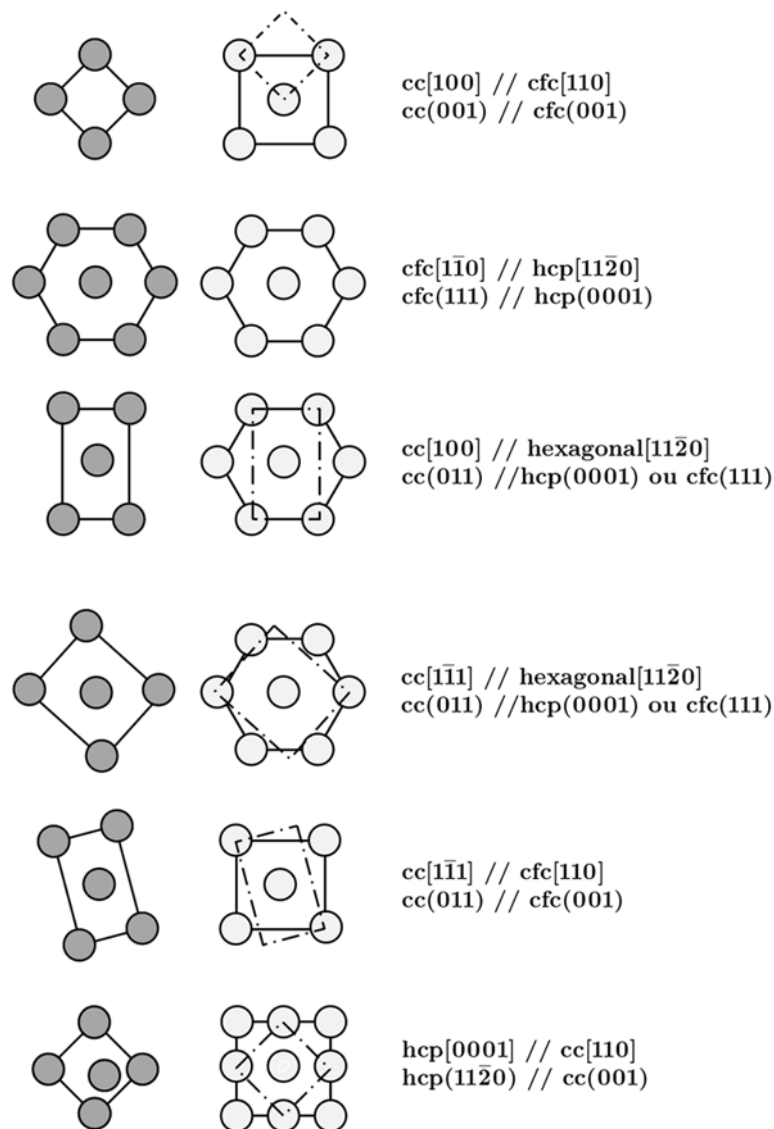


FIGURE 2.8 – Relations géométriques d'épitaxie : structure du dépôt (gris), structure du substrat (blanc) et relation d'épitaxie (directions et plans) (d'après [4])

d'épitéxie entre les deux couches est alors naturelle. Il y a correspondance exacte des paramètres de maille. Par opposition, la croissance d'un film de matériau donné sur un substrat de nature différente est qualifiée d'hétéroépitéxie. Dans ce cas, il existe habituellement un désaccord de maille f (*lattice misfit*) entre le substrat et la couche en croissance, défini par (d'après [5]) :

$$f = \frac{a_0(s) - a_0(f)}{a_0(f)}$$

où $a_0(f)$ et $a_0(s)$ sont respectivement les paramètres de maille du substrat et du film en croissance. L'épitéxie n'est possible que si ce désaccord reste faible voire nul [4], mais il n'existe pas de valeur limite clairement définie. Il est possible de représenter schématiquement les possibilités d'épitéxie entre différents plans cristallographiques, comme le montre la figure 2.8.

Le désaccord de maille entre les deux couches cristallines au cours d'une croissance épitéxiale peut être corrigé à l'aide de deux mécanismes [15] : par formation de dislocations interfaciales (*misfit dislocations*) et/ou par relaxation des contraintes dans la couche en croissance (*misfit strain*).

2.2.2 Morphologie et microstructure des couches minces

L'analyse de la microstructure des dépôts métalliques est d'un intérêt particulier dans l'industrie, car un grand nombre des caractéristiques physiques, électriques, optiques ou encore magnétiques des matériaux élaborés en dépend [5]. Ceci explique le développement de nombreux modèles, visant à rattacher la microstructure des dépôts à leurs paramètres d'élaboration. Le terme de *Structure Zone Models* (SZM) est usuellement employé⁴. Une brève description des principaux modèles est proposée dans ce qui suit.

• Modèle de Movchan et Demchishin

Le premier SZM est issu des travaux de Movchan et Demchishin (M&D) [16]. L'analyse de dépôts épais (jusqu'à 2 mm) de plusieurs matériaux (Ni, Ti, W, Al₂O₃ et ZrO₂), élaborés sous vide par évaporation à différentes températures de substrat T_S (K), leur a permis d'établir une cartographie de la microstructure de ces dépôts en fonction du paramètre $T = T_S/T_m$, où T_m (K) est la température de fusion du matériau déposé (figure 2.9). Le paramètre T est appelé température réduite. Movchan et Demchishin distinguent alors trois zones en fonction de la valeur de T .

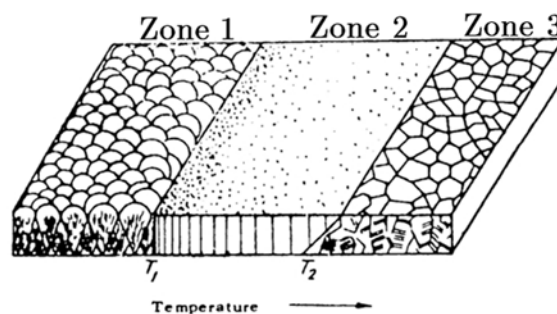


FIGURE 2.9 – *Structure Zone Model de Movchan et Demchishin (1969) (extrait de [16])*

4. le terme *Structure Zone Diagrams* apparaît également dans la littérature

Dans la zone 1, correspondant à des températures de substrat faibles ($T < 0.25 \sim 0.3$), le dépôt présente une structure colonnaire, avec des grains séparés par des vides. La surface se compose de dômes, dont le diamètre augmente avec la température. La zone 2 ($0.3 < T < 0.5$) présente des grains de diamètre plus important, et séparés par des joints de grains bien définis. L'absence de vides intergranulaires s'explique par la diffusion de surface des adatoms, favorisée par la température du substrat. Enfin la zone 3 ($T > 0.5$) se compose de grains équiaxes.

• Modèle de Thornton

En 1974, Thornton [11] apporte quelques modifications au modèle M&D en se plaçant dans le cadre de dépôts par pulvérisation (figure 2.10). Ceci l'amène à prendre en compte un nouveau paramètre : la pression d'argon au cours du dépôt. Des films d'environ $25 \mu\text{m}$ de Mo, Cr, Ti, Fe, Cu, et d'alliage à base d'aluminium, sont élaborés et analysés.

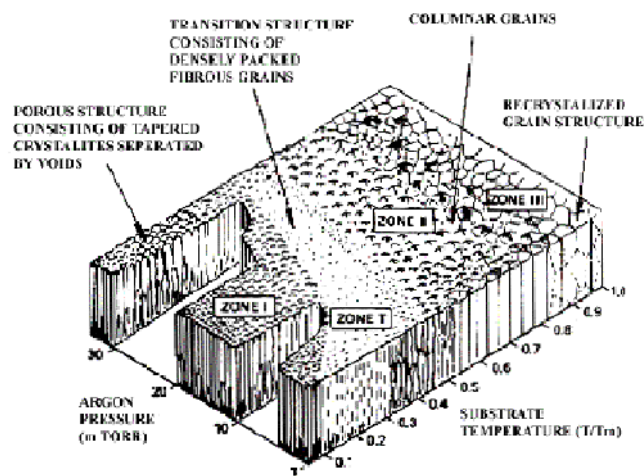


FIGURE 2.10 – Structure Zone Model de Thornton (1974) (d'après [11])

La principale caractéristique du modèle de Thornton est l'apparition d'une zone de transition, appelée zone T, entre les zones 1 et 2 du modèle M&D. Cette zone se compose de grains fibreux et compacts. Cette structure s'explique par la mobilité des adatoms, laquelle devient suffisante afin d'amener au remplissage des vides intergranulaires de la zone 1. D'ailleurs, Thornton établit un lien direct entre les différentes zones et les processus indiqués sur la figure 2.3 (page 66). Ainsi, la zone 1 est contrôlée par les paramètres de transport des atomes, la zone 2 par la mobilité des adatoms, et la zone 3 par les mécanismes de diffusion en volume [9].

• Autres modèles

En 1984, Messier et al. [17] développent un modèle décrivant à la fois la microstructure et la "nanostructure" de dépôts minces et épais (10 nm à $30 \mu\text{m}$), préparés à $T_s/T_m \leq 0.5$ par pulvérisation (figure 2.11). Elaborés dans des conditions de faible mobilité des adatoms, les films présentent des grains colonnaires, séparés par des vides intergranulaires. Plusieurs tailles caractéristiques de colonnes sont mesurées : 1-3, 5-20, 20-40, 50-200, et 200-400 nm. Ceci amène les auteurs à définir trois niveaux de structure : nano-, micro- et macrostructure. D'autre part, le nouveau SZM proposé prend en compte la tension V_s du substrat lors du dépôt : celle-ci favorise le bombardement de la couche en croissance, augmentant ainsi la mobilité des adatoms. Ce mécanisme se traduit par un élargissement de la zone T du SZM, au détriment de la zone 1.

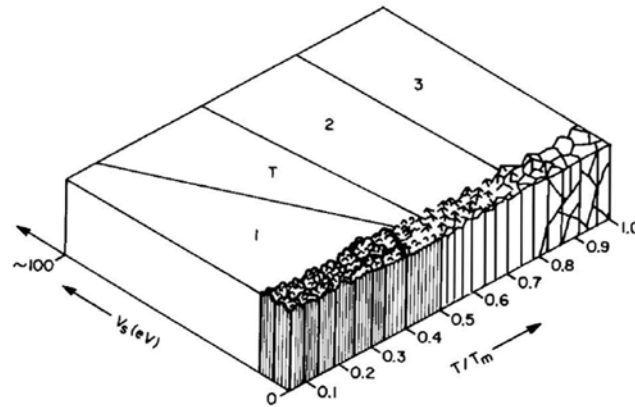


FIGURE 2.11 – *Structure Zone Model de Messier (1984) (extrait de [17])*

Hentzell et al. [18] se basent sur de nouvelles observations de dépôts métalliques par évaporation pour tenter d'expliquer leur microstructure et les mécanismes les contrôlant. Dix dépôts de 100 nm d'épaisseur sont élaborés (Ni, Pt, Au, Cu, Al, Pb, Ti, Co, W et Cr), à différentes températures de substrat. Le SZM issu de l'analyse microscopique de ces dépôts est représenté sur la figure 2.12. Pour $T_S/T_m < 0.2$, la couche mince est constituée de grains équiaxes de faible diamètre (moins de 20 nm). Pour $0.2 < T_S/T_m < 0.3$, de gros grains (diamètre > 500 nm) apparaissent, entourés de grains plus petits, identiques à ceux de la zone précédente. Plus la température augmente, plus la proportion de petits grains décroît. Enfin, pour $T_S/T_m > 0.37$, la structure devient colonnaire. Les auteurs relient cette évolution de la microstructure à la mobilité des joints de grains dans le film. Ils définissent ainsi trois régimes, fonctions de la température du substrat : pour chaque grain du dépôt, soit un seul joint de grains ou moins est mobile (régime a), soit deux (régime b), soit tous les joints de grains le sont (régime c).

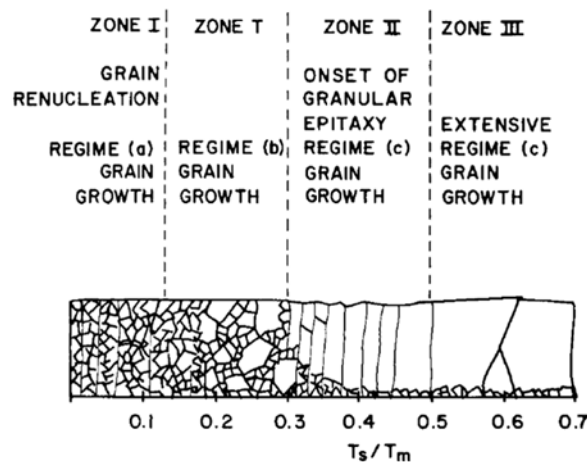


FIGURE 2.12 – *Structure Zone Model de Hentzell et Grovenor (1984) (extrait de [18])*

Barna et Adamik [19] établissent en 1998 une distinction entre les modèles idéaux (*ideal structure zone model*) et les modèles réels (*real structure zone model*). En effet, il apparaît que les modèles précédemment développés ne tiennent pas compte d'un élément important : la présence d'impuretés au cours de l'élaboration des dépôts. Les auteurs établissent un nouveau modèle prenant en compte l'adsorption simultanée d'impuretés telles que l'oxygène sur les faces cristallines des grains en croissance. L'interaction de

ces impuretés étant anisotrope selon les faces cristallines sur lesquelles elles se déposent, leur présence va modifier la croissance des grains. Dès lors, la quantité de ces impuretés peut faire varier la structure des couches minces de la zone II à la zone T ou I, tout autre paramètre de dépôt inchangé. L'influence de la présence d'impuretés au cours de l'élaboration des dépôts est représentée sur la figure 2.13 (extraite de [20]).

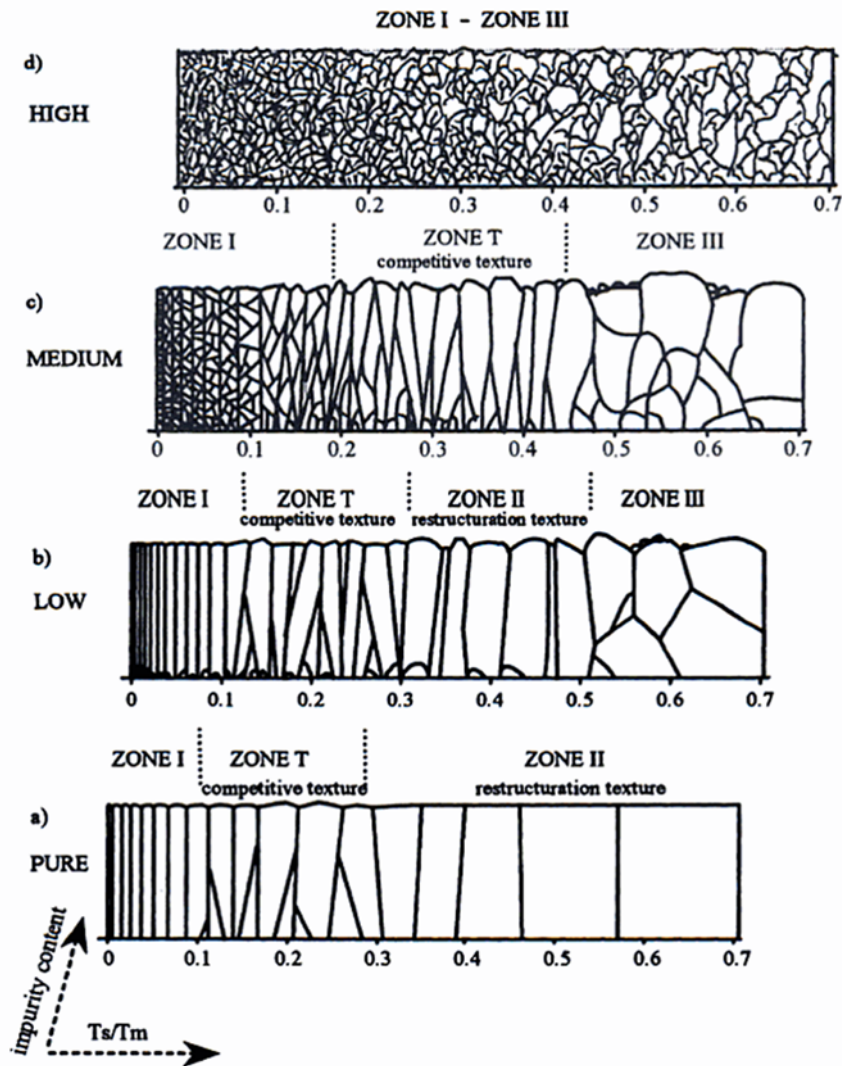


FIGURE 2.13 – Structure Zone Model de Barna et Adamik (1998) (extrait de [20])

• Etudes par simulation numérique

L'étude de la croissance des couches minces a largement bénéficié du développement de l'informatique. Celle-ci permet de simuler les phénomènes élémentaires intervenant au cours des dépôts, en prenant usuellement en compte l'énergie, la taille et la nature des atomes déposés, ainsi que la température et la nature des substrats [5]. Deux méthodes principales de simulation sont mises en œuvre : la simulation Monte Carlo et la simulation par dynamique moléculaire.

La simulation Monte Carlo est basée sur le caractère aléatoire de l'impact des adatoms sur le substrat [5]. L'adatome atteint le substrat avec un angle d'incidence donné et l'impacte en un point choisi aléatoirement. Si le site d'impact est vacant, l'adatome s'y fixe. S'il est occupé, l'adatome est désorbé ou, plus généralement, se fixe sur un site vacant voisin. Cette méthode de simulation permet à Müller [21] de modéliser la formation de

structures colonnaires par effet d'ombrage (*shadowing*) et la densification des couches minces par augmentation de la température du substrat.

La simulation par dynamique moléculaire (*molecular dynamics simulation*) consiste pour sa part à calculer la position de chaque atome déposé, à chaque instant. Cette position est définie par les forces appliquées à l'atome par ses voisins : ces forces s'expriment selon un potentiel de type Lennard-Jones (selon [22]) :

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

où $U(r_{ij})$ est l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes i et j séparés par la distance r_{ij} , ϵ le paramètre de Lennard-Jones, et r_0 la distance pour laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. Ce type de simulation, tenant compte de l'ensemble des atomes déposés au cours du process et de leur interactions, est généralement limité à quelques 10^4 atomes, contre 10^6 pour la simulation Monte Carlo [5].

2.3 Analyse microstructurale des dépôts couches minces

Trois types de dépôts couches minces sont analysés dans le cadre de la présente étude : des dépôts monocouches Ti sur SiO_2 natif, un dépôt monocouche Ti sur SiO_2 thermique, et des dépôts multicouches à base de titane (sous-couches Cr, Al, Cu, Pt, Ni).

2.3.1 Etude du dépôt monocouche Ti sur SiO_2 natif

Le dépôt de référence étudié dans ce chapitre correspond au dépôt monocouche de titane sur substrat de silicium nativement oxydé. Plusieurs dépôts de ce type sont élaborés, en faisant varier les paramètres d'épaisseur, de vitesse et de température de substrat. Les échantillons concernés par cette étude sont résumés dans le tableau 2.4 (page 63).

• Morphologie et microstructure

La figure 2.14(a) présente un cliché MEB de la surface d'un dépôt monocouche Ti $1 \mu\text{m}$ sur SiO_2 natif (mono-Ti 08), observée avec un grandissement de 60K et un angle de 40°

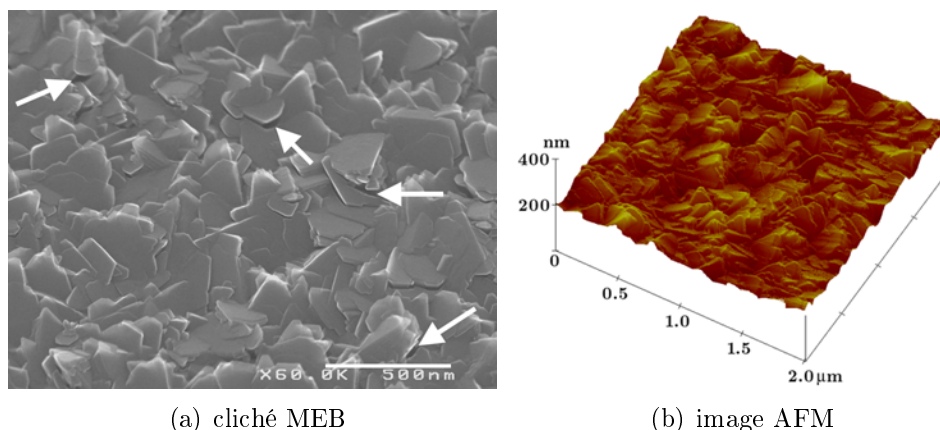


FIGURE 2.14 – Surface du dépôt monocouche Ti $1 \mu\text{m}$ sur SiO_2 natif

par rapport à la normale à la surface. Ce cliché fait apparaître des "feuillettes" partiellement enchevêtrés, et conférant au dépôt une morphologie proche de celle observée sur le dépôt monocouche du projet MiNaTorr (figure 1.27, page 53). Ces "feuillettes" présentent des arêtes rectilignes. Des cavités intergranulaires et débouchantes sont également visibles (indiquées par les flèches blanches). Cette structure en "feuillettes" est corroborée par l'image AFM du même dépôt, présentée sur la figure 2.14(b). Une rugosité RMS de 27.6 ± 2.4 nm est mesurée pour la zone analysée. Compte-tenu de la morphologie de la surface, il est assez difficile de donner une valeur de taille de grains représentative. En effet, une forte distribution de taille apparaît, aussi bien sur le cliché MEB que sur l'image AFM. Néanmoins, les "feuillettes" les plus étendus présentent une taille caractéristique comprise entre 200 et 300 nm. L'observation MEB d'un faciès de rupture de ce même dépôt (figure 2.15) fait apparaître des grains colonnaires, évasés, relativement bien définis jusqu'à la base du dépôt. Au vu de cette observation, chaque "feuille" observé sur la figure 2.14(a) correspond à la surface d'un grain colonnaire.

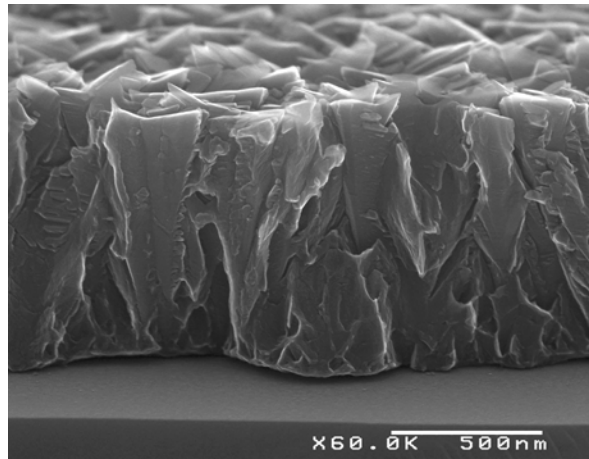


FIGURE 2.15 – *Faciès de rupture du dépôt monocouche Ti 1 μm sur SiO₂ natif*

Il est possible de relier la structure observée à des éléments bibliographiques, et en particulier aux *Structure Zone Models* présentés précédemment. Le dépôt étudié étant élaboré à température ambiante (300 K), la température réduite T_S/T_m vaut environ 0.15. Le modèle de Barna et Adamik présente pour cette valeur de température réduite, à un faible taux d'impuretés lors de l'élaboration, une structure colonnaire et une surface facettée (figure 2.13(b)). Dans le cadre de la présente étude, les dépôts étant réalisés par évaporation sous vide (5×10^{-7} mbar), cette condition est vérifiée.

Influence de l'épaisseur déposée

L'évasement des grains mis en évidence sur la figure 2.15 implique une modification de la morphologie du dépôt monocouche de titane en fonction de son épaisseur : la taille des grains en surface augmente avec l'épaisseur déposée. Afin d'étudier plus finement ce point, huit dépôts de titane d'épaisseur croissante (de 20 à 450 nm) sont élaborés, en conservant tous les autres paramètres d'élaboration inchangés. La figure 2.16 présente les images AFM de la surface de ces huit dépôts. Celles-ci font apparaître deux régimes de croissance des grains. Jusqu'à 75 nm d'épaisseur, la taille des grains demeure constante (environ 30 nm) et leur géométrie paraît sphérique. A partir de 100 nm d'épaisseur, les grains font apparaître des arêtes et leur taille croît rapidement. Dès lors, plus l'épaisseur augmente, plus les grains présentent des bords rectilignes bien définis. D'autre part, les images AFM mettent en évidence la présence de grains proéminents dès 50 nm de Ti déposé. Ceci traduit

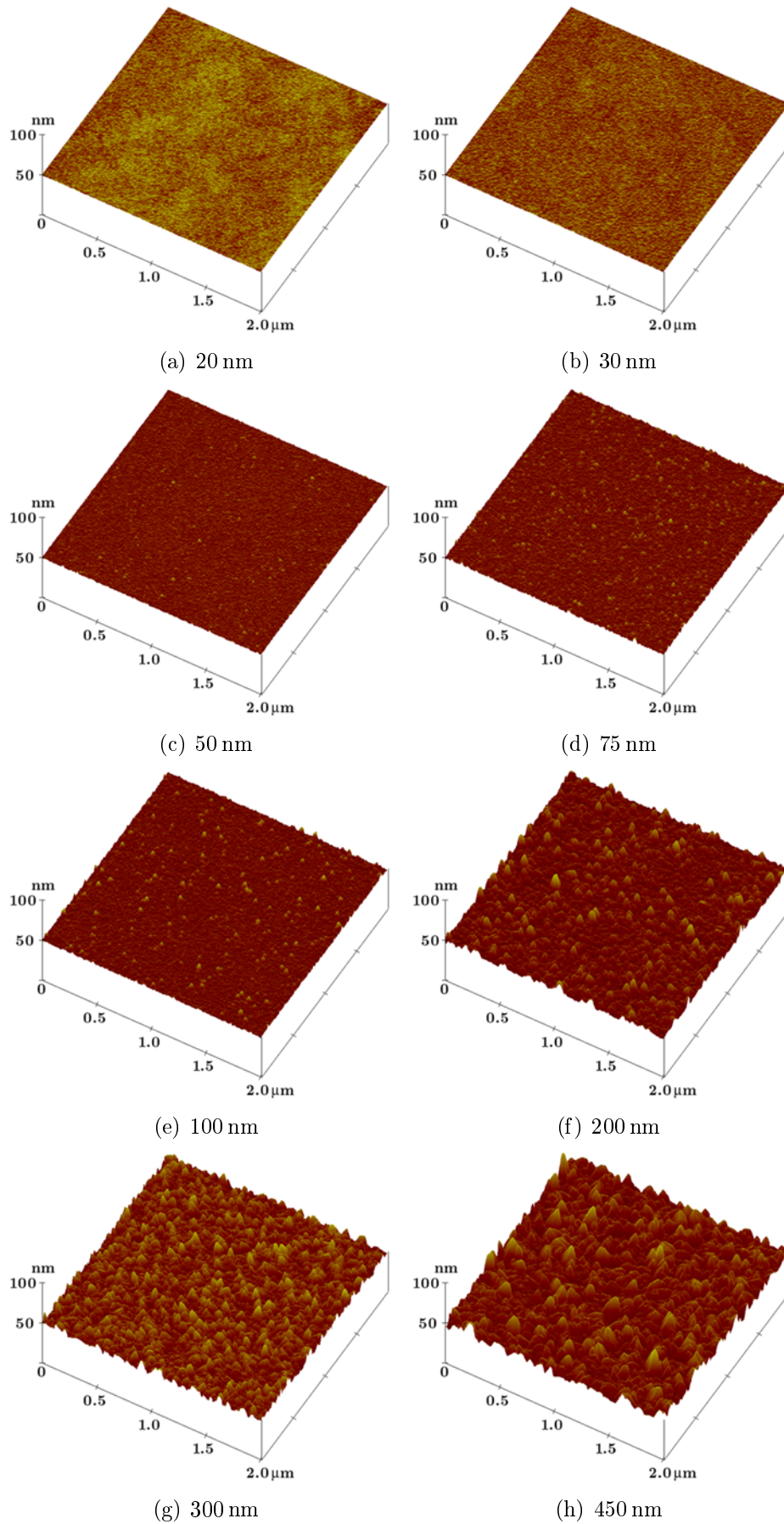


FIGURE 2.16 – Images AFM pour différentes épaisseurs de Ti déposé sur SiO₂ natif à 0.2 nm/s

la croissance plus rapide de certains grains par rapport à leurs voisins. Cette observation est en accord avec un mécanisme de compétition de croissance. L'évolution en fonction de leur épaisseur de la taille de grains et de la rugosité des dépôts, déterminées à partir des mesures AFM, est représentée sur la figure 2.17.

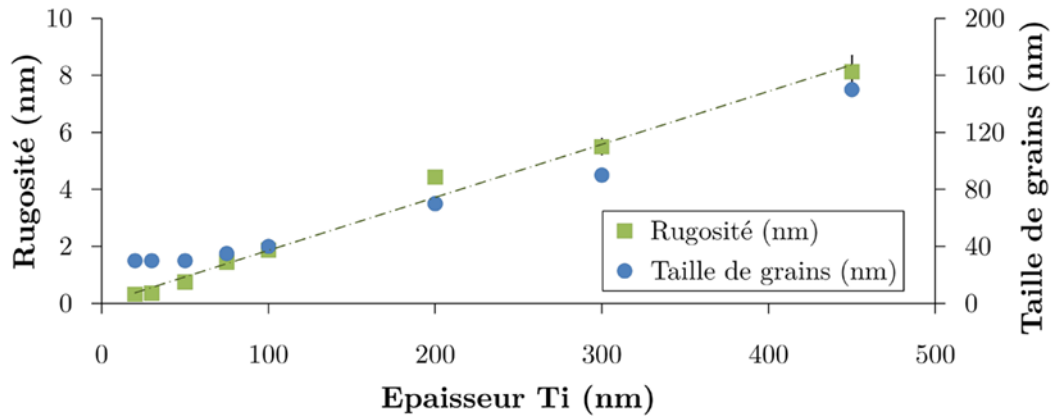


FIGURE 2.17 – Evolution de la rugosité et de la taille de grains en fonction de l'épaisseur des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif

Avant de poursuivre l'analyse, il convient de s'assurer de la validité des mesures AFM. En effet, il est nécessaire de vérifier que la taille de grains de 30 nm, mesurée pour les dépôts les plus fins, n'est pas liée à la limite de résolution de l'équipement. Pour ce faire, il est possible de calculer la résolution latérale théorique des mesures. D'une part, les acquisitions sont réalisées sur 512 lignes de 512 points pour une surface analysée de 4 μm² : la distance entre deux points de mesure est donc de 3.9 nm. D'autre part, la figure 2.18 présente un schéma de l'apex de la pointe AFM TAP300 (caractéristiques techniques rappelées dans le tableau 2.7) : son rayon de courbure r est inférieur à 10 nm et l'angle du demi-cône de la pointe est de 10°. En considérant une surface à analyser formée de sphères dures adjacentes, la limite de résolution de la pointe peut être calculée. Il s'agit de déterminer le rayon minimal R des sphères tel que le déplacement z de la pointe soit mesurable. Selon la géométrie représentée sur la figure 2.18, le déplacement z de la pointe lorsqu'elle se situe au point le plus bas entre les deux sphères est donné par l'équation :

$$z^2 - 2(R + r)z + R^2 = 0$$

Cette équation ne possède qu'une seule solution physique : $z = R + r - \sqrt{r(2R + r)}$. Pour les dépôts les plus fins, les mesures sont réalisées avec une résolution en z d'environ 0,08 nm (échelle de 20 nm échantillonnée sur 256 points). Cette valeur limite de détection

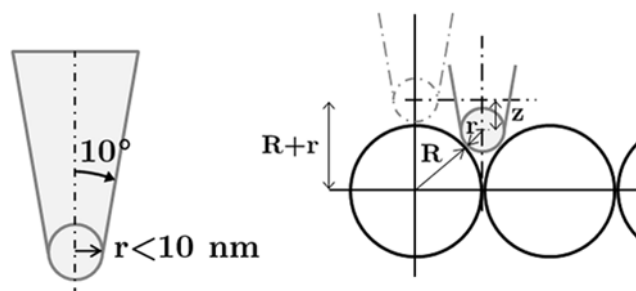


FIGURE 2.18 – Géométrie de la pointe AFM et détermination de la résolution limite

correspond à un rayon de sphères d'environ 1.4 nm. Pour une telle taille de grains, la limitation est alors le pas d'analyse de 3.9 nm. Aussi, la mesure des grains de 30 nm pour les dépôts d'épaisseur inférieure à 75 nm n'est pas limitée par la résolution de l'AFM.

La mise en œuvre d'observations par microscopie électronique en transmission permet, entre autres, de confirmer la validité des mesures AFM. Une lame mince (environ 100 nm d'épaisseur) d'un dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif (mono-Ti 1-01) est prélevée par FIB et observée par TEM. La figure 2.19 présente un cliché en fond clair réalisée sur l'échantillon. Elle fait apparaître des grains colonnaires. Leur taille est estimée entre 40 et 50 nm à la base du dépôt. En surface, une distribution plus large de tailles de grains apparaît : environ 50 nm pour les plus fins, jusqu'à plus de 80 nm pour les plus gros. Cette dernière valeur est plus faible que celle déterminée par AFM et MEB. Néanmoins, l'observation TEM est réalisée sur une coupe de quelques centaines de nanomètres de long. Aussi la probabilité d'intercepter un grain de grande dimension est-elle faible. Un évasement est visible pour quelques grains, à partir de 100 à 120 nm d'épaisseur de dépôt. Cet évasement apparaîtra de manière plus évidente sur le cliché en fond noir présenté ultérieurement (figure 2.24). La micrographie TEM fait également apparaître de nombreux Moiré, notamment vers le bas de la couche, traduisant la présence de grains d'orientations cristallines proches. Ce point sera analysé plus en détails par la suite grâce à la mise en œuvre d'observations en fond noir.

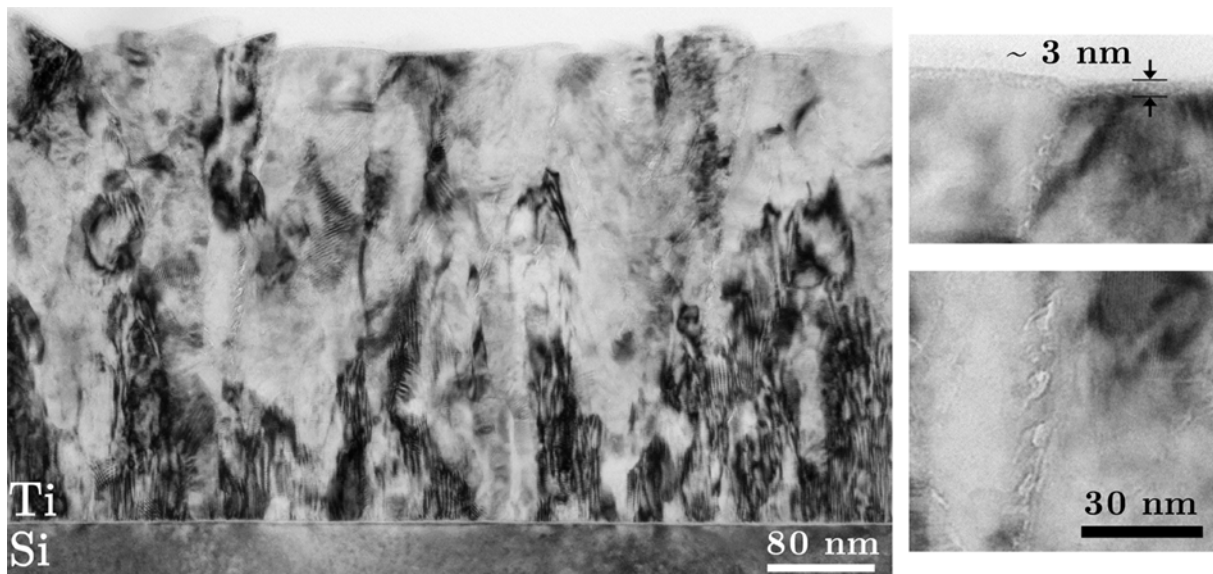


FIGURE 2.19 – Cliché TEM en fond clair du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif

Une quantité importante de cavités apparaît dans l'épaisseur de la couche mince. Le détail intégré à la figure 2.19 en fournit une illustration. Les cavités apparaissent sous forme de taches claires et discontinues. Elles ne présentent ni forme ni orientation particulière. D'autre part, il peut être noté en extrême surface des grains la présence d'une couche estimée à quelque 3 nm d'épaisseur (détail sur la figure 2.19). Cette couche, par son caractère limité en épaisseur et sa présence sur l'ensemble de la surface de la coupe, est attribuée à l'oxyde natif du titane. Enfin, l'oxyde natif du silicium à l'interface entre le substrat et la couche de titane apparaît distinctement. L'évaluation de son épaisseur est réalisée ultérieurement, en se basant sur une observation en haute résolution (figure 2.25).

Influence de la vitesse de dépôt

L'un des principaux paramètres d'élaboration des couches minces par évaporation est la vitesse de dépôt. L'intérêt technologique de ce paramètre est de réduire le temps de procédé du dépôt : l'élaboration d'une couche mince de 200 nm de titane à 0.2 nm/s dure près de 17 minutes, contre moins de 2 minutes à 2 nm/s. L'analyse des modifications de microstructure engendrées par ce paramètre est réalisée par AFM sur 4 dépôts mono-couches Ti 200 nm sur SiO₂ natif, élaborés respectivement à 0.2 nm/s (mono-Ti 1-13), 0.5 nm/s (mono-Ti 1-22), 1 nm/s (mono-Ti 1-23) et 1.5 nm/s (mono-Ti 2-07). L'évolution de la rugosité RMS en fonction de la vitesse de dépôt est représentée sur la figure 2.20. Celle-ci diminue lorsque la vitesse augmente, jusqu'à atteindre un minimum de 3 nm pour le dépôt réalisé à 1 nm/s.

En s'appuyant sur l'expression de la taille critique des germes r^* , introduite en 2.2.1 (page 65), Ohring [5] met en évidence la relation :

$$\left. \frac{\partial r^*}{\partial \dot{R}} \right|_T < 0$$

avec \dot{R} la vitesse de dépôt (atomes/cm².s). Aussi l'augmentation de la vitesse de dépôt des adatoms sur la surface entraîne-t-elle une diminution de la taille critique des germes, donc une augmentation de leur nombre. Ceci conduit à la formation par coalescence d'un film continu sur le substrat pour une épaisseur de dépôt moindre. La rugosité associée à cette couche est également plus faible.

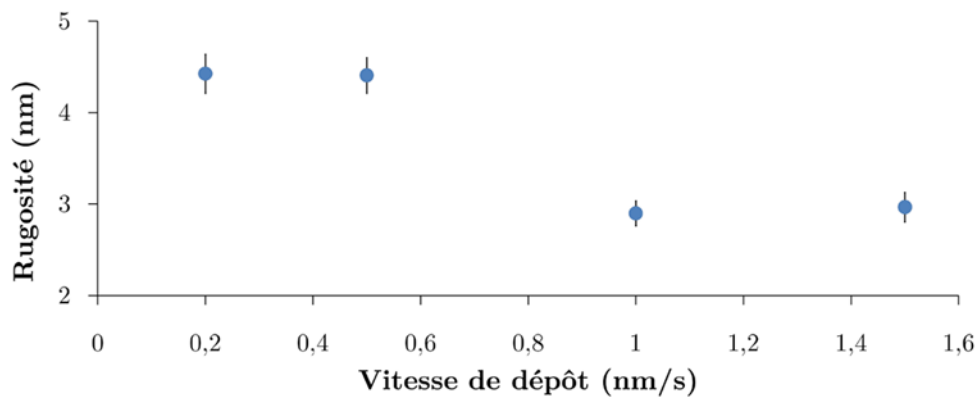


FIGURE 2.20 – Rugosité pour différentes vitesse de dépôt de Ti 200 nm sur SiO₂ natif

Influence de la température de dépôt

Autant la vitesse de dépôt est un paramètre essentiel d'un point de vue technologique pour l'élaboration des getters, autant la température du substrat ne l'est pas. Au contraire, le besoin de température au sein d'un procédé est une contrainte majeure. Aussi l'analyse de l'influence de la température du substrat sur la microstructure des couches minces entreprise ici ne répond-t-elle pas spécifiquement à un besoin technologique. Il s'agit uniquement de mieux comprendre les mécanismes gouvernant leur croissance.

L'influence de la température T_S du substrat sur la morphologie des dépôts a été mentionnée précédemment, au travers des différents SZM [9, 16–19]. Ceux-ci mettent en évidence que la température entraîne l'accroissement de la taille des grains par augmentation de la mobilité des adatoms. Dans le cadre de la présente étude sur l'effet getter, l'élaboration de dépôts en température présente un intérêt limité dans le sens où, selon

la littérature [23], la diffusion des espèces piégées par le NEG s'effectue essentiellement dans les joints de grains. Or, l'augmentation de la taille des grains entraîne, à quantité de matière déposée égale, la diminution de leur nombre. Ainsi, une microstructure constituée de gros grains recristallisés n'est pas a priori favorable à l'effet getter. Afin de vérifier cette hypothèse, deux dépôts sont élaborés en température, à 300°C et 425°C (mono-Ti 2-08 et 2-09, voir tableau 2.4). La figure 2.21 présente les clichés MEB et les images AFM de la surface de ces dépôts. Ceux correspondant à l'échantillon élaboré à température ambiante (mono-Ti 1-13) sont représentés à titre comparatif.

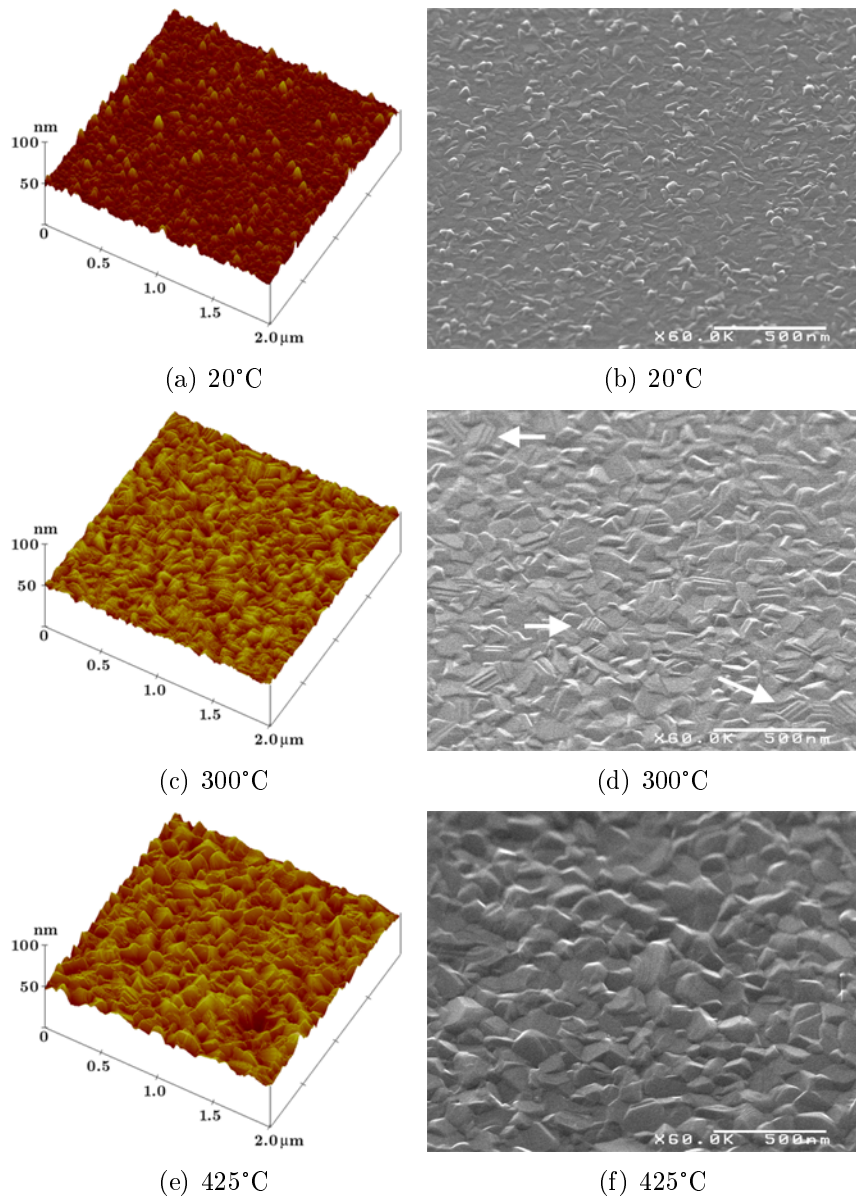


FIGURE 2.21 – Images AFM et clichés MEB des dépôts élaborés en température

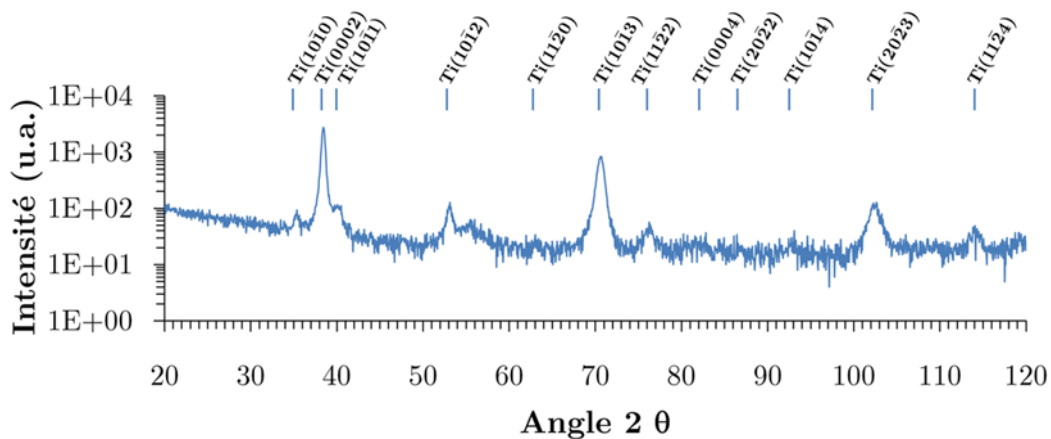
Les images de la figure 2.21 font apparaître une modification notable de la morphologie du dépôt avec la température du substrat. L'échantillon élaboré à 300°C présente des grains hexagonaux d'environ 150 nm de diamètre. Il apparaît des amas de grains parallèles et orientés selon la même direction (flèches sur la figure 2.21(d)). La rugosité de la surface est estimée à 3.2 ± 0.2 nm. Cette structure diffère de celle de l'échantillon élaboré à 20°C, pour lequel les grains sont orientés aléatoirement selon l'observation MEB, et dont la taille varie de 60 à 90 nm. L'échantillon déposé à 425°C présente pour sa part des grains

de taille sensiblement identique à ceux du dépôt à 300°C. Néanmoins, il se distingue de ce dernier par la disparition des amas de grains parallèles. Les grains apparaissent, pour le dépôt à 425°C, plus massifs et facettés. De plus, la rugosité est ici estimée à 5.6 ± 1 nm.

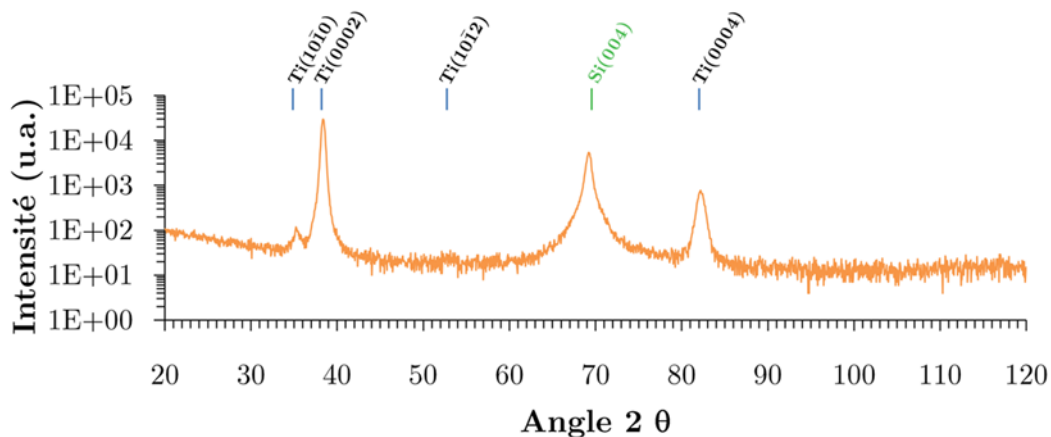
La morphologie observée pour les dépôts élaborés en température s'explique à l'aide des mécanismes de croissance précédemment introduits, et notamment par l'équation (2.2) (page 69). Celle-ci indique une augmentation de la taille critique des germes avec la température, induisant la formation de grains plus gros. Aussi le nombre de grains dans le dépôt diminue-t-il. D'autre part, l'accroissement de la mobilité des adatoms sous l'effet de la température du substrat intervient pendant le reste de la croissance du film. Cette mobilité accrue se traduit également par une augmentation de la taille des grains. Ce mécanisme est à la base des SZM introduits précédemment, quelle que soit la méthode de dépôt utilisée. Ainsi, dans le cas de dépôts d'environ $5 \mu\text{m}$ de titane élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sur silicium, Chawla *et al.* [24] montrent l'augmentation de la taille des grains de Ti de 41 nm à 100°C jusqu'à 58 nm à 600°C. Ils mettent également en évidence un changement dans l'orientation cristallographique des grains, passant d'une texture (0002) à une texture (10 $\bar{1}$ 1).

• Structure cristallographique et texture

L'analyse par diffraction de rayons X est entreprise sur le dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif (mono-Ti 1-01). La figure 2.22(a) présente son spectre de diffraction obtenu



(a) analyse en incidence rasante



(b) analyse en mode symétrique

FIGURE 2.22 – Analyse DRX du dépôt Ti 450 nm sur SiO₂ natif

en incidence rasante. L'indexation des pics met en évidence la structure hexagonale compacte du titane. Il s'agit donc de la phase α -Ti, en accord avec une élaboration à une température inférieure à 882°C (température de transformation allotropique). La figure 2.22(b) présente le spectre obtenu en mode symétrique. Les pics associés aux plans Ti(0002) et Ti(0004) apparaissent de manière majoritaire : ceci témoigne d'une forte texture (0002) de la couche de titane. Ainsi les grains colonnaires observés par TEM (figure 2.19) sont préférentiellement orientés avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film. Néanmoins, une faible contribution des plans Ti(10 $\bar{1}$ 0) est observée (environ 1.2 % par rapport à Ti(0002)) : elle indique la présence de quelques grains orientés avec l'axe \vec{c} perpendiculaire à la direction de croissance du film. Enfin, le pic observé à $2\theta = 69.5^\circ$ correspond pour sa part aux plans Si(004) du substrat.

L'analyse de *rocking curve* permet de déterminer la désorientation angulaire d'une famille de plans par rapport à son orientation principale. Cette mesure est donc mise en œuvre sur le pic associé aux plans Ti(0002) afin de déterminer le degré d'orientation des grains de la couche. L'interprétation de la courbe (non illustrée) permet d'établir que les plans Ti(0002) sont parallèles à la surface à $\pm 4.3^\circ$.

L'analyse par diffraction TEM permet de confirmer les informations fournies par la diffraction de rayons X. La figure 2.23(a) représente le cliché de diffraction obtenu en se plaçant selon le pôle [011] Si. Aussi les taches rondes intenses sont-elles associées au substrat de silicium (figure de pôle [011] Si présenté sur la figure 2.23(c)). La normale au substrat est symbolisée par le trait noir vertical. Dans cette direction, les taches associées aux plans (0002) et (0004) du titane sont les plus intenses. Ceci confirme l'orientation préférentielle des grains avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film.

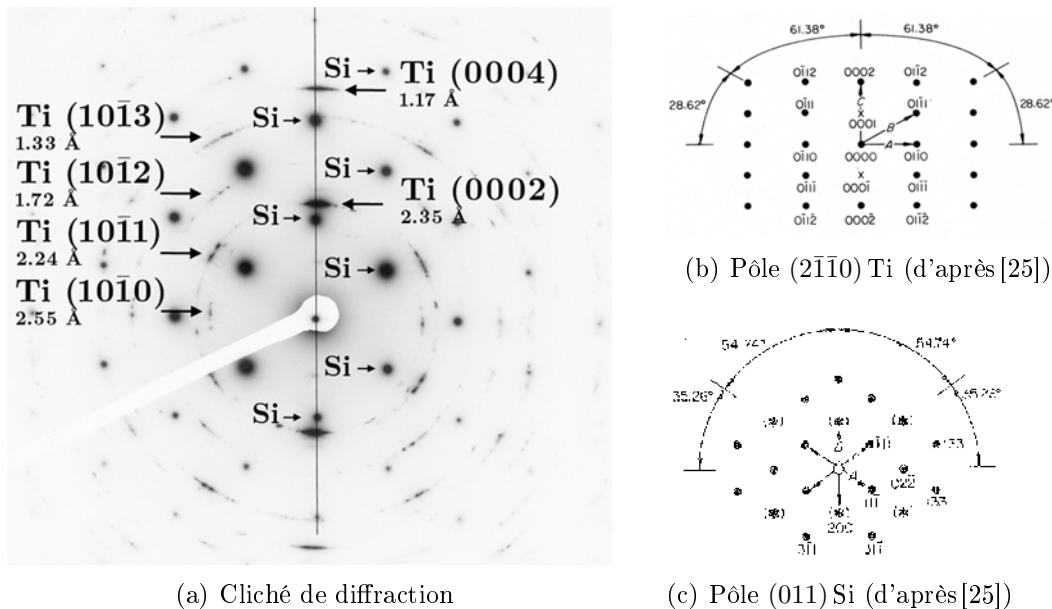


FIGURE 2.23 – Analyse TEM en diffraction du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif

L'analyse de la position des taches correspondant aux autres plans de la maille hexagonale du titane, dans des directions différentes de la normale au substrat, permet d'affiner la caractérisation microstructurale de la couche mince. Ainsi, par rapport à l'axe préférentiel des plans Ti(0002) (par ailleurs décalé d'environ 2° par rapport à la normale au substrat), les taches principales des plans Ti(10 $\bar{1}$ 3) apparaissent à des angles entre 25.5° et 28°. De la même manière, les plans Ti(10 $\bar{1}$ 1) apparaissent essentiellement entre 53.2° et 60.6°, les

plans Ti (10 $\bar{1}2$) entre 34.2° et 38.2°, et les plans Ti (10 $\bar{1}0$) entre 90.3° et 92.0°. Or, au sein de la maille hexagonale compacte du titane, les normales aux 4 plans cités forment avec l'axe \vec{c} des angles de 27.9°, 57.8°, 38.4° et 90° respectivement. Ainsi, le cliché de diffraction met en évidence le fait que la majorité des grains dans la couche sont non seulement orientés avec l'axe \vec{c} parallèle à la normale au substrat de silicium, mais possèdent également des directions \vec{a} et \vec{b} proches. L'analyse indique donc une texture de la couche en 3 dimensions : les grains sont orientés selon un pôle [2 $\bar{1}\bar{1}0$] (la figure 2.23(b) présente la figure de pôle [2 $\bar{1}\bar{1}0$] de la maille hexagonale [25]). Il est possible de parler de "quasi monocristallinité" du dépôt.

La figure 2.24 présente un cliché TEM réalisé en fond noir sur le dépôt Ti 450 nm d'épaisseur, en sélectionnant la tache de texture Ti(0004). De nouveau, la structure colonnaire du dépôt est mise en évidence. Il apparaît également que l'évasement des grains autour de 100 nm d'épaisseur déposée coïncide avec une modification sensible de l'orientation des grains. Ainsi, les quelque 100 premiers nanomètres de la couche de titane sont presque exclusivement constitués de grains orientés avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film (grains blancs sur le cliché). Au-delà, cette orientation tend à s'estomper, comme en témoigne le changement de contraste des grains. Pour autant, seuls quelques-uns, présentant un évasement prononcé, apparaissent totalement sombres. Ceux-ci possèdent bien une orientation cristallographique différente des grains de la base du dépôt. Pour la majorité des grains supérieurs, l'atténuation plus faible de l'intensité lumineuse témoigne d'une légère désorientation, et non d'une modification franche de l'orientation cristallographique. De plus, il convient de rappeler qu'ayant choisi la tache Ti(0004) afin de réaliser l'observation en fond noir, le cliché est plus sélectif que si la tache Ti(0002) avait été choisie. Aussi la couche présente-t-elle dans son ensemble une texture majoritairement (0002), corroborant ainsi l'analyse DRX.

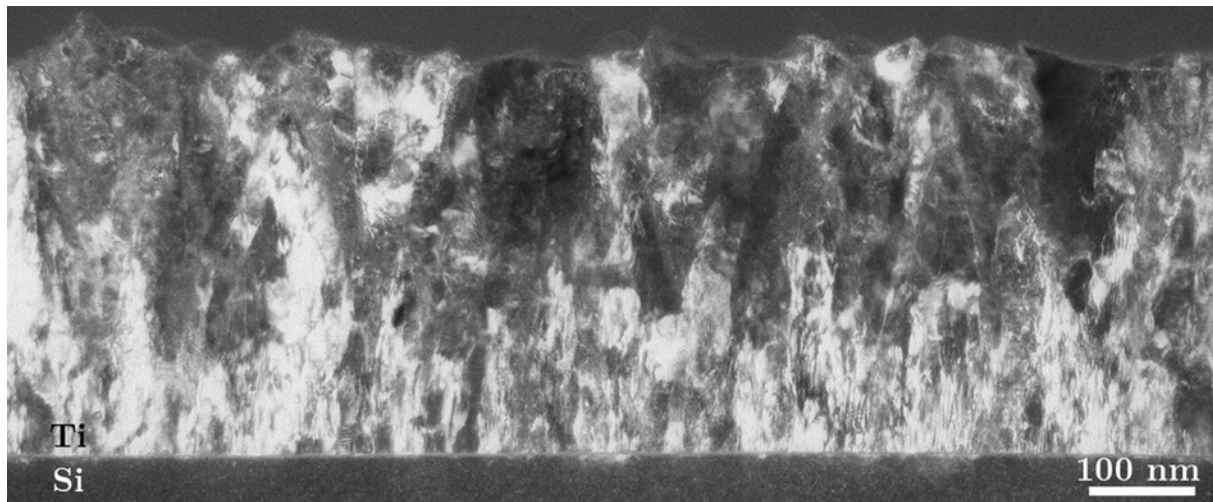


FIGURE 2.24 – Cliché TEM en fond noir (sur la tache Ti(0004)) du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif

Un second point d'accord avec l'analyse DRX en mode symétrique semble apparaître. Si cette dernière met en évidence une texture préférentielle (0002), une contribution de plans Ti(10 $\bar{1}0$) parallèles à la surface est néanmoins mesurée (figure 2.22(b)). Cette orientation peut correspondre aux grains sombres observés par TEM dans la partie supérieure de la couche. Cependant, seule une analyse plus fine, par exemple en sélectionnant la tache de texture Ti(10 $\bar{1}0$) en fond noir, permettrait de s'en assurer.

• Croissance du dépôt monocouche Ti sur SiO₂ natif

A partir des différents aspects de la morphologie et de la microstructure du dépôt monocouche Ti sur SiO₂ natif mis en évidence dans cette section, ainsi que des données bibliographiques sur la croissance des couches minces rappelées en 2.2 (page 65), il devient envisageable d'élaborer un scénario global de sa croissance. Certains points demeurent néanmoins à l'état d'hypothèses.

Nucléation des premiers atomes de Ti

Le dépôt monocouche Ti sur SiO₂ natif est élaboré à température ambiante. Ainsi, la température du substrat limite la mobilité des adatoms [11]. Ce phénomène favorise leur nucléation à proximité de leur point d'impact et la croissance de type tridimensionnelle (Volmer-Weber).

Les substrats de silicium utilisés lors des dépôts présentent à leur surface une couche d'oxyde natif SiO₂. Cette couche se caractérise par une structure amorphe [26]. D'après Trofimov *et al.* [27], les premiers adatoms de Ti déposés sur ce substrat (pour un taux de recouvrement Θ inférieur à une monocouche atomique) réduisent localement cet oxyde, selon la réaction d'enthalpie négative : $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Si}$ [5]. Ce mécanisme se traduit par la formation de germes isolés de TiO₂. Les adatoms suivant entraînent l'apparition de germes de TiO entre les germes de TiO₂, ainsi qu'à leur surface. Ces germes croissent jusqu'à un recouvrement de 2 monocouches atomiques [27]. A partir de ce point, les nouveaux adatoms gardent leur caractère métallique. Dès lors, la croissance du titane a lieu sur une couche métallique de Ti.

L'observation TEM en haute résolution de l'interface entre le silicium et les premières couches atomiques de titane ne permet pas de confirmer ce mécanisme dans le cas du dépôt monocouche étudié. La micrographie représentée sur la figure 2.25 met en évidence la présence d'une couche d'oxyde natif de silicium, d'épaisseur estimée entre 1.3 et 2.5 nm. Néanmoins, il n'est pas possible, à partir de cette observation, de déterminer s'il y a eu consommation d'une partie de l'oxyde par les premiers adatoms de Ti. Si tel est le cas, il apparaît en revanche que cette consommation n'est que partielle : l'ensemble de l'oxyde natif du silicium n'est pas réduit par le titane lors du dépôt.

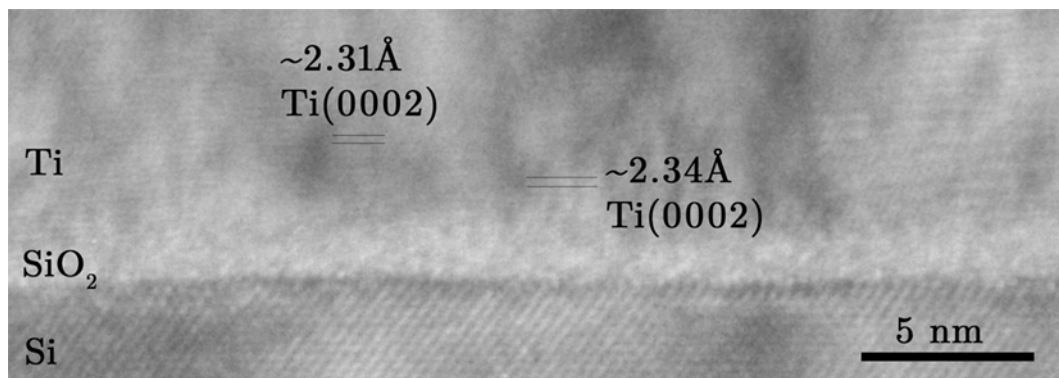


FIGURE 2.25 – Cliché TEM en haute résolution de l'interface Ti/Si pour le dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif

La micrographie met également en évidence l'orientation préférentielle des premiers grains de titane : les plans (0002) sont orientés parallèlement au substrat. La mesure de la taille des grains à l'interface sur une vue plus large fournit une valeur d'environ 40 nm. Cette valeur corrobore les mesures AFM présentées sur la figure 2.17 (page 79).

Si l'observation TEM de l'interface titane / silicium ne permet pas de conclure sur la formation de grains de TiO_2 , il convient de remarquer que Hofmann *et al.* [28] mettent en évidence, pour des dépôts de 10 nm de Ti par évaporation sur SiO_2 sous 10^{-8} mbar et à 1 Å/s, des grains hexagonaux aux plans (0002) perpendiculaires à la direction de croissance, sans couche intermédiaire de TiO_2 entre le silicium et le titane. Leur diamètre est estimé à 25 nm, valeur comparable à celle obtenue pour les dépôts de l'étude. Les auteurs concluent à une structure fibreuse de la couche (orientation aléatoire des grains, mais conservation de l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film).

Direction de croissance préférentielle

Les analyses de diffraction par DRX (figure 2.22, page 83), ainsi que celles réalisées par TEM (figure 2.23(a), page 83), mettent en évidence une structure hexagonale du titane, orientée avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film. L'existence d'une orientation préférentielle des grains implique l'existence d'un mécanisme de croissance particulier. En effet, d'un point de vue énergétique, Matysina [29] met en évidence l'équiprobabilité de formation des faces (0002), (10 $\bar{1}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 1). A ce stade, trois mécanismes peuvent expliquer la prédominance des plans (0002) : la compétition de croissance, l'épitaxie et la minimisation de l'énergie de surface.

La compétition de croissance correspond à la sélection d'une direction de croissance préférentielle de la couche, basée sur l'existence d'une anisotropie de vitesse de croissance des différents plans cristallographiques d'un grain. Par nature, la couche d'oxyde natif du substrat de silicium est amorphe [26]. Aussi la nucléation des premiers adatoms sur cette couche amorphe entraîne-t-elle la formation de grains aux orientations cristallines aléatoires [19]. Les grains possédant une orientation favorable (face du cristal possédant la vitesse de croissance la plus importante orientée parallèlement au substrat) croissent de manière plus rapide que leurs voisins. Par effet d'ombrage, la croissance préférentielle des grains correctement orientés s'auto-alimente en gênant celle de leurs voisins. Ce type de mécanisme de croissance peut donc amener à la rapide sélection d'une orientation de croissance préférentielle. Néanmoins, cela suppose la croissance plus rapide de la direction cristallographique concernée. Dans le cadre de la croissance préférentielle des plans (0002) du titane sur le silicium, l'anisotropie de la vitesse de croissance n'a pas trouvé confirmation dans la littérature. De plus, cette compétition de croissance, si elle est avérée, implique la présence à l'interface avec le silicium de grains de faible dimension et d'orientations cristallographiques aléatoires. L'observation TEM en haute résolution (figure 2.25) n'a pas permis de confirmer leur présence.

La seconde hypothèse est celle d'un mécanisme de croissance par épitaxie. A première vue, un mécanisme de ce type ne devrait pas pouvoir se produire dans le cas présent, du fait du caractère amorphe de la couche d'oxyde de silicium. Il ne peut, dans ces conditions, s'établir de relation d'épitaxie entre le silicium et le titane. Pourtant, la croissance épitaxiale de films métalliques sur des substrats de silicium recouverts d'une couche d'oxyde natif est présente dans la littérature. Elle se limite néanmoins à l'élaboration en température [30] et/ou par pulvérisation [31], et implique la réaction directe des atomes incidents avec l'oxyde afin de restaurer le caractère non-oxydé du silicium. Dans le cas du dépôt de titane par évaporation à température ambiante, la possibilité de réduction du SiO_2 par les adatoms de Ti a été mentionnée mais n'a pu être confirmée par les observations TEM. Quand bien même un tel mécanisme interviendrait, au moins deux éléments s'opposent à l'épitaxie de Ti sur Si. D'une part, la couche d'oxyde natif du silicium est toujours présente à l'issue de l'élaboration (figure 2.25), témoignant de l'absence de contact direct entre le titane et le silicium non-oxydé. D'autre part, même

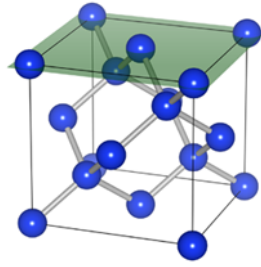


FIGURE 2.26 – Plan (100) de la maille élémentaire du silicium monocristallin

en cas de contact, aucune relation d'épitaxie entre les plans (100) de la maille diamant du silicium (figure 2.26) et les plans (0002) de la maille hexagonale du titane n'existe.

Compte-tenu de ces considérations, l'épitaxie du titane sur le silicium ne paraît pas crédible. Aussi la seule possibilité d'épitaxie envisageable est-elle entre le titane et le TiO_2 dont la formation, à défaut d'être vérifiée expérimentalement, est envisagée. Le dioxyde de titane TiO_2 possède plusieurs formes cristallographiques dont les principales sont : le rutile, l'anatase, et la brookite. Ces trois formes cristallines sont représentées sur la figure 2.27. Dans le cas du rutile, une relation d'épitaxie avec le titane peut s'établir selon $\text{Ti}(0002)//\text{rutile}(110)$; $\text{Ti}[0100]//\text{rutile}[001]$ ⁵. Cette relation fournit un désaccord de maille de 0.003 dans la direction $\text{Ti}[0100]$, et de 0.069 dans la direction $\text{Ti}[10\bar{1}0]$. Dans le cas de l'anatase, la relation $\text{Ti}(0002)//\text{anatase}(110)$; $\text{Ti}[0100]//\text{anatase}[110]$ fournit un désaccord de maille de 0.093 dans la direction $\text{Ti}[0100]$, et de 0.069 dans la direction $\text{Ti}[10\bar{1}0]$. Aussi l'épitaxie du titane sur l'anatase est-t-elle moins probable que celle sur le rutile. Aucune relation n'a pu être déterminée dans le cas de la brookite. L'observation TEM en haute résolution n'ayant pas permis de confirmer la présence de TiO_2 à l'interface SiO_2/Ti , et aucune confirmation des relations d'épitaxie précédentes n'ayant été trouvée dans la littérature, le mécanisme de croissance par épitaxie demeure hypothétique.

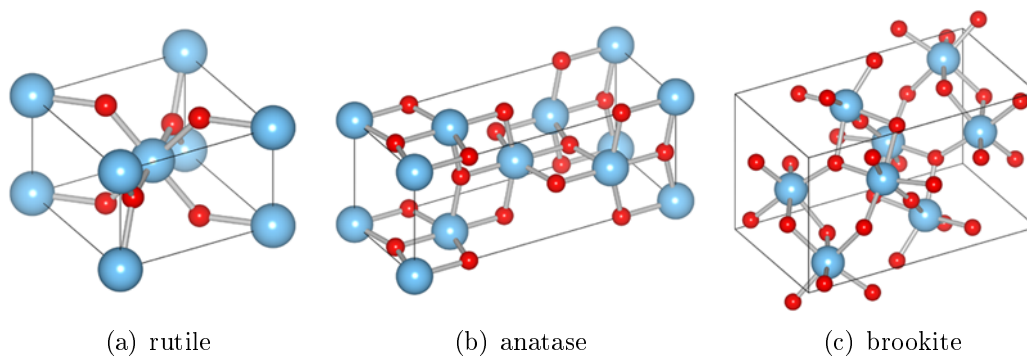


FIGURE 2.27 – Principales structures cristallographiques de TiO_2 : atomes de titane en bleu, atomes d'oxygène en rouge

Le dernier mécanisme envisageable afin d'expliquer la prédominance des plans (0002) de titane correspond à la minimisation de l'énergie de la couche en croissance. Ce principe contrôle l'évolution du film dès les premiers instants du dépôt, notamment au cours de la coalescence. Durant cette étape, les îlots présentant l'énergie par atome la plus faible consomment leurs voisins afin de minimiser l'énergie totale du système (coalescence par mûrissement d'Ostwald, présenté en 2.2.1, page 65) [32]. Ce mécanisme conduit à la sélection préférentielle des plans cristallographiques les plus denses. Dans le cas de la

5. seules sont recherchées les relations d'épitaxie impliquant les plans $\text{Ti}(0002)$.

maille hexagonale compacte, il s'agit des plans (0002) [32]. Le calcul de l'énergie de surface effectué par Vitos *et al.* [33] pour une soixantaine de métaux donne dans le cas du titane hexagonal une énergie de 1.234 eV/atome pour les plans (0002), contre 2.224 eV/atome pour les plans (10 $\bar{1}$ 0). Aussi ce mécanisme uniquement énergétique de sélection d'une direction de croissance préférentielle est-il le plus crédible des trois présentés. Néanmoins, au même titre que les deux précédents, il demeure à l'état d'hypothèse. En effet, à ce stade de l'étude, aucune des analyses mises en œuvre sur le dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif ne permet de retenir l'un ou l'autre de ces mécanismes.

Croissance des grains

Quel que soit le mécanisme par lequel s'établit la sélection de l'orientation préférentielle des grains (compétition de croissance, épitaxie ou minimisation de l'énergie), la prédominance des grains orientés avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film s'observe dès les premiers nanomètres du dépôt. La croissance ultérieure du film s'effectue alors selon un mécanisme d'homoépitaxie sur les plans (0002) du titane. Dès lors la vitesse de croissance est identique pour l'ensemble des grains. Aussi leur diamètre à l'issue de l'étape de coalescence (c'est-à-dire lorsque la formation d'un film continu sur le substrat est obtenue) est-il conservé au cours de la croissance homoépitaxiale. Ce mécanisme de croissance est confirmé par les observations AFM et TEM (figures 2.17 et 2.24, pages 79 et 85 respectivement), indiquant un maintien de la taille des grains sur les quelque 100 premiers nanomètres des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif.

La structure colonnaire ainsi obtenue est comparable à celle de la zone T du SZM de Barna et Adamik [20], pour un taux faible d'impuretés (figure 2.13, page 75). En effet, cette zone présente des grains colonnaires, avec à la base, des grains de petite taille dont l'orientation n'a pas permis la croissance. Cette zone est indiquée pour une température réduite T_s/T_m comprise entre 0.1 et 0.3. Or, comme mentionné auparavant, le dépôt étant élaboré dans le cas présent à température ambiante, T_s/T_m vaut 0.15. Les conditions sont donc bien réunies pour observer ce type de microstructure.

Évasement et atténuation de texture

La croissance parallèle des grains est observée jusqu'à une épaisseur d'environ 100 à 120 nm. À partir de cette épaisseur, les images AFM de la figure 2.16 (page 78) mettent en évidence l'apparition de grains de taille plus importante que les autres. Pour cette même épaisseur, le cliché TEM en fond noir (figure 2.24, page 85) fait apparaître un léger évasement des grains et l'apparition de nouvelles orientations cristallographiques (grains sombres). Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la modification de microstructure de la couche. Pourtant, un seul semble convenir dans le cas présent.

Tout d'abord, la modification de structure ne semble pouvoir être interprétée comme une compétition de croissance. En effet, à l'épaisseur où s'opère cette transition, tous les grains ont la même orientation cristallographique (plans Ti (0002) parallèles au substrat). Il ne peut pas y avoir de compétition de vitesse de croissance pour ces grains. De plus, les clichés en fond noir mettent en évidence une modification de l'orientation cristallographique des grains lors de l'évasement. Ces deux points semblent indiquer que les grains en V (*V-shaped grains*) ne sont pas le "prolongement" de certains grains orientés, mais bien de nouveaux grains à orientation préférentielle différente de ceux de la base.

La présence d'impuretés, notamment d'oxygène, au cours de l'élaboration de couches minces, peut entraîner une modification de la microstructure des dépôts [34]. Ceci résulte de l'adsorption préférentielle de l'oxygène sur les différentes faces cristallines des grains

en croissance. L'oxygène peut ainsi mener au blocage de la croissance d'une face, et par conséquent induire un nouveau cycle de germination/croissance sur cette face. Cet aspect est pris en considération par Barna et Adamik [20] pour l'élaboration de leur SZM présenté en 2.2.2 (page 75). Dans le cas présent, l'évaporation étant effectuée sous vide secondaire (quelques 10^{-7} mbar), un tel phénomène semble peu probable.

De nouveau, l'hypothèse la plus crédible semble être celle d'une croissance contrôlée par la minimisation de l'énergie de la couche mince. La compétition entre la minimisation de l'énergie de surface et d'interface, et la minimisation de l'énergie de déformation (volume) peut amener à une modification de la microstructure des dépôts au-delà d'une épaisseur critique [35]. Thompson [36] propose les expressions de l'énergie de surface et d'interface $\bar{E}_{s/i}$ et de l'énergie de déformation \bar{E}_ϵ :

$$\bar{E}_{s/i} = \frac{(\Delta\bar{\gamma}_s + \Delta\bar{\gamma}_i)}{h}$$

et

$$\bar{E}_\epsilon = \epsilon^2 \cdot \Delta\bar{M}$$

avec $\Delta\bar{\gamma}_s$ la différence d'énergie moyenne de surface entre deux grains, $\Delta\bar{\gamma}_i$ la différence d'énergie moyenne d'interface, h l'épaisseur du film, ϵ la déformation, et $\Delta\bar{M}$ la différence de module d'élasticité biaxial. Ces expressions mettent en évidence que l'énergie de surface et d'interface varie de manière inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche, tandis que l'énergie de déformation est indépendante de ce paramètre. Ainsi, pour de faibles épaisseurs, la minimisation de l'énergie totale du film passe essentiellement par la minimisation de l'énergie de surface et d'interface. Ce mécanisme explique la sélection préférentielle des plans (0002) de la maille hexagonale du titane dès les premiers instants de la croissance, comme expliqué précédemment. Au-delà d'une épaisseur critique, le terme \bar{E}_ϵ devient prépondérant, et la minimisation de l'énergie totale du film passe par la minimisation de l'énergie de déformation. Or, au sein d'un cristal, le module d'élasticité biaxial M dépend du plan cristallographique considéré [36]. Ainsi, le plan minimisant l'énergie de surface et d'interface n'est pas nécessairement le même que celui minimisant l'énergie de déformation. Huang et Weaver [37] ont effectué le calcul du module d'élasticité biaxial pour les différents plans de la maille hexagonale, en prenant pour exemple ZnO. La valeur du module d'élasticité évolue selon :

$$M_{(11\bar{2}2)} < M_{(10\bar{1}1)} < M_{(20\bar{2}1)} < M_{(10\bar{1}0)} = M_{(11\bar{2}0)} < M_{(10\bar{1}3)} < M_{(0002)}$$

Les plans (0002) de la maille hexagonale sont donc ceux impliquant une énergie de déformation maximale. Aussi le dépassement de l'épaisseur critique du film entraîne-t-il une modification de l'orientation cristallographique des grains, par la sélection de plans énergétiquement plus favorables. Dans le cas du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif étudié, l'analyse DRX en mode symétrique (figure 2.22(b), page 83) met en évidence la présence de plans Ti (10 $\bar{1}$ 0) parallèlement à la surface, en plus des plans Ti (0002). Si cette analyse ne permet pas de déterminer la position de ces plans dans le dépôt (bas ou haut de la couche), le recoupement avec l'observation TEM en fond noir (figure 2.24, page 85) laisse envisager que ces plans correspondent aux grains sombres évasés, proches de la surface. Aussi la minimisation de l'énergie de déformation semble-t-elle correspondre à une réduction des plans Ti (0002) au profit des plans Ti (10 $\bar{1}$ 0). Néanmoins, la confirmation de ce mécanisme nécessiterait la mise en œuvre d'analyses complémentaires.

Au-delà des quelque 100 nm d'épaisseur de dépôt et de la transition de microstructure, la croissance de la couche se poursuit par homoépitaxie en favorisant les grains évasés. La croissance latérale de ces derniers s'effectue au détriment de celle des grains conservant l'axe \vec{c} dans la direction de croissance de la couche (figure 2.24, page 83).

• Evolution en température

Jusqu'à ce stade de l'étude, l'analyse de la microstructure des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif a porté sur les couches minces à l'issue de leur élaboration. Il convient désormais de s'intéresser à leur évolution potentielle au cours de leur mise en œuvre en tant que getters et déterminer par conséquent les modifications microstructurales induites par les traitements thermiques d'activation.

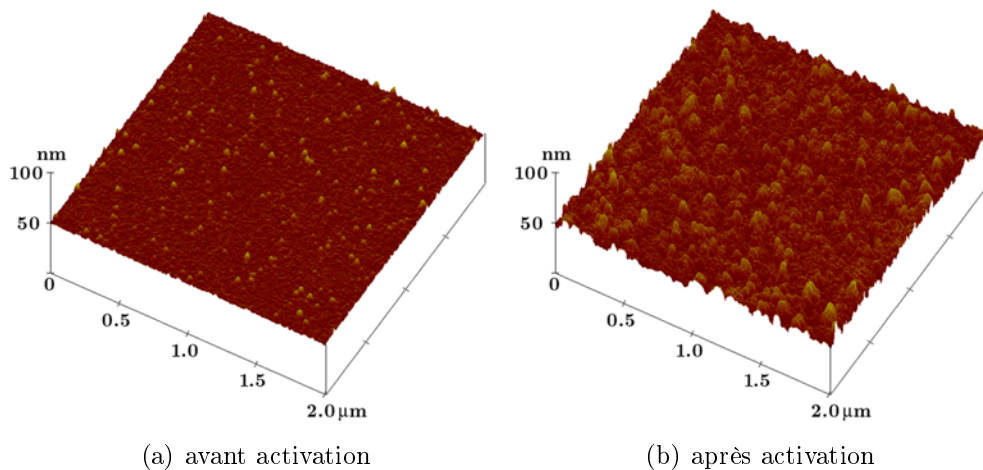


FIGURE 2.28 – Images AFM d'un dépôt monocouche Ti 100 nm, avant et après activation sous N₂ en ampoule (425°C-1 h, puis 450°C-1 h)

La figure 2.28 présente les images AFM d'un dépôt monocouche Ti 100 nm sur SiO₂ natif (mono-Ti 1-14), avant et après recuit en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ (425°C-1 h, puis 450°C-1 h). Les grains proéminents visibles sur le dépôt avant recuit se retrouvent sur l'échantillon à l'issue du traitement thermique. Néanmoins, leur diamètre passe de 30 nm à environ 50 nm en moyenne, et jusqu'à près de 70 nm pour les plus gros. Certains forment des amas pouvant atteindre plus de 150 nm de diamètre. La taille des grains augmente également en hauteur, impliquant un accroissement de la rugosité du dépôt : 6.2 ± 0.3 nm, contre 1.9 ± 0.1 nm pour le dépôt d'origine.

La modification de l'état de surface mise en lumière par les images AFM reste néanmoins difficilement interprétable sans analyses supplémentaires. Ainsi, l'observation MEB du faciès de rupture d'un dépôt monocouche Ti 200 nm (mono-Ti 1-13) recuit en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ (traitements thermiques d'activation usuels, tableau 3.1, page 117) met en évidence la formation d'une couche en surface du dépôt (marquée par les flèches sur la figure 2.29). Cette couche est limitée en épaisseur (elle sera mesurée par la suite par TEM) mais masque néanmoins la rugosité initiale du dépôt avant traitement thermique. La couche de titane présente une structure colonnaire jusqu'à la base du dépôt, sans évasement apparent des grains.

Un dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif est analysé par DRX à l'issue de son traitement thermique en ampoule sous 0.2 mbar de N₂, à 450°C pendant 1 heure. La figure 2.30(a) présente le spectre de diffraction obtenu pour une analyse en incidence rasante. La structure hexagonale compacte du titane (α -Ti) est de nouveau mise en

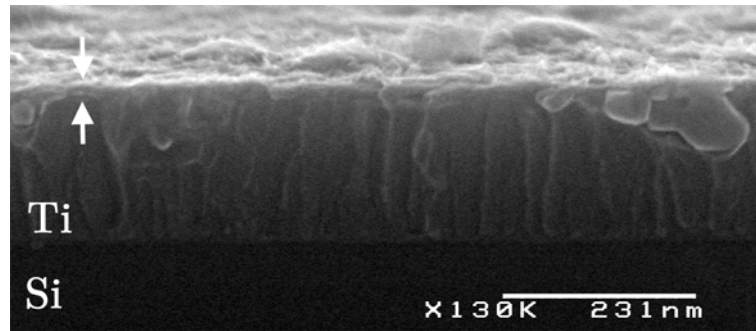
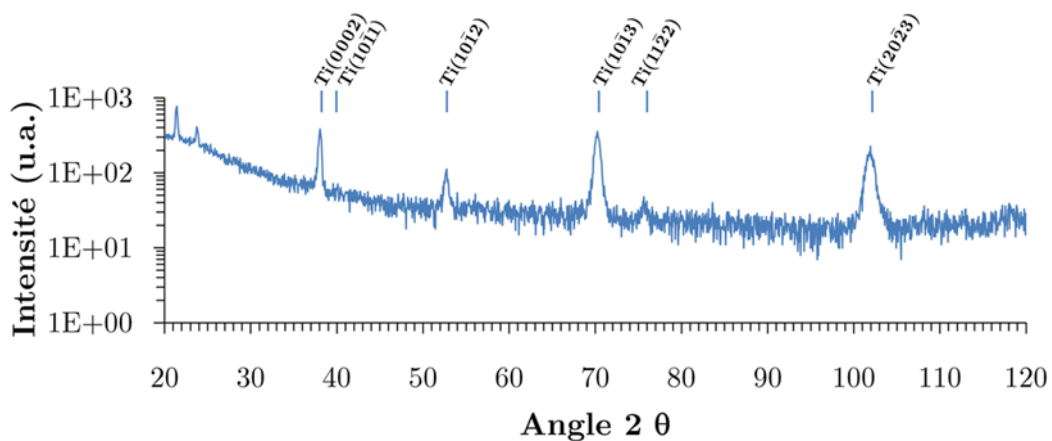
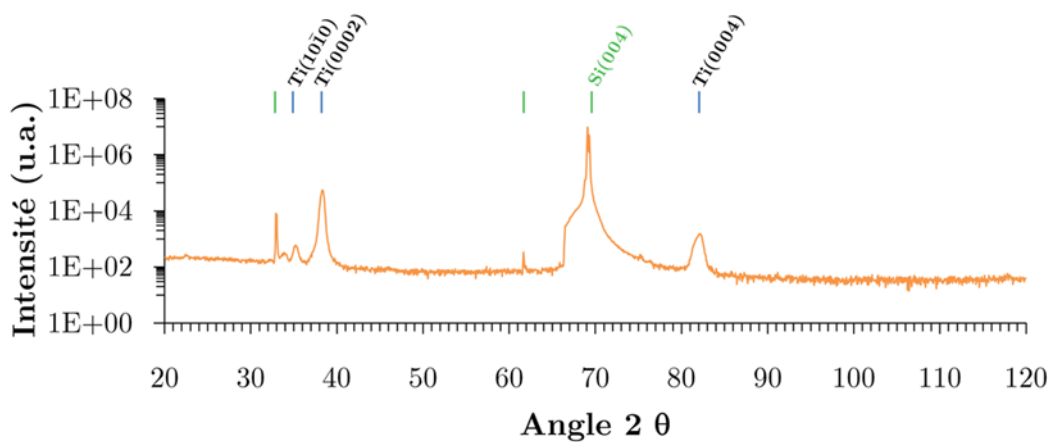


FIGURE 2.29 – Cliché MEB du faciès de rupture du dépôt monocouche Ti 200 nm sur SiO_2 natif après recuit sous 0.2 mbar de N_2 (traitements thermique d'activation usuels)

évidence par l'indexation des pics. Seuls deux pics à des angles faibles (21.38° et 23.77°) ne correspondent pas à cette structure : ils n'ont pas pu être identifiés. D'autre part, une différence notable d'intensités relatives des pics associés au titane apparaît par rapport au spectre du même dépôt avant traitement thermique (figure 2.22(a), page 83). Néanmoins, compte-tenu de la différence de surface des échantillons analysés, ces intensités ne peuvent être comparées.



(a) analyse en incidence rasante



(b) analyse en mode symétrique

FIGURE 2.30 – Analyse DRX du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif après traitement thermique 450°C -1h sous 0.2 mbar de N_2

Les principaux pics (excepté celui du silicium) observés sur le spectre obtenu en mode symétrique (figure 2.30(b)) correspondent aux plans Ti(0002) et Ti(0004). Une contribution plus faible des plans Ti(10 $\bar{1}$ 0) est également observée : environ 2.1 % par rapport aux plans Ti(0002). Aussi la texture de la couche est-elle comparable à celle du dépôt avant traitement thermique. D'autre part, la forme particulière du pic associé aux plans Si(004) est liée à l'optique de l'équipement d'analyse et n'est pas représentative d'une modification de structure de l'échantillon. De la même manière, les pics observés à des angles de 32.9° et 61.7° sont également liés au silicium (diffraction par les rayonnements $K\alpha_1/2$ et $K\beta$ respectivement). Seul le pic à 33.7° n'a pas pu être identifié.

La micrographie TEM en fond clair du même dépôt recuit en ampoule sous N_2 à 450°C pendant 4 h (figure 2.31) met en évidence une recristallisation des grains au cours du traitement thermique. Les grains observés mesurent entre 60 et 120 nm de diamètre à la base du dépôt. En surface, des grains d'environ 350 nm de diamètre sont visibles. Il apparaît une ligne de partage à environ mi-hauteur de la couche : seuls quelques grains occupent toute son épaisseur. La formation de siliciure de titane Ti_xSi_y est mise en évidence à la base du dépôt. La couche formée est estimée à environ 16 nm d'épaisseur. Ohring rappelle en [5] la formule permettant de calculer l'épaisseur (Å) de $TiSi_2$ formée par interdiffusion d'une couche de titane et de silicium :

$$d^2(TiSi_2) = 5.74 \times 10^9 \cdot e^{-\frac{1.3eV}{k_b \cdot T}} \cdot t \quad (2.4)$$

avec k_b la constante de Boltzmann (8.617×10^{-5} eV/K). Compte-tenu du traitement thermique subi par le dépôt (450°C-4 h), le calcul fournit une épaisseur de 26.6 nm. Cette valeur est supérieure à celle mesurée sur le cliché TEM. Ceci s'explique par la température réelle de l'échantillon au cours du recuit, inférieure à la température de consigne (une température réelle de 420°C permet de retrouver l'épaisseur mesurée).

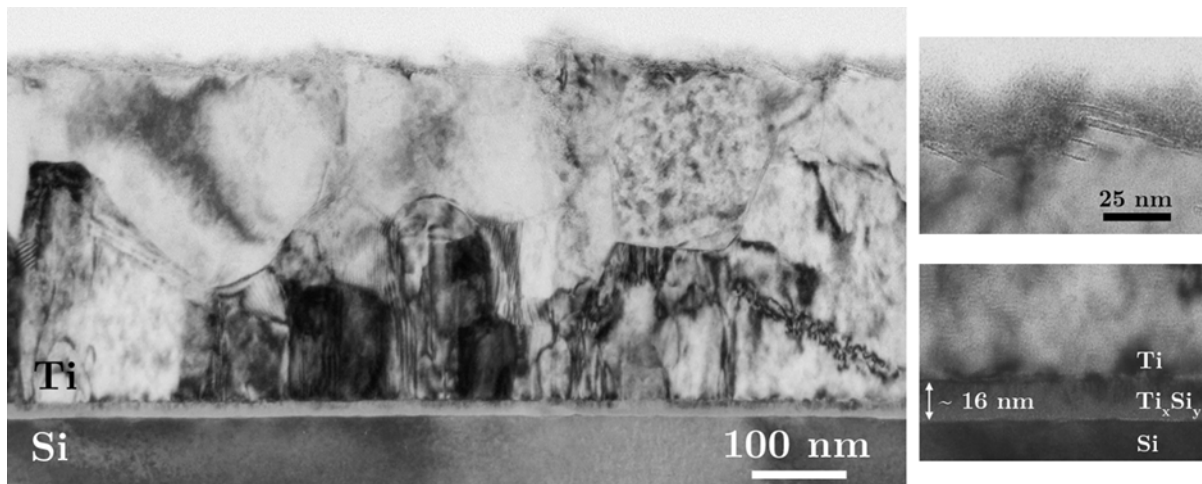


FIGURE 2.31 – Cliché TEM en fond clair du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif après traitement thermique 450°C-4 h sous 0.2 mbar de N_2

La couche en surface, observée sur le dépôt monocouche Ti 200 nm sur SiO_2 natif après traitement thermique (figure 2.29), apparaît de nouveau sur la micrographie TEM pour le dépôt Ti 450 nm. Son épaisseur est estimée à quelque 17 nm. Elle présente un nombre important de cavités de forme allongée, parallèles à la surface des grains. Cette couche pénètre à différentes reprises entre les grains du titane, sur une épaisseur s'étendant jusqu'à environ 120 nm de profondeur. Quelques cavités isolées apparaissent également dans le

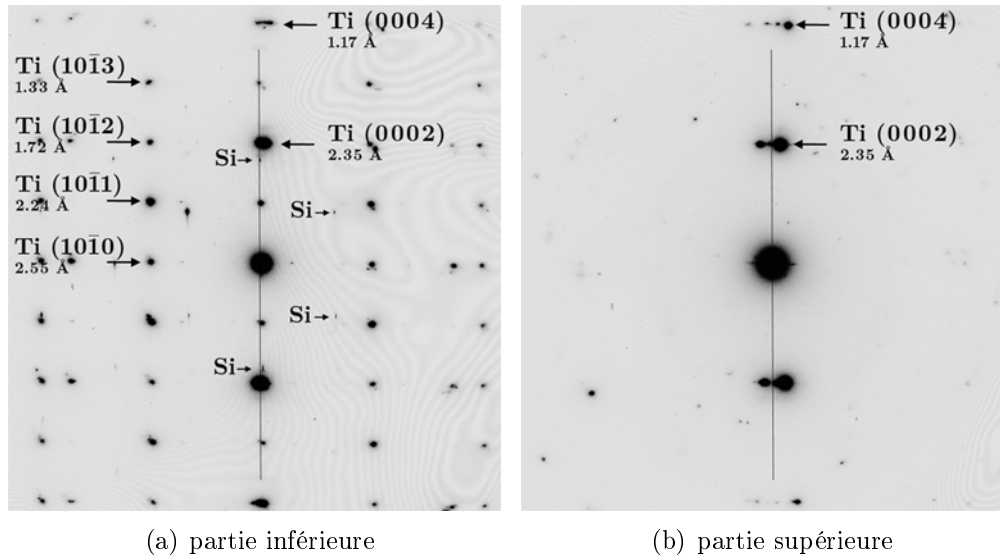


FIGURE 2.32 – Clichés de diffraction TEM du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif après traitement thermique 450°C -4 h sous 0.2 mbar de N_2

volume des grains, essentiellement dans la demi-épaisseur supérieure. Des dislocations verticales sont par ailleurs observées pour quelques grains, essentiellement dans le bas de la couche. Leur formation peut être associée à la relaxation de contraintes générées au cours du traitement thermique [15].

Les clichés de diffraction présentés sur la figure 2.32 sont obtenus séparément sur la partie haute et sur la partie basse de la couche mince. Ils mettent en évidence une différence de microstructure de la couche. Ainsi, la partie basse présente un cliché de diffraction correspondant au pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ du titane hexagonal, témoignant ainsi du caractère quasi-monocristallin de cette zone et l'alignement de l'axe \vec{c} avec la normale au substrat (texture en 3 dimensions). Par opposition, la partie haute affiche un décalage de l'axe \vec{c} par rapport à la normale au substrat, indiquant une modification de l'orientation des grains. De plus, le cliché de diffraction ne correspond plus au pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$. La partie haute de la couche présente ainsi des grains aux axes \vec{c} proches, mais aux axes \vec{a} et \vec{b} différents (rotation autour de l'axe \vec{c} , texture en 2 dimensions).

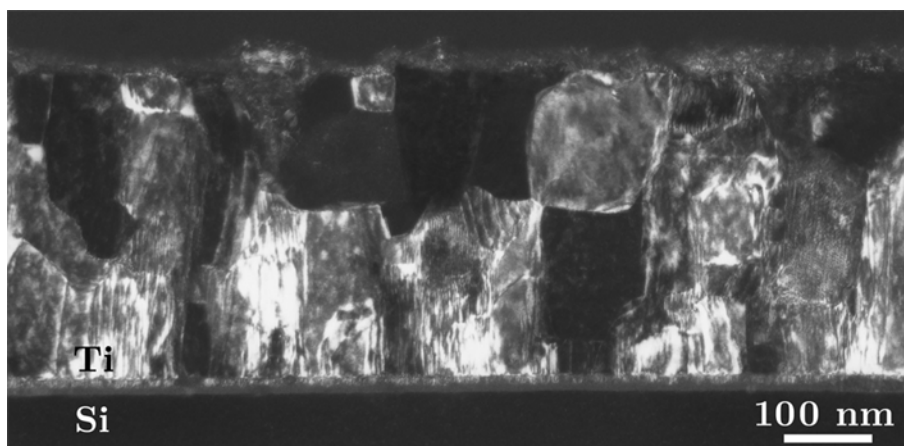


FIGURE 2.33 – Cliché en fond noir (sur la tache $\text{Ti}(0004)$) du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif après traitement thermique 450°C -4 h sous 0.2 mbar de N_2

Le caractère étagé de la microstructure est confirmé par l'observation en fond noir, en sélectionnant la tache de texture $\text{Ti}(0004)$, présentée sur la figure 2.32(a). Les grains clairs (axe \vec{c} dans la direction de croissance) apparaissent ainsi essentiellement dans le bas de la couche, tandis que le haut contient plus de grains sombres (désorientés). Le cliché met en évidence la disparition de l'évasement observé pour le dépôt avant traitement thermique. L'épaisseur du dépôt ne se compose que de un à deux grains. D'autre part, des dislocations verticales apparaissent de nouveau dans quelques grains. La distance entre deux dislocations parallèles est estimée à quelque 3 nm.

En conclusion, après traitement thermique sous N_2 , le dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 natif présente des grains recristallisés. Leur diamètre est compris entre 60 et 120 nm à la base de la couche, et atteint jusqu'à plus de 300 nm en surface. Les grains sont en pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (texture 3D) dans le bas de la couche, et seulement orientés avec l'axe \vec{c} proche de la direction de croissance (texture 2D) dans la partie haute.

2.3.2 Etude du dépôt monocouche Ti sur SiO_2 thermique

L'analyse microstructurale des dépôts monocouches Ti sur SiO_2 thermique ne porte que sur l'échantillon mono-Ti-Oxyde : Ti 450 nm (tableau 2.5, page 63).

• Morphologie et microstructure

La figure 2.34(a) présente une image AFM du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 thermique. Le cliché fait apparaître des grains hexagonaux, de diamètre compris entre 150 et 200 nm pour les mieux définis. Une densité importante de grains de diamètre plus faible (60 ~ 70 nm) est observée entre les grains hexagonaux. Une rugosité de 13.1 ± 1.2 nm est mesurée. Le cliché MEB (figure 2.34(b)) confirme cette morphologie.

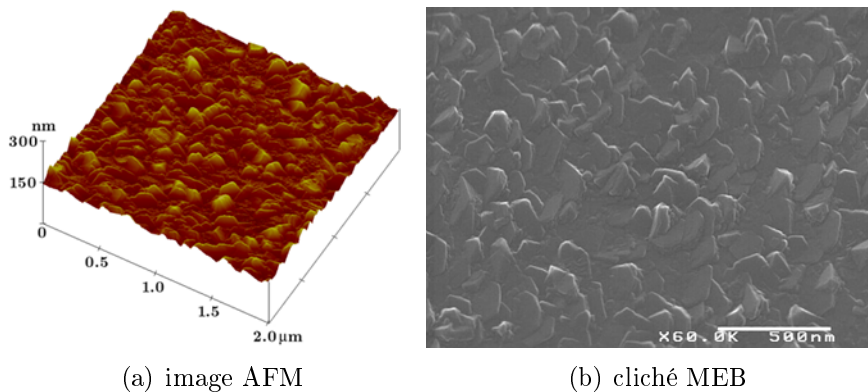


FIGURE 2.34 – Surface du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO_2 thermique

L'observation TEM du dépôt est réalisée sur un échantillon préparé par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique. Ceci rend difficile la comparaison directe avec le précédent dépôt (Ti sur SiO_2 natif). Pour autant, certaines informations sur sa microstructure peuvent être obtenues à partir des observations. Ainsi un cliché en fond clair est présenté sur la figure 2.35. La taille de grains est estimée entre 80 et 90 nm dans le volume du dépôt, avec une diminution sensible à l'approche de la surface. Contrairement au dépôt monocouche sur SiO_2 natif, la couche ne présente pas un caractère colonnaire, si ce n'est vers la base. Elle est constituée de grains présentant une quantité importante de dislocations. Leur présence n'est pas à associer à la méthode de préparation de l'échantillon.

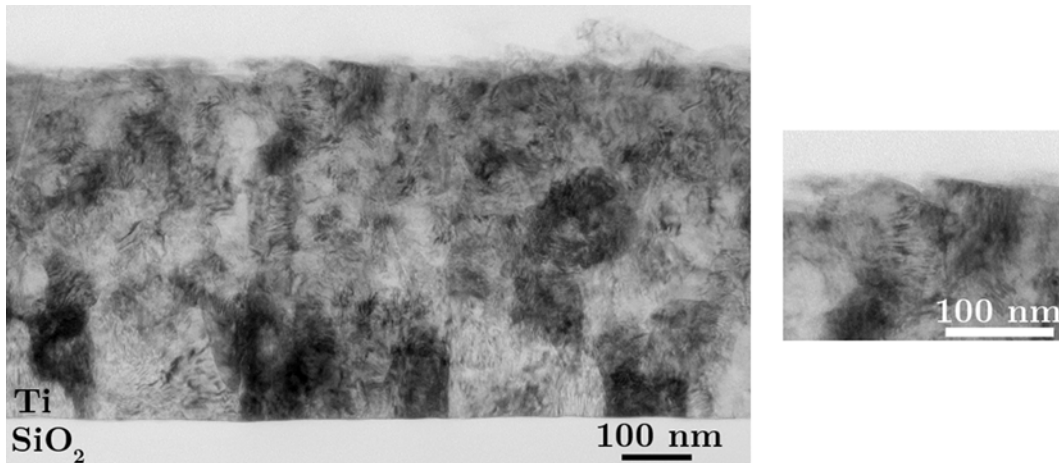
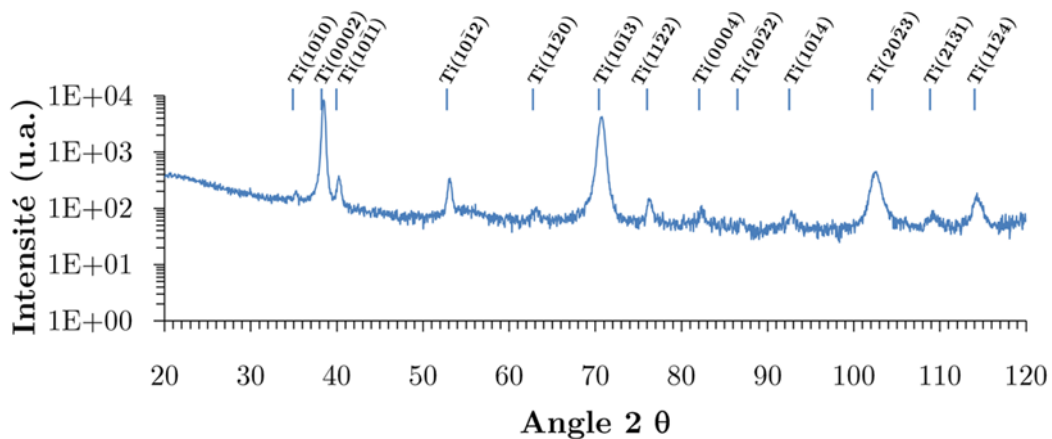


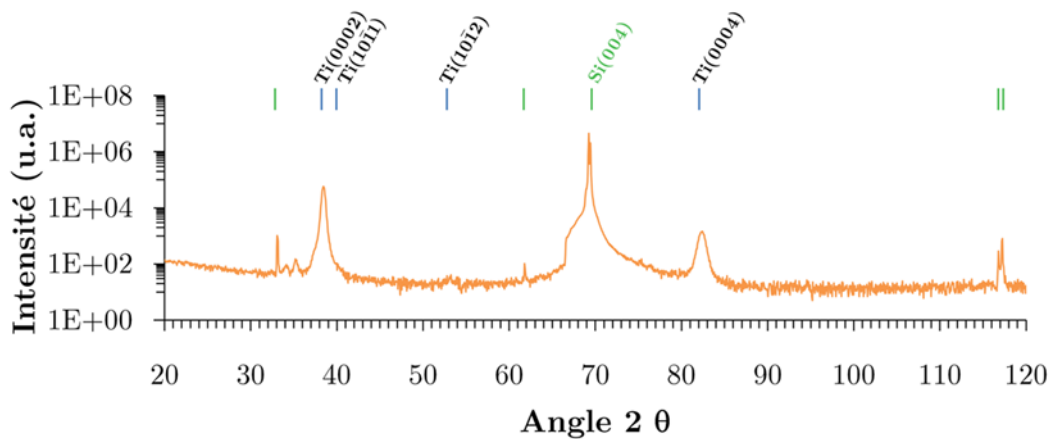
FIGURE 2.35 – Cliché TEM en fond clair du dépôt Ti 450 nm sur SiO₂ thermique

• Structure cristallographique et texture

Le spectre issu de l'analyse par diffraction de rayons X en incidence rasante réalisée sur l'échantillon est représenté sur la figure 2.36(a). L'indexation des pics permet de confirmer de nouveau la structure hexagonale du titane. Aucune différence notable n'est observée par



(a) analyse en incidence rasante



(b) analyse en mode symétrique

FIGURE 2.36 – Analyse DRX du dépôt Ti 450 nm sur SiO₂ thermique

rapport au spectre obtenu pour le dépôt sur oxyde natif de silicium (figure 2.22, page 83). L'analyse en mode symétrique (figure 2.36(b)) met également en évidence la forte texture (0002) de la couche de titane. La contribution des plans Ti (10 $\bar{1}$ 0) est ici estimée à environ 0.6 % des plans Ti (0002). Aussi le dépôt sur oxyde thermique ne semble-t-il pas être différent, d'un point de vue cristallographique, du dépôt sur oxyde natif. Néanmoins, une contribution supplémentaire associée aux plans Ti (10 $\bar{1}$ 2) est observée et estimée à quelque 0.2 % de Ti (0002). D'autre part, les deux pics mesurés pour des angles de 116.7° et 117.2° sont liés au silicium (diffraction par les rayonnements 3K α_1 /2 et 3K α_2 /2 respectivement).

Le cliché de diffraction réalisé par TEM est présenté sur la figure 2.37(a). L'indexation des taches de diffraction met en lumière une apparente contradiction avec les résultats de l'analyse DRX. En effet, la tache principale observée dans l'axe normal au substrat correspond aux plans Ti (10 $\bar{1}$ 0), et non aux plans Ti (0002). Ce résultat paraît indiquer que les grains sont orientés avec l'axe \vec{c} parallèle au substrat. Néanmoins, il convient de rappeler que l'analyse de diffraction par TEM est une analyse locale. Aussi la probabilité de réaliser l'analyse sur un grain particulier, non représentatif de l'ensemble de la couche, est-elle non nulle (ce que paraît conforter la microstructure du dépôt, mise en évidence par l'observation en fond clair de la figure 2.35). A ce titre, l'analyse DRX étant pratiquée sur une large surface d'échantillon, les résultats obtenus par cette technique sont plus représentatifs de l'ensemble de la couche. Ainsi, malgré la contradiction entre l'analyse TEM et l'analyse DRX, la couche de titane présente une texture (0002) préférentielle.

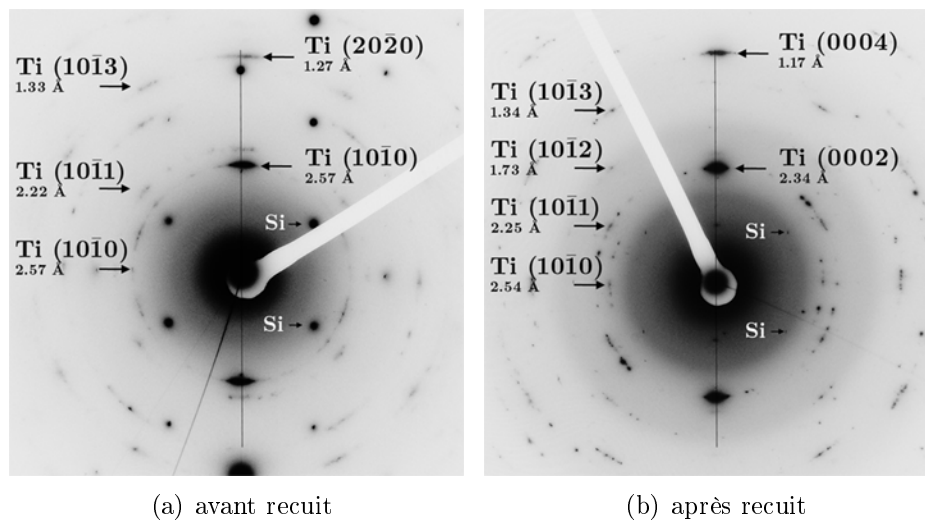


FIGURE 2.37 – Cliché de diffraction TEM du dépôt Ti 450 nm sur SiO₂ thermique

• Croissance de Ti sur SiO₂ thermique

Tout comme l'oxyde natif de silicium, l'oxyde thermique de silicium possède une structure amorphe [5]. Aussi les mécanismes contrôlant la croissance de la couche de titane sont-ils a priori les mêmes que ceux envisagés pour le dépôt monocouche sur oxyde natif. Ainsi il paraît raisonnable de penser que la croissance est essentiellement contrôlée par la minimisation de l'énergie de la couche en croissance. Dans les premiers stades du dépôt, la minimisation de l'énergie de surface et d'interface est prépondérante et conduit à la sélection préférentielle des plans (0002) du titane. Le caractère sensiblement colonnaire de la base du dépôt semble confirmer la similitude des mécanismes de croissance entre les deux types de dépôts analysés jusqu'à présent. Cependant, compte-tenu de la différence de préparation de l'échantillon, et de l'absence d'observation en haute résolution et en

fond noir, il n'est pas possible d'expliquer la perte apparente du caractère colonnaire de la couche et la présence importante de dislocations.

• Evolution en température

L'évolution en température de la microstructure du dépôt Ti sur SiO_2 thermique est analysée par TEM. Pour cela, un échantillon est recuit en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 (à l'aide du dispositif expérimental d'analyse dynamique du pompage, présenté en 3.1.3, page 127). Le traitement thermique subi par l'échantillon consiste en une succession de paliers de température de 10 minutes, de 50°C à 450°C par pas de 25°C . La figure 2.38 présente une micrographie TEM obtenue en fond clair sur cet échantillon. Celle-ci met en évidence le caractère davantage colonnaire des grains par rapport à l'échantillon avant recuit. Comparativement au dépôt sur oxyde natif après traitement thermique, ces grains sont plus fins : leur diamètre est estimé à quelque 100 nm. De nouveau, une couche d'environ 8 nm apparaît en surface du dépôt.



FIGURE 2.38 – Cliché TEM en fond clair du dépôt Ti 450 nm sur SiO_2 thermique après traitement thermique en ampoule sous 0.2 mbar de N_2

Les taches de diffraction du titane hexagonal se retrouvent sur le cliché présenté sur la figure 2.37(b). Les taches associées aux plans $\text{Ti}(0002)$ et $\text{Ti}(0004)$ sont de nouveau dans l'axe de la normale au substrat. Les grains de la couche sont donc préférentiellement orientés avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film. En revanche, par rapport au dépôt sur oxyde natif après traitement thermique (figure 2.32, page 94), les taches associées aux autres plans de la maille hexagonale apparaissent sur des arcs plus étendus. La couche présente donc une désorientation de ses grains autour de l'axe \vec{c} .

Le cliché en fond noir en sélectionnant la tache de texture $\text{Ti}(0004)$ (figure 2.39) indique que la plupart des grains ne sont pas traversants. Leur diamètre, estimé précédemment à quelque 100 nanomètres, est confirmé. Des dislocations sont présentes dans quelques

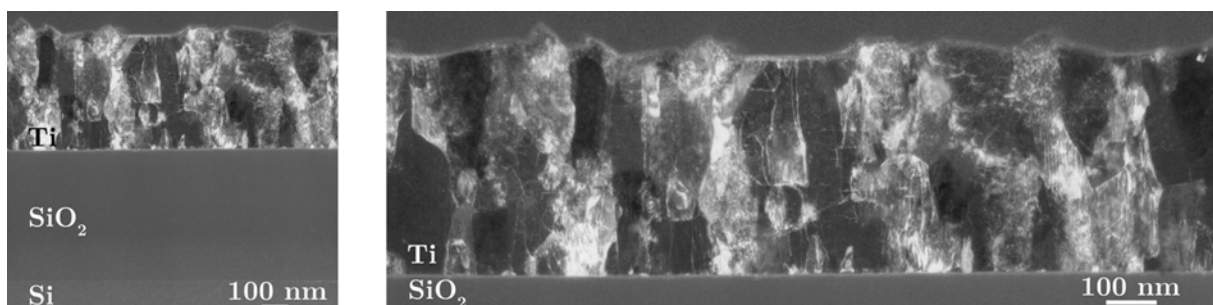


FIGURE 2.39 – Cliché TEM en fond noir (sur la tache $\text{Ti}(0002)$) du dépôt Ti 450 nm sur SiO_2 thermique après traitement thermique sous 0.2 mbar de N_2

grains, mais elles ne sont ni spécifiquement verticales ni parallèles. Ceci témoigne d'une désorientation entre les grains, et confirme ainsi l'analyse de diffraction précédente. La principale différence de microstructure par rapport au dépôt sur oxyde natif après recuit (figure 2.33, page 94) est donc la taille des grains : des grains atteignant 350 nm de diamètre en surface avaient été observés. Néanmoins, la différence de budget thermique fourni à chaque dépôt (450°C-4 h pour le dépôt sur oxyde natif, contre paliers successifs de température de 10 minutes, de 50 à 450°C, pour le dépôt sur oxyde thermique) permet d'expliquer ces variations de taille.

2.3.3 Etude des dépôts multicouches à base de titane

Les caractéristiques morphologiques et microstructurales des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif et thermique ont été étudiées, ainsi que leurs mécanismes de croissance. Il convient désormais d'étudier l'influence de l'ajout d'une sous-couche sur ces mécanismes.

• Morphologie et microstructure

Des empilements Ti 20 nm/X 20 nm/Ti 200 nm, où X=(Ti, Cr, Al, Cu, Pt, Ni), sont élaborés selon les paramètres de dépôt résumés dans le tableau 2.6 (page 63). Les figures 2.40 et 2.41 présentent respectivement les clichés MEB et les images AFM de la surface de ces empilements. Ils mettent en évidence des modifications notables de la morphologie des dépôts selon la nature de la sous-couche utilisée. Si tous les dépôts présentent en surface des grains proéminents, leur géométrie, leur taille et leur nombre varient. Par rapport au dépôt monocouche de titane (figure 2.40(a)), l'ajout d'une sous-couche d'aluminium (figure 2.40(c)), de cuivre (figure 2.40(d)), ou de platine (figure 2.40(e)) se traduit par une diminution du nombre de grains proéminents. Aussi les dépôts apparaissent-ils moins rugueux. Dans le cas du nickel (figure 2.40(f)), le nombre de grains proéminents semble maintenu. Néanmoins, leur forme paraît mieux définie : les arêtes apparaissent plus

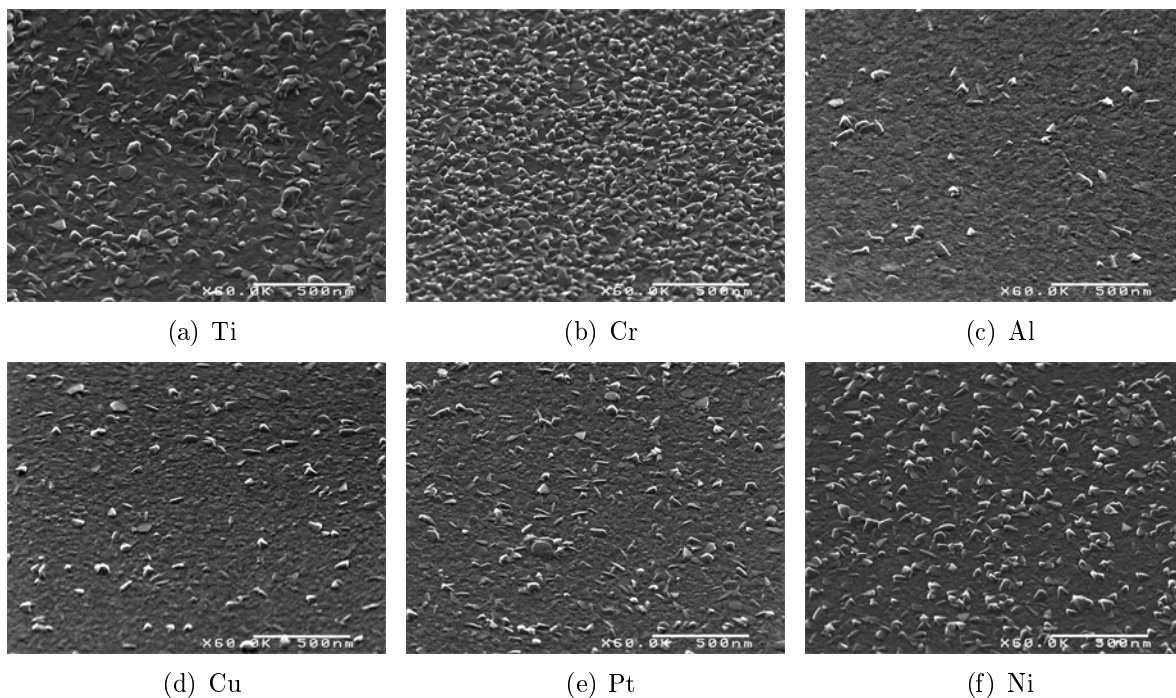


FIGURE 2.40 – Micrographies MEB pour différents empilements Ti 20 nm/X 20 nm/Ti 200 nm

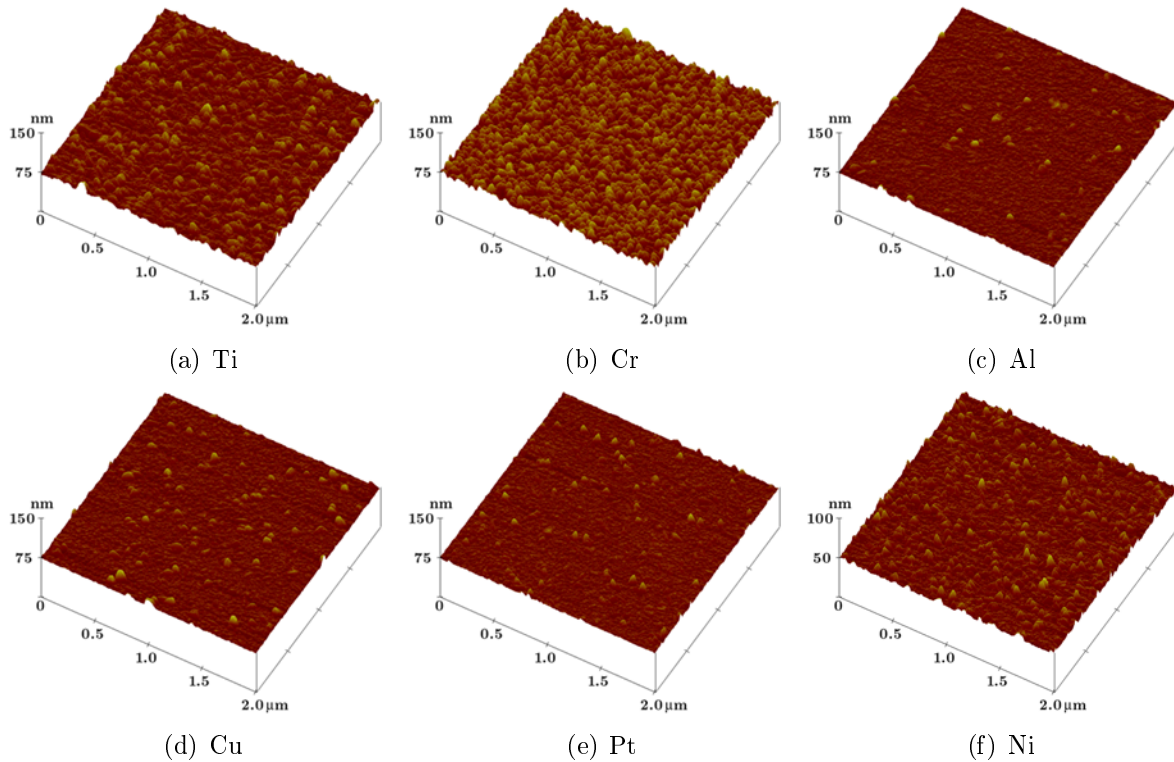


FIGURE 2.41 – Images AFM pour différents empilements $Ti\ 20\ nm/X\ 20\ nm/Ti\ 200\ nm$

distinctement. L'ajout d'une sous-couche de chrome (figure 2.40(b)) se révèle pour sa part augmenter la densité de grains en surface du dépôt, en réduisant notablement leur taille.

La mesure de la rugosité des dépôts par AFM (figure 2.42) corrobore les observations précédentes et les conclusions sur la prééminence des grains en surface. Ainsi, la rugosité des dépôts est abaissée par l'ajout d'une sous-couche d'aluminium, de platine ou de cuivre, maintenue dans le cas du nickel, et augmentée pour la sous-couche de chrome. Aussi la suite de l'étude se focalise-t-elle sur deux natures de sous-couches aux influences inverses : le platine et le chrome.

La différence de morphologie observée sur les clichés MEB et les images AFM des

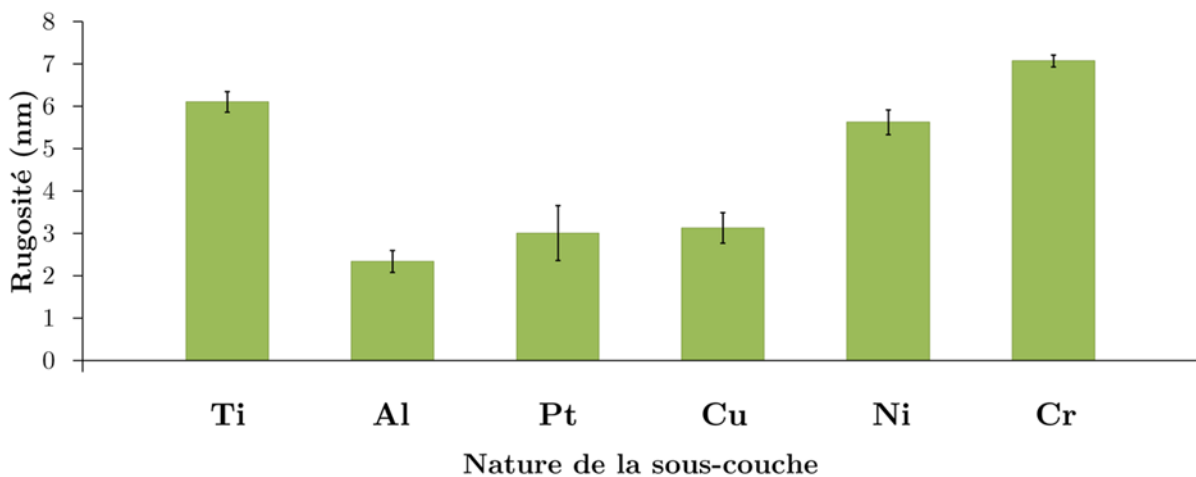


FIGURE 2.42 – Evolution de la rugosité selon la nature de la sous-couche pour des dépôts $Ti\ 20\ nm/X\ 20\ nm/Ti\ 200\ nm$

figures 2.40 et 2.41 s'observe également pour des épaisseurs de dépôt plus importantes. La figure 2.43 présente les clichés MEB pour des dépôts Ti 100 nm/Pt 60 nm/Ti 450 nm (multi-Ti 1-02) et Ti 100 nm/Cr 60 nm/Ti 450 nm (multi-Ti 1-09). Le cliché MEB du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif est représenté pour comparaison. Comparativement au dépôt monocouche de titane, l'ajout de la sous-couche de platine entraîne une augmentation de la taille des grains en surface. Ceux-ci présentent de larges terrasses de quelque 200 nm de diamètre, délimitées par des bords arrondis. Pour sa part, la sous-couche de chrome entraîne une augmentation de la densité de grains en surface et de la rugosité du dépôt (13.2 ± 1.1 nm, contre 8.1 ± 0.6 nm pour le dépôt monocouche de titane).

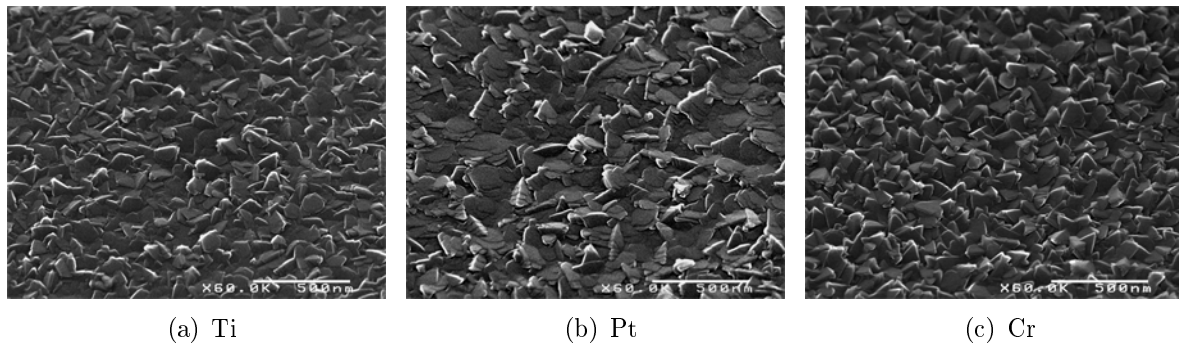


FIGURE 2.43 – *Micrographies MEB pour 2 empilements Ti 100 nm/X 60 nm/Ti 450 nm (et dépôt monocouche Ti 450 nm)*

L'observation MEB de deux dépôts Ti 100 nm/Cr/Ti 450 nm possédant des épaisseurs différentes de chrome (60 nm pour le dépôt multi-Ti 1-09 et 20 nm pour le dépôt multi-Ti 1-10), ne fait pas apparaître de différence notable de morphologie de la couche getter (figure 2.44). Les valeurs de rugosité mesurées par AFM sont par ailleurs équivalentes : 13.2 ± 1.1 nm et 13.4 ± 0.6 nm respectivement. Ainsi, l'épaisseur de la sous-couche influe peu sur la croissance de la couche supérieure de titane (du moins en ce qui concerne le chrome). Cela laisse supposer que la surface que présente la sous-couche de Cr lors du dépôt de la couche supérieure de Ti est la même à 20 nm qu'à 60 nm. Par ailleurs, il apparaîtra par la suite (en 3.2.2, page 143) que l'absence de modification de microstructure s'accompagne pour ces dépôts d'une équivalence du comportement de pompage.

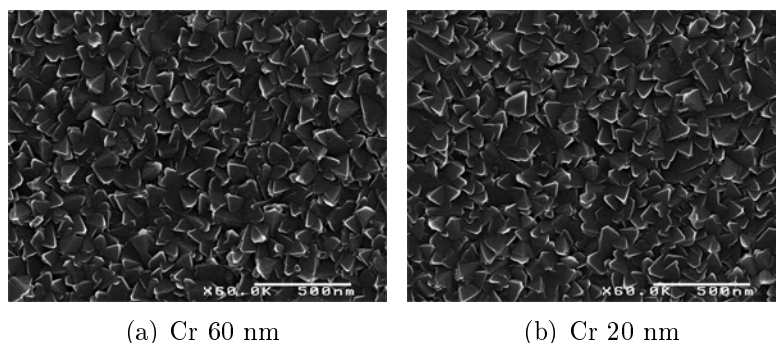
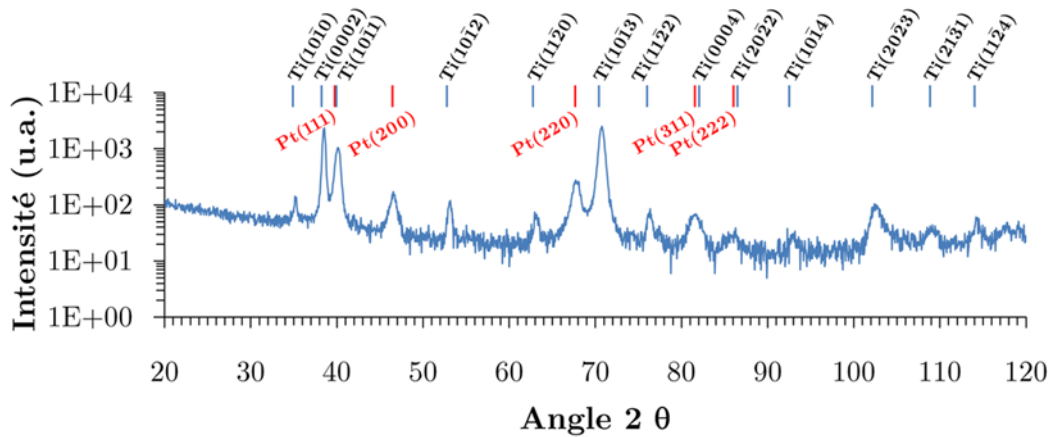


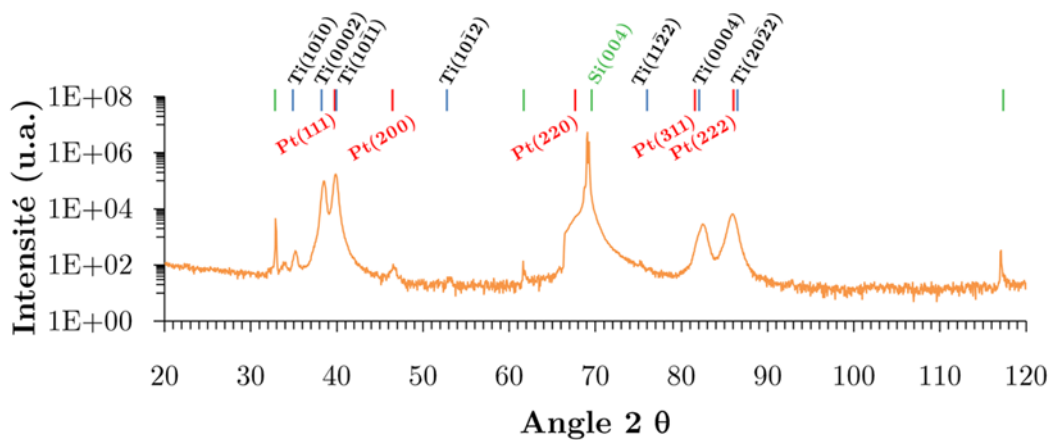
FIGURE 2.44 – *Clichés MEB pour 2 empilements Ti 100 nm/Cr x nm/Ti 450 nm*

• Structure cristallographique et texture

L'étude cristallographique et microstructurale n'est réalisée que sur un seul dépôt multicouche : Ti 100 nm/Pt 50 nm/Ti 400 nm (multi-Ti 1-03).



(a) analyse en incidence rasante



(b) analyse en mode symétrique

FIGURE 2.45 – Analyse DRX du dépôt multicouches Ti 100 nm/Pt 60 nm/Ti 450 nm

Le dépôt est analysé par diffraction de rayons X. La figure 2.45(a) présente le spectre obtenu pour l'analyse en incidence rasante. L'indexation des pics met en évidence la difficulté de dissocier la contribution du platine de celle du titane pour certains pics : plans Ti(10 $\bar{1}$ 1) (à 40.17°) et Pt(111) (à 39.76°), plans Ti(0004) (à 82.29°) et Pt(311) (à 81.28°), et plans Ti(20 $\bar{2}$ 2) (à 86.76°) et Pt(222) (à 85.71°). Pour autant, il apparaît clairement que le titane possède de nouveau une structure hexagonale (α -Ti).

Le spectre issu de l'analyse en mode symétrique est présenté sur la figure 2.45(b). Compte-tenu de la superposition des pics du platine et du titane, il convient d'être prudent dans l'interprétation de la mesure. L'intensité du pic associé aux plans Ti(0002), non perturbé par les pics du platine, indique que la couche possède de nouveau une forte texture (0002). Aussi le pic observé à $2\Theta = 82.27^\circ$ peut-il être associé aux plans Ti(0004). Une faible contribution des plans Ti(10 $\bar{1}$ 0) et Ti(10 $\bar{1}$ 2) est également mesurée. Pour sa part, le pic observé à $2\Theta = 39.77^\circ$ peut être associé aux plans Pt(111) platine car son intensité est liée à celle des plans Pt(222) (rapport de 12 %). Compte-tenu de l'intensité des autres pics du platine, il peut être conclu que celui-ci présente une forte texture (111).

La figure 2.46 présente un cliché TEM en fond clair du dépôt. Compte-tenu de la forte absorption du platine, la sous-couche apparaît de manière très sombre sur le cliché. Il n'est donc pas possible d'analyser sa microstructure. Néanmoins, la micrographie met en lumière plusieurs éléments pour les deux couches de titane. La couche d'accroche de titane

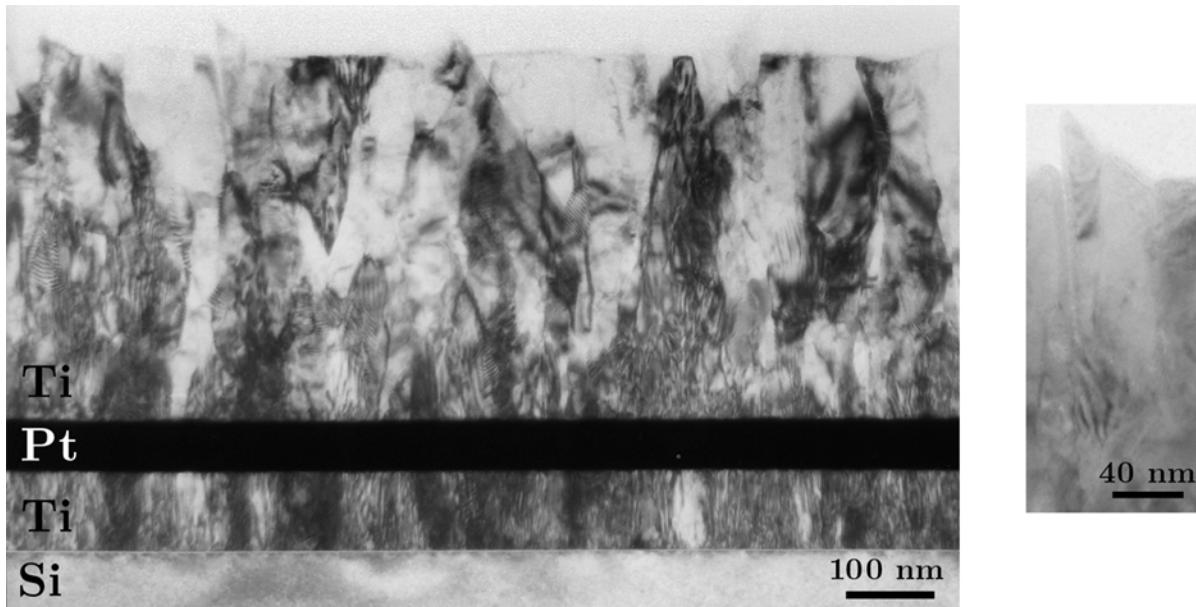
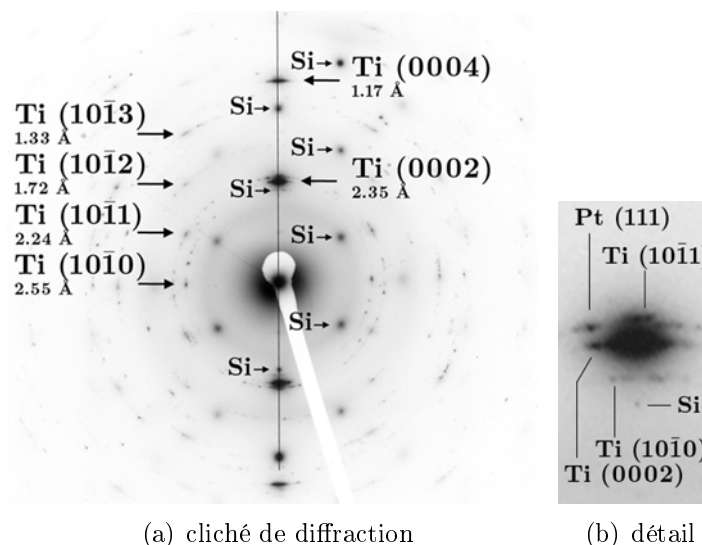


FIGURE 2.46 – Cliché TEM en fond clair du dépôt Ti/Pt/Ti

présente la même structure que la base du dépôt monocouche Ti 450 nm sur SiO₂ natif. En effet, élaborés dans les mêmes conditions, la structure de ces 100 premiers nanomètres de titane est colonnaire. La taille des grains est estimée à environ 25 nm. Leur orientation cristallographique sera analysée ultérieurement. La couche supérieure de titane présente un évasement prononcé des grains, essentiellement à partir d'environ 200 nm d'épaisseur. La taille des grains de cette couche varie de 40 à 50 nm à la base, et de 60 à 90 nm en surface. A proximité de la surface, les grains sont séparés par des vides intergranulaires (détail de la figure 2.46). Les bords de grains dans ces zones font apparaître, comme en surface, une couche d'oxyde d'environ 3 nm d'épaisseur.

La position des taches associées aux plans Ti(0002) et Ti(0004) sur le cliché de diffraction TEM présenté sur la figure 2.47(a) confirme la texture préférentielle (0002) du titane. Les taches associées aux autres plans cristallographiques présentent une intensité moins importante que pour le dépôt monocouche sur oxyde natif (figure 2.23(a), page 84).



(a) cliché de diffraction

(b) détail

FIGURE 2.47 – Analyse TEM en diffraction du dépôt Ti/Pt/Ti

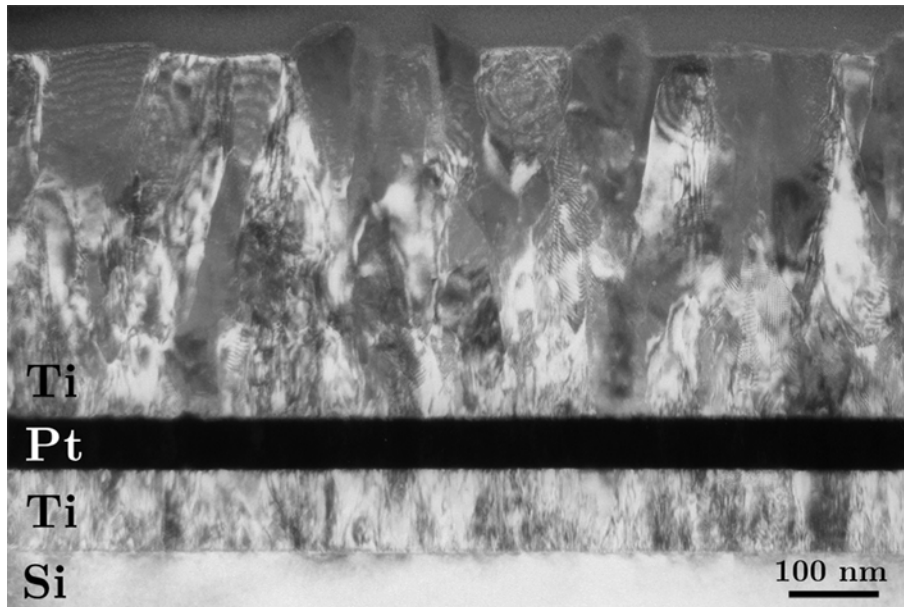


FIGURE 2.48 – Cliché TEM en fond noir (sur la tache $Ti(0002)$) du dépôt $Ti/Pt/Ti$

Leur position principale correspond bien au pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ Ti, témoignant ainsi d'une texture majoritairement à 3 dimensions. Néanmoins, certaines taches apparaissent en dehors de la position du pôle, notamment pour les plans $Ti(10\bar{1}0)$. Le détail intégré dans la figure 2.47(b) présente un agrandissement de la tache associée aux plans $Ti(0002)$. Les taches correspondant aux plans $Ti(10\bar{1}0)$ et $Ti(10\bar{1}1)$ sont clairement visibles. Des taches supplémentaires apparaissent à une distance 2.26 \AA : elles correspondent aux plans (111) du platine, conformément aux résultats de l'analyse DRX en mode symétrique.

La figure 2.48 présente un cliché en fond noir de l'empilement, obtenu en sélectionnant la tache de texture $Ti(0002)$. Conformément à l'équivalence précédemment remarquée entre le dépôt monocouche sur SiO_2 natif et la couche d'accroche du dépôt multicouche, les grains de cette dernière présentent une orientation préférentielle fortement marquée et quasiment uniforme, avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film. La couche supérieure de titane présente elle aussi une forte proportion de cette orientation sur ses premiers 200 nm. Néanmoins, quelques grains d'orientation cristallographique différente sont déjà présents. Au-delà de ces 200 premiers nanomètres, ces grains affichent un fort évasement. Aussi la surface présente-t-elle une proportion quasi-équivalente de plans $Ti(0002)$ et de plans différents. L'analyse DRX en mode symétrique ayant mis en évidence la présence de plans $Ti(10\bar{1}0)$ et $Ti(10\bar{1}2)$ parallèles à la surface, ceux-ci peuvent correspondre aux grains sombres observés. Néanmoins, la mise en œuvre d'analyses complémentaires serait nécessaire pour s'en assurer.

• Croissance des dépôts multicouches

Croissance de la couche d'accroche

Le dépôt de la couche d'accroche de titane est effectué sur le substrat de silicium nativement oxydé. Ceci implique un mécanisme de croissance équivalent à celui décrit précédemment pour le dépôt monocouche. Aussi le mécanisme le plus probable permettant d'expliquer la prédominance des plans $Ti(0002)$ est-il la minimisation de l'énergie de surface et d'interface de la couche au cours de sa croissance. L'absence d'observation en haute résolution empêche néanmoins de confirmer ce mécanisme.

Croissance de la sous-couche

Les observations TEM et l'analyse DRX pratiquée sur l'empilement Ti/Pt/Ti (multi-Ti 1-03) sont les seules analyses disponibles pour l'étude de la croissance de la sous-couche des dépôts multicouches. Par conséquent, les conclusions de cette analyse ne sauraient être extrapolées à d'autres types de sous-couches sans étude complémentaire.

L'observation par TEM de l'empilement Ti/Pt/Ti est limitée du fait de la forte absorption du platine. Les clichés ne permettent donc pas d'identifier la microstructure de la sous-couche. Les analyses par DRX et par diffraction TEM laissent supposer une présence majoritaire de plans Pt (111) parallèles au substrat. La figure 2.49(a) présente le plan (111) de la maille cubique faces centrées du platine. La prédominance de cette famille de plans parallèlement à la surface peut s'expliquer par un mécanisme de croissance par épitaxie. Ce mécanisme est envisageable en raison de l'absence d'oxyde en surface de la couche d'accroche de titane puisque le dépôt est maintenu sous vide tout au long de l'élaboration. La couche d'accroche de titane étant quasi-monocristalline, avec l'axe \bar{c} orienté selon la normale au substrat, la croissance de la sous-couche se fait sur les plans Ti (0002). Or, parmi les relations d'épitaxie proposées par Andrieu et Müller [4] (figure 2.8, page 71), celle des plans (111) de la maille cubique faces centrées sur les plans (0002) de la maille hexagonale est décrite. Compte-tenu des directions d'épitaxie ($[\bar{1}\bar{1}0]$ pour le platine et $[11\bar{2}0]$ pour le titane), le calcul du désaccord de maille fournit une valeur de $f = 0.064$. Cette valeur rend a priori possible la croissance épitaxiale de Pt sur Ti.

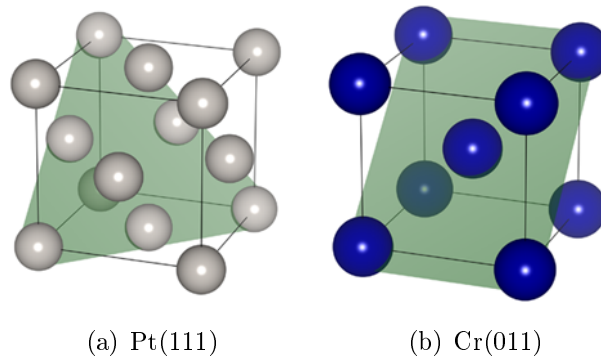


FIGURE 2.49 – Plans (111) du platine et (011) du chrome

S'il est impossible d'extrapoler le mécanisme de croissance de la sous-couche à d'autres matériaux sans analyse supplémentaire, la possibilité de croissance épitaxiale du chrome sur le titane peut néanmoins être étudiée. En effet, la surface du dépôt multicouche Ti/Cr/Ti (multi-Ti 1-24, figure 2.40(b), page 99) affiche une morphologie différente de celles du dépôt monocouche de Ti et de l'empilement Ti/Pt/Ti. Contrairement à Pt, le chrome présente une maille cubique centrée, dotée d'un paramètre de maille de 0.291 nm (figure 2.49(b)). Les relations d'épitaxie envisageables, impliquant les plans Ti (0002), sont : Cr (011)//Ti (0002) ; Cr $[100]$ //Ti $[11\bar{2}0]$ et Cr (011)//Ti (0002) ; Cr $[\bar{1}\bar{1}1]$ //Ti $[11\bar{2}0]$. Dans le premier cas, le calcul fournit un désaccord de maille $f = 0.014$, et dans le second $f = 0.171$. En conséquence, l'épitaxie du chrome sur le titane, si elle a lieu, se fait selon la relation Cr (011)//Ti (0002) ; Cr $[100]$ //Ti $[11\bar{2}0]$. Le plan (011) de la maille cubique centrée du chrome est représenté sur la figure 2.49(b).

Si le mécanisme de croissance épitaxiale de la sous-couche sur les plans Ti (0002) semble satisfaisant, il convient tout de même d'envisager la possibilité d'une croissance contrôlée par la minimisation d'énergie. L'épaisseur de la sous-couche restant faible (l'épaisseur

maximale mise en œuvre dans l'étude est de 60 nm), la minimisation de l'énergie de la couche passe a priori en majeure partie par la minimisation de l'énergie de surface et d'interface. Or, les calculs réalisés par Vitos *et al.* [33] mettent en évidence que les plans présentant une énergie de surface minimale sont les plans (111) pour le platine (1.004 eV/atome) et (110) pour le chrome (1.258 eV/atome). Ainsi, la minimisation de l'énergie de la couche en croissance prévoit la même sélection préférentielle de plans que l'épitaxie.

Croissance de la couche supérieure de titane

La croissance de la couche supérieure de titane s'effectue sur la surface de la sous-couche. L'enchaînement des dépôts sous vide garantit l'absence d'oxyde sur cette dernière.

L'analyse de diffraction par TEM réalisée sur le dépôt Ti/Pt/Ti met en évidence une orientation préférentielle des grains à la base de la couche supérieure de titane selon l'axe \vec{c} . Les précédentes relations d'épitaxie pour la croissance du platine sur le titane sont également envisageables pour la croissance du titane sur le platine. Ainsi, si la sous-couche présente en surface des plans Pt (111), alors la croissance de la couche supérieure se fait par épitaxie des plans (0002) du titane. Ceci peut en partie expliquer la faible différence de morphologie observée en surface du dépôt par MEB, comparativement au dépôt monocouche de titane.

Malgré l'absence d'observation TEM ou de mesure DRX, il est possible de faire quelques hypothèses sur la croissance de la couche supérieure de titane dans le cas d'une sous-couche de chrome. En effet, pour l'empilement Ti/Cr/Ti, les observations MEB et AFM mettent clairement en évidence une modification de morphologie par augmentation de la rugosité et de la densité de grains en surface. Les relations d'épitaxie possibles entre le titane et le chrome ont été décrites précédemment : la seule susceptible d'intervenir, au vu du désaccord de maille, est la relation $\text{Cr}(011)//\text{Ti}(0002)$; $\text{Cr}[100]//\text{Ti}[11\bar{2}0]$. Aussi, si ce mode de croissance intervient, le dépôt de la couche supérieure de titane s'effectue sur les plans (011) du chrome. La même relation d'épitaxie entraîne alors l'orientation préférentielle des grains de Ti avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance de la couche. La différence de morphologie ne peut alors s'expliquer que par une apparition précoce des grains d'orientation différente dans la couche supérieure. Contrairement au platine, le chrome déstabiliserait l'orientation préférentielle initiale et réduirait l'épaisseur d'évasement des grains. Pourtant un tel mécanisme est contraire à l'évolution du désaccord de maille : 0.064 pour le platine et 0.014 pour le chrome.

La figure 2.50(a) présente un cliché MEB d'un dépôt de 20 nm de chrome sur une couche de 1 μm de titane. La couche de chrome forme des grains jointifs à la surface des grains de titane. La taille des grains de chrome est estimée à quelque 6 nm. Compte-tenu de la faible rugosité des dépôts monocouches de titane inférieurs à 100 nm d'épaisseur, la croissance du chrome sur la couche d'accroche de Ti pour les dépôts multicouches peut être supposée identique à celle observée sur les faces planes des grains du dépôt Ti 1 μm . En supposant l'épitaxie du chrome sur la couche d'accroche de titane, puis celle de la couche supérieure de titane sur la couche d'accroche de chrome, la croissance du film peut être modélisée par le schéma présenté sur la figure 2.50(b) (les flèches indiquent les interfaces et les plans impliqués). D'une part, la croissance épitaxiale d'un germe de Ti sur chaque dôme de chrome induit une augmentation de la densité des grains de titane et une réduction de leur taille. Ce mécanisme peut ainsi expliquer l'accroissement du nombre de grains observé en surface du dépôt multicouche Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm (figure 2.40(b), page 99) par rapport au dépôt monocouche de même épaisseur (figure 2.40(a), page 99).

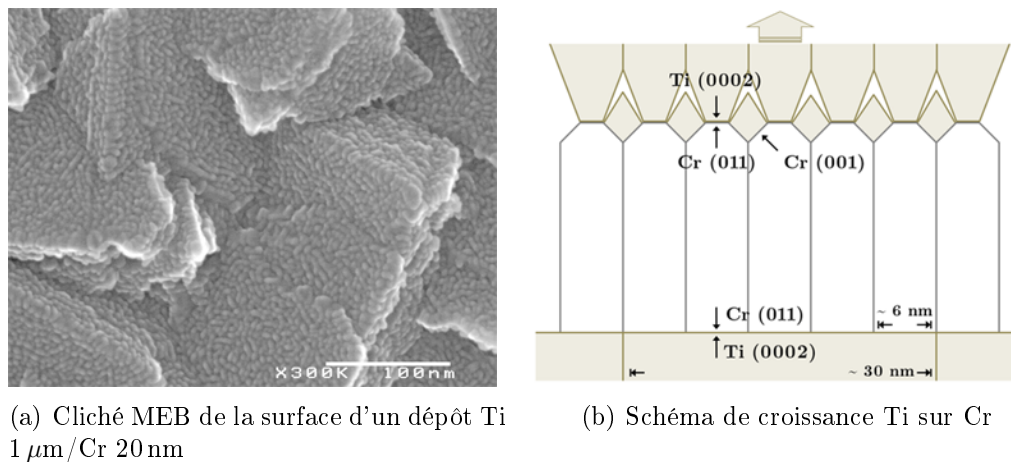


FIGURE 2.50 – Hypothèse de mécanisme de croissance Ti sur Cr

D'autre part, du fait de la topologie de la couche de chrome, la croissance des grains de Ti peut s'accompagner d'une formation de microcavités dans les premiers nanomètres de la couche. Par effet d'ombrage, les grains de Ti épitaxiés sur les dômes empêchent la croissance des germes entre les grains de chrome.

• Evolution en température

Sur la figure 2.51 sont représentées les images issues de l'analyse AFM d'un dépôt multicouche Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 50 nm (multi-Ti 1-21) analysé avant et après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 . Si les images ne présentent pas de différences notables, la mesure de la rugosité indique une diminution sensible : $1.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ pour le dépôt recuit, contre $2.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ pour celui non recuit. Compte-tenu du résultat obtenu sur les dépôts monocouches à l'issue de leur traitement thermique sous N_2 , cette diminution de la rugosité peut être associée à la formation d'une couche en surface du dépôt.

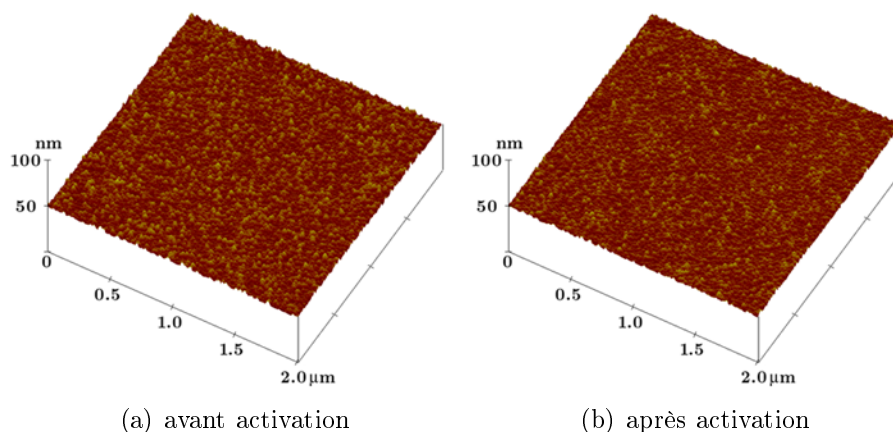


FIGURE 2.51 – Mesures AFM pour un empilement Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 50 nm

L'étude des modifications microstructurales engendrées par les traitements thermiques est également réalisée par TEM sur l'empilement Ti/Pt/Ti précédemment analysé après élaboration. A cet effet, le dépôt est recuit à 450°C pendant 1 h 45 en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 . Le cliché en fond clair, présenté sur la figure 2.52, met de nouveau en évidence la recristallisation des grains de titane au cours du traitement thermique. Leur caractère colonnaire est conservé. Leur taille, estimée entre 150 et 200 nm de diamètre, est intermédiaire par rapport à celles mesurées pour les dépôts monocouches. Ceci est

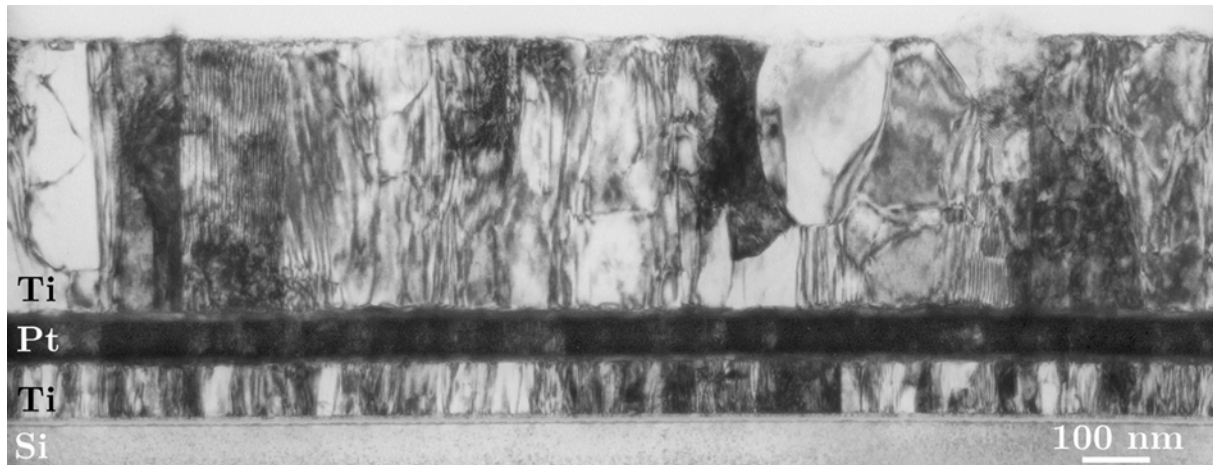


FIGURE 2.52 – Cliché TEM en fond clair du dépôt Ti/Pt/Ti après traitement thermique en ampoule sous 0.2 mbar de N_2

en accord avec les budgets thermiques fournis aux différents dépôts. D'autre part, la plupart des grains occupent toute l'épaisseur de la couche supérieure et ne présentent plus d'évasement. En revanche, ils présentent une forte densité de dislocations, orientées perpendiculairement au film. La distance entre deux dislocations parallèles est estimée à quelque 5 nm. Etant des chemins privilégiés pour la diffusion des atomes [5], leur rôle potentiel dans le mécanisme de pompage des getters sera discuté ultérieurement.

La formation d'une couche surfacique, déjà observée pour les dépôts monocouches, se retrouve sur l'échantillon multicouche. Son épaisseur est estimée à environ 17 nm. La présence de cavités dans cette couche, mise en évidence pour les dépôts monocouches, ne peut pas ici être affirmée sur la base des observations réalisées.

La modification microstructurale de la couche d'accroche de titane ne semble pas être aussi significative que pour la couche getter. La taille de grains (environ 50 nm) est comparable avec celle mesurée pour l'échantillon après dépôt. En revanche, le traitement thermique y entraîne la génération de dislocations verticales. La distance entre deux dislocations parallèles est ici estimée à quelque 3 nm. La formation de la couche de siliciure à la base du dépôt est en accord avec les observations des échantillons précédents. Son épaisseur est ici estimée à quelque 15 nm. Le calcul via l'équation (2.4) (page 93), compte-tenu du budget thermique délivré au dépôt, fournit une valeur théorique de 17.7 nm.

La couche de platine demeure difficilement analysable. Néanmoins, il apparaît de manière nette une interdiffusion du titane et du platine, de part et d'autre de la sous-couche. Cette interdiffusion est illustrée de manière plus nette sur la figure 2.54. L'épaisseur impactée est estimée à environ 13 nm.

Les clichés de diffraction présentés sur la figure 2.53 sont obtenus sur trois niveaux du dépôt : sur le silicium et la couche d'accroche, sur la sous-couche de Pt et le bas de la couche supérieure de Ti, et enfin sur la partie haute de la couche supérieure de Ti. La couche d'accroche de titane présente un cliché de diffraction correspondant parfaitement au pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ du Ti, témoignant de son caractère quasi-monocristallin. Le bas de la couche supérieure de titane présente également un cliché de diffraction correspondant au pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ du Ti. Les taches manquantes par rapport au cliché de la couche d'accroche correspondent aux plans du silicium. Enfin la diffraction sur le haut de la couche supérieure de titane fait apparaître de manière intense les taches associées aux plans (0002) et (0004). Celles-ci sont toujours dans l'axe du silicium, témoignant de la texture en deux dimensions

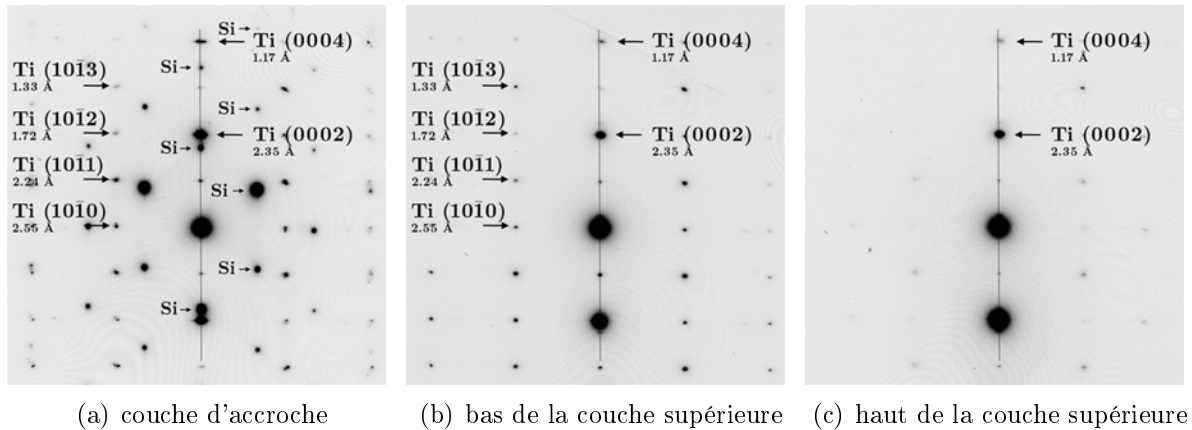


FIGURE 2.53 – Clichés de diffraction du dépôt multicouches $Ti\ 100\text{ nm}/Pt\ 60\text{ nm}/Ti\ 450\text{ nm}$ après traitement thermique en ampoule sous 0.2 mbar de N_2

de la couche. L'atténuation presque totale des taches associées aux plans $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}2)$ et $(10\bar{1}3)$ témoigne pour sa part de la perte de texture à trois dimension de la couche : seule l'orientation de l'axe \vec{c} est conservée dans la direction de croissance du film.

Il convient d'être prudent dans l'interprétation des clichés de diffraction. En effet, afin d'analyser séparément chacun des niveaux de titane, l'analyse de diffraction est effectuée en utilisant un diaphragme de sélection d'aire de 0.2 à $0.3\ \mu\text{m}$ de diamètre. Ainsi, compte-tenu de la taille des grains dans la couche supérieure de titane après recuit, seuls 1 à 2 grains sont analysés. Aussi le cliché de diffraction n'est-il pas nécessairement représentatif de l'ensemble de la couche.

L'observation en fond noir (figure 2.54), en sélectionnant la tache de texture $Ti(0002)$, complète l'observation en fond clair précédente. La couche d'accroche de Ti apparaît bien colonnaire et presque entièrement orientée avec l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film. Dans la couche supérieure, il est à remarquer la disparition des grains évasés observés sur le dépôt avant traitement thermique (figure 2.48, page 104) : la recristallisation des grains s'est produite en faveur de la texture (0002) de la couche. D'autre part, la formation de la couche de siliciure apparaît de nouveau nettement à l'interface Ti/Si . L'interdiffusion du platine et du titane de part et d'autre de la sous-couche apparaît plus distinctement

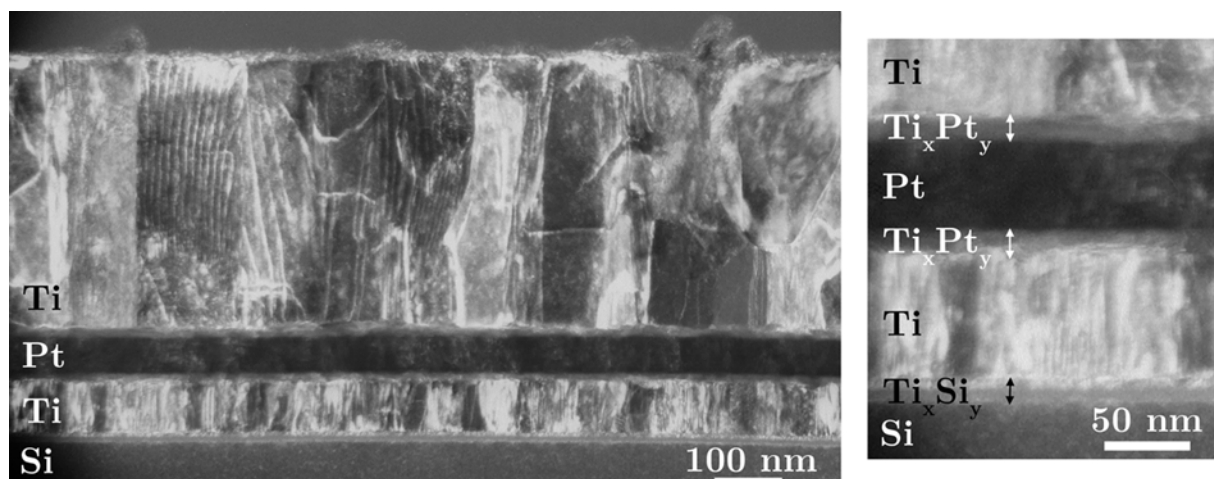


FIGURE 2.54 – Cliché TEM en fond noir (sur la tache $Ti(0002)$) du dépôt $Ti/Pt/Ti$ après traitement thermique en ampoule sous 0.2 mbar de N_2

sur le cliché en fond noir que sur celui en fond clair (figure 2.52). De la même manière, les dislocations verticales dans les grains sont davantage visibles.

Conclusion - Chapitre 2

Dans ce second chapitre ont été décrits l'élaboration et l'analyse microstructurale des dépôts couches minces d'intérêt pour la présente étude. Par ailleurs, des éléments de bibliographie sur la croissance et la microstructure des couches minces ont été rappelés. La microstructure des couches minces résulte de mécanismes élémentaires intervenant au cours de la croissance des dépôts. La compréhension et le contrôle du poids respectif de ces mécanismes permet de maîtriser en partie la microstructure finale des couches minces métalliques. L'analyse de la microstructure des dépôts élaborés par évaporation sous vide dans le cadre de cette étude a mis en lumière un certain nombre de ces mécanismes.

Les dépôts monocouches de titane, élaborés sur substrat de silicium couvert d'un oxyde natif, présentent une structure colonnaire, affichant un léger évasement des grains au-delà d'une centaine de nanomètres d'épaisseur : le diamètre des grains est estimé sur les micrographies TEM à quelque 40 nm à la base, contre environ 80 nm en surface. L'orientation préférentielle des grains de titane confère à la couche un caractère quasi-monocristallin. Seuls quelques grains proches de la surface possèdent une orientation différente. Cette modification paraît résulter d'un mécanisme de minimisation de l'énergie de la couche en croissance. D'autre part, l'élaboration de dépôts monocouches en température résulte en une augmentation de la taille des grains et un facettage de la surface.

L'ajout d'une sous-couche métallique au dépôt de Ti se révèle modifier la morphologie des couches minces, en termes de rugosité et de taille de grains. Ces modifications varient selon la nature du matériau de sous-couche mis en œuvre. Dans le cas du platine, la sous-couche paraît stabiliser la structure colonnaire du titane sur quelque 200 nm d'épaisseur, sans modifier significativement la taille des grains. L'analyse des possibilités d'épitaxie de Ti sur Pt est susceptible d'expliquer cette influence. Néanmoins, au-delà des 200 nm, un évasement plus prononcé des grains de Ti apparaît, avec une modification de l'orientation cristallographique. De nouveau, la minimisation de l'énergie de la couche en croissance semble pouvoir expliquer ce comportement. L'évasement des grains proches de la surface induit d'autre part la formation d'une quantité importante de vides intergranulaires. La présence de vides intragranulaires a été également mise en évidence.

La mise en œuvre de traitements thermiques sous azote sur les dépôts couches minces, afin de simuler leur utilisation en tant que getters, entraîne une modification significative de leur microstructure. Dans le cas du dépôt monocouche, une recristallisation induisant une augmentation de taille des grains apparaît (jusqu'à plus de 300 nm de diamètre), ainsi qu'une modification cristallographique : tandis que le bas de la couche conserve un caractère quasi-monocristallin, le haut de la couche présente un décalage de l'axe \vec{c} par rapport à la direction de croissance. Dans le cas du dépôt de titane sur la sous-couche de platine, la recristallisation intervient, mais maintient l'axe \vec{c} dans la direction de croissance du film sur toute son épaisseur. Les grains fortement évasés et différemment orientés avant traitement thermique disparaissent. De plus, la formation de nombreuses dislocations verticales est mise en évidence sur le dépôt multicouche. En revanche, la formation d'une couche inférieure à une vingtaine de nanomètres en surface est observée pour les deux types de dépôts. Celle-ci est vraisemblablement à associer au piégeage de l'azote au cours du traitement thermique.

Bibliographie - Chapitre 2

- [1] M. Esashi. Wafer level packaging of MEMS. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18(7) : 073001 (13 p.), 2008.
- [2] B. Lee, S. Seok, et K. Chun. A study on wafer level vacuum packaging for MEMS devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(5) : 663–669, 2003.
- [3] J.-J. Bessot. Dépôts par évaporation sous vide. Dans *Traitements des métaux*, volume M1655, pages 1–14. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1985.
- [4] S. Andrieu et P. Müller. *Les surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, Les Ulis, 2005. 536 p.
- [5] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002. 794 p.
- [6] M.-A. Nicolet. Diffusion barriers in thin films. *Thin Solid Films*, 52(3) : 415–443, 1978.
- [7] A. Cornet et J.-P. Deville. *Physique et ingénierie des surfaces*. EDP Sciences, Les Ulis, 1998. 350 p.
- [8] R. Downs et M. Hall-Wallace. The American Mineralogist Crystal Structure Database. *American Mineralogist*, 88 : 247–250, 2003.
- [9] J. A. Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(6) : 3059–3065, 1986.
- [10] B. B. Dayton. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Kinetic theory of gases, pages 1–79. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [11] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4) : 666–670, 1974.
- [12] A. Marty et S. Andrieu. Croissance et structure des couches minces. *J. Phys. IV France*, 06(C7) : 3–11, 1996.
- [13] J. Greene. *Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies : techniques, fundamentals and devices*, chapitre Physics of film growth from the vapor phase, pages 39–85. Kluwer Academic Publishers, 1993.
- [14] N. Kaiser. Review of the Fundamentals of Thin-Film Growth. *Appl. Opt.*, 41(16) : 3053–3060, 2002.
- [15] J. H. van der Merwe. Strain relaxation in epitaxial overlayers. *Journal of Electronic Materials*, 20(10) : 793–803, 1991.
- [16] B. Movchan et A. Demchishin. Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. *Phys. Met. Metallogr.*, 28(4) : 653–660, 1969.

- [17] R. Messier, A. P. Giri, et R. A. Roy. Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 2(2) : 500–503, 1984.
- [18] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, et D. A. Smith. Grain structure variation with temperature for evaporated metal films. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 2(2) : 218–219, 1984.
- [19] P. B. Barna et M. Adamik. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films*, 317(1-2) : 27–33, 1998.
- [20] P. Barna et M. Adamik. *Protective coatings and thin films : synthesis, characterization, and applications*, chapitre Formation and characterisation of the structure of surface coatings, pages 279–297. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [21] K.-H. Muller. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation. *Journal of Applied Physics*, 58(7) : 2573–2576, 1985.
- [22] R. W. Smith et D. J. Srolovitz. Void formation during film growth : A molecular dynamics simulation study. *Journal of Applied Physics*, 79(3) : 1448–1457, 1996.
- [23] A. Prodromides. *Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings for Vacuum Applications*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002. 180 p.
- [24] V. Chawla, R. Jayaganthan, A. Chawla, et R. Chandra. Morphological study of magnetron sputtered Ti thin films on silicon substrate. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3) : 414–418, 2008.
- [25] J. W. Edington. *Electron diffraction in the electron microscope / J. W. Edington*. Macmillan, London, 1975. 122 p.
- [26] A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. van den Berg, et D. Armour. Composition and structure of the native Si oxide by high depth resolution medium energy ion scattering. *Surface Science*, 241(1-2) : 91–102, 1991.
- [27] V. I. Trofimov, N. M. Sushkova, et J.-I. Kim. X-ray photoelectron spectroscopy study of the initial growth of transition metal nanoscale films on (100) Si substrates. *Thin Solid Films*, 515(16) : 6586–6589, 2007.
- [28] K. Hofmann, B. Spangenberg, M. Luysberg, et H. Kurz. Properties of evaporated titanium thin films and their possible application in single electron devices. *Thin Solid Films*, 436(2) : 168–174, 2003.
- [29] Z. A. Matysina. The relative surface energy of hexagonal close-packed crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 60(1) : 70–78, 1999.
- [30] A. A. Shklyaev, M. Shibata, et M. Ichikawa. High-density ultrasmall epitaxial Ge islands on Si(111) surfaces with a SiO_2 coverage. *Phys. Rev. B*, 62(3) : 1540–1543, 2000.
- [31] T.-B. Hur, H. K. Kim, et J. Blachere. Epitaxial growth of Ag films on native-oxide-covered Si substrates. *Phys. Rev. B*, 75(20) : 205306 (5 p.), 2007.

- [32] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5) : 117–128, 2003.
- [33] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, et J. Kollár. The surface energy of metals. *Surface Science*, 411(1-2) : 186–202, 1998.
- [34] M. Adamik, P. B. Barna, et I. Tomov. Columnar structures in polycrystalline thin films developed by competitive growth. *Thin Solid Films*, 317(1-2) : 64–68, 1998.
- [35] J. C. Avelar-Batista, A. D. Wilson, A. Davison, A. Matthews, et K. S. Fancey. X-ray diffraction analyses of titanium coatings produced by electron beam evaporation in neon and argon inert gases. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5) : 1702–1707, 2003.
- [36] C. V. Thompson. Structure evolution during processing of polycrystalline films. *Annual Review of Materials Science*, 30(1) : 159–190, 2000.
- [37] F. Huang et M. L. Weaver. Effective biaxial modulus of ideally (hkl)-fiber-textured hexagonal, tetragonal, and orthorhombic films. *Journal of Applied Physics*, 100(9) : 093523 (8 p.), 2006.

Chapitre 3

Comportement : étude de l'effet getter

Le précédent chapitre a mis en évidence la modification de microstructure des dépôts couches minces de titane par l'ajout d'une sous-couche métallique. Néanmoins, par cette seule caractérisation microstructurale, il n'est pas possible d'établir un lien entre les modifications observées et les différences de comportement mesurées dans le cadre du projet MiNaTorr. Aussi est-il nécessaire d'approfondir l'analyse comportementale des getters couches minces. A cet effet, plusieurs outils et techniques de caractérisation sont mis en œuvre. La première partie de ce troisième chapitre s'attache à présenter ces outils. Par la suite, les résultats issus de l'analyse du comportement getter de plusieurs dépôts couches minces sont présentés. A partir des résultats expérimentaux et des données bibliographiques, les mécanismes d'activation et de pompage des NEG sont étudiés. Les liens entre ces mécanismes et la microstructure des dépôts couches minces sont également discutés.

3.1 Techniques d'analyse comportementale

L'analyse comportementale des getters couches minces réalisée dans le cadre du projet MiNaTorr repose uniquement sur la caractérisation de leurs performances de pompage par la méthode de mise en ampoule. Si cette technique permet d'apprécier l'adéquation entre les paramètres de mise en œuvre des NEG et les contraintes technologiques des procédés MEMS (notamment la température de scellement des cavités), elle ne suffit pas à déterminer les mécanismes de l'effet getter.

Deux échelles sont à considérer dans l'étude du comportement getter, comme l'illustre la figure 3.1. A l'échelle macroscopique, il convient de déterminer l'efficacité du pompage des gaz d'intérêt par les NEG et les conditions dans lesquelles il intervient. Ceci est réalisé à l'aide de la technique de mise en ampoule et des différents modes d'activation des getters qui seront décrits dans la suite. A cette même échelle, il convient également d'étudier les échanges entre les getters et leur atmosphère environnante en termes de dégazage ou d'espèces non piégées : l'analyse de gaz résiduels (RGA pour *Residual Gas Analysis*) est mise en œuvre à cet effet. Enfin, à l'échelle microscopique, les modifications chimiques de la surface et du volume des NEG au cours de leur activation sont analysées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) de surface et en *depth profiling*.

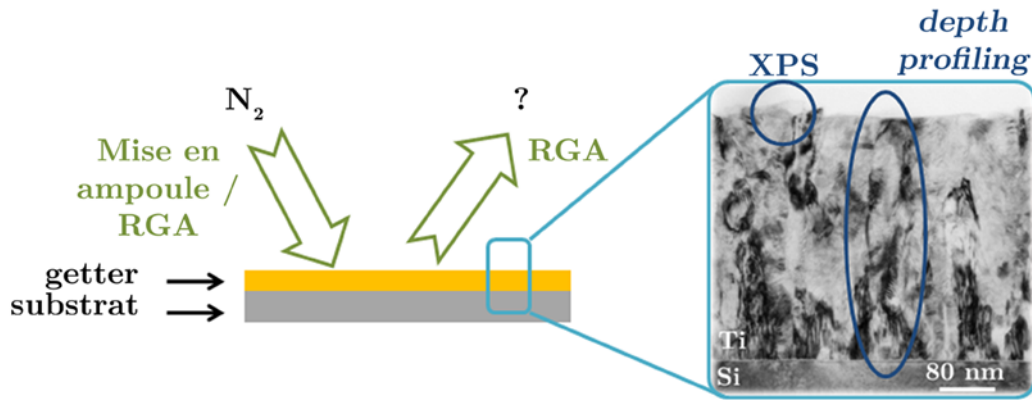


FIGURE 3.1 – Techniques d'analyse comportementale mises en œuvre

3.1.1 Mesure statique du pompage

La technique de mise en ampoule est au cœur de la caractérisation de l'effet getter des dépôts couches minces puisqu'elle permet de déterminer la quantité de gaz que ceux-ci sont capables de piéger et les conditions dans lesquelles s'effectue ce piégeage. La mise en présence d'une quantité contrôlée de gaz avec le matériau getter, et le suivi de l'évolution de cette quantité au cours de l'activation du NEG permet d'accéder à ses paramètres comportementaux. La mise en ampoule autorise :

- l'isolation de l'échantillon et de son environnement de test vis-à-vis de l'atmosphère extérieure (pas de contamination du système échantillon/gaz à analyser) ;
- le contrôle de la nature et de la quantité initiale de gaz mise en présence de l'échantillon ;
- le suivi de l'évolution de cette quantité de gaz au cours de l'activation de l'échantillon getter.

L'ampoule définit un volume clos, dans lequel sont contenus l'échantillon getter à caractériser, le gaz d'intérêt à piéger et une bille en acier inoxydable pour la mesure de pression. L'herméticité totale de l'ampoule ne peut être assurée. En effet, la perméation de gaz à travers le verre peut intervenir lorsque ce dernier est chauffé. Ainsi, l'étude de Kawasaki et Senzaki [1] sur la diffusion de l'hélium entre 50°C et 350°C à travers trois types de verres mis en œuvre dans le domaine de l'ultravide met en évidence la relation entre le coefficient de diffusion de He et la température selon une loi de type Arrhenius. Le calcul des longueurs de diffusion extrapolées à 450°C pour les traitements thermiques mis en œuvre dans cette étude fournit des valeurs proches de celles de l'épaisseur des ampoules utilisées (1 mm). Néanmoins, la comparaison rapportée par Hudson [2] des vitesses de perméation de l'hélium à travers différents types de verres met en évidence que celle pour le verre sodocalcique (utilisé pour les ampoules de cette étude) est plus faible que celles des verres étudiés par Kawasaki et Senzaki. De plus, l'analyse de gaz résiduels dans les ampoules, présentée par la suite en 3.1.2 (page 122), met en évidence que, sous condition d'éliminer les autres sources de gaz, la composition gazeuse interne d'ampoules sans échantillon à l'issue des traitements thermiques n'est pas modifiée. Aussi la perméation en température des gaz à travers la paroi des ampoules est-elle négligée dans cette étude.

Dès lors, la conservation de la matière au sein de l'ampoule implique que la diminution de pression peut être reliée au piégeage du gaz par l'échantillon (à l'approximation près d'effets parasites qui seront discutés par la suite), définissant ainsi son comportement getter. Usuellement, l'activation de l'échantillon est obtenue par traitements thermiques successifs de l'ampoule¹. Ceux-ci sont réalisés dans un four à moufle sous air où l'ensemble de l'ampoule est portée en température. Dans le tableau 3.1 sont récapitulées les valeurs de température et de temps mises en œuvre pour ce type d'activation. Le choix des températures extrêmes utilisées (300°C à 450°C) provient de la gamme de température d'intérêt en vue de l'intégration des NEG dans les MEMS, compte-tenu des différents modes de scellement des cavités.

n°	1	2	3	4	5	6	7	8
Température (°C)	300	325	350	375	400	425	450	450
Temps (h)	1	1	1	1	1	1	1	4

TABLE 3.1 – Paramètres de traitement thermique des échantillons NEG en ampoule

La mesure de pression au sein de l'ampoule scellée s'effectue par le biais d'une jauge à bille SRG-2 (pour *Spinning Rotor Gauge*) de MKS Instruments. Le lecteur trouvera en [3] une description du fonctionnement de ce type de jauge. Cette dernière requiert la mise en place d'une bille en acier inoxydable dans l'ampoule (l'influence de la bille métallique sur la détermination des caractéristiques de pompage des NEG sera discutée ultérieurement). D'autre part, la jauge à bille est sensible à la nature du gaz en présence, la détermination de la pression P se faisant selon la relation (d'après [4]) :

$$P = \left(-\frac{d\omega}{d\omega t}\right) \cdot \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\pi}{10} \cdot (a \cdot \rho) \cdot \bar{c} - [OFS] \quad (3.1)$$

Le terme $-\frac{d\omega}{d\omega t}$ mesure la décélération de la bille métallique initialement mise en suspension et en rotation dans l'ampoule. Le terme σ est un facteur d'accommodation proche de l'unité et lié à l'état de surface de la bille. Les termes a et ρ sont respectivement le diamètre et la densité de cette dernière. Le terme $[OFS]$ est un *offset* de mesure. Enfin le terme \bar{c} est la vitesse moyenne des molécules de gaz, définie par :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

avec M la masse molaire du gaz. La jauge à bille affiche une précision de 1% de la valeur mesurée entre 5×10^{-7} mbar et 10^{-2} mbar. La mesure reste réalisable jusqu'à 1 mbar, cependant la précision se dégrade rapidement. Aussi, afin d'étendre la mesure de la pression dans les ampoules dans la gamme des 10^{-1} mbar, un étalonnage de la jauge est effectué entre 10^{-2} et 1 mbar. Pour ce faire, la pression mesurée par la jauge à bille est comparée à celle indiquée par une jauge Baratron, sur une ampoule connectée à un dispositif de mise sous vide et dans laquelle est injecté graduellement de l'azote. La figure 3.2 présente la courbe d'étalonnage obtenue. La dérive de la jauge à bille est notable à partir de 10^{-1} mbar. Par conséquent, les valeurs de pression présentées dans ce mémoire sont corrigées par le biais de cette courbe lorsque la valeur affichée par la jauge à bille est supérieure à 10^{-1} mbar.

1. lorsqu'un autre type d'activation est mis en œuvre, celui-ci est explicitement décrit.

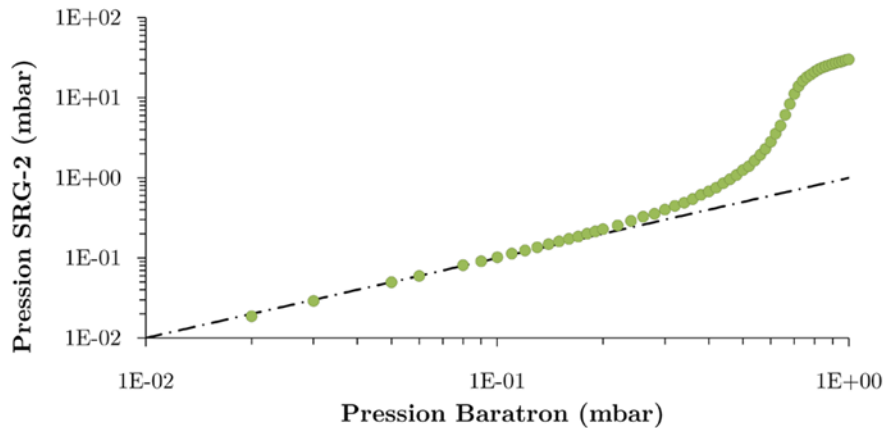


FIGURE 3.2 – Courbe d'étalonnage de la jauge à bille SRG-2

• Principales étapes de la mise en ampoule

Le protocole de mise en ampoule regroupe l'ensemble des étapes expérimentales allant de la mise en forme de l'échantillon de dépôt couches minces à caractériser jusqu'au scellement de l'ampoule en verre contenant l'échantillon et le gaz d'intérêt à piéger.

Les ampoules sont constituées de tubes de verre sodocalcique d'épaisseur 1 mm, dont le diamètre intérieur minimal est de 4 mm. Les échantillons sont introduits sous forme de barrettes de 3 mm sur 4 cm. Les barrettes sont obtenues par clivage des wafers substrats sur lesquels sont élaborés les dépôts couches minces. La découpe mécanique des échantillons est prohibée afin d'éviter toute contamination du dépôt par l'eau.

Deux géométries d'ampoules en verre sont utilisées dans le cadre de l'étude (pour des raisons expérimentales qui seront traitées ultérieurement) : les ampoules "T-billes" et "I-billes".

Les ampoules "T-billes" sont élaborées par la société Mondiaquartz, à partir de tubes de verre sodocalcique fournis par les soins du laboratoire. Leur dénomination "T-bille" provient de leur géométrie : soudure croisée d'un tube de diamètre intérieur 4 mm et d'un second de diamètre intérieur 6 mm. Les résultats présentés en 1.3 (projet MiNaTorr,

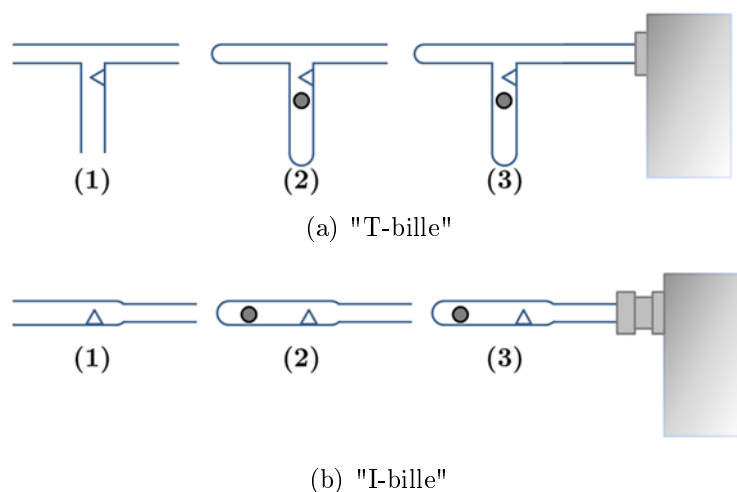


FIGURE 3.3 – Préparation des ampoules "T-bille" et "I-bille" : état initial (1), insertion de la bille métallique et fermeture des extrémités (2), raccordement au dispositif de mise sous vide (3)

page 50), sont obtenus à l'aide de ce type d'ampoule. La figure 3.3(a) présente les premières étapes de leur mise en œuvre. La bille métallique nécessaire à la mesure de pression est tout d'abord introduite dans le tube de grand diamètre. L'extrémité de ce tube est refermée à l'aide d'un chalumeau, de même que l'une des extrémités du second tube. Enfin, l'ampoule est connectée par soudure au dispositif de mise sous vide par la dernière extrémité ouverte.

Des modifications matérielles apportées au dispositif de mise en ampoule ont amené à utiliser un nouveau type d'ampoule en verre. La nouvelle géométrie adoptée est celle d'ampoules rectilignes, obtenues par soudure axiale des deux tubes de diamètre interne 4 et 6 mm. Cette préparation est réalisée au sein du laboratoire. Compte-tenu de leur forme, ces ampoules sont dénommées "I-bille". La figure 3.3(b) présente les premières étapes de leur mise en œuvre. Suite à la soudure des deux tubes, un ergot est pratiqué dans celui de grand diamètre afin de limiter le déplacement de la bille métallique. Celle-ci est introduite dans le tube de grand diamètre, lequel est refermé par soudure. L'extrémité ouverte permet le raccordement de l'ampoule au dispositif de mise sous vide par le biais d'un presse-étoupe. L'étanchéité du raccord est obtenue à l'aide d'un joint Viton.

La figure 3.4 présente un schéma du dispositif de mise sous vide. Le pompage est assuré par un ensemble composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbomoléculaire. La mise en place d'un piège à zéolithes entre les deux pompes permet d'éviter les risques de remontées d'huiles susceptibles de polluer le dispositif expérimental. Une vanne tiroir permet d'isoler l'ampoule du système de pompage afin de procéder à l'injection finale du gaz au travers d'une microfuite. L'ampoule est connectée via un système de raccord (raccord verre / métal ou presse-étoupe selon le type d'ampoule utilisé). Un four amovible sous air permet de pratiquer des traitements thermiques sur l'ampoule maintenue sous vide. Ceux-ci peuvent être effectués avec ou sans échantillon dans l'ampoule. Lorsque l'échantillon est présent, le terme "prétraitement" est utilisé. Le prétraitement du dépôt couches minces a pour objectif de débarrasser le NEG de sa couche d'oxyde natif. Le traitement thermique entraîne la diffusion de l'oxygène dans le volume du getter et la régénération de l'état métallique de la surface. Le maintien de l'échantillon sous vide (10^{-8} mbar) est nécessaire afin d'empêcher la contamination de la surface par d'autres espèces [5]. Les paramètres de prétraitement sont initialement fixés à 350°C pendant 12 heures. Un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) permet d'analyser les espèces relarguées au cours des traitements thermiques.

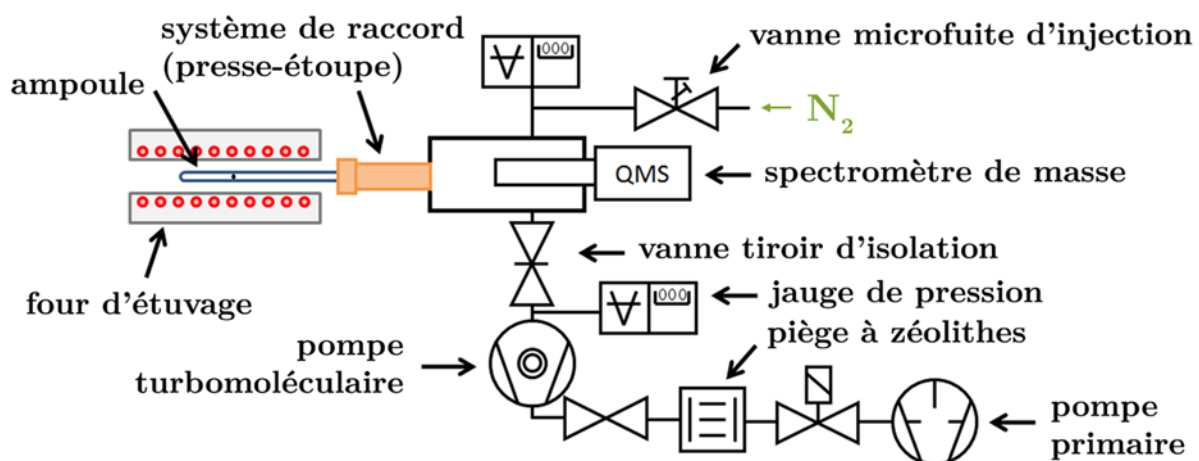


FIGURE 3.4 – Dispositif de mise sous vide (dans le cas des ampoules "I-bille")

La technique de mise en ampoule autorise le choix du gaz d'intérêt utilisé pour la détermination des performances de pompage du getter. Dans le cadre de la présente étude, l'ensemble des caractéristiques de pompage sont déterminées vis-à-vis de l'azote. Plusieurs considérations expliquent ce choix. Le piégeage de l'azote par les matériaux getters est effectif et s'opère par chimisorption [6]. Néanmoins, bien qu'effectif, il n'est pas prépondérant. Ainsi, les caractéristiques de pompage disponibles dans les données commerciales (SAES Getters² - tableau 3.2), ou scientifique [7], font usuellement apparaître un pompage plus efficace pour des espèces telles que H₂, H₂O, O₂ ou CO₂. Choisir l'azote comme gaz d'intérêt, alors qu'il ne s'agit pas de l'espèce la mieux piégée, permet d'être plus sélectif et discriminant dans la caractérisation des getters en vue de leur intégration. D'autre part, le choix de l'azote est également motivé par des facilités de mise en œuvre : l'utilisation de gaz tels que l'hydrogène ou le monoxyde de carbone nécessite de prendre des précautions particulières qui alourdissent le protocole de caractérisation. Enfin l'azote est le gaz de procédé le plus utilisé en microélectronique, qu'il s'agisse de gaz d'ambiance dans les machines de scellement ou pour la remise à la pression atmosphérique des bâtis de dépôt après élaboration des couches minces par évaporation.

CO	CO ₂	O ₂	H ₂ O	N ₂	H ₂	Noble gases
1	1	3	6	0,5	>50	N/A

TABLE 3.2 – Capacités de pompage relatives (ratio) à température ambiante vis-à-vis de différents gaz pour le getter PageWafer de SAES Getters

L'injection du gaz d'intérêt au sein de l'ampoule contenant le getter est réalisée à l'aide du dispositif de mise sous vide. L'isolation du pompage, l'injection par le biais d'une microfuite et le contrôle de la remontée de pression à l'aide d'une jauge Baratron permet la maîtrise de la quantité initiale de gaz introduite. Le scellement final de l'ampoule contenant l'échantillon NEG et le gaz d'intérêt est appelé "queusotage". Il est réalisé à l'aide d'une pince chauffante (environ 850°C). Sous l'effet du différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur de l'ampoule, le ramollissement du verre induit par la pince entraîne son scellement par formation d'un capillaire (figure 3.5).

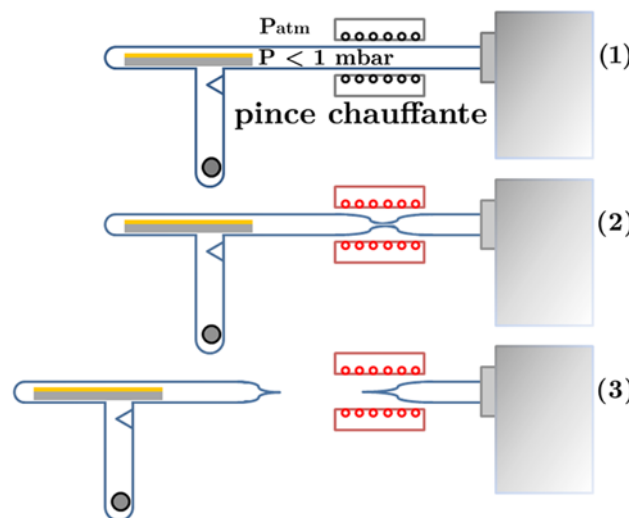


FIGURE 3.5 – Queusotage d'une ampoule

2. source : SAES Getters [<http://www.saesgetters.com/>]

• Paramètres d'intérêt

L'activation du getter par traitements thermiques successifs permet d'accéder aux deux paramètres comportementaux d'intérêt que sont la capacité de pompage C_p et la température d'intégration T_i .

La capacité de pompage C_p d'un getter correspond à la quantité de gaz que le dépôt NEG a piégé. Cette grandeur s'exprime en $\text{mbar}\cdot\text{cm}^3/\text{cm}^2$ et se détermine, après chaque traitement thermique opéré sur l'échantillon analysé, par :

$$C_p = \frac{\Delta P \cdot V}{S} \quad (3.2)$$

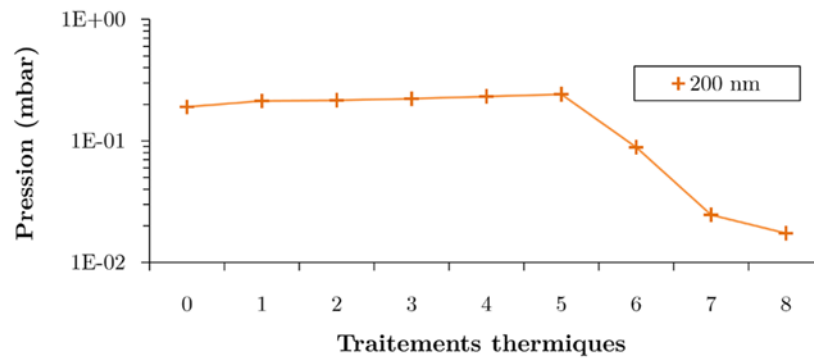
où ΔP (mbar) est la différence entre la pression initiale de gaz dans l'ampoule et la pression à l'issue du recuit considéré, mesurée à température ambiante, V le volume interne de l'ampoule (cm^3) et S la surface de l'échantillon (cm^2). Cette grandeur permet par la suite de dimensionner le getter lors de son intégration. Le volume de l'ampoule étant utilisé pour la détermination de la capacité de pompage, il convient de s'assurer qu'il n'est pas modifié au cours des traitements thermiques successifs, jusqu'à 450°C . Le coefficient de dilatation du verre sodocalcique³ est d'environ $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Pour une ampoule "I-bille" de volume usuel 2.5cm^3 , la dilatation à 450°C entraîne une augmentation de volume d'environ 1.1 %. Cette variation de volume est négligeable dans le calcul de la capacité de pompage.

Contrairement à la température d'activation T_a , définie en 1.2.2 (page 45) comme une grandeur intrinsèque au getter, la température d'intégration T_i tient compte de l'environnement du NEG lors de son activation. Dans le cadre de l'étude des getters en vue de leur mise en œuvre dans les MEMS, la détermination de la température de recuit à laquelle le piégeage des espèces résiduelles est réellement effectif a davantage d'intérêt que la température d'activation en elle-même. La température d'intégration T_i est alors définie comme étant la température de traitement thermique de 1 heure, résultant en une capacité de pompage C_p supérieure à $0.11 \text{mbar}\cdot\text{cm}^3/\text{cm}^2$. Cette valeur découle du dimensionnement théorique, établi en 1.1.3 (page 31), permettant de maintenir un niveau de vide de 10^{-3}mbar au sein d'une cavité MEMS de 0.3mm^3 pendant 10 ans.

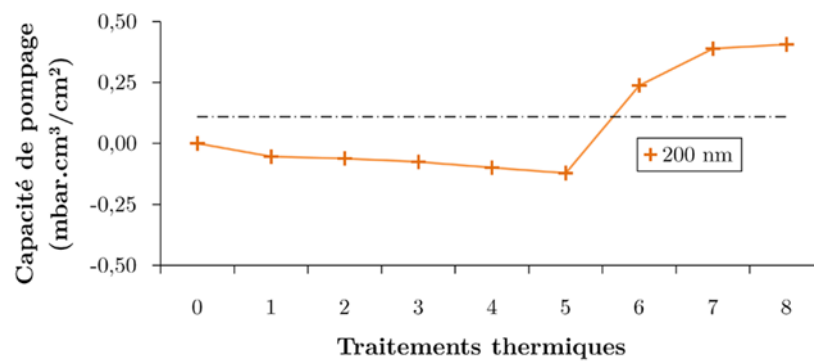
• Courbes de pompage

La représentation graphique des résultats issus de l'analyse en ampoule des getters peut se faire sous deux formes. La première consiste à représenter l'évolution de la pression dans l'ampoule en fonction des traitements thermiques : ce sont les courbes de pompage en pression (figure 3.6(a)). La seconde représente l'évolution de la capacité de pompage en fonction des recuits successifs : il s'agit des courbes de pompage en capacité (figure 3.6(b)). La numérotation de l'axe des abscisses reprend celle attribuée aux traitements thermiques successifs définis dans le tableau 3.1 (page 117). Le premier point à l'abscisse 0 correspond à la valeur initiale du paramètre (pression ou capacité de pompage) avant le premier recuit. Les deux modes de représentation sont équivalents du fait de la correspondance entre la pression et la capacité de pompage. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de comparer deux getters, la courbe de pompage en capacité est plus appropriée puisqu'elle est indépendante des conditions expérimentales (volume de l'ampoule et surface de l'échantillon). Par contre, son défaut est de ne pas différencier un getter ayant fait chuter la pression dans l'ampoule de 2 décades, d'un autre l'ayant fait chuter de 4 (la valeur de ΔP sera quasiment la même).

3. source : Verre Online [<http://www.verreonline.fr/>]



(a) courbe de pompage en pression



(b) courbe de pompage en capacité

FIGURE 3.6 – Courbes de pompage en pression et en capacité pour un dépôt Ti 200 nm sur SiO₂ natif (les traitements thermiques sont définis dans le tableau 3.1, page 117)

3.1.2 Limites de l'analyse comportementale par mise en ampoule

Certaines limites des protocoles de mise en ampoule et d'activation des getters sont apparues au cours de l'étude, notamment la génération d'espèces gazeuses au sein de l'ampoule durant les analyses. Aussi des modifications leur ont-elles été apportées. La mise en lumière de ces limites découle en partie de la mise en œuvre d'analyses RGA. Cette technique est décrite en 3.1.5 (page 133).

• Evolution du protocole de mise en ampoule

Les résultats issus du projet MiNaTorr, présentés en 1.3.3 (page 51), ont été obtenus en utilisant le protocole de mise en ampoule suivant (protocole n°1 avec prétraitement) :

1. Prétraitement (350°C-12h-10⁻⁸ mbar) de l'échantillon à caractériser dans l'ampoule (contenant la bille en acier inoxydable pour la mesure de pression) ;
2. Mise sous 100 mbar de N₂ à température ambiante pendant 10 minutes ;
3. Remise à l'air pendant 30 minutes ;
4. Etuvage (150°C-15 minutes-10⁻⁶ mbar) de l'ampoule en verre contenant l'échantillon ;
5. Injection de l'azote à 150°C ;
6. Queusotage de l'ampoule.

et son équivalent sans prétraitement (protocole n°1 sans prétraitement) :

1. Etuvage (150°C-15 minutes-10⁻⁶ mbar) de l'ampoule contenant l'échantillon à caractériser ;
2. Injection de l'azote à 150°C ;
3. Queusotage de l'ampoule.

Le protocole n°1 avec prétraitement simule les étapes de procédé subies par le getter lors de son intégration dans des MEMS : la remise à l'air correspond au transport du wafer sur lequel est élaboré le getter entre le four de prétraitement et l'équipement de scellement, et l'étuvage à 150°C au dégazage du wafer avant scellement. Ce protocole a donc un intérêt technologique évident puisqu'il permet de caractériser le getter dans ses conditions finales d'utilisation. Néanmoins, il rend difficile l'analyse des mécanismes de l'effet getter car l'activation de l'échantillon est déjà amorcée, si ce n'est achevée, lors de l'étuvage sous vide à 350°C. Par conséquent, il paraît plus judicieux, dans le cadre de l'étude des mécanismes d'activation et de pompage des NEG, de mettre en place un protocole de mise en ampoule dans lequel l'activation a entièrement lieu une fois l'ampoule scellée. Pour autant, la simple suppression de l'étape de prétraitement de l'échantillon, obtenue à l'aide du protocole n°1 sans prétraitement, fournit des résultats entachés d'erreur. La figure 3.7 illustre, sur une première courbe (motifs ×), l'évolution de la pression dans une ampoule sans échantillon, élaborée selon le protocole n°1 sans prétraitement, au cours de son activation par recuits successifs. Un dégazage important apparaît lors du premier traitement thermique (300°C-1 h) : la pression dans l'ampoule passe de 8 × 10⁻² mbar à près de 4 × 10⁻¹ mbar. La seconde courbe (motifs +) présente l'évolution de la pression pour une ampoule préalablement étuvée sous vide (10⁻⁸ mbar) à 375°C pendant 2 h 30 (en remplacement de l'étape 1). La mise en œuvre d'une température de pré-étuvage supérieure aux 350°C de l'étuvage du protocole n°1 répond au besoin de réduire le temps de traitement des ampoules. La remontée de pression au fil des traitements thermiques pour l'ampoule pré-étuvée est clairement inférieure à celle de l'ampoule sans pré-étuvage.

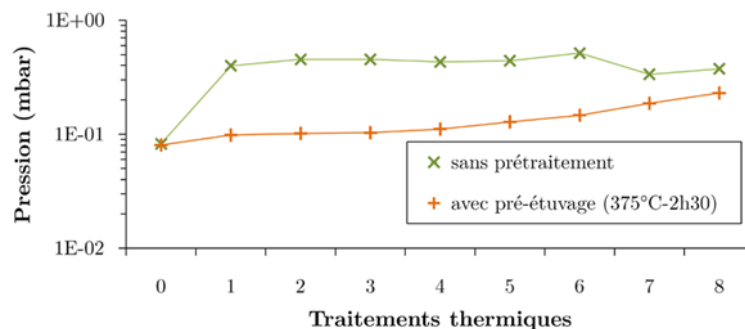


FIGURE 3.7 – Courbes de pompage en pression pour 2 ampoules sans échantillon : protocole n°1 sans prétraitement (×) et pré-étuvage 375°C-2 h30-10⁻⁸ mbar (+)

L'augmentation brutale de la pression dans l'ampoule sans pré-étuvage peut être attribuée à un dégazage du verre ou de la bille d'acier inoxydable. La présence de pollution en surface de ces matériaux, ou de gaz dissous dans leur volume, semble être à l'origine de ce dégazage. Le pré-étuvage sous vide des ampoules, avant insertion des échantillons getters, doit ainsi permettre d'améliorer la caractérisation de ces derniers. Néanmoins la prise en compte de l'effet de dégazage du système ampoule / bille ne se limite pas à la mise en œuvre d'un pré-étuvage sous vide à 375°C pendant 2 h 30. En effet, la figure 3.7 met tout de même en évidence pour l'ampoule ainsi élaborée (motifs +) une remontée de pression (de 1.1 × 10⁻¹ à 2.2 × 10⁻¹ mbar) à partir du traitement thermique n°5 (400°C-1 h). Ceci s'explique par un dégazage d'espèces que le pré-étuvage à 375°C n'a pas retiré.

Par conséquent, le protocole de mise en ampoule n°2 consiste à mettre en œuvre un pré-étuvage sous vide (10^{-8} mbar) de 15 minutes à 450°C , température maximale subie par l'ampoule lors des recuits d'activation ultérieurs. La figure 3.8 présente des courbes de pompage en pression pour un dépôt multicouches Al/Ti (multi-Ti 1-06), conditionné selon le protocole n°1 (motifs \times) et selon le protocole n°2 (motifs +). Dans le cas du protocole n°1, le dégazage du système ampoule / bille est trop important pour laisser apparaître l'activation du getter. La pression dans l'ampoule reste supérieure à la pression initiale au fil des traitements thermiques. Par opposition, en limitant ce dégazage parasite grâce au pré-étuvage dans le cadre du protocole n°2, l'activation du getter est mesurable.

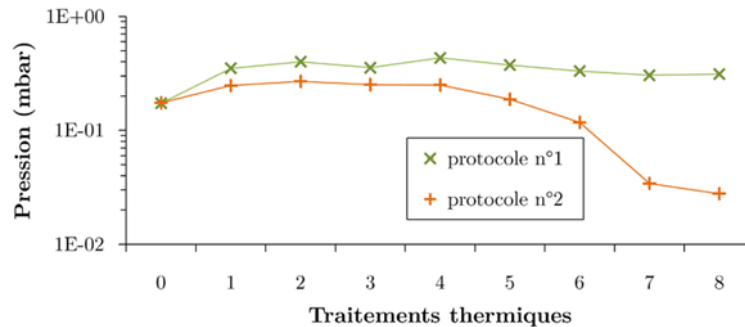


FIGURE 3.8 – Courbes de pompage en pression pour un dépôt Al/Ti (multi-Ti 1-06), conditionné selon le premier (\times) et le second (+) protocole

Les résultats expérimentaux présentés dans la suite du mémoire sont donc obtenus à l'aide du protocole de mise en ampoule n°2 (dans le cas contraire, le protocole mis en œuvre sera explicitement décrit) :

1. Pré-étuvage de l'ampoule et de la bille inox (450°C -15 minutes- 10^{-8} mbar) ;
2. Mise sous 100 mbar de N_2 à température ambiante pendant 10 minutes ;
3. Remise à l'air et insertion de l'échantillon à caractériser ;
4. Etuvage (150°C -15 minutes- 10^{-6} mbar) de l'ampoule avec l'échantillon ;
5. Injection de l'azote à 150°C ;
6. Queusotage de l'ampoule.

• Limites du protocole d'activation

L'activation par traitements thermiques successifs des échantillons en ampoule est réalisée dans un four à moufle : l'ensemble de l'ampoule est ainsi porté en température. L'analyse des gaz au sein des ampoules par RGA permet de révéler les limites de cette

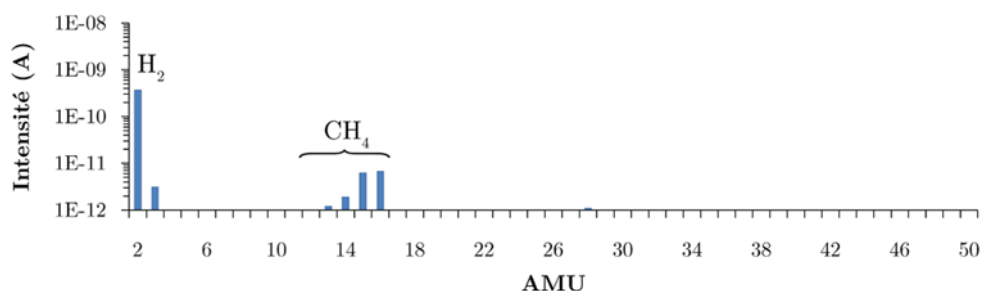
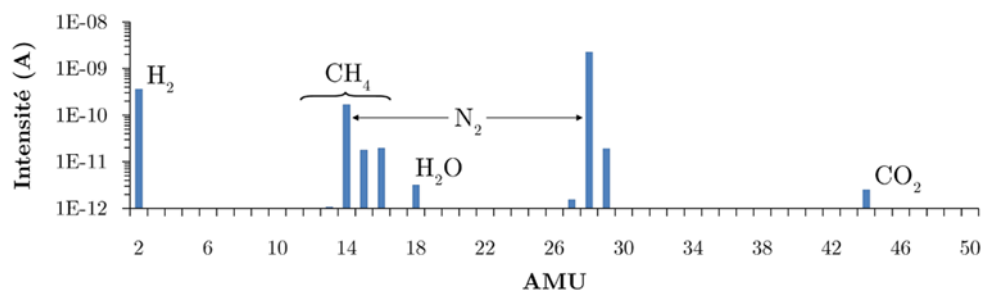
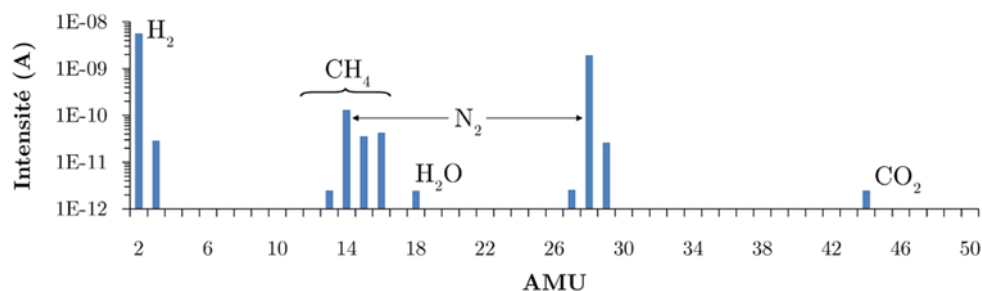


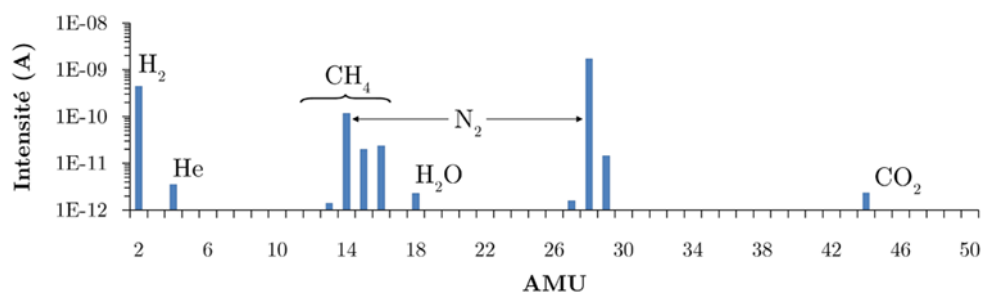
FIGURE 3.9 – Spectre RGA pour la casse d'une ampoule ouverte



(a) ampoule sans getter, avec bille inox, après conditionnement



(b) ampoule sans getter, avec bille inox, après traitements thermiques (1 à 8)

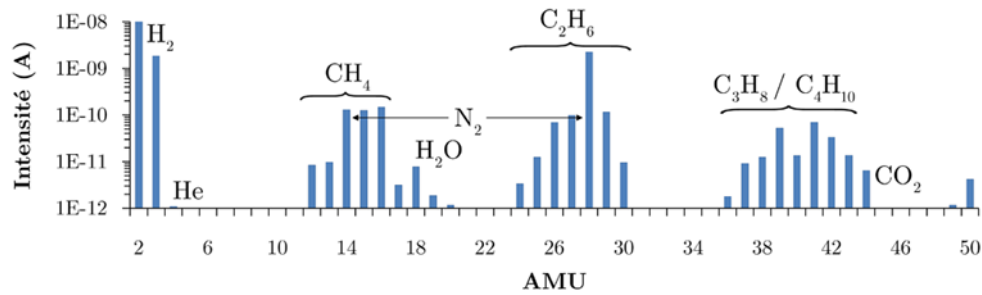


(c) ampoule sans getter, sans bille inox, après traitements thermiques (1 à 8)

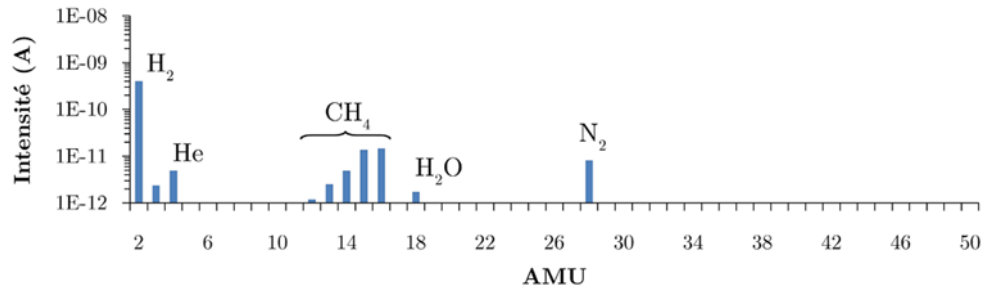
FIGURE 3.10 – Spectres RGA d'ampoules scellées sous 0.2 mbar de N_2 pour l'étude des limites du protocole d'activation des échantillons getters

méthode. A cet effet, des ampoules contenant 0.2 mbar de N_2 sont élaborées selon le protocole n°2, sans échantillon inséré. Les traitements thermiques usuels d'activation des getters (tableau 3.1, page 117) sont réalisés sur ces ampoules. Les spectres RGA obtenus lors de leur rupture sous vide dans le banc d'analyse (illustré sur la figure 3.17, page 134) sont représentés sur les figures 3.10 et 3.11.

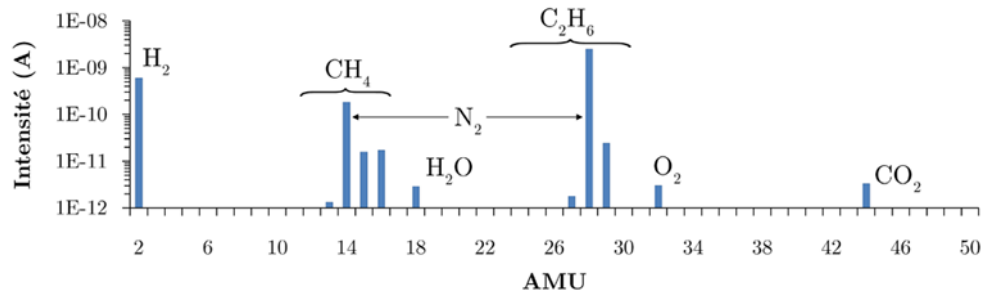
L'ampoule analysée après élaboration (figure 3.10(a)) présente un spectre proche de celui de la casse de l'ampoule ouverte (figure 3.9), auquel s'ajoute la contribution des 2×10^{-1} mbar de N_2 (AMU 14 et 28), ainsi que des traces d'eau (AMU 18) et de CO_2 (AMU 44). Ces pics peuvent s'expliquer par un dégazage du verre lors du queusotage de l'ampoule. La mise en œuvre des traitements thermiques d'activation sur une telle ampoule provoque, comme illustré sur la figure 3.10(b), un dégazage d'hydrogène (AMU 2) dans l'ampoule : l'intensité du pic augmente de 3.6×10^{-10} A à 5.6×10^{-9} A. Ainsi, le pré-étuvage de l'ampoule à 450°C n'est pas suffisant pour totalement empêcher le dégazage ultérieur du système verre / bille. Il peut également être noté une augmentation sensible des pics de CH_4 (AMU 13 à 16), provenant de la réaction de l'hydrogène avec la pollution carbonée en surface de filament de tungstène du spectromètre de masse [3].



(a) ampoule avec getter, avec bille inox, après traitements thermiques (1 à 8)



(b) ampoule avec getter, sans bille inox, après traitements thermiques (1 à 8)



(c) ampoule sans getter, avec bille inox, après traitements thermiques jusqu'à 400°C (1 à 5)

FIGURE 3.11 – Spectres RGA d'ampoules scellées sous 0.2 mbar de N_2 pour l'étude des limites du protocole d'activation des échantillons getters (suite)

L'ampoule sans bille métallique et traitée thermiquement (figure 3.10(c)) présente une quantité d'hydrogène identique à celle de l'ampoule non traitée thermiquement. Ceci signifie que la source d'hydrogène au fil des recuits dans l'ampoule est la bille inox. Plusieurs expériences sont réalisées afin de confirmer et affiner ce résultat. La première consiste à comparer les spectres de deux ampoules scellées sous 0.2 mbar de N_2 avec le même échantillon getter, la première contenant une bille métallique (figure 3.11(a)), la seconde non (figure 3.11(b)).

L'ampoule contenant la bille métallique (figure 3.11(a)) présente un spectre avec une multitude de pics. Ces pics correspondent à des hydrocarbures (CH_4 pour les AMU 12 à 16, C_2H_6 pour ceux de 24 à 30, et C_3H_8 et C_4H_{10} pour ceux de 36 à 44), attribués à la réaction de l'hydrogène avec la pollution carbonée en surface de l'échantillon et/ou avec le carbone de l'acier inoxydable. La formation des hydrocarbures sera discutée plus précisément en 3.3.3. L'importance du pic de H_2 (au-delà de la limite de détection du spectromètre) confirme l'hypothèse sur le dégazage de la bille inox. Le spectre de l'ampoule ne contenant pas de bille (figure 3.11(b)) confirme de nouveau ce résultat : le signal de H_2 mesuré correspond à celui de l'ampoule n'ayant pas subi de traitement thermique. Il est à

noter que la disparition des pics d'hydrocarbures est conforme avec le mécanisme proposé de formation de ces derniers par réaction de l'hydrogène avec la pollution carbonée de l'échantillon ou le carbone de la bille. D'autre part, la diminution de plus de deux décades du pic principal de l'azote (AMU 28) confirme le piégeage du gaz par le getter.

La seconde expérience permettant d'affiner l'analyse de l'influence de la bille métallique consiste à comparer les spectres précédents à celui d'une ampoule sans getter, contenant une bille, mais n'ayant subi les traitements thermiques que jusqu'au recuit n°5 à 400°C. La figure 3.11(c) présente le spectre obtenu lors de son analyse RGA. L'intensité du pic de H₂ mesuré pour cette ampoule est de 6.03×10^{-10} A, contre 4.42×10^{-10} A pour l'ampoule n'ayant subi aucun recuit (figure 3.10(a)) (l'erreur de mesure sur le pic d'hydrogène est inférieure à 10 pA). Ce résultat indique que le dégazage de la bille inox intervient essentiellement lors des traitements thermiques d'activation au-delà de 400°C. Ce résultat est en accord avec l'évolution de pression en ampoule, illustrée par la figure 3.7 (page 123).

A l'issue de cette analyse du protocole d'activation des échantillons getters, il apparaît clairement que le chauffage de la bille d'acier inoxydable induit une erreur sur l'évaluation des performances de pompage des NEG. Dès lors, il paraît nécessaire de mettre en place un dispositif d'activation des getters en ampoule, n'induisant pas d'élévation en température de la bille. Ce dispositif est décrit dans ce qui suit. Malgré tout, la majorité des caractérisations présentées dans la suite de ce mémoire sont obtenues à l'aide du protocole d'activation par traitements thermiques successifs dans le four à moufle.

3.1.3 Mesure dynamique du pompage

L'activation des échantillons getters par traitements thermiques successifs ne permet pas d'apprécier les aspects dynamiques du pompage. En effet, les mesures de pression sont réalisées à température ambiante, à l'issue de chacun des traitements thermiques. L'analyse dynamique du pompage nécessite la mesure continue de la pression au sein de l'ampoule, au cours de l'activation des getters. Le banc expérimental d'analyse dynamique du pompage est mis en place à cet effet. Il autorise la mise en œuvre de traitements thermiques spécifiques sur les échantillons en ampoule, tout en maintenant la bille d'acier inoxydable accessible à la tête de mesure de la jauge SRG-2. Par la même occasion, grâce au maintien de la bille métallique hors de la zone de chauffe (démonstré ci-après), il permet de s'affranchir de l'effet de dégazage de H₂ par le métal, mis en lumière précédemment.

Une photographie et un schéma fonctionnel du banc d'analyse dynamique du pompage sont représentés sur la figure 3.12. Celui-ci se compose d'un four tubulaire de diamètre interne 14 mm et de longueur chauffante 10 cm. L'alimentation est pilotée par le biais d'un

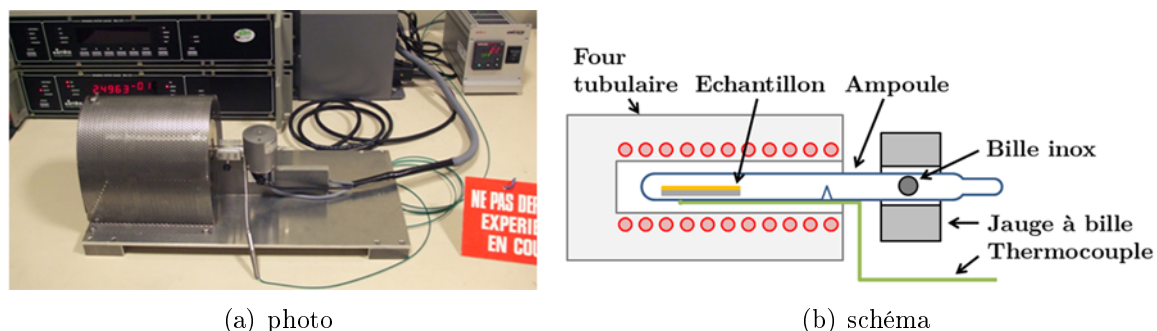


FIGURE 3.12 – Dispositif expérimental d'analyse dynamique du pompage des NEG

contrôleur Watlow. La mesure de la température est réalisée à l'aide d'un thermocouple K, fixé à l'ampoule "I-bille". Seule la partie de l'ampoule contenant l'échantillon à caractériser est insérée dans le four. La bille métallique demeure ainsi à quelque 5 cm de la zone chauffée, permettant la mise en place de la tête de mesure de la jauge de pression. La bille métallique se situant dans la partie de l'ampoule à l'extérieur du four tubulaire, il est possible de montrer que le gaz à son niveau demeure à la température ambiante.

La figure 3.13(a) présente un schéma thermique de l'ampoule. Celle-ci est modélisée par un tube de verre, clos à chaque extrémité, de rayon interne $r_i = 3\text{ mm}$ et de rayon externe $r_e = 4\text{ mm}$: son épaisseur d'1 mm est notée e_v . Une longueur L_F de l'ampoule est insérée dans le four, tandis qu'une longueur L_{ext} demeure à l'extérieur. La température sur la surface externe de l'ampoule, pour la zone insérée dans la four, est supposée être à la température $T_F(ext)$ du four, tandis que le gaz à l'intérieur est à la température $T_F(int)$. Dans la partie à l'extérieur du four, la surface externe de l'ampoule est à la température ambiante $T_e(ext)$ (vérifié expérimentalement à l'aide d'un thermocouple), et le gaz à l'intérieur à la température $T_e(int)$. La mesure de pression est effectuée à la température $T_e(int)$. Entre les deux zones précédentes se situe une zone de transition de longueur L_t et de température non-uniforme.

L'ampoule étant placée horizontalement dans le cadre de l'analyse dynamique de pompage, il est supposé que la convection du gaz est négligeable. Aussi le transfert thermique de la partie chaude vers la partie froide se fait-il uniquement par conduction. S'agissant de déterminer l'élévation de température maximale du gaz dans la partie de l'ampoule à l'extérieur du four, il est supposé qu'aucun transfert thermique vers l'extérieur n'intervient dans la zone de transition. Aussi l'ensemble du flux de chaleur pénétrant dans l'ampoule via Φ_1 se retrouve dans Φ_2 et Φ_3 , puis dans Φ_4 . Ceci permet d'établir l'analogie électrique présentée sur la figure 3.13(b).

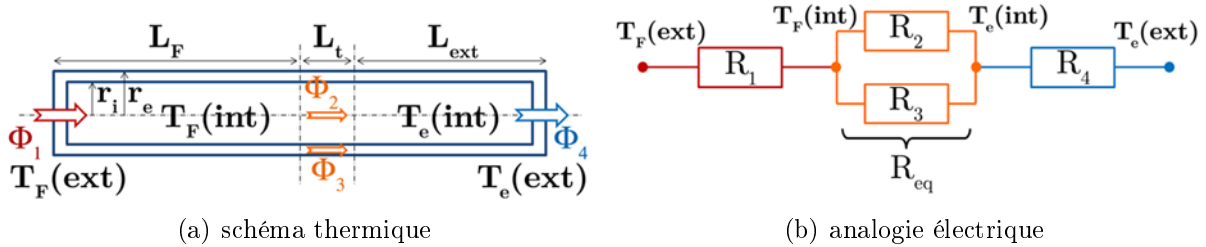


FIGURE 3.13 – Modèle thermique de l'ampoule pour l'analyse dynamique du pompage

L'analogie électrique permet d'exprimer les résistances thermiques de la figure 3.13(b) en fonction de λ_v la conductivité thermique du verre (1.0 W/m.K^5) et λ_g celle de l'azote (0.026 W/m.K^6) :

$$\frac{1}{R_1} = \lambda_v \cdot \left(\frac{\pi \cdot r_e^2}{e_v} + \frac{2\pi \cdot r_e \cdot L_F}{e_v} \right) \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{R_2} = \lambda_g \cdot \frac{\pi \cdot r_i^2}{L_t} \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{R_3} = \lambda_v \cdot \frac{\pi \cdot (r_e^2 - r_i^2)}{L_t} \quad (3.5)$$

5. source : Verre online [<http://www.verreonline.fr/>]

6. source : WebElements [<http://www.webelements.com/>]

$$\frac{1}{R_4} = \lambda_v \cdot \left(\frac{\pi \cdot r_e^2}{e_v} + \frac{2\pi \cdot r_e \cdot L_{ext}}{e_v} \right) \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (3.7)$$

Les équations (3.3) et (3.6) modélisent les transferts thermiques à travers la paroi cylindrique de l'ampoule et par les extrémités fermées, supposées planes et circulaires. Les équations (3.4) et (3.5) modélisent quant à elles le transfert de chaleur de la partie chaude vers la partie froide à travers la zone de transition L_t . Ce transfert peut se faire soit à travers le gaz, soit dans le verre. Ces deux chemins interviennent donc en parallèle. Le schéma électrique permet finalement de déterminer l'expression de la température $T_e(int)$ en fonction des deux températures extérieures :

$$T_e(int) = \frac{R_4}{R_1 + R_{eq} + R_4} \cdot T_F(ext) + \frac{R_1 + R_{eq}}{R_1 + R_{eq} + R_4} \cdot T_e(ext)$$

En considérant une zone de transition de 2 cm (la température mesurée sur la surface extérieure de l'ampoule à cette distance du four correspond à la température ambiante), l'augmentation de $T_e(int)$ lorsque $T_F(ext) = 450^\circ\text{C}$ est inférieure à 0.3°C . Compte-tenu de l'équation (3.1) (page 117), la variation de pression engendrée par cette élévation de température est inférieure à 0.1%. La précision de la jauge à bille étant indiquée au mieux à 1% de la valeur mesurée, cette contribution de l'élévation de température peut être négligée. Aussi est-il considéré dans le reste de ce mémoire que la mesure de pression dans l'ampoule est réalisée à température ambiante tout au long des analyses dynamiques.

• Protocole expérimental

Les échantillons sont conditionnés selon le protocole de mise en ampoule n°2. Leur activation est obtenue par une méthode de sauts de température. Elle consiste à soumettre l'échantillon en ampoule à une succession de paliers de température et suivre l'évolution de la pression tout au long de l'expérience. La durée des paliers est fixée à 10 minutes. Ceux-ci vont de 50 à 450°C , par pas de 25°C . Le temps de transition entre chaque palier est réduit au maximum, tout en minimisant les risques d'*overshoot*⁷ : il est d'environ 2 minutes. La réduction du temps de transition entre un palier et le suivant a pour objectif de déterminer la vitesse de pompage de l'échantillon pour chaque température, en régime permanent. Cette évolution doit permettre d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation apparente du mécanisme de pompage.

• Mesures préliminaires

L'évolution de la pression au sein de l'ampoule lors des traitements thermiques peut avoir plusieurs causes, autres que le pompage de l'échantillon getter : l'agitation thermique du gaz contenu dans l'ampoule, le dégazage du verre et le dégazage du substrat de silicium. Afin de déterminer la contribution de chacun de ces phénomènes, deux analyses préliminaires sont réalisées : l'analyse d'une ampoule sans échantillon et celle d'une ampoule contenant un échantillon de silicium.

La courbe d'évolution de pression pour l'ampoule ne contenant que le gaz d'intérêt (0.2 mbar de N_2) est présentée sur la figure 3.14. La pression initiale dans l'ampoule est de $2.01 \times 10^{-1}\text{ mbar}$, et de $2.03 \times 10^{-1}\text{ mbar}$ à l'issue du cycle de température. Compte-tenu

7. en raison de l'inertie du four, si une rampe de température trop rapide est mise en œuvre, la température réelle dépasse la température de consigne lors de l'arrivée sur le palier.

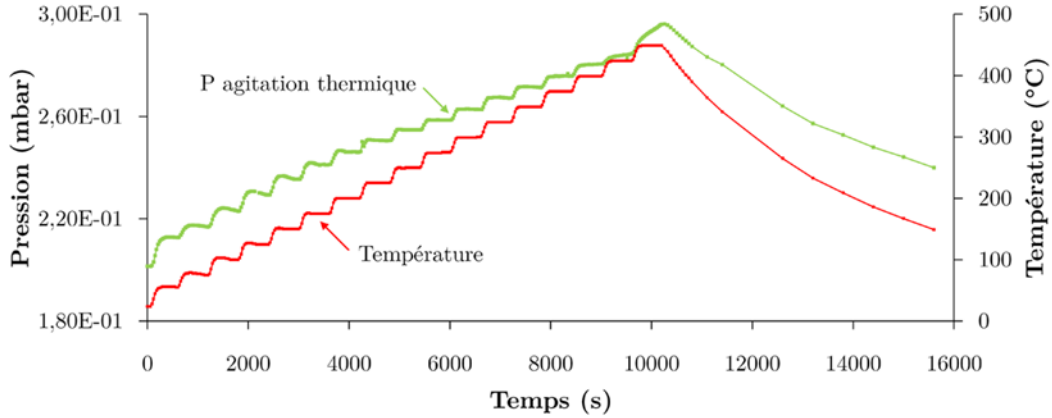


FIGURE 3.14 – Analyse dynamique d'une ampoule sans échantillon

de la précision de la mesure de la jauge, donnée au mieux à 1 % de la valeur mesurée, il peut être considéré qu'aucun dégazage n'a eu lieu au cours du traitement thermique. Par conséquent, la quantité de matière au sein du système est supposée constante, et peut être estimée, dans l'hypothèse des gaz parfaits, à environ 3.5×10^{-8} moles de N_2 .

La figure 3.14 met en évidence une augmentation de la pression mesurée par la jauge à bille au cours du cycle de température. Ayant fait l'hypothèse de la conservation de la quantité de gaz dans l'ampoule, il peut être considéré que l'augmentation de pression observée est uniquement liée à l'agitation thermique du gaz dans l'ampoule. Dans le cadre de cette étude, l'agitation thermique est prise en compte en tant que bruit de fond. La variation de volume des ampoules au cours des traitements thermiques étant négligeable (démonstré page 121), l'hypothèse des gaz parfaits permet d'exprimer la pression mesurée P_m (Pa) dans l'ampoule à une température T (K) par :

$$P_m(t) = n(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

où $n(t)$ est le nombre de moles de gaz à l'instant t dans l'ampoule. Or, dans le cas de l'ampoule sans échantillon, le nombre de moles de gaz est supposé constant. Dès lors, la pression s'y exprime par :

$$P_{ref}(t) = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad (3.8)$$

d'où :

$$n(t) = n_0 \cdot \frac{P_m(t)}{P_{ref}(t)} \quad (3.9)$$

En conséquence, dans le cas d'une ampoule contenant un échantillon, et pour laquelle la position de la bille à l'extérieur de la zone de chauffe du four implique une mesure à la température ambiante T_0 (K), la pression réelle P (Pa) s'exprime par :

$$P(t) = n(t) \cdot \frac{R \cdot T_0}{V} \quad (3.10)$$

Des équations (3.9) et (3.10) il découle :

$$P(t) = n_0 \cdot \frac{P_m(t)}{P_{ref}(t)} \cdot \frac{R \cdot T_0}{V} \quad (3.11)$$

soit :

$$P(t) = P_0 \cdot \frac{P_m(t)}{P_{ref}(t)} \quad (3.12)$$

où P_0 est la pression de référence mesurée à température ambiante pour l'ampoule sans échantillon, et P_m la pression mesurée sur l'ampoule avec échantillon. Cette équation est mise en œuvre afin de corriger l'effet de l'agitation thermique dans les ampoules, lors de l'analyse dynamique de pompage des NEG couches minces.

La mise en œuvre de cette correction sur la mesure de l'évolution de pression pour une ampoule contenant un échantillon de silicium permet d'apprécier le dégazage de ce dernier. L'échantillon de substrat silicium présente une face polie et une face rugueuse. Celles-ci sont couvertes d'une couche d'oxyde natif. La figure 3.15 présente l'évolution de pression mesurée au cours du cycle thermique (valeurs de pression non corrigées, courbe "P mesuré"). La courbe d'évolution de pression correspondant à l'ampoule sans échantillon, donc représentant l'agitation thermique, est également représentée pour comparaison (courbe "P agitation thermique"). La figure 3.15 met en évidence l'écart à partir du palier à 275°C de la courbe correspondant à l'ampoule avec l'échantillon de silicium. Un dégazage se produit dans l'ampoule à partir de cette température.

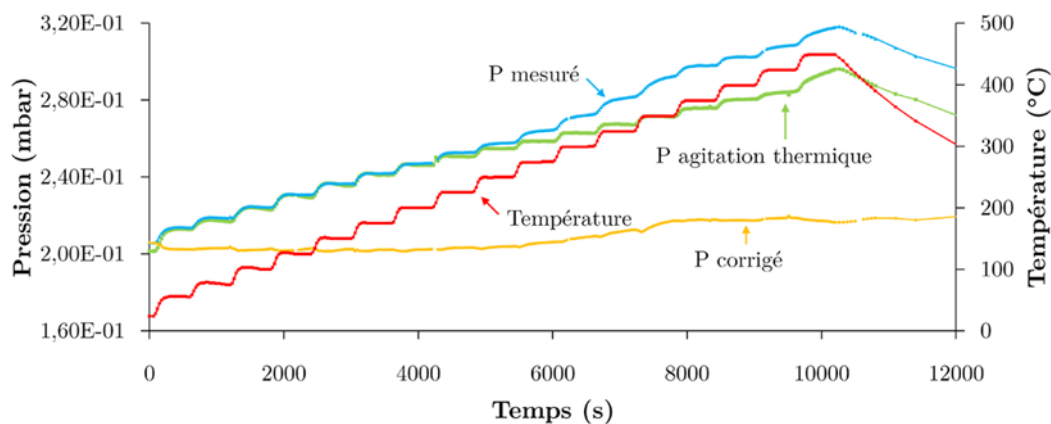


FIGURE 3.15 – Analyse dynamique d'une ampoule contenant un échantillon de substrat silicium

La courbe "P corrigé" de la figure 3.15 correspond aux valeurs de pression corrigées à l'aide de l'équation (3.12) pour l'ampoule contenant l'échantillon de silicium. Son évolution met en évidence le dégazage au sein de l'ampoule à partir de 275°C. Ainsi, en dessous de cette température, la courbe présente un plateau, indiquant que l'évolution observée sur la courbe non corrigée (courbe "P mesuré") est uniquement liée à l'agitation thermique. A partir de 275°C, la pression augmente sous le fait d'un dégazage. Ce dernier est continu jusqu'au palier à 375°C, où il s'arrête. Le plateau observé pour les paliers de température suivants témoigne du maintien du nombre de moles de gaz dans l'ampoule à partir de 375°C. Ce maintien reste valable également au cours des premières minutes du refroidissement de l'ampoule.

L'analyse par RGA permet de déterminer la nature du dégazage de l'échantillon de silicium. Le spectre de masse obtenu (figure 3.16) met en évidence un accroissement à

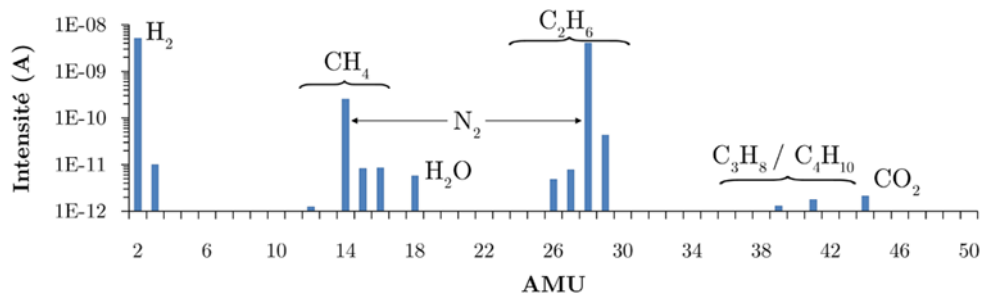


FIGURE 3.16 – Spectre RGA de l'ampoule contenant l'échantillon de substrat de silicium

5.1×10^{-9} A de la quantité d'hydrogène dans l'ampoule à l'issue du cycle thermique, par rapport aux 3.6×10^{-10} A mesurés après conditionnement (figure 3.10(a), page 125). Compte-tenu de la géométrie du dispositif expérimental, la bille étant restée à l'extérieur du four, le dégazage de H_2 ne saurait lui être attribué. Aussi le relargage d'hydrogène peut-il être imputé au silicium.

3.1.4 XPS de surface et en *depth profiling*

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS), autrement appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), est une technique usuelle d'analyse de surface. Elle permet de déterminer la nature des atomes à la surface d'un échantillon, ainsi que les énergies de liaisons entre eux.

Les analyses XPS de surface et en *depth profiling* présentées dans ce mémoire ont été réalisées au sein du Laboratoire de Caractérisation Physique Off-line (LCPO). Les échantillons sont obtenus par clivage des wafers sur lesquels sont élaborés les dépôts couches minces. La taille usuelle des échantillons est d'environ 1 cm^2 . Ils sont fixés par soudure de fils de tungstène sur des supports en acier inoxydable.

• XPS de surface

L'équipement de spectrométrie de photoélectrons X utilisé dans le cadre de cette étude est un M-XPS d'Omicron Nanotechnology, équipé d'une source monochromatique Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.8\text{ eV}$) et d'un analyseur hémisphérique. La surface analysée sur l'échantillon est de l'ordre de 1 mm^2 . L'équipement autorise la mise en œuvre de traitements thermiques sous vide ($10^{-9} \sim 10^{-8}$ mbar). Ces traitements thermiques sont réalisés au sein d'une chambre de préparation, isolée de la chambre d'analyse, mais permettant le maintien continu de l'échantillon sous vide. Lors d'un traitement thermique, le support d'échantillon est placé sur une canne mobile. Celle-ci est équipée d'une résistance chauffante, placée sous la face arrière du support d'échantillon. Le chauffage est donc obtenu par radiation. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple placé à une distance égale de l'élément chauffant que le support. Un abaque, issu de l'étalonnage du dispositif chauffant, permet de contrôler manuellement la température au cours du traitement thermique. A l'issue de chaque recuit, le retour à la température ambiante de l'échantillon est attendu avant de procéder à l'analyse XPS.

Les analyses XPS sont réalisées en incidence normale. La position de l'échantillon est réglée de telle sorte à maximiser le comptage des photoélectrons. Une première analyse rapide (*survey*) de la surface de l'échantillon est effectuée en balayant les énergies de liaisons de 0 à 1000 eV , avec un pas de 0.5 eV . Par la suite, l'analyse fine de chaque

zone d'intérêt est mise en œuvre, à l'aide des paramètres d'acquisition résumés dans le tableau 3.3. Le traitement informatique des spectres (déconvolution) est réalisé à l'aide du logiciel Casa XPS.

Elément	Fenêtre d'énergie de liaison (eV)	Pas (eV)	Nombre de passages
Ti2p	450 - 468	0.02	150
O1s	526 - 536	0.02	100
C1s	280 - 292	0.02	60
N1s	396 - 406	0.02	100
Cr2p	572 - 594	0.02	50
Si2p	96 - 106	0.02	50

TABLE 3.3 – Paramètres d'acquisition des mesures XPS

• XPS en *Depth profiling*

L'analyse en volume de la composition des dépôts couches minces est réalisée par XPS en *depth profiling*. Cette technique consiste en une alternance de cycles d'abrasion par faisceau d'argon focalisé et de mesures XPS. A chaque abrasion, une couche de matière en surface de l'échantillon est retirée. L'épaisseur gravée à chaque cycle dépend des réglages du faisceau d'Ar. Ceux usuellement mis en œuvre sont : une pression d'extraction $P = 15$ mPa, une énergie $E = 2000$ eV, une tension de grille $V = 180$ V, et une durée de gravure $t = 120$ s. Dans ces conditions, l'épaisseur gravée à chaque cycle est d'environ 1.1 nm. Les analyses XPS successives caractérisent donc la nouvelle surface mise à jour après chaque abrasion.

Compte-tenu du temps nécessaire à ce type de caractérisation, la résolution utilisée au cours des analyses XPS successives est réduite : le pas d'énergie mis en œuvre est de 0.5 eV. Par conséquent, la déconvolution des spectres est moins fine que lors des analyses XPS de surface.

3.1.5 Analyse de gaz résiduels (RGA)

La principale caractéristique de la technique de mise en ampoule réside dans la création d'un environnement clos dans lequel évolue le système getter / gaz, avec conservation de la matière (dans la limite des hypothèses faites en 3.1.1, page 116). Les techniques d'analyse chimique présentées précédemment (XPS de surface et en *depth profiling*) permettent de déterminer la nature des transferts de matière de la phase gazeuse vers la phase solide (le getter). Aucune information n'est cependant obtenue sur les éventuels transferts de matière du getter vers la phase gazeuse, ou sur les espèces non piégées. L'analyse de gaz résiduels (RGA) permet d'étudier ces aspects de l'effet getter.

L'analyse de gaz résiduels se base sur la technique de spectrométrie de masse. Elle consiste à déterminer la composition du gaz contenu dans l'ampoule en verre à l'issue de l'activation d'un getter afin d'établir un bilan matière dans le système getter / gaz. Ceci impose la mise en place d'un dispositif expérimental spécifique pour ce type d'analyse.

• Equipement RGA

Un schéma du banc d'analyse RGA est présenté sur la figure 3.17. Il se compose de deux chambres sous ultravide, séparées par une microfuite : une chambre de casse (de

volume approximatif 1 L, à droite sur le schéma) et une chambre d'analyse équipée d'un spectromètre de masse (de volume approximatif 4.4 L, à gauche sur le schéma). Chacune des deux chambres dispose d'un système de pompage propre, ce qui permet de maintenir continuellement la chambre d'analyse sous vide, même lorsque la chambre de casse est remise à l'atmosphère pour introduire un nouvel échantillon. Le pompage est réalisé à l'aide de deux pompes turbomoléculaires Alcatel ATP 150 (150 L/s d'azote en régime moléculaire), couplées à une pompe primaire à palette Alcatel (21 m³/h). La mise en place d'un piège à zéolithes entre les deux étages de pompage permet d'exclure tout risque de remontée d'huile dans le banc expérimental.

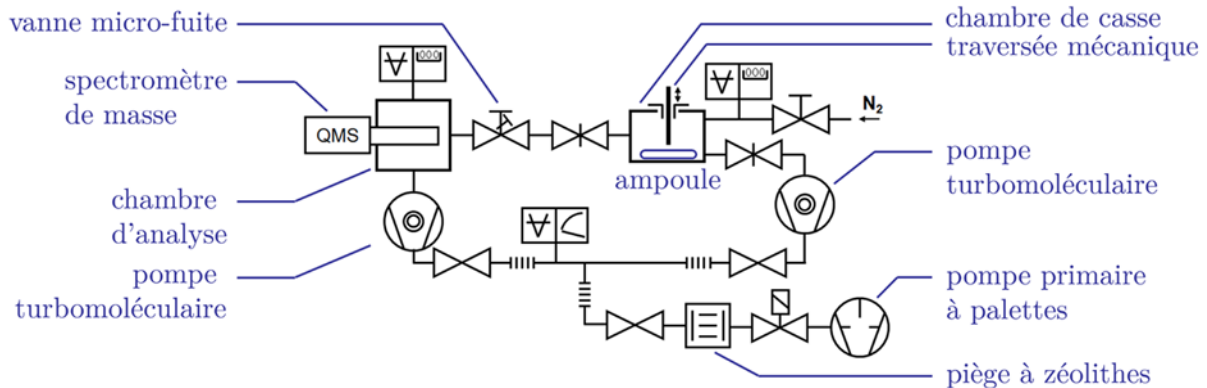


FIGURE 3.17 – Schéma du banc d'analyse RGA

L'ampoule en verre contenant les espèces gazeuses à identifier est placée dans la chambre de casse. Lorsque les deux chambres atteignent un vide suffisamment poussé pour permettre la mesure (quelques 10^{-10} mbar dans la chambre d'analyse), le pompage de la chambre de casse est isolé et l'ampoule est brisée par le biais d'une traversée mécanique. Les gaz libérés par l'ampoule sont évacués à travers la microfuite par le système de pompage de la chambre d'analyse. En sortie de la microfuite, le spectromètre de masse analyse le gaz dilué dans le volume de la chambre d'analyse et en détermine la composition. Le signal acquis par le spectromètre de masse est enregistré informatiquement.

L'acquisition des spectres se fait de manière itérative au cours de l'analyse, par le balayage continu des *Atomic Mass Unit* (AMU) 1 à 50. L'acquisition des spectres, chacun correspondant à un balayage de 50 AMU, est enclenchée plusieurs minutes avant la casse de l'ampoule. Ceci permet d'évaluer le bruit de fond de l'expérience, appelé "vide résiduel". Lors de la casse de l'ampoule, le signal résultant des gaz libérés s'ajoute au vide résiduel. Les spectres présentés dans ce mémoire correspondent donc au premier spectre acquis après casse de l'ampoule (maximum de signal), auquel le signal du vide résiduel est soustrait. L'erreur de mesure est donnée par l'écart type σ mesuré sur le signal du vide résiduel (pour chaque AMU, fluctuation de la valeur d'intensité mesurée au cours des différents scans précédant la casse de l'ampoule). De plus, une correction des valeurs d'intensité des pics est réalisée, afin de tenir compte de la durée de l'analyse. En effet, la mesure étant effectuée par balayage, le pompage a d'ores et déjà évacué une partie du signal lorsque les derniers AMU sont mesurés. Une correction temporelle, tenant compte de la constante de temps de pompage des espèces, permet de déterminer l'intensité des différents AMU à l'instant de la casse de l'ampoule. La figure 3.18 présente la mesure en mode *trend*⁸ réalisée lors de la casse d'une ampoule contenant de l'azote. La décroissance du signal après la casse est modélisée par une exponentielle (courbe rouge). Les paramètres

8. suivi temporel d'un AMU unique, ici 28, avec un pas d'échantillonnage d'environ 1 seconde.

A_0 , A_1 et τ utilisés sont respectivement de 1.71×10^{-11} A, 1.8×10^{-12} A et 62.5 s. Aussi la constante de temps de pompage de l'azote est-elle estimée à 62.5 s. Cette valeur est utilisée afin de déterminer la valeur d'intensité de chaque AMU à l'instant de la casse lors des mesures en mode "balayage". La même valeur de constante de temps est utilisée pour l'ensemble des AMU.

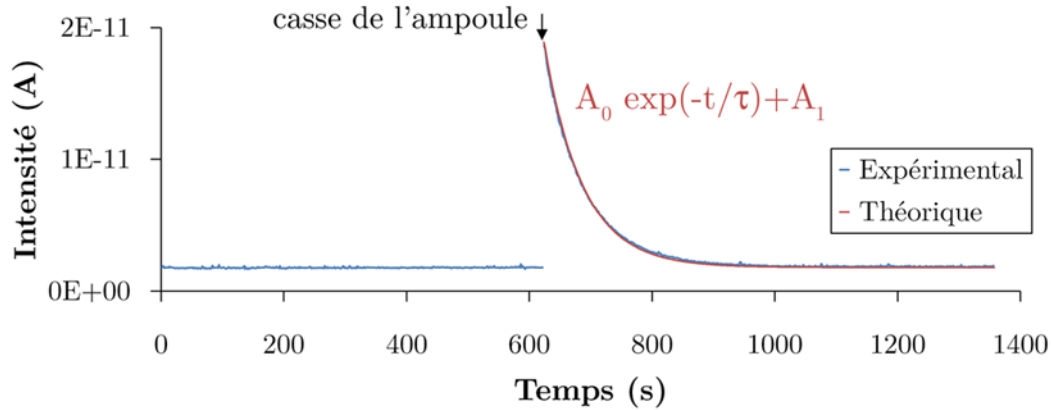


FIGURE 3.18 – Détermination de la constante de temps d'atténuation du signal pour une ampoule d'azote (AMU 28) : courbe expérimentale et courbe théorique

Dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, la vitesse moyenne \bar{c} des molécules d'un gaz de masse molaire M (g/mol), à une température T (K), est donnée par (d'après [8]) :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$$

La décroissance de pression au sein de la chambre de casse du banc d'analyse RGA par pompage du gaz à travers la microfuite s'apparente à l'effusion gazeuse. Or la constante de temps τ de pompage d'un gaz, initialement contenu dans un volume V , à travers un trou de section S , y est donné par l'équation :

$$\tau = \frac{3 \cdot V}{\bar{c} \cdot S}$$

Ainsi, la constante de temps τ_{gaz} associée aux différents gaz mesurés par RGA peut être estimée à partir de celle déterminée expérimentalement pour l'azote, par la relation :

$$\tau_{gaz} = \tau_{N_2} \sqrt{\frac{M_{gaz}}{M_{N_2}}}$$

où τ_{N_2} est la constante de temps de pompage de l'azote, M_{gaz} la masse molaire du gaz considéré, et M_{N_2} celle de l'azote. L'erreur sur la correction de valeur d'intensité commise par la prise en compte d'une constante de temps unique (celle de l'azote) pour l'ensemble des gaz est estimée à moins de 30 % (pour la gamme de masses molaires d'intérêt). Cette erreur n'est pas dommageable à l'étude. En effet, cette dernière se limite à une analyse qualitative (à l'échelle d'un spectre) et comparative (d'une analyse à une autre). La corrélation entre l'intensité des pics mesurée sur les spectres et la pression réelle de gaz au sein des ampoules n'est pas recherchée.

La détermination de la composition d'une phase gazeuse se révèle rapidement complexe dans la mesure où plusieurs espèces peuvent engendrer un signal à un même AMU.

Néanmoins, l'existence de *cracking patterns*, indiquant les pics de fragmentation pour un grand nombre d'espèces, ainsi que l'intensité relative de ces pics, aide à l'interprétation des spectres. Le tableau 3.4 résume les *cracking patterns* de quelques composés usuels dans l'analyse de gaz résiduels⁹ et utiles pour cette étude. Les valeurs d'intensité relative des pics ne doivent cependant pas être considérées comme des constantes absolues : ces valeurs peuvent évoluer en fonction des conditions expérimentales de l'analyse. Ces données servent uniquement de base à l'interprétation des mesures.

Composé	AMU / Intensité (% du pic principal)				
	1	2	3	4	5
Hydrogène	2/100	1/5			
Hélium	4/100				
Méthane	16/100	15/85	14/16	13/8	1/4
Eau	18/100	17/25	1/6	16/2	2/2
Azote	28/100	14/7	29/1		
Monoxyde de carbone	28/100	16/10	12/5	29/1	
Ethane	28/100	27/33	30/26	26/23	29/21
Propane	29/100	28/59	27/38	44/26	43/2
Oxygène	32/100	16/11			
Argon	40/100	20/10			
Butane	43/100	29/44	27/37	28/32	41/27
Dioxyde de carbone	44/100	28/11	16/9	12/6	45/1

TABLE 3.4 – Cracking patterns des principaux composés rencontrés en ultravide

• Limites de l'analyse RGA

Au cours de l'étude, deux phénomènes parasites, liés au dispositif d'analyse RGA lui-même, ont été mis en évidence. Leur prise en compte est donc nécessaire lors de l'interprétation des spectres.

La figure 3.9 (page 124) représente le spectre RGA acquis lors de la casse d'une ampoule en verre ayant subi le pré-étuvage sous vide à 450°C pendant 15 minutes, et non queusotée (donc ne contenant ni gaz ni échantillon). Le pic à l'AMU 2, mesuré à 3.6×10^{-10} A, indique un dégazage conséquent d'hydrogène. L'origine exacte de cet hydrogène n'a pu être déterminée. Plusieurs sources potentielles pourraient expliquer ce signal : choc du système de casse contre l'ampoule en verre, libération d'hydrogène contenu dans le verre lui-même, désorption d'H₂ durant la translation de la traversée sous vide (étirement du tombac), etc. Si son origine exacte n'est pas déterminée, ce dégazage est inhérent à la méthode de mesure. Par conséquent, il est présent dans l'ensemble des acquisitions.

Le second effet parasite est en partie lié à la libération d'hydrogène. Il concerne l'apparition des pics entre les AMU 12 et 16. Ces signaux correspondent à du méthane CH₄. Il résulte de la réaction de l'hydrogène dégazé lors de la casse de l'ampoule avec de la pollution carbonée en surface du filament de tungstène du spectromètre de masse [3]. Ce phénomène n'est pas le seul à intervenir lors de l'arrivée d'une quantité conséquente d'hydrogène sur le filament. Ainsi, Jousten [3] rappelle aussi la génération potentielle de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone en plus du méthane.

9. extrait de *Spectra RGA Application Bulletin # 208 - Spectra reference*, MKS Instruments Inc.

3.2 Comportement des dépôts couches minces

L'étude comportementale traite successivement des dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif puis des dépôts multicouches. L'analyse des mécanismes d'activation et de pompage, en lien avec les aspects microstructuraux, vient dans un second temps.

3.2.1 Comportement du dépôt monocouche Ti sur SiO₂ natif

Dans le cadre du projet MiNaTorr, l'analyse d'un dépôt monocouche Ti 800 nm sur SiO₂ natif, conditionné selon le premier protocole de mise en ampoule et sous 0.1 mbar de N₂, a permis de déterminer ses deux paramètres comportementaux : une température d'intégration T_i de 450°C, et une capacité de pompage maximale de 0.24 mbar.cm³/cm² (tableau 1.9, page 52). Afin d'affiner l'étude comportementale des dépôts monocouches, plusieurs aspects de l'effet getter sont analysés : les limites de la capacité de pompage, l'influence de l'épaisseur de la couche de titane, l'influence de la température d'élaboration des dépôts et les aspects cinétiques du pompage.

• Nouvelles caractérisations

L'analyse du même échantillon (Ti 800 nm sur SiO₂ natif), selon le même protocole de mise en ampoule (protocole n°1) mais en y injectant initialement 0.2 mbar d'azote, met en évidence un pompage plus important de l'échantillon (figure 3.19). Ce dernier n'est plus limité par la quantité de gaz initialement présente dans l'ampoule. La nouvelle valeur de capacité de pompage ainsi obtenue est de 0.48 mbar.cm³/cm². La température d'intégration est sensiblement diminuée : 425°C. Il convient néanmoins de préciser que pour l'analyse réalisée dans le cadre du projet MiNaTorr, les traitements thermiques 4 à 7 (375°C à 450°C) n'ont duré que 30 minutes, contre 1 heure pour les nouvelles mesures. Aussi le dépassement de la valeur limite de 0.11 mbar.cm³/cm² dès 425°C peut-elle être attribuée à cette différence de budget thermique fourni à l'échantillon. En revanche, la différence de capacité de pompage finale mesurée dans les deux cas ne saurait être attribuée à cette différence de traitement thermique : le même niveau de pression est atteint à l'issue de l'expérience dans les deux cas (quelques 10⁻³ mbar).

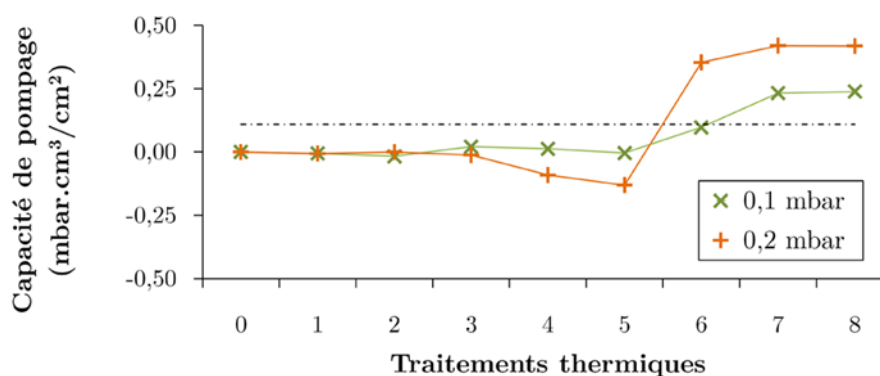


FIGURE 3.19 – Capacité de pompage pour le dépôt monocouche Ti 800 nm sur SiO₂ natif : pour 0.1 mbar (×) et 0.2 mbar (+) de N₂ initialement injecté dans l'ampoule

L'analyse du même dépôt à l'aide du protocole n°2 de mise en ampoule (pré-étuvage du verre sans prétraitement de l'échantillon) n'a pas été réalisée. Néanmoins, les résultats suivants (étude du paramètre épaisseur), obtenus selon ce second protocole, indiquent

pour des dépôts d'épaisseur proche (450 nm) un comportement identique au dépôt Ti 800 nm. Aussi, dans le cas du dépôt monocouche de titane, la suppression de l'étape de prétraitement de l'échantillon pour des dépôts d'épaisseur supérieure à 100 nm ne dégrade pas leurs performances.

• Etude du paramètre épaisseur

Dans certains cas d'intégration, l'épaisseur d'un dépôt getter peut être une contrainte technique, liée à l'espace disponible au sein de la cavité du MEMS. Sa minimisation est donc recherchée. Cependant, un élément s'y oppose : la nécessité de dissoudre l'oxyde natif du titane dans le volume du matériau afin de régénérer la surface du dépôt, base de l'activation des getters non-évaporable comme le rappelle Ferrario [6]. Cela implique que le getter doit avoir une épaisseur suffisante afin de dissoudre l'ensemble de l'oxygène contenu dans cet oxyde. Dans le cas d'un dépôt NEG sur substrat de silicium, il convient également de tenir compte de l'oxyde natif du silicium : l'oxygène issu de cet oxyde est lui aussi dissous dans le volume du titane, comme le prédit la thermodynamique [8]. Ainsi la figure 3.20 illustre la dissolution des deux couches d'oxyde dans le titane. Un rapide calcul, basé sur quelques données bibliographiques, permet de déterminer la limite d'épaisseur théorique d'un dépôt getter.

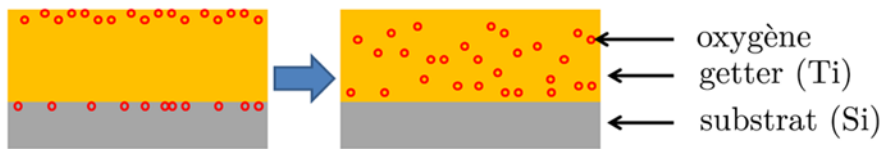


FIGURE 3.20 – Dissolution en volume de l'oxyde natif du silicium et du titane

La limite de solubilité de l'oxygène dans le titane est donnée dans la littérature à 32 % at. [9]. En se basant sur les observations TEM du chapitre précédent, les épaisseurs d'oxydes natifs pour le silicium et le titane sont respectivement d'environ 2 et 3 nm (pour un dépôt de 450 nm de Ti). L'oxygène contenu dans ces deux couches d'oxyde natif va devoir être dissous à moins de 32 % at. dans la couche getter. Il est possible d'estimer la quantité d'oxygène contenue dans chacune de ces deux couches d'oxyde. En supposant que l'oxyde de titane TiO_2 possède une structure cristallographique du type rutile, le nombre d'atomes d'oxygène $n_{O_x}(TiO_2)$ est donné par l'équation :

$$n_{O_x}(TiO_2) = n_{O_x}(rutile) \cdot \frac{S \cdot ép(TiO_2)}{V(rutile)}$$

$n_{O_x}(rutile)$ est le nombre d'atomes d'oxygène dans la maille élémentaire de rutile et vaut 4. $V(rutile)$ est le volume de la maille élémentaire de rutile et vaut 0.040 nm^3 . La surface S considérée pour le calcul est de 1 cm^2 . $ép(TiO_2)$ est l'épaisseur de la couche de TiO_2 . En considérant de la même manière que l'oxyde de silicium SiO_2 a une structure de type quartz¹⁰, le nombre d'atomes d'oxygène $n_{O_x}(SiO_2)$ est donné par l'équation :

$$n_{O_x}(SiO_2) = n_{O_x}(quartz) \cdot \frac{S \cdot ép(SiO_2)}{V(quartz)}$$

$n_{O_x}(quartz)$ est le nombre d'atomes d'oxygène dans la maille élémentaire de quartz et vaut 6. $V(quartz)$ est le volume de la maille élémentaire de SiO_2 quartz et vaut 0.130 nm^3 .

10. en réalité, l'oxyde natif de silicium a une structure amorphe [10]. Néanmoins, afin d'évaluer la quantité d'oxygène dans la couche, il est nécessaire d'effectuer cette hypothèse.

$\acute{e}p(SiO_2)$ est l'épaisseur de la couche de SiO_2 . La concentration atomique d'oxygène dans le film de titane suite à la dissolution de l'oxyde, supposée uniforme dans tout le volume du dépôt, est donnée par l'équation :

$$c_{O_x} = \frac{n_{O_x}(tot)}{n_{Ti} + n_{O_x}(tot)}$$

avec

$$n_{O_x}(tot) = n_{O_x}(TiO_2) + n_{O_x}(SiO_2)$$

et

$$n_{Ti} = n_{Ti}(hex) \cdot \frac{S \cdot \acute{e}p(film)}{V(hex)}$$

$n_{Ti}(hex)$ est le nombre d'atomes de titane dans la maille hexagonale α -Ti et vaut 6. $V(hex)$ est le volume de la maille hexagonale du titane α et vaut 0.106 nm^3 . $\acute{e}p(film)$ est l'épaisseur du dépôt de Ti. La figure 3.21 présente la concentration en oxygène dissous dans la couche de Ti en fonction de son épaisseur, pour 6 valeurs d'épaisseurs d'oxydes. Pour les valeurs proposées, l'épaisseur minimale de Ti nécessaire pour dissoudre l'ensemble de l'oxygène à moins de 32 % at. varie de 11 à 21 nm. Dans le cas de 2 nm de SiO_2 et 3 nm de TiO_2 (mesures TEM du chapitre précédent), elle est d'environ 15 nm.

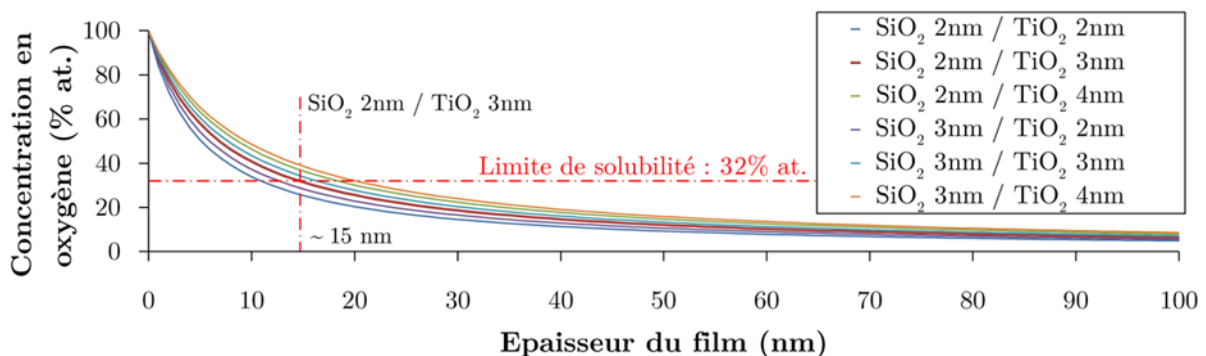


FIGURE 3.21 – Épaisseur de titane nécessaire pour la dissolution de SiO_2 et de TiO_2

La mise en œuvre du getter implique elle aussi une limitation sur son épaisseur. Celle-ci s'ajoute à la limitation précédente. Il s'agit de la formation de siliciure à l'interface entre le titane et le silicium au cours des traitements thermiques d'activation. L'interdiffusion du titane et du silicium entraîne la formation d'une couche de $TiSi_2$, dont l'épaisseur dépend du budget thermique fourni au dépôt, selon l'équation (2.4), présentée en 2.3.1 (page 93). L'épaisseur de Ti ainsi consommée ne participe pas à la dissolution de l'oxygène.

Afin de valider par l'expérience la limite théorique obtenue précédemment, l'étude du comportement de dépôts monocouches de titane de différentes épaisseurs est réalisée. La caractérisation s'appuie sur les dépôts mono-Ti 1-18 (20 nm), mono-Ti 2-03 (50 nm), mono-Ti 1-14 (100 nm), mono-Ti 1-13 (200 nm) et mono-Ti 1-01 (450 nm) (tableau 2.4). La figure 3.22 représente les courbes de pompage en capacité pour ces cinq dépôts. Seul le dépôt de 20 nm d'épaisseur ne présente pas d'activation. Ce résultat est en accord avec l'épaisseur limite théorique : l'épaisseur totale du film n'est pas suffisante pour permettre la dissolution des deux couches d'oxyde natif et la formation du siliciure.

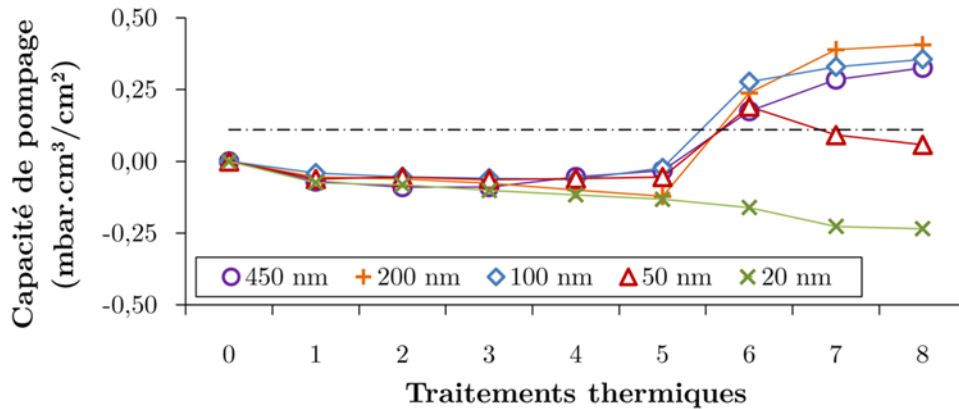


FIGURE 3.22 – Capacité de pompage pour 5 épaisseurs de dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif : 20, 50, 100, 200, et 450 nm

Les courbes de pompage de la figure 3.22 indiquent un comportement identique pour tous les dépôts à partir de 50 nm d'épaisseur. Leur température d'intégration est la même : 425°C. Leur capacité de pompage finale est comparable pour les dépôts d'épaisseur supérieure à 100 nm (entre 0.33 et 0.41 mbar.cm³/cm²). Seule la couche mince de 50 nm présente une évolution particulière : après un début d'activation à 425°C, la capacité de pompage chute progressivement. Ce comportement peut s'expliquer par le probable dégazage de la bille métallique (mis en évidence en 3.1.2, page 122) : l'effet getter du dépôt n'est pas suffisant pour compenser la remontée de pression liée à ce dégazage. L'analyse RGA pour cet échantillon confirme l'hypothèse du dégazage (figure 3.23) : à l'issue des traitements thermiques, l'ampoule contient majoritairement du H₂ et des hydrocarbures.

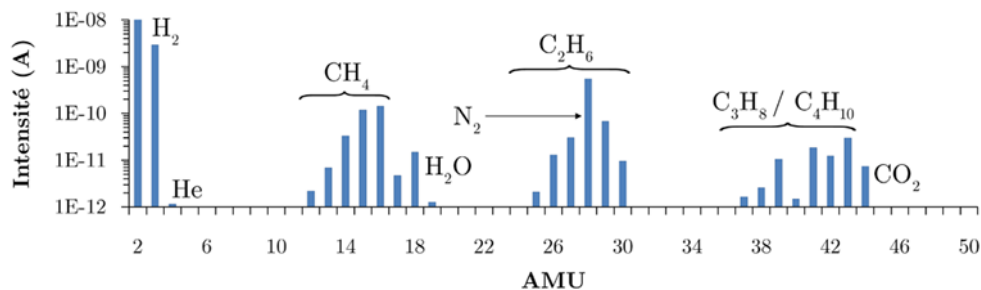


FIGURE 3.23 – Spectre RGA pour le dépôt Ti 50 nm (mono-Ti 2-03) après activation

L'analyse RGA de l'ampoule contenant l'échantillon d'épaisseur 100 nm confirme le piégeage de l'azote par le dépôt. En effet, par rapport au spectre d'une ampoule avant traitement thermique (figure 3.10(a), page 125), le spectre de la figure 3.24 indique une contribution atténuée de plus de 98.5 % du signal d'azote (AMU 14 et 28). De plus, la présence de pics des AMU 12 à 16 et des AMU 24 à 30 permet d'attribuer la contribution des AMU 14 et 28 en majorité à la formation d'hydrocarbures CH₄ et C₂H₆. Ce résultat corrobore l'analyse des limites de l'activation des getters en ampoule réalisée en 3.1.2 (page 122). Ainsi il peut être conclu que le dépôt monocouche Ti 100 nm a consommé l'ensemble de l'azote initialement injecté dans l'ampoule. Par conséquent, la valeur de capacité de pompage déterminée pour ce dépôt, mais également pour les dépôts d'épaisseur supérieure (l'analyse RGA sur l'ampoule contenant le dépôt monocouche Ti 450 nm fournit le même résultat), est de nouveau limitée par la quantité initiale de gaz dans l'ampoule, et non par une limite comportementale du getter. Aussi l'obtention de la même valeur de capacité de

pompage pour l'ensemble des dépôts d'épaisseur supérieure à 100 nm est-elle uniquement liée au protocole expérimental. Pour autant, l'augmentation de la quantité initiale de gaz dans les ampoules n'a pas été mise en œuvre, du fait de l'erreur croissante sur la mesure de pression par la jauge à bille.

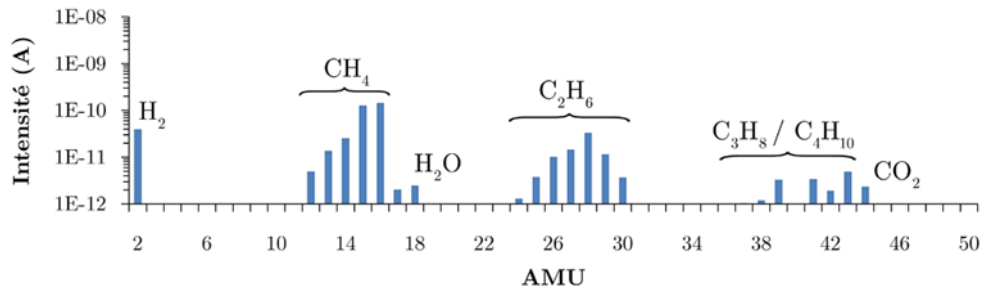


FIGURE 3.24 – Spectre RGA pour le dépôt Ti 100 nm (mono-Ti 1-14) après activation

• Etude du paramètre température du substrat lors du dépôt

Dans le cadre de cette étude, deux dépôts monocouches Ti 200 nm sont réalisés en modifiant la température du substrat lors de l'élaboration : 300°C pour le dépôt mono-Ti 2-08 et 425°C pour le dépôt mono-Ti 2-09. Les modifications morphologiques engendrées par cette élaboration en température ont été étudiées en 2.3.1 (page 76) : augmentation de la taille de grains (quelque 80 nm à 20°C contre environ 150 nm à 300°C) et facettage. Les caractéristiques de pompage pour ces deux dépôts sont analysées par mise en ampoule (protocole n° 2) et activation par recuits successifs. La figure 3.25 présente les courbes de pompage en capacité de ces deux dépôts. La courbe de pompage du dépôt Ti 200 nm élaboré à 20°C (mono-Ti 1-13) est représentée pour comparaison. Le pompage de l'azote est observé pour les deux dépôts. Cependant, il apparaît un décalage de la température d'intégration : le dépôt élaboré à 20°C affiche un pompage effectif de l'azote à l'issue du traitement thermique de 425°C-1 h, contre 450°C-4 h pour les dépôts élaborés en température. Néanmoins, le dépôt élaboré à 300°C présente une activation partielle dès le traitement thermique de 450°C-1 h. Le piégeage de N₂ est donc davantage retardé pour le dépôt élaboré à 425°C. La différence de comportement entre les trois dépôts semble ainsi être d'ordre cinétique. Il sera discuté par la suite de quelle manière le retard d'activation constaté peut être relié à la différence de microstructure des trois dépôts.

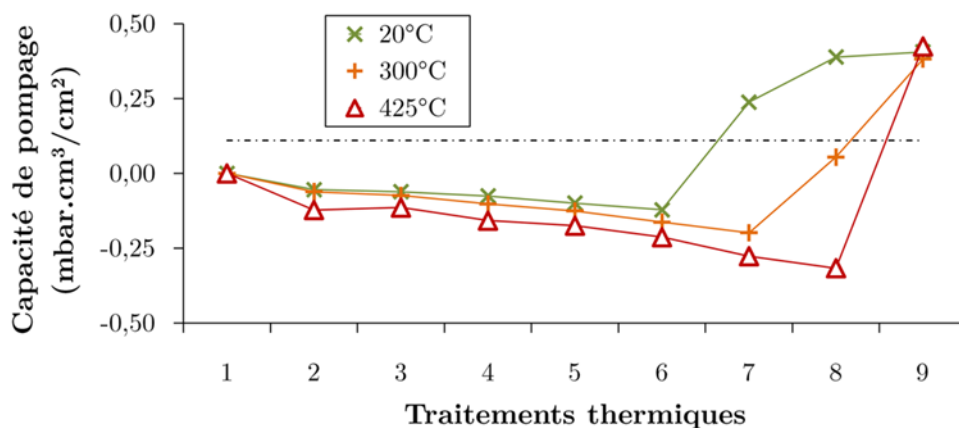


FIGURE 3.25 – Capacité de pompage des dépôts monocouches Ti 200 nm élaborés à 20°C, 300°C et 425°C

• Etude de la cinétique de pompage

L'activation du dépôt monocouche Ti 200 nm élaboré à température ambiante (mono-Ti 1-22) est étudiée à l'aide du dispositif d'analyse dynamique du pompage. La figure 3.26 présente l'évolution de la pression dans l'ampoule au cours du cycle thermique (paliers de températures de 10 minutes, de 50°C à 450°C par pas de 25°C), après correction des valeurs de pression afin de soustraire l'effet de l'agitation thermique. La courbe correspondant à l'ampoule contenant un échantillon de silicium est représentée pour comparaison. Jusqu'au palier à 325°C, la pression corrigée dans l'ampoule contenant l'échantillon NEG reste constante. L'évolution réelle de la pression (non représentée) ne dépend ainsi que de l'agitation thermique. A partir du palier à 350°C, la pression commence à décroître : le piégeage du gaz par le dépôt s'amorce. La pente de la courbe au cours du palier de température permet de calculer la vitesse de pompage apparente du dépôt : 8.5×10^{-13} mol/cm².s à 350°C¹¹. L'augmentation de température entraîne une accélération du pompage jusqu'à 400°C : 4.2×10^{-12} mol/cm².s. Au-delà, la diminution de pression se poursuit, mais à une vitesse moindre : 2.7×10^{-12} mol/cm².s à 450°C. A l'issue du cycle thermique, la capacité de pompage mesurée à température ambiante est de 0.15 mbar.cm³/cm². L'écart avec la valeur obtenue lors de l'activation par recuits successifs (0.41 mbar.cm³/cm²) provient de la différence de budget thermique fourni à l'échantillon au cours de la caractérisation.

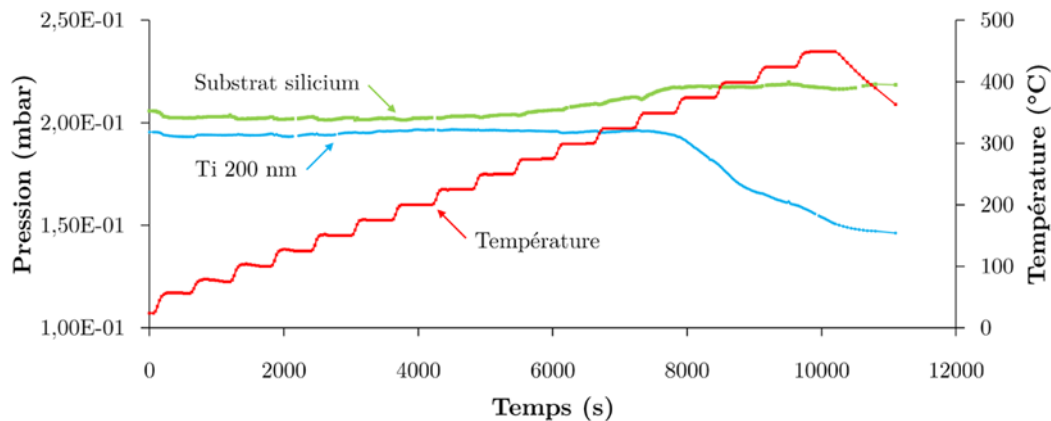


FIGURE 3.26 – Analyse dynamique du pompage du dépôt Ti 200 nm (mono-Ti 1-22)

La mise en évidence d'une amorce de pompage dès 350°C paraît contradictoire avec la température d'intégration précédemment mesurée en ampoule (425°C). En supposant que la vitesse de pompage précédemment calculée (8.5×10^{-13} mol/cm².s) reste constante au cours d'un traitement thermique d'une heure tel que pratiqué sur les ampoules lors de l'activation par recuits successifs (cas extrême), cette vitesse de pompage induirait une chute de pression dans l'ampoule de 3.6×10^{-2} mbar, soit une capacité de pompage de 0.07 mbar.cm³/cm² (pour un volume usuel d'ampoule de 2.5 cm³ et un échantillon NEG de 1.20 cm² de surface). Ce résultat implique que l'activation de l'échantillon devrait être presque effective dès 350°C lors des recuits successifs (la valeur limite ayant été définie à 0.11 mbar.cm³/cm²). Néanmoins, contrairement au dispositif d'analyse dynamique du pompage, l'activation dans le four à moufle induit un dégazage au sein des ampoules (mis en évidence en 3.1.2 par RGA, page 122). Celui-ci peut masquer en partie l'activation du getter et se traduire dès lors par un décalage de T_i vers les hautes températures.

11. le calcul de cette valeur tient compte de la géométrie de l'ampoule et de la taille de l'échantillon introduit.

Au-delà de 400°C, la vitesse de pompage du dépôt diminue. Deux mécanismes sont envisageables pour expliquer cette diminution. La première hypothèse est la contribution d'un dégazage (du silicium ou du getter lui-même) prenant le pas sur l'augmentation continue de la vitesse de pompage. Malgré l'accélération du piégeage de l'azote, le dégazage d'autres espèces ou la formation de composés volatiles non pompés par le dépôt (tels que les hydrocarbures) peut masquer partiellement la chute de pression. La seconde hypothèse est que le pompage du gaz devient constant, voire ralentit réellement, en raison d'une limite intrinsèque au getter. Dès lors, l'augmentation de l'agitation thermique induit ou accentue le ralentissement apparent du pompage. L'absence d'analyse complémentaire empêche de valider l'une ou l'autre des hypothèses.

• Conclusion sur le comportement des dépôts monocouches

Les dépôts monocouches Ti sur SiO₂ natif présentent un effet de pompage caractérisé par une température d'intégration de 425°C. L'analyse RGA pratiquée sur les ampoules à l'issue de l'activation des dépôts met en évidence la consommation totale de l'azote initialement injecté dans les ampoules. Aussi la capacité de pompage maximale mesurée (0.41 mbar.cm³/cm²) est-elle limitée par la quantité initiale de gaz. Cette valeur est donc vraisemblablement sous-estimée. D'autre part, l'élaboration des dépôts en température se traduit par une augmentation de leur température d'intégration. Enfin, d'un point de vue dynamique, la vitesse maximale de pompage est mesurée au cours du palier de température à 400°C. Elle y est estimée à 4.2×10^{-12} mol/cm².s. Cette valeur implique, pour l'exemple présenté en 1.1.3 (page 37) d'une cavité MEMS de 0.3 mm³ à 10 mbar après scellement, un vidage en quelque 16 minutes.

3.2.2 Comportement des dépôts multicouches à base de titane

Dans le cadre du projet MiNaTorr, la réduction de la température d'intégration des NEG par l'ajout de sous-couches métalliques a été mise en évidence (résultats présentés en 1.3.3, page 52). Afin d'établir de quelle manière s'opère cette modification de comportement, l'étude se concentre sur deux matériaux de sous-couche : le platine et le chrome.

• Etude du paramètre épaisseur de la sous-couche

L'influence de l'épaisseur de la sous-couche sur la morphologie de NEG multicouches Ti 100 nm/Cr/Ti 450 nm a été analysée en 2.3.3. Aucune modification notable n'a été

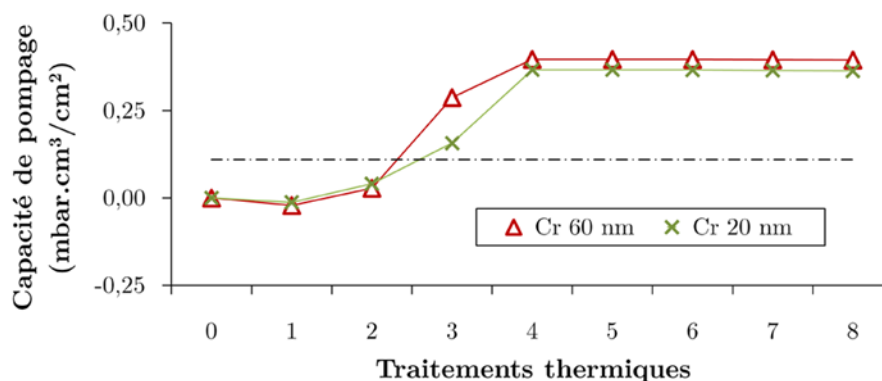


FIGURE 3.27 – Capacité de pompage : influence de l'épaisseur de la sous-couche pour le getter Ti 100 nm/Cr/Ti 450 nm

mise en évidence pour deux épaisseurs de chrome : 20 nm (multi-Ti 1-10) et 60 nm (multi-Ti 1-09). Afin de déterminer une éventuelle modification du comportement, ces deux dépôts sont analysés par mise en ampoule. Les échantillons sont conditionnés selon le protocole n°2 de mise en ampoule et activés par traitements thermiques successifs. Les courbes de pompage en capacité obtenues sont présentées sur la figure 3.27. Celles-ci mettent en évidence un comportement identique pour les deux dépôts : $T_i = 350^\circ\text{C}$ et $Cp = 0.38 \pm 0.02 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$. La réduction d'épaisseur de la sous-couche de chrome ne détériore donc pas les performances de pompage du NEG.

• Etude du paramètre nature de la sous-couche

Le tableau 3.5 présente les résultats expérimentaux obtenus pour deux échantillons multicouches, traités thermiquement par recuits successifs en ampoule (conditionnement selon le protocole n°2 de mise en ampoule). Les résultats obtenus dans le cadre du projet MiNaTorr pour les mêmes matériaux de sous-couche sont rappelés (conditionnement selon le protocole de mise en ampoule n°1 avec prétraitement). Le choix d'épaisseurs plus fines pour les nouveaux dépôts est lié au souci de réduction du temps de procédé et du coût de l'élaboration des NEG couches minces, en vue de leur intégration ultérieure dans les MEMS.

Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			T_i (°C)	Cp_{max} (mbar.cm ³ /cm ²)
	CA	SC	CG		
multi-Ti 1-02	Ti 100	Pt 60	Ti 450	450	0.32
multi-Ti 1-09	Ti 100	Cr 60	Ti 450	350	0.40
MiNaTorr TiPtTi	Ti 100	Pt 50	Ti 1000	325	0.17
MiNaTorr TiCrTi	Ti 100	Cr 50	Ti 1000	325	0.13

TABLE 3.5 – *Comportement des NEG multicouches -1-*

Les deux dépôts élaborés pour les besoins de l'étude présentent une température d'intégration élevée : 450°C et 350°C pour le platine et le chrome respectivement, contre 325°C dans le cadre du projet MiNaTorr. Cette différence de comportement s'explique d'une part par le protocole expérimental mis en œuvre : l'absence de prétraitement dans le protocole n°2 de mise en ampoule induit une perte partielle (voire totale dans le cas du platine) de l'effet de sous-couche. Le prétraitement sous vide semble donc impliquer une modification du comportement des NEG multicouches, tandis que sa suppression s'était révélée sans conséquence pour les dépôts monocouches, en 3.2.1. D'autre part, la réduction de l'épaisseur de la couche getter de titane (450 nm contre $1 \mu\text{m}$ dans le cadre du projet MiNaTorr) implique une modification de la morphologie de surface et de la microstructure des NEG couches minces (étudiées en 2.3.3, page 99). Les observations microscopiques ont mis en évidence, dans le cas de l'empilement Ti/Pt/Ti, l'augmentation de l'évasement des grains de titane et de la quantité de vides inter- et intragranulaires avec l'épaisseur de la couche getter. Aussi l'empilement possédant une couche supérieure de Ti de $1 \mu\text{m}$ doit-il présenter une surface d'échange plus importante avec le gaz à piéger.

Si le protocole n°2 de mise en ampoule induit une atténuation de l'effet de sous-couche, la capacité de pompage des nouveaux dépôts est améliorée : 0.32 et $0.40 \text{ mbar.cm}^3/\text{cm}^2$ pour le platine et le chrome respectivement. En effet, cette augmentation par rapport aux dépôts du projet MiNaTorr est liée à la pression initiale de gaz dans les ampoules : 0.2 mbar de N_2 dans le cadre du protocole n°2, contre 0.1 mbar dans le cadre du premier. D'autre part, l'écart mesuré entre les deux dépôts est lui-aussi dû à la quantité initiale de

gaz introduite dans les ampoules : 1.93×10^{-8} moles de N_2 pour le dépôt multi-Ti 1-02, contre 1.97×10^{-8} moles pour le dépôt multi-Ti 1-09.

Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			T_i (°C)	Cp_{max} (mbar.cm ³ /cm ²)
	CA	SC	CG		
multi-Ti 2-10	Ti 20	Pt 20	Ti 200	450	0.40
multi-Ti 1-24	Ti 20	Cr 20	Ti 200	450	0.43

TABLE 3.6 – *Comportement des NEG multicouches -2-*

Le tableau 3.6 présente les résultats de l'analyse comportementale pour deux dépôts multicouches, aux épaisseurs réduites par rapports aux dépôts multi-Ti 1-02 et 1-09. Ainsi les dépôts multi-Ti 2-10 et 1-24 possèdent une couche supérieure de titane de 200 nm. La température d'intégration mesurée dans les deux cas est alors de 450°C : l'effet de sous-couche n'est donc plus observé. L'épaisseur de chacune des trois couches des empilements ayant été réduites, la perte d'effet de sous-couche ne peut être attribuée à la seule réduction de l'épaisseur de la couche supérieure de titane. Néanmoins, dans le cas de la sous-couche de chrome, les résultats présentés ci-avant sur l'influence de l'épaisseur de la sous-couche indiquent que la réduction de cette dernière ne modifie pas le comportement des NEG multicouches.

Dépôt	Matériau + épaisseur (nm)			T_i (°C)	Cp_{max} (mbar.cm ³ /cm ²)
	CA	SC	CG		
multi-Ti 1-15	Ti 10	Cr 55	Ti 35		pas d'activation

TABLE 3.7 – *Comportement des NEG multicouches -3-*

Le tableau 3.7 présente les résultats de l'analyse comportementale pour un dépôt aux épaisseurs de nouveau réduites : pour le dépôt multi-Ti 1-15, aucun effet de pompage n'est mesuré dans l'ampoule au cours des traitements thermiques d'activation. Pourtant, l'épaisseur de la couche getter de titane (35 nm) est supérieure à la limite théorique calculée précédemment en 3.2.1 (15 nm). Aussi le masquage du pompage de N_2 par le dégazage d'hydrogène et la formation d'hydrocarbures (mis en évidence précédemment) peut-elle être envisagée. Néanmoins, seule une analyse RGA des gaz dans l'ampoule à l'issue des traitements thermiques d'activation permettrait de s'en assurer.

• Etude de la cinétique de pompage

Deux dépôts multicouches sont sélectionnés pour l'analyse de la cinétique du pompage : Ti 20 nm/Pt 20 nm/Ti 200 nm (multi-Ti 2-10) et Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm (multi-Ti 1-24). Ces dépôts possèdent la même épaisseur de couche getter de titane que le dépôt monocouche analysé précédemment (page 142). Les échantillons sont conditionnés selon le protocole de mise en ampoule n°2 et activés par paliers de température de 10 minutes, de 50°C à 450°C par pas de 25°C. La figure 3.28 présente l'évolution de la pression dans les ampoules au cours de l'activation des échantillons. La courbe correspondant à l'analyse précédente du dépôt Ti 200 nm sur SiO_2 natif (mono-Ti 1-22) est fournie pour comparaison. En premier lieu, les deux dépôts multicouches présentent un effet de pompage, confirmant ainsi les mesures par recuits successifs (tableau 3.6). Il est important de remarquer que dans les deux cas, la chute de pression dans l'ampoule commence lors du palier à 350°C, de la même manière que pour le dépôt monocouche de titane.

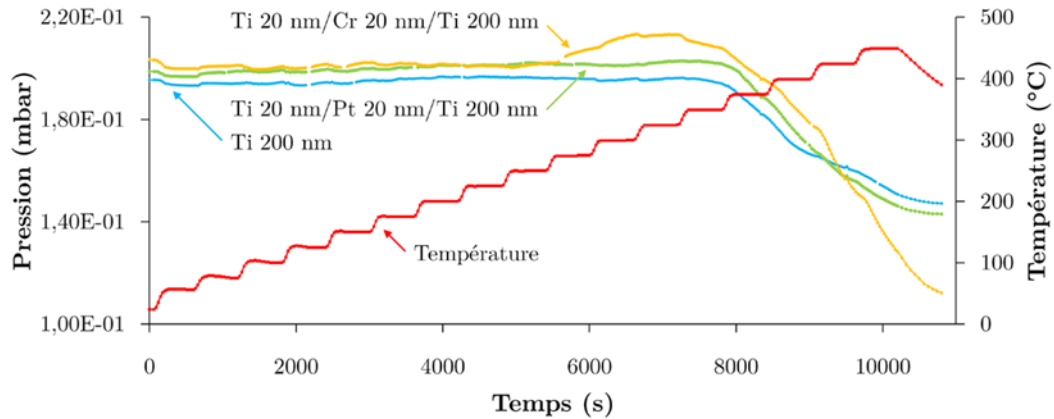


FIGURE 3.28 – Analyse dynamique du pompage des dépôts multicouches Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm et Ti 20 nm/Pt 20 nm/Ti 200 nm

Le comportement des dépôts multicouches diffère pourtant de celui du dépôt monocouche en plusieurs points. Le dépôt possédant la sous-couche de chrome présente une cinétique de pompage plus rapide que celle du titane seul. Aussi, malgré un dégazage conséquent dès 275°C, sa vitesse de pompage plus importante se traduit par une pression finale dans l'ampoule plus faible. Il est par ailleurs à remarquer que la température à laquelle débute le dégazage est similaire à celle mesurée précédemment pour l'ampoule contenant un échantillon de substrat silicium (page 132). La vitesse de pompage maximale pour ce dépôt est atteinte au cours du palier à 425°C. Elle est estimée à 9.0×10^{-12} mol/cm².s. La capacité de pompage calculée à température ambiante, à l'issue du cycle thermique, est de 0.29 mbar.cm³/cm².

Le dépôt multicouche Ti/Pt/Ti présente une cinétique de pompage proche de celle du dépôt monocouche de titane. Ce résultat est en accord avec la caractérisation comportementale par recuits successifs en ampoule, présentée précédemment. L'analyse dynamique confirme ainsi l'atténuation de l'effet de sous-couche liée à la réduction d'épaisseur de la couche supérieure de titane. La vitesse de pompage maximale est atteinte lors du palier à 400°C. Elle y est estimée à 5.2×10^{-12} mol/cm².s. La capacité de pompage calculée à température ambiante, à l'issue du cycle thermique, est de 0.16 mbar.cm³/cm².

Pour les deux dépôts multicouches, les capacités de pompage mesurées à température ambiante sont plus faibles que celles obtenues à l'issue de l'analyse par recuits successifs (tableau 3.6). De nouveau, ces résultats s'expliquent par la différence de budget thermique fourni aux échantillons au cours de la caractérisation.

Afin de valider l'hypothèse d'atténuation de l'effet de sous-couche par réduction de l'épaisseur des dépôts, l'analyse cinétique d'un dépôt Ti 100 nm/Cr 20 nm/Ti 450 nm (multi-Ti 1-10) est réalisée. La figure 3.29 (échelle logarithmique) présente la courbe d'évolution de pression obtenue pour ce NEG. Celle-ci met en évidence l'accélération de la chute de pression dans l'ampoule par rapport au dépôt Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm. La différence de comportement devient significative à partir du palier de température à 400°C. La vitesse de pompage maximale est atteinte au cours du palier à 425°C, et est estimée à 3.7×10^{-11} mol/cm².s. Il peut être remarqué, au cours de ce palier de température, l'existence de deux régimes de pompage : la pression chute de plus d'une décade au cours des 5 premières minutes, puis d'un tiers de décade au cours des 5 minutes suivantes. L'existence potentielle de deux mécanismes de pompage permettant d'expliquer ce comportement sera discutée par la suite.

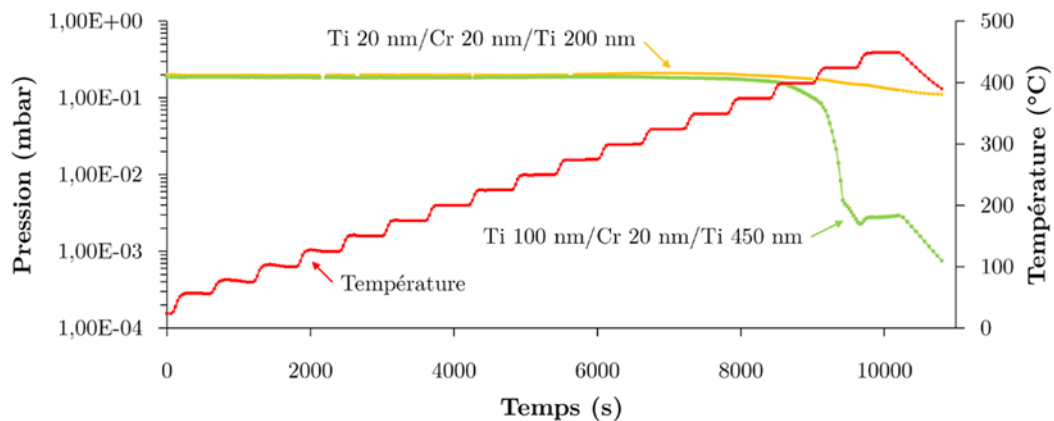


FIGURE 3.29 – Analyse dynamique du pompage des dépôts multicouches *Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm* et *Ti 100 nm/Cr 20 nm/Ti 450 nm*

• Conclusion sur le comportement des dépôts multicouches

La réduction de la température d'intégration des NEG par l'ajout d'une sous-couche, mise en lumière dans le cadre du projet MiNaTorr, est confirmée par la présente étude. Néanmoins, il apparaît que contrairement au cas des dépôts monocouches, l'absence de prétraitement dans le cadre du protocole n°2 de mise en ampoule entraîne pour les dépôts multicouches une atténuation de l'effet de réduction de la température d'intégration par la sous-couche. De plus, cette perte d'effet de sous-couche semble accentuée par la réduction d'épaisseur de la couche getter de titane.

L'analyse dynamique semble mettre en évidence une différence uniquement cinétique du pompage entre les différents NEG couches minces : le pompage s'amorce à la même température pour l'ensemble des dépôts. Le report sur la figure 3.30 des valeurs de vitesses de pompage déterminées pour les quatre dépôts NEG analysés dynamiquement met en évidence la similitude du comportement jusqu'à 375°C, puis les différences pour les températures supérieures. Afin d'affiner l'analyse dynamique de l'effet getter, les aspects énergétiques du pompage sont à considérer.

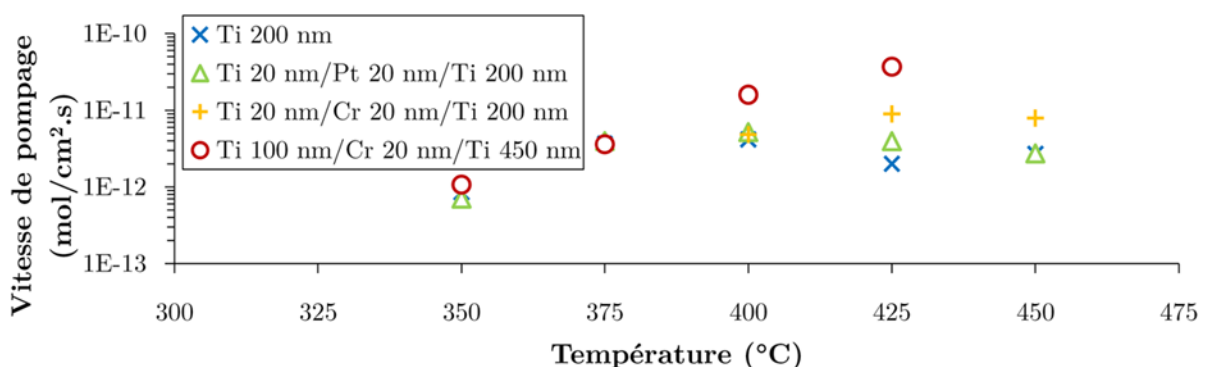


FIGURE 3.30 – Bilan des vitesses de pompage estimées pour les NEG couches minces

3.2.3 Estimation de l'énergie d'activation apparente du pompage

Les figures 3.26, 3.28 et 3.29 mettent en lumière les différences cinétique de pompage des dépôts getters analysés. Le piégeage de l'azote y apparaît comme un phénomène

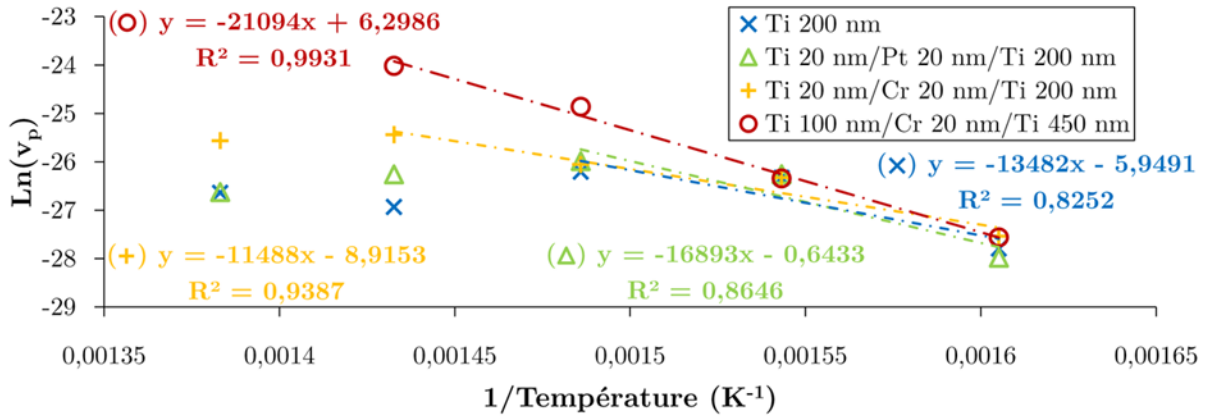


FIGURE 3.31 – Détermination des énergies d'activation apparente de pompage des NEG

thermiquement activé. Afin de le vérifier, il est possible de chercher à exprimer la vitesse apparente de pompage des NEG v_p (mol/cm².s) sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$v_p = v_0 \cdot e\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

avec v_0 le terme pré-exponentiel (mol/cm².s), et E_a l'énergie d'activation apparente du mécanisme de pompage (J/mol). La figure 3.31 présente les valeurs de $\ln(v_p)$ en fonction de $1/T$ pour les dépôts Ti 200 nm (mono-Ti 1-22), Ti 20 nm/Pt 20 nm/Ti 200 nm (multi-Ti 2-10), Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 200 nm (multi-Ti 1-24) et Ti 100 nm/Cr 20 nm/Ti 450 nm (multi-Ti 1-10). Pour les trois dépôts possédant une couche getter de 200 nm, une zone linéaire est observée pour les premiers stades du pompage : de 350°C à 400°C pour les dépôts Ti monocouche et Ti/Pt/Ti, de 350°C à 425°C pour le dépôt Ti/Cr/Ti. Dans ces zones, l'évolution de $\ln(v_p)$ peut, par conséquent, être approchée à l'aide d'une droite. Le coefficient directeur de cette droite donne alors accès à la valeur de l'énergie d'activation apparente du pompage. Les valeurs ainsi estimées sont de : 112 kJ/mol, 140 kJ/mol, et 115 kJ/mol, pour les dépôts Ti monocouche, Ti/Pt/Ti, et Ti/Cr/Ti respectivement. Dans le cas du dépôt multicouche possédant la couche getter de 450 nm, la droite approchant les mesures expérimentales fournit une énergie d'activation apparente de 175 kJ/mol.

Pour les dépôts possédant une couche getter de 200 nm, la figure 3.31 met clairement en évidence le ralentissement du piégeage de l'azote dans les hautes températures (au-delà de 400°C pour le dépôt Ti monocouche et Ti/Pt/Ti, au-delà de 425°C pour le dépôt Ti/Cr/Ti). Des mécanismes susceptibles d'expliquer ce comportement ont été proposés précédemment pour le dépôt Ti monocouche : dégazage d'espèces masquant l'accélération du pompage de l'azote ou limite intrinsèque réelle du NEG. Si ces mêmes mécanismes sont envisageables pour les dépôts multicouches, leur influence n'apparaît pas aussi intense. Ainsi, dans le cas du dépôt Ti/Pt/Ti, le ralentissement observé entre les paliers à 400°C et 425°C n'est que d'environ 24 %, contre plus de 50 % pour le dépôt monocouche. Dans le cas du dépôt Ti/Cr/Ti, ce ralentissement est encore plus faible (environ 12 %), et n'intervient qu'au-delà du palier à 425°C.

Compte-tenu des approximations réalisées au cours de l'analyse, il peut être considéré que les valeurs d'énergie d'activation apparente estimées précédemment pour les trois dépôts possédant une couche getter de 200 nm sont du même ordre de grandeur. Il en découle que le même mécanisme semble contrôler le pompage de l'azote pour les trois dépôts, dans la gamme de températures pour laquelle elles ont été déterminées. Si la diffusion de l'azote dans le titane semble être le mécanisme principal de l'effet

getter, la valeur d'énergie d'activation obtenue dans la littérature est bien plus élevée : 224 kJ/mol (d'après [11]). LeClaire rapporte la même valeur d'énergie en [12]. Ferrario [6] rapporte quant à lui une valeur sensiblement inférieure : 189 kJ/mol. Néanmoins aucune de ces trois sources ne précise quel type de diffusion est étudiée (volume, joints de grains ou dislocations). Pour autant, la différence de près de 50 % par rapport aux valeurs expérimentales met en évidence un piégeage plus rapide que celui prévu par la littérature. Aussi, compte-tenu des observations microscopiques présentées dans le chapitre précédent, il peut d'ores et déjà être envisagé un rôle spécifique de la microstructure des NEG couches minces dans la diffusion de l'azote, notamment via les joints de grains. Néanmoins, afin de déterminer plus précisément de quelle manière la microstructure influe sur le comportement des getters, l'analyse disjointe des mécanismes d'activation et de pompage paraît nécessaire.

3.3 Etude des mécanismes d'activation et de pompage

Jusqu'à présent, l'analyse comportementale des getters couches minces s'est attachée à étudier les dépôts à l'échelle macroscopique en suivant l'évolution de la pression de gaz au sein des ampoules en verre durant l'activation des échantillons. Cela a permis de comparer les performances de différents dépôts NEG en vue de leur intégration dans les MEMS. En revanche, cette échelle d'analyse et les méthodes de caractérisation qui lui sont associées ne rendent pas compte des mécanismes à l'origine des différences comportementales observées. Aussi l'étude des mécanismes d'activation et de pompage des getters nécessite-t-elle la mise en œuvre d'outils de caractérisation à l'échelle microscopique, en complément de l'étude microstructurale présentée en 2.3 (page 76).

Dans un premier temps, les mécanismes de l'activation sont analysés en dissociant la caractérisation de l'oxyde natif du titane, sa réduction en température, et la diffusion de l'oxygène dans le volume. Sont étudiés à cette occasion l'effet barrière de la sous-couche dans le cas des dépôts multicouches, et le rôle de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène. Dans un second temps, le piégeage de l'azote est analysé, ainsi que les effets de sous-couche et de microstructure sur sa diffusion. Enfin des phénomènes "parasites" sont mis en lumière, tels le piégeage du carbone et du fluor, ou encore la formation d'hydrocarbures.

3.3.1 Activation

Comme mentionné précédemment, l'activation d'un getter non-évaporable correspond à la régénération de l'état métallique de sa surface [5]. La réduction de l'oxyde natif des NEG couches minces et la diffusion de l'oxygène est donc étudiée dans cette première section.

• Caractérisation de l'oxyde natif

La figure 3.32 présente le spectre XPS du niveau de cœur Ti 2p du titane, obtenu pour un dépôt monocouche Ti 100 nm sur SiO₂ natif (mono-Ti 1-14), lors de son analyse après élaboration (40 jours à l'air ambiant). La déconvolution du spectre est réalisée en considérant 5 contributions :

- le titane métallique Ti⁰ ;

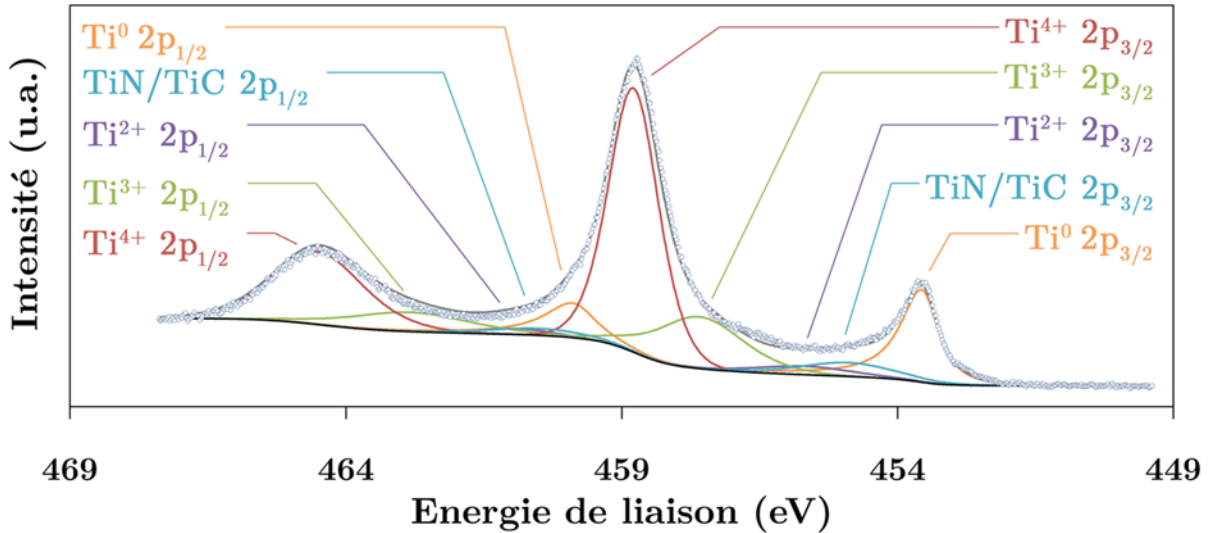


FIGURE 3.32 – Déconvolution du spectre XPS du niveau de cœur $Ti\ 2p$ pour le dépôt monocouche $Ti\ 100\ nm$, après élaboration (40 jours) (unité arbitraire)

- les états d'oxydation Ti^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} , correspondant respectivement aux oxydes TiO , Ti_2O_3 et TiO_2 ;
- le nitrure TiN et le carbure TiC (non dissociés car trop proches en énergie).

Le spectre fait apparaître une contribution majoritaire d'oxyde TiO_2 à 459.3 eV et 465.0 eV (pour $Ti^{4+}\ 2p_{3/2}$ et $Ti^{4+}\ 2p_{1/2}$ respectivement). La présence de TiO_2 en surface du dépôt est en accord avec l'oxydation du getter à l'atmosphère, comme le décrivent Mc Cafferty et Wightman [13]. La présence de la contribution du titane métallique Ti^0 à 454.2 et 460.0 eV (pour $Ti^0\ 2p_{3/2}$ et $Ti^0\ 2p_{1/2}$ respectivement) implique que l'analyse s'effectue sur une épaisseur supérieure à celle de la couche d'oxyde natif. La profondeur d'analyse d (nm) du faisceau X est donnée par la formule (d'après [14]) :

$$d = 3\lambda \cdot \sin\theta$$

où λ est le libre parcours moyen des photoélectrons (nm), et θ l'angle de collection de ces derniers (degrés). Le libre parcours moyen des photoélectrons peut se calculer à partir de la formule proposée par Seah et Dench [15] :

$$\lambda = 538 \cdot a \cdot E^{-2} + 0.41 \cdot a^{3/2} \cdot E^{1/2}$$

avec a^3 le volume occupé par un atome dans le solide (nm^3), et E l'énergie des photoélectrons (eV). La source de rayons X utilisée dans le cadre de ces analyses étant une source aluminium, l'énergie des photoélectrons vaut $E_{AlK\alpha} - Eb_{Ti}$, soit 1032.4 eV ($1486.6 - 454.2\ eV$). D'autre part, le volume de la maille hexagonale du titane étant de $0.106\ nm^3$, le volume occupé par chaque atome de titane est de $0.018\ nm^3$. Le libre parcours moyen alors calculé vaut $\lambda = 1.77\ nm$. Le détecteur étant dirigé selon la normale à l'échantillon ($\theta = 90^\circ$), l'épaisseur sondée est d'environ 5.3 nm. Par conséquent, la couche d'oxyde natif sur le titane est inférieure à 5.3 nm d'épaisseur¹². Cette valeur est en accord avec celle estimée à partir de l'observation TEM réalisée sur le dépôt monocouche $Ti\ 450\ nm$ sur SiO_2 natif (mono-Ti 1-01), illustrée sur la figure 2.19 (page 80) : environ 3 nm.

12. un calcul plus rigoureux nécessiterait de prendre en compte le libre parcours moyen des photoélectrons dans chacun des oxydes.

La déconvolution du spectre XPS sur la figure 3.32 met également en évidence la présence des sous-oxydes Ti_2O_3 et TiO . Cette observation est en accord avec celle de Mc Cafferty et Wightman [16] : l'analyse XPS de l'oxyde natif en surface de feuilles de titane (d'épaisseur 0.25 mm et de pureté 99.99 %) leur permet de mettre en évidence la contribution des états d'oxydation Ti^{2+} et Ti^{3+} . Les contributions relatives rapportées par les auteurs sont de 0.77, 0.13 et 0.092 pour les oxydes TiO_2 , Ti_2O_3 et TiO respectivement (aucune contribution du titane métallique n'est mesurée). Pour le dépôt monocouche Ti 100 nm sur SiO_2 natif analysé dans le cadre de cette étude, les contributions relatives des trois états d'oxydation sont estimées à 0.71, 0.24 et 0.04 respectivement. La différence pour les deux sous-oxydes peut être attribuée à la prise en compte du titane métallique, du nitrure et du carbure dans la déconvolution effectuée.

La figure 3.33 présente le spectre XPS du niveau de cœur $O 1s$ de l'oxygène pour le même dépôt monocouche (mono-Ti 1-14) après élaboration. La déconvolution du spectre est obtenue en prenant en compte 4 contributions :

- l'oxygène lié à un atome de titane au degré d'oxydation +IV ($O-Ti^{4+}$) ;
- l'oxygène lié à un atome de titane au degré d'oxydation +II ou +III ($O-Ti^{2+/3+}$) ;
- l'oxygène appartenant à un groupement O-H ;
- l'oxygène appartenant à un groupement H_2O .

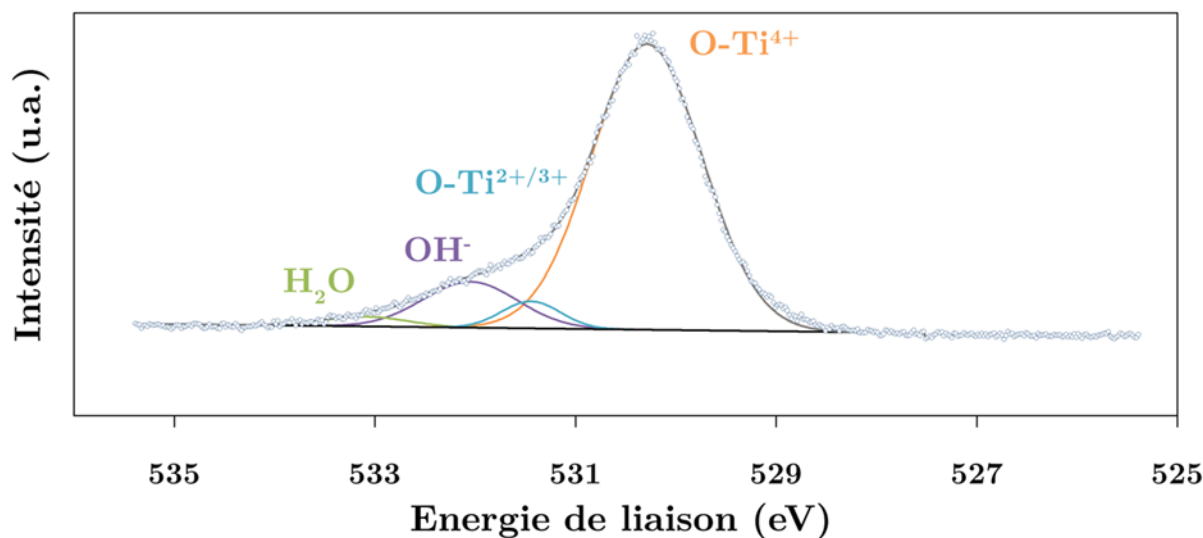


FIGURE 3.33 – Déconvolution du spectre XPS du niveau de cœur $O 1s$ pour le dépôt monocouche Ti 100 nm, après élaboration (40 jours)

Le spectre de l'oxygène obtenu est en accord avec le spectre du titane de la figure 3.32. Il apparaît en effet une contribution majoritaire de liaisons $O-Ti^{4+}$ (530.9 eV), correspondant à l'oxyde TiO_2 mesuré précédemment. Le pic associé aux liaisons $O-Ti^{2+/3+}$ (531.4 eV) confirme pour sa part la présence de sous-oxydes TiO et Ti_2O_3 dans l'épaisseur analysée. Enfin, les contributions à 532.4 et 533.2 eV sont attribuées à la contamination surfacique de l'échantillon suite à l'exposition du dépôt à l'atmosphère.

• Réduction de l'oxyde natif

Deux modes d'activation sont à considérer dans cette étude : l'activation sous vide et l'activation sous N_2 (en ampoule). L'activation sous vide est celle pour laquelle la littérature est la plus abondante. En effet, le domaine ayant le plus contribué à l'étude des matériaux getters est celui des installations sous ultravide. Dans ce cas, l'activation

des getters se fait par définition dans des conditions d'ultravide. La plupart des techniques d'analyse chimiques (XPS, SIMS) s'effectuant également sous vide, le lien entre les mesures et le comportement final des NEG est direct. Par opposition, le lien est plus difficile à établir lorsqu'il s'agit de s'intéresser à l'intégration des getters dans les MEMS. En effet, l'activation du NEG est réalisée dans ce cas soit en présence de gaz, soit, dans le meilleur des cas, dans un vide primaire (de l'ordre de quelques millibars). Les mécanismes en jeu au cours de ce type d'activation ne sont donc pas nécessairement les mêmes que ceux intervenant sous vide. Dès lors, l'analyse d'échantillons activés sous vide et sous N_2 est nécessaire à la compréhension globale du mécanisme getter.

L'activation sous vide est réalisée dans la chambre de préparation de l'équipement XPS décrit en 3.1.4 (page 132). Trois traitements thermiques successifs d'une heure sont réalisés sur le dépôt monocouche Ti 100 nm, à 200°C, 300°C et 400°C. A l'issue de chaque recuit, la surface du dépôt est analysée à température ambiante. Les figures 3.34 et 3.35 présentent l'évolution du spectre du niveau de cœur Ti 2p du titane et l'évolution de chacune des contributions. La déconvolution est réalisée avec les mêmes paramètres que précédemment.

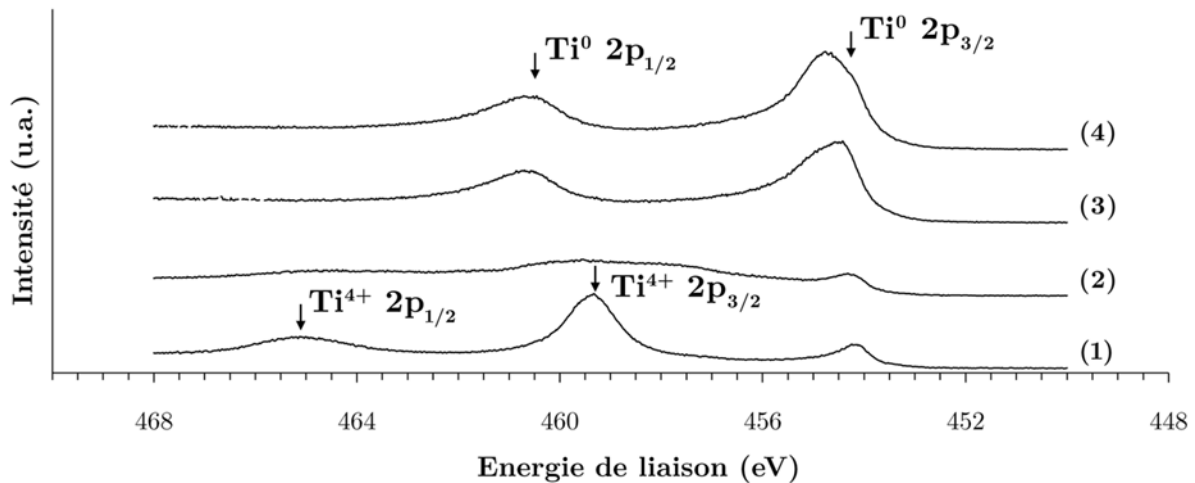


FIGURE 3.34 – Spectres XPS du niveau de cœur Ti 2p pour le dépôt monocouche Ti 100 nm analysé après dépôt (1), et après traitements thermiques successifs de 1 heure à 200°C (2), 300°C (3) et 400°C (4)

Le premier traitement thermique sous vide à 200°C induit une réduction de la contribution de l'état d'oxydation Ti^{4+} au profit des états Ti^{2+} et Ti^{3+} . Ce phénomène traduit la réduction partielle de l'oxyde TiO_2 en sous-oxydes Ti_2O_3 et TiO . La diminution de la contribution de l'état d'oxydation Ti^{4+} se poursuit à l'issue du second traitement thermique à 300°C. Néanmoins, contrairement au recuit précédent, seule la contribution de l'état d'oxydation Ti^{2+} augmente, témoignant de la réduction de TiO_2 et Ti_2O_3 au profit de TiO . D'autre part, ce traitement thermique s'accompagne de l'augmentation de la contribution du titane métallique Ti^0 , ainsi que des nitrures et carbures (en témoigne, sur la figure 3.34, le décalage du pic par rapport à la position de l'état d'oxydation 0). Le retour à l'état métallique de la surface du getter intervient donc simultanément avec la formation de TiN et de TiC . A l'issue du dernier recuit à 400°C, la contribution de titane métallique reste stable et majoritaire. La contribution de l'état d'oxydation Ti^{2+} décroît de 15%, témoignant de la poursuite de la dissolution de l'oxygène dans le volume du dépôt. En revanche, la contribution des carbures et des nitrures double par rapport au recuit précédent.

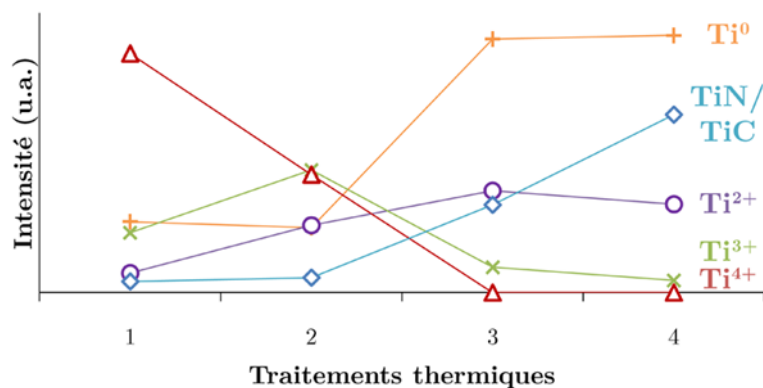
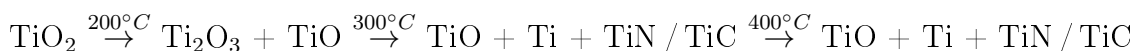


FIGURE 3.35 – Evolution des contributions du niveau de cœur $Ti\ 2p$ pour le dépôt monocouche $Ti\ 100\text{ nm}$ analysé après dépôt (1), et après traitements thermiques successifs de 1 heure à 200°C (2), 300°C (3) et 400°C (4)

La réduction de l'oxyde natif lors de l'activation sous vide du dépôt monocouche $Ti\ 100\text{ nm}$ peut se résumer de la manière suivante :



Ce mécanisme de réduction de l'oxyde natif en sous-oxydes au cours de l'activation des NEG se retrouve dans la littérature sur des alliages NEG. Ainsi, les mesures obtenues pour le dépôt monocouche $Ti\ 100\text{ nm}$ se rapprochent de celles de Li et al. [17], obtenues par *synchrotron radiation photoemission spectroscopy* : la réduction partielle de TiO_2 en sous-oxydes est observée pour un alliage getter $Ti\text{-Zr-V}$ (32 : 15 : 53 % at.) lors du traitement thermique sous UHV ($\sim 10^{-9}$ mbar) à 120°C pendant 30 minutes. Matolín et Johánek [18] observent le même phénomène par *static secondary ion mass spectroscopy* lors du traitement thermique sous UHV (5×10^{-11} mbar) à 120°C pendant 4 heures de deux alliages getters $Ti\text{-Zr-V}$ (de stœchiométrie 27 : 25 : 48 et 58 : 22 : 20).

L'activation des getters sous N_2 , pour sa part, est réalisée par mise en ampoule à l'aide du protocole n°2. Dès lors, il n'est pas possible d'effectuer, comme dans le cas précédent de l'activation sous vide, des analyses XPS de surface après chaque recuit successif. Aussi la mise en œuvre d'analyses XPS en *depth profiling* sera-t-elle préférée pour ces dépôts, afin d'étudier la diffusion des espèces piégées dans leur volume.

• Mise en évidence de la diffusion de l'oxygène

La réduction de TiO_2 en sous-oxydes, puis en titane métallique, implique la disparition progressive de l'oxygène de la couche sondée en surface par le faisceau XPS. La figure 3.36 présente l'évolution des contributions du niveau de cœur $O\ 1s$ pour le dépôt monocouche $Ti\ 100\text{ nm}$ au cours de son activation sous vide. Il apparaît que le premier recuit d'une heure à 200°C entraîne une diminution de la contribution des liaisons $O\text{-}Ti^{4+}$, initialement majoritaire, au profit de liaisons $O\text{-}Ti^{2+/3+}$. Néanmoins, la somme de ces contributions, représentée en pointillés, ne décroît que d'environ 10 %. Ceci indique que la réduction de l'oxyde majoritaire TiO_2 en sous-oxydes n'est que partielle, et s'effectue sans modification de la quantité totale d'oxygène dans l'épaisseur sondée. Au contraire, le recuit à 300°C entraîne une diminution de près de 75 % de la contribution des liaisons $O\text{-}Ti^{n+}$ ($n = 2, 3, 4$), sans modification notable de celles de OH^- et H_2O . Ceci indique une diminution effective de la quantité d'oxygène présente dans l'épaisseur sondée. Compte-tenu de l'amplitude

de la diminution observée, il peut être conclu que l'activation est en cours à l'issue de ce traitement thermique. Ainsi, la température d'activation du dépôt monocouche Ti 100 nm sur SiO₂ natif se situe entre 200°C et 300°C. Le phénomène de réduction de la quantité d'oxygène dans la zone sondée se poursuit lors du recuit à 400°C, mais avec une amplitude moindre.

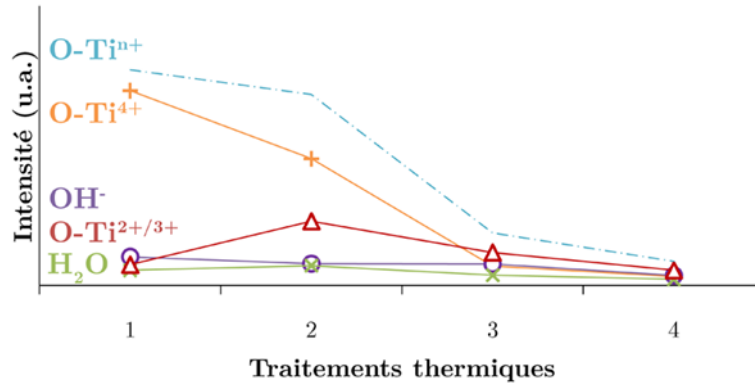


FIGURE 3.36 – Evolution des contributions du niveau de cœur O 1s pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : avant (1) et après recuits à 200°C (2), 300°C (3) et 400°C (4)

Si l'ensemble des auteurs observe la disparition progressive de l'oxygène en surface des getters au cours de leur activation, peu mettent en évidence le mécanisme responsable. La diffusion de l'oxygène dans le volume du dépôt est usuellement proposée, sans justification particulière. Seules quelques études mettent réellement en évidence ce processus de diffusion de l'oxygène, dont celle de Bender *et al.* [19], analysant l'activation d'alliages getters Ti-Zr-V par *elastic recoil detection analysis* (UHV-ERDA¹³). L'échantillon après élaboration présente une surface oxydée, se traduisant sur le spectre ERDA par un pic d'oxygène à proximité de la surface. La mise en œuvre de traitements thermiques sous vide ($< 10^{-10}$ mbar) entraîne un élargissement du pic vers le volume du NEG, traduisant une diffusion effective de l'oxygène. Celle-ci reste inférieure à 20 nm pour les recuits successifs de 30 minutes à 160, 180 et 200°C, puis s'accélère à partir de 60 minutes à 240°C (65 nm). De nouveaux traitements thermiques à 240°C pour un total de 180 puis 480 minutes induisent la poursuite de la diffusion de l'oxygène. Ce résultat est en accord avec la température d'activation précédemment estimée pour le dépôt monocouche Ti 100 nm.

• Etude de la diffusion de l'oxygène par *depth profiling*

L'analyse par XPS en *depth profiling* est mise en œuvre dans le cadre de cette étude afin de confirmer le mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le volume du getter. La figure 3.37 présente les profils déconvolués de l'oxygène dans le dépôt monocouche Ti 100 nm (mono-Ti 1-14) après élaboration, après activation sous vide (450°C-1 h- 10^{-8} mbar) et après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ (425°C-1 h, puis 450°C-1 h). La déconvolution est réalisée en prenant en compte trois contributions :

- les groupements H₂O ;
- les groupements OH⁻ ;
- les liaisons O-Tiⁿ⁺ (n=2,3,4) et O-Si.

13. technique de caractérisation consistant à bombarder un échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions et à collecter les particules éjectées. Seuls les atomes plus légers que les ions incidents peuvent être éjectés. Usuellement, des ions He²⁺ sont mis en œuvre afin d'analyser la concentration en hydrogène d'un échantillon. Néanmoins, des ions plus lourds peuvent être utilisés afin de détecter d'autres éléments.

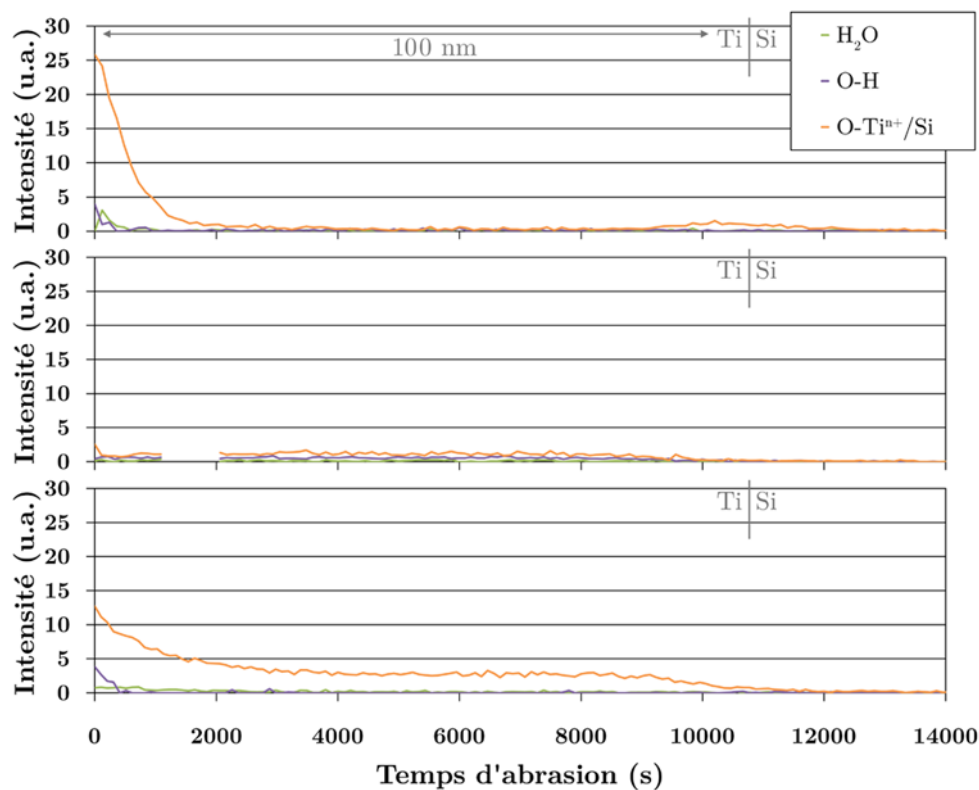


FIGURE 3.37 – Profils XPS de l'oxygène pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation en ampoule sous N_2 (bas)

Le profil obtenu avant activation (figure 3.37, haut) est en accord avec les précédents résultats. Ainsi, l'oxygène engagé dans des liaisons oxydes avec le titane se limite à la surface de l'échantillon, sur une épaisseur estimée à environ 6 nm. Les liaisons hydroxydes ne sont observées qu'en extrême surface de l'échantillon. Enfin, l'oxygène observé au niveau de l'interface Ti / Si (représentée par le trait vertical sur les profils) correspond à l'oxyde natif de silicium, mis en évidence en 2.3.1.

L'activation sous vide (figure 3.37, milieu¹⁴) se traduit par une disparition de l'oxyde en surface, confirmant ainsi les mesures précédentes par XPS de surface. L'oxygène se retrouve dans tout le volume du dépôt, sous la forme de liaisons oxydes, avec une intensité constante sur l'ensemble de l'épaisseur. Son intensité est faible : l'intensité totale de liaisons oxydes pour cet échantillon ne représente que 50 % de celle de l'échantillon avant activation. Une partie de l'oxygène initialement contenu dans la couche d'oxyde natif semble donc avoir quitté le dépôt par recombinaison et désorption au cours du traitement thermique sous vide¹⁵. Li *et al.* [17] envisagent ce mécanisme par réaction avec le carbone afin d'expliquer la disparition de celui-ci de la surface d'alliages NEG Ti-Zr-V (32 : 15 : 53 % at.). Par ailleurs, le profil plat mesuré pour l'oxygène contenu dans le titane indique une diffusion homogène dans le matériau, ce qui implique que le processus de diffusion a atteint l'équilibre (gradient de concentration d'oxygène nul) : le budget thermique fourni au dépôt (450°C-1 h) est donc suffisant à son activation totale.

14. l'absence de mesure entre 1100 et 2100 secondes est due à l'extinction accidentelle de la source X au cours de l'analyse. La gravure de l'échantillon n'est pas impactée.

15. la désorption de l'oxygène sous forme O_2 n'est pas envisageable. En effet, le diagramme d'Ellingham (illustré en A.2) indique pour TiO_2 une pression d'équilibre à 450°C inférieure à 10^{-40} atm.

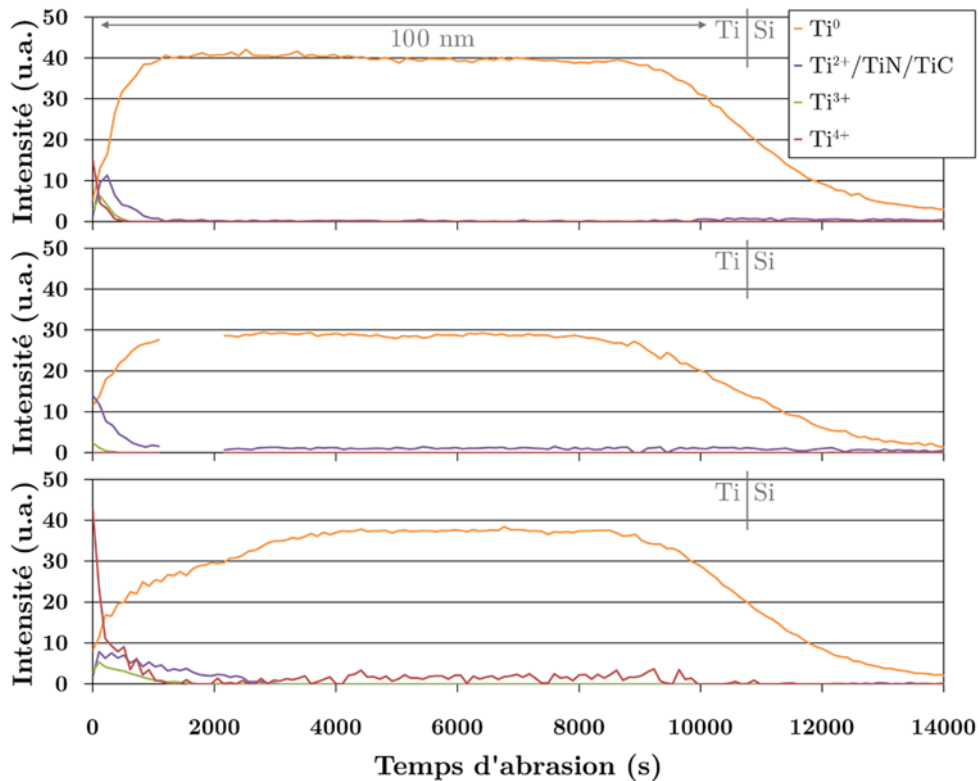


FIGURE 3.38 – Profils XPS du titane pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation sous N_2 (bas)

Les profils obtenus après activation sous N_2 (figure 3.37, bas) font également apparaître une concentration uniforme d'oxygène engagé dans des liaisons oxydes dans toute l'épaisseur du titane. La diffusion de l'oxygène est donc effective. Néanmoins, contrairement au cas de l'activation sous vide, la quantité d'oxygène mesurée dans le volume du dépôt est supérieure à la quantité initialement contenue dans la couche d'oxyde surfacique : environ le double. Aussi la réduction de l'oxyde natif semble-t-elle en premier lieu s'être effectuée uniquement par diffusion de l'oxygène dans le volume du matériau. D'autre part, la concentration plus élevée à proximité de la surface s'explique par la ré-oxydation de l'échantillon au cours de son transfert entre l'ampoule dans laquelle il a été activé et l'équipement d'XPS (environ 30 minutes). Enfin, la présence excessive d'oxygène peut également s'expliquer par d'éventuelles traces d' O_2 dans l'azote initialement injecté dans l'ampoule en verre¹⁶.

L'analyse de la nature exacte des liaisons oxydes engagées dans l'épaisseur du dépôt à l'issue de l'activation (sous vide ou en ampoule) nécessite l'étude des profils déconvolués du titane. Ceux-ci sont représentés sur la figure 3.38. La déconvolution est réalisée en prenant en compte 4 contributions :

- le titane métallique Ti^0 ;
- le titane au degré d'oxydation +II (Ti^{2+}), ainsi que le carbure TiC et le nitrure de titane TiN (non dissociés car trop proches en énergie) ;
- le titane au degré d'oxydation +III (Ti^{3+}) ;
- le titane au degré d'oxydation +IV (Ti^{4+}).

Le profil du titane avant activation (figure 3.38, haut) met en évidence une structure

16. l'azote utilisé, N_2 Bip d'Air Liquide, contient cependant moins de 10 ppb d' O_2 .

étagée de l'oxyde natif. Ainsi, de la surface vers le volume du getter, les états d'oxydation +IV, +III et +II se succèdent sur une épaisseur d'environ 6 nm, avant de laisser place au titane métallique Ti^0 . Cette épaisseur corrobore la valeur obtenue sur le profil de l'oxygène (figure 3.37, haut). Il convient néanmoins de signaler les travaux de Mc Cafferty et Wightman [13] sur l'oxyde natif de titane : les auteurs attribuent la présence des états d'oxydation +II et +III dans le volume du matériau à la réduction de TiO_2 par le faisceau d'argon permettant l'abrasion de l'échantillon au cours de l'analyse. Cette réduction résulterait du retrait préférentiel de l'oxygène lors de la gravure et du réarrangement atomique en surface pour former des sous-oxydes.

A l'issue de l'activation sous vide (figure 3.38, milieu), les états d'oxydation +IV et +III ne sont plus mesurés. Seule reste la contribution de l'état d'oxydation Ti^{2+} (en plus de celle de Ti^0), avec une intensité homogène dans toute l'épaisseur du getter (l'intensité plus importante à proximité de l'interface est à associer à la formation de TiC et de TiN). Ainsi, l'oxygène observé dans le volume du titane après activation (figure 3.37, milieu) est engagé dans des liaisons O- Ti^{2+} .

Contrairement au profil après activation sous vide, le profil à l'issue de l'activation sous N_2 (figure 3.38, bas) ne présente pas de contribution de l'état d'oxydation Ti^{2+} dans l'ensemble de l'épaisseur du dépôt. Cette contribution est limitée à la surface, et peut être associée majoritairement à la formation de TiN (le profil de l'azote présenté sur la figure 3.41 met en effet en évidence la présence de liaisons Ti-N sur la même épaisseur). Néanmoins, une contribution de l'état d'oxydation Ti^{4+} est présente dans toute l'épaisseur du dépôt, en plus de celle à proximité de la surface, liée à la ré-oxydation de l'échantillon.

Qu'il s'agisse de l'activation sous vide ou sous N_2 , les profils XPS précédents mettent en évidence la diffusion de l'oxygène sur toute l'épaisseur de la couche de titane. Compte-tenu du budget thermique fourni aux échantillons, le calcul de la longueur de diffusion X de l'oxygène (d'après l'expression rappelée par Ohring [8] $X = 2\sqrt{D \cdot t}$, avec D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane, déterminé à partir des données thermodynamiques issues de [11] et présentées dans le tableau 1.7, page 47) fournit une valeur d'environ 44 nm dans le cas de l'activation sous vide et 68 nm dans celui de l'activation sous N_2 . Ces deux valeurs sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de titane (100 nm). Aussi les profils observés sont-ils en accord avec un mécanisme de diffusion de l'oxygène dans le titane.

• Effet barrière de la sous-couche à la diffusion de l'oxygène

La mise en œuvre d'une sous-couche dans l'empilement getter répond avant tout au besoin de protéger la couche active de la contamination éventuelle en provenance du substrat. Or, cet effet barrière, s'il est avéré, doit également impacter la diffusion des espèces de la couche getter vers le substrat.

La figure 3.39 présente les profils déconvolués de l'oxygène pour un dépôt multicouche Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 50 nm (multi-Ti 1-21), analysé après élaboration, après activation sous vide ($450^\circ C$ -1 h- 10^{-8} mbar), et après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 à l'aide de dispositif d'analyse dynamique du pompage (paliers successifs de 10 minutes de $50^\circ C$ à $400^\circ C$ par pas de $25^\circ C$, puis de $400^\circ C$ à $450^\circ C$ par pas de $10^\circ C$). Aux contributions considérées pour la déconvolution des spectres précédents s'ajoute celle des liaisons de l'oxygène avec le chrome (au degré d'oxydation +III ou +VI), intégrée à celles avec le titane.

Le profil de l'échantillon analysé avant activation (figure 3.39, haut) met en évidence l'oxydation de la surface du dépôt, sur une épaisseur estimée à environ 6 nm, en accord avec

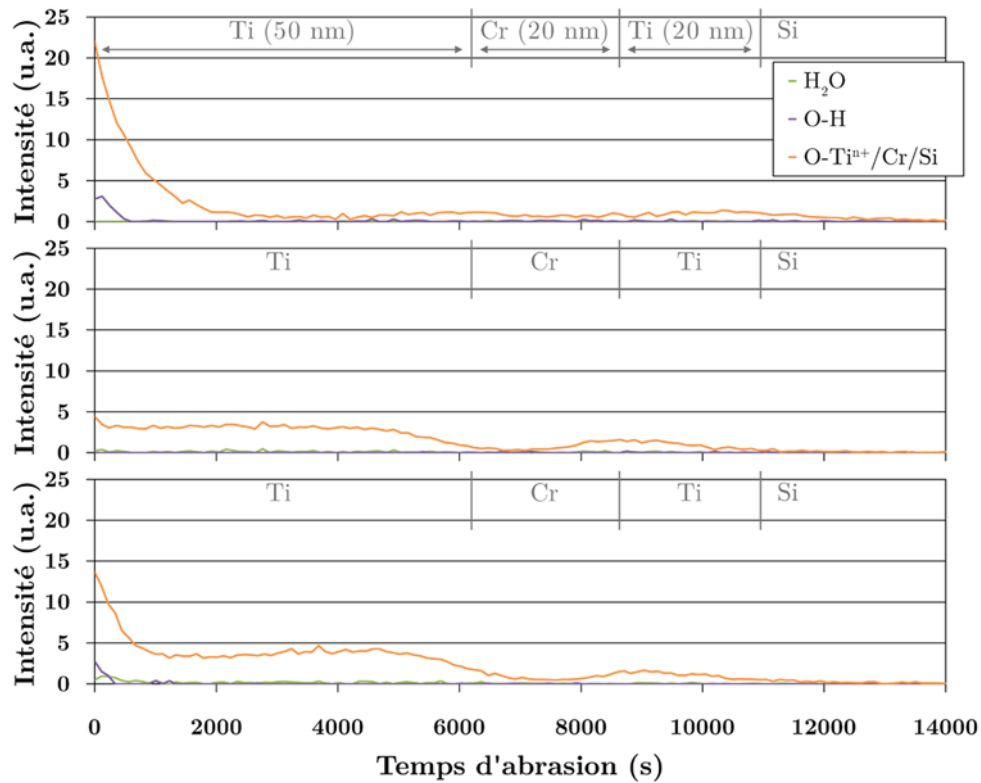


FIGURE 3.39 – Profils XPS de l'oxygène pour le dépôt multicouche Ti 20 nm/Cr 20 nm/Ti 50 nm : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation sous N_2 (bas)

les précédentes observations sur le dépôt monocouche. La présence d'oxyde est également observée à l'interface Ti / Si (correspondant à l'oxyde natif du silicium) et à celle entre le chrome et la couche supérieure de titane. Cette dernière contribution est probablement liée à un piégeage d'espèces au cours de l'élaboration, à partir de la pression partielle d'oxygène ou de H_2O dans le bâti d'évaporation (la pression résiduelle au cours de l'élaboration est d'environ 5×10^{-7} mbar).

L'activation sous vide du dépôt (figure 3.39, milieu) entraîne une diffusion de l'oxygène de surface dans le volume de la couche getter, avec une intensité de nouveau constante sur cette épaisseur. Dans la couche d'accroche, le niveau d'oxygène est également quasi-constant et homogène, à une intensité moindre que dans la couche getter. La diffusion de l'oxygène dans les deux couches de titane de l'empilement est donc effective, confirmant ainsi l'activation du dépôt analysé. La différence de concentration d'oxygène dans chacune des couches de titane à l'issue du recuit semble indiquer un effet barrière de la sous-couche à la diffusion de l'oxygène. Afin de s'en assurer, il convient de comparer les quantités relatives d'oxygène dans chacune des couches. Le tableau 3.8 indique les valeurs obtenues par calcul de l'intensité cumulée des liaisons oxydes (avec Ti, Cr et Si). Il apparaît que l'oxygène présent dans la couche getter à l'issue de l'activation est dû à la diffusion de l'oxygène en surface du dépôt et à l'interface couche getter / sous-couche. De la même manière, l'oxygène présent dans la couche d'accroche est dû à la diffusion de l'oxygène issu de l'oxyde natif du silicium. Ainsi, l'absence de transfert d'oxygène de part et d'autre de la sous-couche, malgré le gradient de concentration, confirme l'effet barrière de la sous-couche à la diffusion de l'oxygène. Il convient néanmoins de noter, compte-tenu de ces résultats, que l'ensemble de l'oxygène contenu initialement dans le dépôt se retrouve à l'issue de l'activation. Aussi, contrairement au dépôt monocouche activé dans les mêmes

conditions, la désorption d'oxygène par réaction avec d'autres espèces, dont le carbone, ne semble pas être intervenue.

Intensité des liaisons oxydes (u.a.)	Couche getter	Couche d'accroche
avant activation	158	34
après activation	152	31

TABLE 3.8 – *Comparaison de l'intensité cumulée des liaisons oxydes dans chacune des couches de titane du dépôt multicouche Ti/Cr/Ti, avant et après activation sous vide (450°C - 1h - 10^{-8} mbar)*

L'activation sous N_2 du dépôt multicouche (figure 3.39, bas) s'accompagne de la même manière de la diffusion de l'oxygène surfacique dans le volume de la couche getter. L'effet barrière de la sous-couche est de nouveau illustré par la différence de concentration dans chacune des deux couches de titane. Enfin, de la même manière que précédemment, la concentration importante d'oxygène à la surface est liée à la ré-oxydation du dépôt au cours de sa remise à l'atmosphère (environ 30 minutes). L'épaisseur de la nouvelle couche d'oxyde formée est estimée à environ 7 nm.

• Lien avec la microstructure

L'observation d'un profil d'oxygène plat dans l'épaisseur des dépôts monocouches et multicouches à l'issue de l'activation sous vide ou sous N_2 semble indiquer que la microstructure de la couche getter de titane est homogène sur l'ensemble de son épaisseur. L'oxygène paraît en effet en mesure, sous condition d'un apport adéquat d'énergie sous forme thermique, de diffuser de manière uniforme dans le titane. Dans le cas du dépôt monocouche de titane, l'homogénéité supposée de la couche getter est en accord avec les observations TEM présentées en 2.3.1 (page 76). En effet, ces observations mettent en évidence la structure quasi-monocristalline selon le pôle $[2\bar{1}\bar{1}0]$ des quelque 100 premiers nanomètres du dépôt Ti 450 nm sur SiO_2 natif. Dans le cas du dépôt multicouche Ti/Cr/Ti, l'absence d'observation TEM empêche de conclure sur l'homogénéité microstructurale de la couche supérieure de titane. Néanmoins, les hypothèses émises en 2.3.3 (page 107) sur la croissance du titane sur la sous-couche de chrome impliqueraient la présence de microcavités à l'interface Ti/Cr. Celles-ci devraient entraîner une diffusion et un piégeage supérieur d'oxygène : le profil d'oxygène pour ce dépôt après activation sous N_2 (figure 3.39) fait effectivement apparaître un léger accroissement de la concentration à l'approche de l'interface Ti/Cr.

La microstructure de la couche mince paraît favorable à la diffusion de l'oxygène : la faible taille des grains, estimée à quelque 40 nm en 2.3.1 (page 76), implique la présence inversement plus élevée de joints de grains dans la couche de titane. La diffusion dans les joints de grains étant plus rapide que dans les grains [20], ceux-ci peuvent expliquer la diffusion rapide de l'oxygène dans le volume du NEG. Par ailleurs, l'augmentation de la taille des grains pour les dépôts élaborés en température (figure 2.21, page 82) implique une diminution du nombre de ces joints de grains. Aussi la vitesse de diffusion de l'oxygène s'en trouve-t-elle réduite. En conséquence, le budget thermique nécessaire à l'activation complète du NEG couches minces augmente avec la température d'élaboration. Ceci se traduit par un décalage de la température d'intégration T_i vers les hautes températures, ainsi que l'illustrent les résultats d'analyse comportementale par mise en ampoule, représentés sur la figure 3.25 (page 141).

L'existence d'une influence de la sous-couche sur la cinétique d'activation des NEG

couches minces n'apparaît pas dans les résultats d'analyse chimique obtenus. En effet, les analyses d'XPS en *depth profiling* ne donnent accès qu'à l'état des dépôts à l'issue de leur activation. Aussi n'est-il pas possible de déterminer si la diffusion de l'oxygène s'effectue plus rapidement dans le cas du dépôt multicouche. De la même manière, il ne peut être déterminé si la formation de dislocations dans la couche de titane, observée pour le dépôt Ti 100 nm / Pt 60 nm / Ti 450 nm en 2.3.3 (page 108), favorise la diffusion de l'oxygène dans le cas du NEG multicouche. Seule l'analyse comparative par XPS en *depth profiling* de dépôts en cours d'activation (pour lesquels l'oxygène issu de l'oxyde natif du titane n'a pas encore entièrement diffusé jusqu'au substrat ou la sous-couche) permettrait de mettre en évidence une accélération de la cinétique d'activation des NEG par l'ajout d'une sous-couche. Elle permettrait également d'établir le chemin de diffusion emprunté par l'oxygène : grains, joints de grains ou dislocations.

3.3.2 Piégeage de l'azote

• Mise en évidence microscopique

La caractérisation comportementale à l'échelle macroscopique des getters couches minces par la technique de mise en ampoule, associée à l'analyse de gaz résiduels, met en évidence le piégeage de l'azote par les NEG. L'analyse XPS de surface et en *depth profiling* permet d'analyser les aspects microscopiques de ce piégeage. La formation de TiN en surface des getters au cours de leur activation sous vide a d'ores et déjà été mise en lumière par l'étude de l'évolution du niveau de cœur Ti 2p du titane (figure 3.35, page 153) : l'augmentation de la contribution de TiN et TiC est observée à partir du traitement thermique sous vide à 300°C pendant 1 heure. Néanmoins, les précédents résultats ne permettent pas de dissocier la contribution du nitrure de celle du carbure. Aussi convient-il d'analyser l'évolution du niveau de cœur N 1s déconvolué de l'azote, représentée sur la figure 3.40. L'augmentation notable de la contribution des liaisons nitrures y intervient à l'issue du traitement thermique à 300°C. Ce résultat est en accord avec le précédent sur le niveau de cœur du titane.

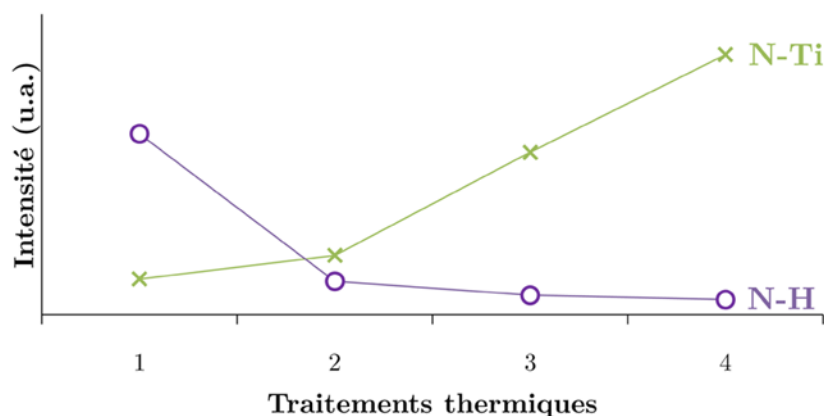


FIGURE 3.40 – Evolution des contributions du niveau de cœur N1s pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : avant (1) et après traitements thermiques sous vide d'une heure à 200°C (2), 300°C (3) et 400°C (4)

La figure 3.41 présente les profils déconvolués de l'azote, obtenus par XPS en *depth profiling* pour le dépôt monocouche Ti 100 nm (mono-Ti 1-14), analysé avant activation, après activation sous vide (450°C-1 h-10⁻⁸ mbar) et après activation en ampoule sous

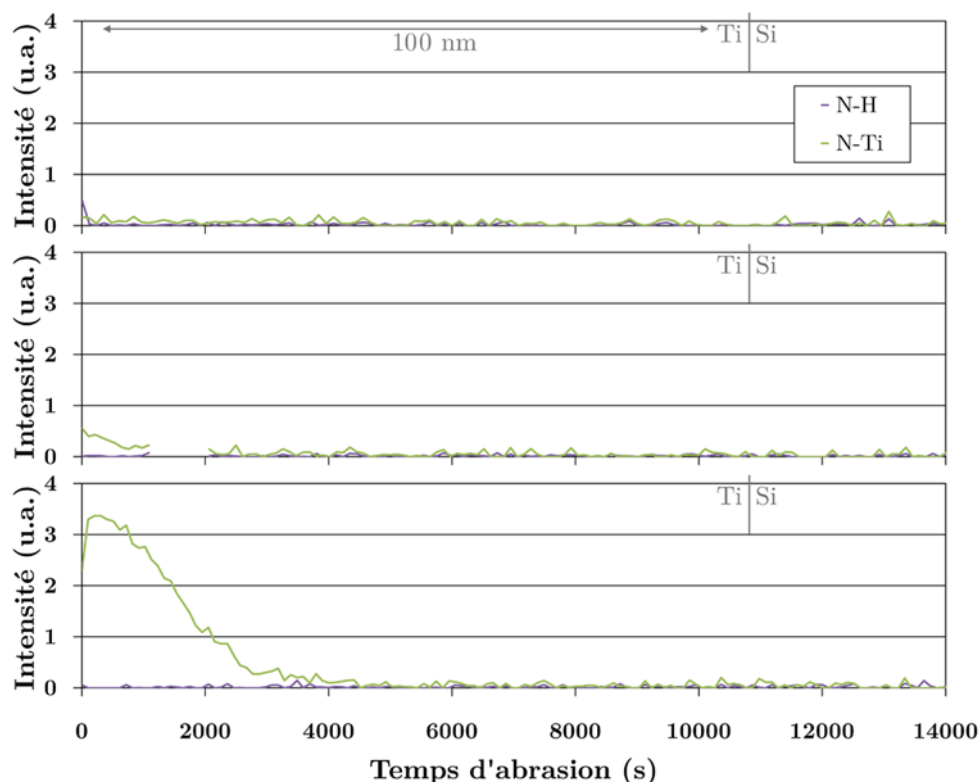


FIGURE 3.41 – Profils XPS déconvolués de l'azote pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation sous N_2 (bas)

0.2 mbar de N_2 (425°C-1 h, puis 450°C-1 h). La déconvolution des profils prend en compte 2 contributions :

- les liaisons nitrures N-Ti
- les liaisons de type N-H

Le profil avant activation (figure 3.41, haut) met en évidence la présence de pollution azotée à l'extrême surface du dépôt. Cette pollution surfacique disparaît à l'issue de l'activation sous vide, au profit de liaisons N-Ti à proximité de la surface (figure 3.41, milieu), sur une épaisseur de quelque 8 nm. Cependant, l'azote engagé dans ces liaisons N-Ti ne semble pas issu de la pollution surfacique initiale. En effet, au cours de l'activation par recuits successifs sous vide, l'analyse XPS de surface présentée sur la figure 3.40 met en évidence la disparition de la pollution azotée à l'issue du recuit à 200°C. Les liaisons nitrure n'apparaissent qu'après le recuit à 300°C. Par conséquent, l'azote engagé dans les liaisons N-Ti observées après activation sous vide provient probablement de la pression résiduelle de N_2 au sein de l'équipement d'XPS au cours du traitement thermique (pression totale de 10^{-8} mbar).

L'échantillon activé en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 présente un profil mettant en évidence le pompage de l'azote (figure 3.41, bas) : la contribution des liaisons N-Ti est mesurée sur environ 25 nm d'épaisseur. La contribution est maximale à proximité de la surface. Compte-tenu de cette observation, il convient de déterminer sous quelle forme est piégé l'azote dans la couche de titane. En effet, la forte concentration à proximité de la surface rend envisageable un phénomène de pompage du N_2 par formation d'une couche de nitrure. Or un mécanisme de ce type s'oppose à celui de l'effet getter (diffusion préférentielle des espèces piégées dans le volume du NEG).

La présence importante d'azote dans le volume de la couche confirme l'évolution de la pression au sein de l'ampoule au cours de l'activation de l'échantillon : 2.14×10^{-1} mbar avant activation, et 2.72×10^{-2} mbar à l'issue du traitement thermique. Compte-tenu de la géométrie de l'ampoule (volume de 3.8 cm^3) et en supposant que la totalité de l'azote est piégée par le dépôt (les spectres RGA présentés en 3.2.1, page 137, mettent en évidence que la pression dans les ampoules à l'issue des traitements thermiques est imposée par de l'hydrogène et des hydrocarbures), la quantité d'azote piégée par le dépôt est estimée à environ 4×10^{16} atomes. La surface de l'échantillon étant de 175 mm^2 , le nombre d'atomes de titane contenus dans les 25 nm sur lesquels s'effectue la diffusion de l'azote est de l'ordre de 2.4×10^{17} atomes (2.48×10^{17} en considérant un monocristal de Ti hexagonal, 2.29×10^{17} en considérant un monocristal cubique faces centrées de TiN). Ainsi, le pourcentage atomique moyen d'azote dans les 25 nm de titane proches de la surface est d'environ 16.7 % at. L'extrapolation à la température ambiante du diagramme de phase du système N-Ti, présenté en A.1, indique pour cette valeur de pourcentage atomique une frontière entre la zone de stabilité de l'azote en solution solide α -Ti(N) et celle de coexistence des phases α -Ti(N) et ϵ -Ti₂N. Or, compte-tenu du profil mesuré, la concentration en azote à proximité immédiate de la surface est supérieure à la moyenne calculée de 16.7 % at. Compte-tenu de ces considérations, le dépôt présenterait à sa surface une couche de nitrure de titane ϵ -Ti₂N, voire δ -TiN_{1-x}.

Malgré la formation éventuelle d'une couche de nitrure en surface du dépôt après activation sous N₂, la présence d'azote sur environ 25 nm d'épaisseur implique une diffusion néanmoins effective dans le titane. Cette diffusion s'effectue donc a priori à travers la couche de nitrure. La figure 3.37 (page 155) a mis en évidence la diffusion de l'oxygène sur toute l'épaisseur de la couche de titane (100 nm). La différence de longueur de diffusion observée entre l'azote et l'oxygène est en accord avec les données thermodynamiques présentées en 1.2.2 (page 47) : l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane est plus faible que celle de l'azote (201 kJ/mol contre 224 kJ/mol, d'après [11]), bien qu'il ne soit pas précisé s'il s'agit de diffusion dans les grains ou les joints de grains.

Il convient également de remarquer que la forme du profil d'azote pour l'échantillon activé sous N₂ semble indiquer que la capacité de pompage réelle du NEG monocouche est sous-estimée. En effet, le pompage des 0.2 mbar d'azote initialement contenus dans l'ampoule se traduit par une diffusion sur seulement 25 nm de getter. Ainsi, pour une quantité initiale de gaz plus importante et un temps de traitement thermique adéquat, il semble possible de piéger davantage d'azote dans la couche getter de 100 nm. L'uniformité de la microstructure pour cette épaisseur de couche, déterminée grâce aux observations TEM, paraît en accord avec la possibilité de diffusion de l'azote au-delà de 25 nm. Ceci est éventuellement vérifiable via une saturation du getter par activation en ampoule, avec d'une quantité initiale de gaz plus importante.

• Effet barrière de la sous-couche à la diffusion de l'azote

L'effet barrière de la sous-couche vis-à-vis de la diffusion de l'oxygène a été mis en évidence précédemment. Le même comportement est attendu vis-à-vis de l'azote. La figure 3.42 présente les profils d'azote obtenus par XPS en *depth profiling* pour le dépôt multicouche Ti 20 nm / Cr 20 nm / Ti 50 nm (multi-Ti 1-21), analysé avant activation, après activation sous vide (450°C -1 h- 10^{-8} mbar), et après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ à l'aide du dispositif d'analyse dynamique du pompage (paliers successifs de 10 minutes de 50°C à 400°C par pas de 25°C , puis de 400°C à 450°C par pas de 10°C). Le profil après activation en ampoule (figure 3.42, bas) met en évidence le piégeage de l'azote par le dépôt multicouche. La présence de liaisons N-Ti est observée jusqu'à l'interface

entre le titane et le chrome. L'absence de ces liaisons dans la couche d'accroche confirme l'effet barrière de la sous-couche de chrome à la diffusion de l'azote.

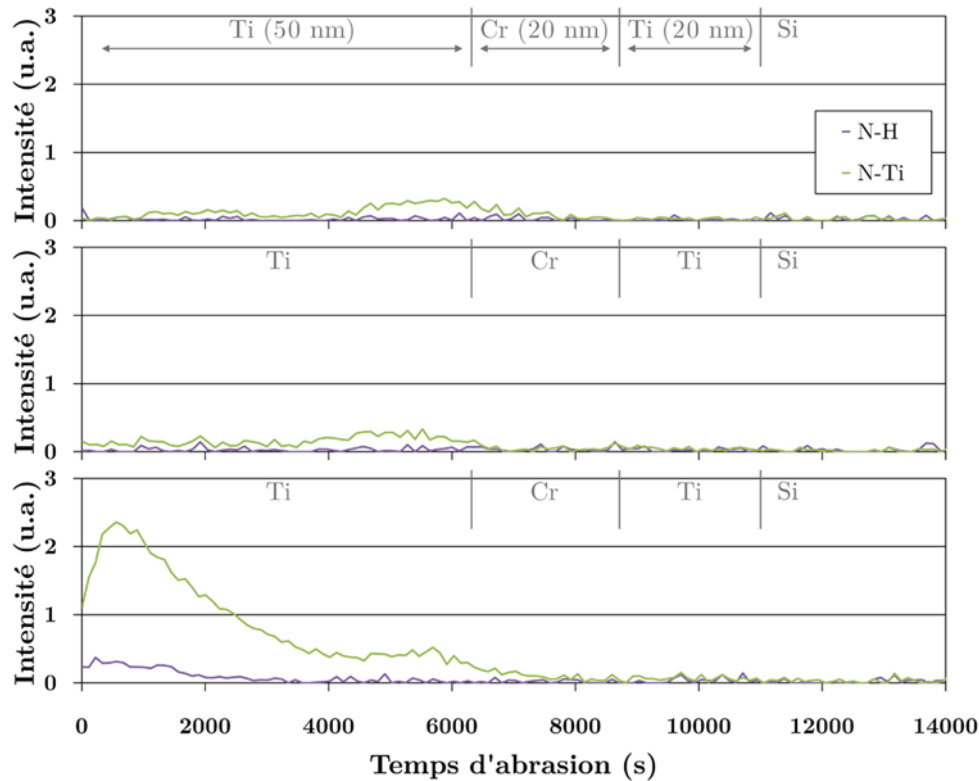


FIGURE 3.42 – Profils XPS de l'azote pour le dépôt multicouche Ti/Cr/Ti : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation sous N_2 (bas)

Le profil d'azote après activation sous N_2 (figure 3.42, bas) indique une différence essentielle de comportement du dépôt multicouche par rapport au dépôt monocouche Ti 100 nm (figure 3.41, bas). En effet, dans le cas du dépôt multicouche, la diffusion de l'azote intervient dans toute l'épaisseur de la couche getter de titane (50 nm), et non plus seulement sur 25 nm. Deux zones sont ainsi distinguées : les quelque 30 premiers nanomètres sous la surface présentent un profil d'azote similaire à celui observé pour le dépôt monocouche de titane, tandis que les quelque 20 suivants présentent un profil plat non nul. Il peut en être déduit qu'un même mécanisme contrôle le piégeage de l'azote à proximité de la surface pour les deux dépôts, tandis qu'un second vient s'y ajouter dans le reste de l'épaisseur de la couche getter pour le dépôt multicouche. Ainsi, tandis que le dépôt monocouche semble piéger l'azote essentiellement par formation d'une couche de nitrure en extrême surface, limitant de fait la diffusion de l'azote dans le titane, ce dernier mécanisme demeure significatif pour le NEG Ti/Cr/Ti. La sous-couche de chrome favorise donc la diffusion de l'azote dans Ti : il s'agit bien d'un piégeage de l'azote par effet getter.

• Liens avec la microstructure

Les observations MEB et TEM présentées dans le chapitre précédent mettent en lumière la formation d'une couche en surface des dépôts à l'issue de leur activation sous N_2 . Les profils obtenus par XPS en *depth profiling* mettent pour leur part en évidence la présence de deux contributions dans le piégeage de l'azote : la formation probable d'une couche de nitrure à l'extrême surface et la diffusion de l'azote dans le volume du titane. La première contribution semble majoritaire dans le cas du dépôt monocouche Ti 100 nm (mono-Ti 1-14). La seconde semble significative, voire prépondérante, dans le cas

du dépôt multicouche Ti 20 nm / Cr 20 nm / Ti 50 nm (multi-Ti 1-21). Cette différence de comportement semble pouvoir s'expliquer par des différences microstructurales.

La diffusion de l'azote dans la couche de titane peut emprunter 3 chemins : les grains, les joints de grains et les dislocations [8]. Dans le cas des métaux, Philibert [20] indique que le rapport D'/D vaut entre 10^3 et 10^6 , avec D le coefficient de diffusion dans les grains et D' celui dans les joints de grains ou les dislocations. Aussi les joints de grains et les dislocations sont-ils des courts-circuits à la diffusion. Les micrographies TEM présentées dans le chapitre précédent ont mis en évidence la formation de dislocations dont les lignes apparaissent verticales dans le dépôt multicouche Ti 100 nm / Pt 60 nm / Ti 450 nm (multi-Ti 1-03) au cours de son activation (figure 2.54, page 109). Ces dislocations apparaissent dans une majorité des grains, sur toute l'épaisseur de la couche getter de titane. Au contraire, le nombre de grains présentant des dislocations est moindre dans le cas du dépôt monocouche (figure 2.33, page 94). Dès lors, la formation préférentielle d'une couche de nitrure en surface du titane pour le dépôt monocouche s'expliquerait par l'absence de court-circuit à la diffusion de l'azote.

La modification de la microstructure du NEG par l'ajout d'une sous-couche paraît influencer notablement la cinétique de pompage de N_2 . La relation entre la modification de microstructure et la diffusion de l'azote permettrait en outre d'apporter une explication à l'atténuation de l'effet de sous-couche observée lors de l'activation des dépôts multicouches en ampoule par recuits successifs (tableaux 3.5, 3.6 et 3.7, pages 144 et 145). En effet, l'absence de prétraitement des échantillons dans le cadre du protocole de mise en ampoule n°2 s'est révélée augmenter la température d'intégration des NEG multicouches, sans modifier celle des dépôts monocouches. Ce résultat pourrait s'expliquer en considérant les modifications de microstructures susceptibles d'intervenir au cours du prétraitement des échantillons dans le cadre du protocole n°1 de mise en ampoule (350°C -12 h- 10^{-8} mbar). Pour les dépôts monocouches, aucune modification de microstructure n'interviendrait au cours du prétraitement. Aussi la mise en œuvre d'un traitement thermique à 425°C serait nécessaire à l'activation du getter, que ce dernier ait été prétraité à 350°C auparavant ou non. Pour les dépôts multicouches, la génération de dislocations serait déjà amorcée au cours du prétraitement. Ceux-ci faciliteraient la diffusion de l'oxygène et de l'azote au cours des recuits successifs d'activation, induisant ainsi un abaissement de la température d'intégration. Au contraire, l'absence de prétraitement impliquerait la génération des dislocations au cours des traitements thermiques successifs d'activation en ampoule. Ceci induirait un retard dans la diffusion de l'oxygène et de l'azote, se traduisant par un décalage de la température d'intégration des NEG multicouches vers les hautes températures, les rapprochant ainsi du comportement des NEG monocouches.

Afin de vérifier la validité de ce mécanisme, il serait nécessaire de mettre en œuvre des observations microscopiques de NEG couches minces après prétraitement (350°C -12 h- 10^{-8} mbar) d'une part, et après chacun des traitements thermiques d'activation sous N_2 de dépôts non prétraités d'autre part. La réalisation de ces analyses n'a pas été entreprise dans le cadre de l'étude présentée dans ce mémoire.

3.3.3 Phénomènes "parasites"

Un certain nombre de phénomènes potentiellement nuisibles à l'effet getter ont été mis en lumière au cours de l'étude. Ils concernent le piégeage du carbone et du fluor par les NEG, ainsi que la formation d'hydrocarbures.

• Piégeage du carbone

La formation de carbures de titane en surface des dépôts couches minces au cours de leur activation a été mise en évidence par les analyses XPS de surface présentées en 3.3.1. Matolín *et al.* [21] ont étudié le rôle des carbures dans la dégradation des performances de pompage de couches minces d'alliages getters Zr-V. Au fil de cycles successifs d'activation et de remise à l'atmosphère, la quantité de liaisons carbures formées à partir de la pollution surfacique des dépôts augmente. Cette augmentation s'effectue au détriment des liaisons métalliques nécessaires à l'adsorption des gaz résiduels à piéger. Pourtant, Fabík *et al.* [22] indiquent que les carbures formés lors de l'activation migrent sous la surface à plus haute température (au-delà de 280°C pour l'alliage Zr-V), régénérant l'état métallique de cette dernière. Aussi, la réactivité des NEG semble-t-elle pouvoir être conservée malgré la formation de liaisons carbures. La disparition de ces liaisons est également mise en évidence par Li *et al.* [17] sur des couches minces d'alliages NEG Ti-Zr-V (32 : 15 : 53 % at.) au-delà de 350°C. De plus, ces auteurs suggèrent deux mécanismes pour expliquer ce phénomène : la diffusion dans le volume ou la désorption par recombinaison avec l'oxygène.

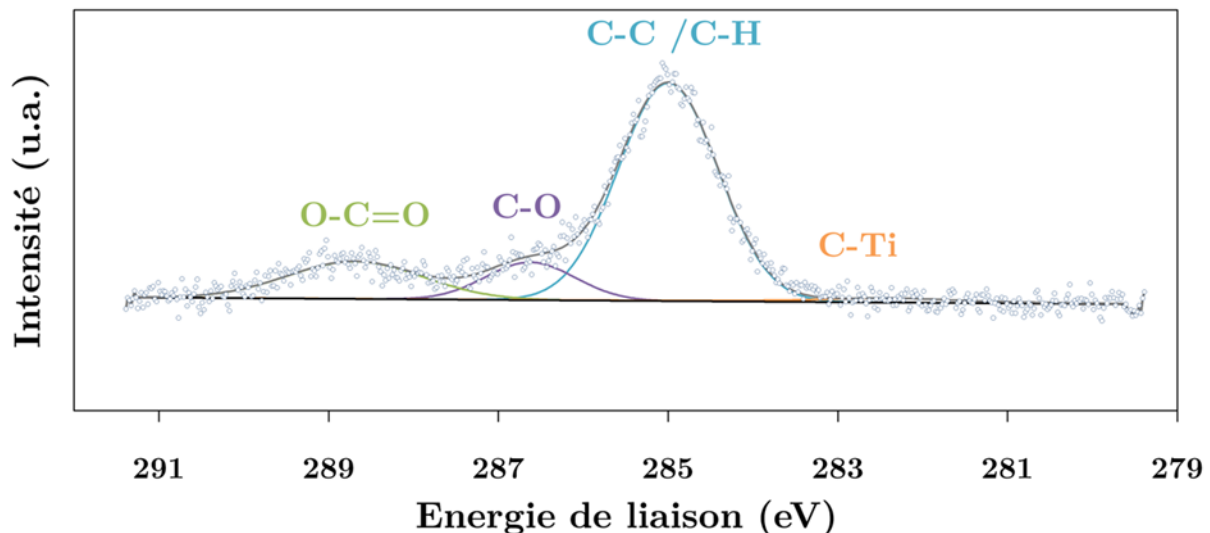


FIGURE 3.43 – Déconvolution du spectre XPS du niveau de cœur C 1s pour un dépôt monocouche Ti 100 nm sur SiO₂ natif après élaboration (40 jours)

La figure 3.43 présente le spectre XPS du niveau de cœur C 1s du carbone pour le dépôt monocouche Ti 100 nm après élaboration. La déconvolution du spectre est obtenue en prenant en compte 4 contributions :

- les liaisons carbures C-Ti,
- les liaisons C-C et C-H ,
- les liaisons C-O,
- les liaisons O-C=O.

Ces trois dernières contributions sont habituellement attribuées à la contamination organique de surface. Seules ces contributions sont mesurées sur l'échantillon à l'issue de l'élaboration (figure 3.43). Leur présence est en accord avec le stockage du dépôt à l'atmosphère entre son élaboration et son analyse (40 jours).

Au cours de l'activation du dépôt monocouche Ti 100 nm par traitements thermiques successifs sous vide dans l'équipement d'XPS, les différentes contributions au spectre du

carbone évoluent, et sont représentées sur la figure 3.44. Le premier traitement thermique à 200°C entraîne la disparition des liaisons O-C=O et une diminution de la contribution des liaisons C-O. Pour sa part, la quantité de liaisons C-C / C-H augmente, mais la corrélation avec la diminution des deux précédentes contributions n'a pas pu être établie. En revanche, l'apparition des liaisons carbures peut être reliée à la diminution des liaisons C-C / C-H à l'issue du traitement thermique à 300°C, ainsi que l'ont montré Šutara *et al.* [23] pour un alliage NEG TiZrV. La contribution des liaisons carbures continue d'augmenter à l'issue du traitement thermique à 400°C. La température d'apparition des liaisons carbures est en accord avec les résultats obtenus sur le niveau de cœur du titane (figure 3.35, page 153).

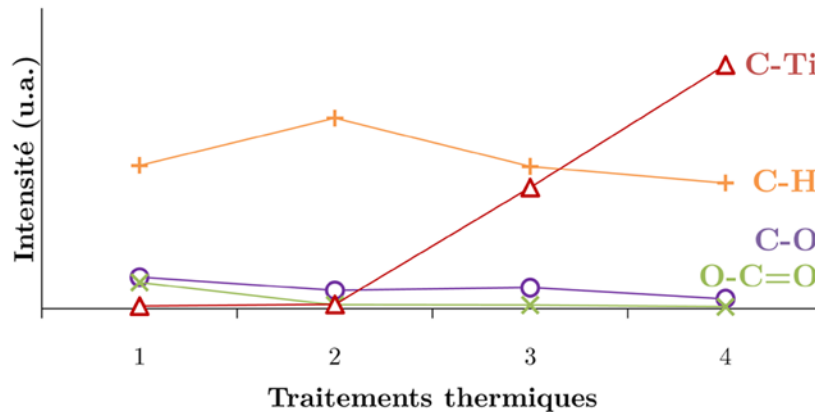


FIGURE 3.44 – Evolution des contributions du niveau de cœur C 1s pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : avant (1) et après traitements thermiques sous vide d'une heure à 200°C (2), 300°C (3) et 400°C (4)

La figure 3.45 présente les profils déconvolués du carbone obtenus par XPS en *depth profiling* pour le dépôt monocouche Ti 100 nm, analysé après élaboration, après activation sous vide (450°C-1 h-10⁻⁸ mbar) et après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ (425°C-1 h, puis 450°C-1 h).

Le profil obtenu après élaboration (figure 3.45, haut) met en évidence la présence de carbone uniquement en extrême surface de l'échantillon. Ce carbone peut être attribué intégralement à la contamination surfacique, comme précédemment indiqué à partir de la figure 3.43. A l'issue de l'activation sous vide de l'échantillon (figure 3.45, milieu), la formation de carbures est observée sur une épaisseur d'environ 10 nm. Compte-tenu du budget thermique fourni à l'échantillon, le calcul de la longueur de diffusion, à partir des données thermodynamiques issues de [11] et présentées en 1.2.2 (page 47), indique une valeur de près de 700 nm. Ce résultat met en évidence que le piégeage du carbone ne s'effectue pas par diffusion préférentielle dans le volume, mais bien par formation d'une couche de carbure. Après activation sous N₂ (figure 3.45, bas), l'épaisseur sur laquelle a diffusé le carbone est estimée à 27 nm. Néanmoins, la forme du profil diffère de celle de l'échantillon activé sous vide. En effet, la concentration est ici constante sur les quelque 14 premiers nanomètres, puis décroît lentement. Une explication possible de ce profil fait intervenir la formation supposée préférentielle de liaisons Ti-F. Ce point est détaillé ci-après. Par ailleurs, les autres contributions carbonées en extrême surface du dépôt sont attribuées à la contamination de l'échantillon lors de sa remise à l'atmosphère.

• Pollution fluorée

L'analyse XPS de la surface des dépôts activés en ampoule sous 0.2 mbar de N₂ (dépôt monocouche Ti 100 nm et multicouche Ti 20 nm / Cr 20 nm / Ti 50 nm) met en lumière

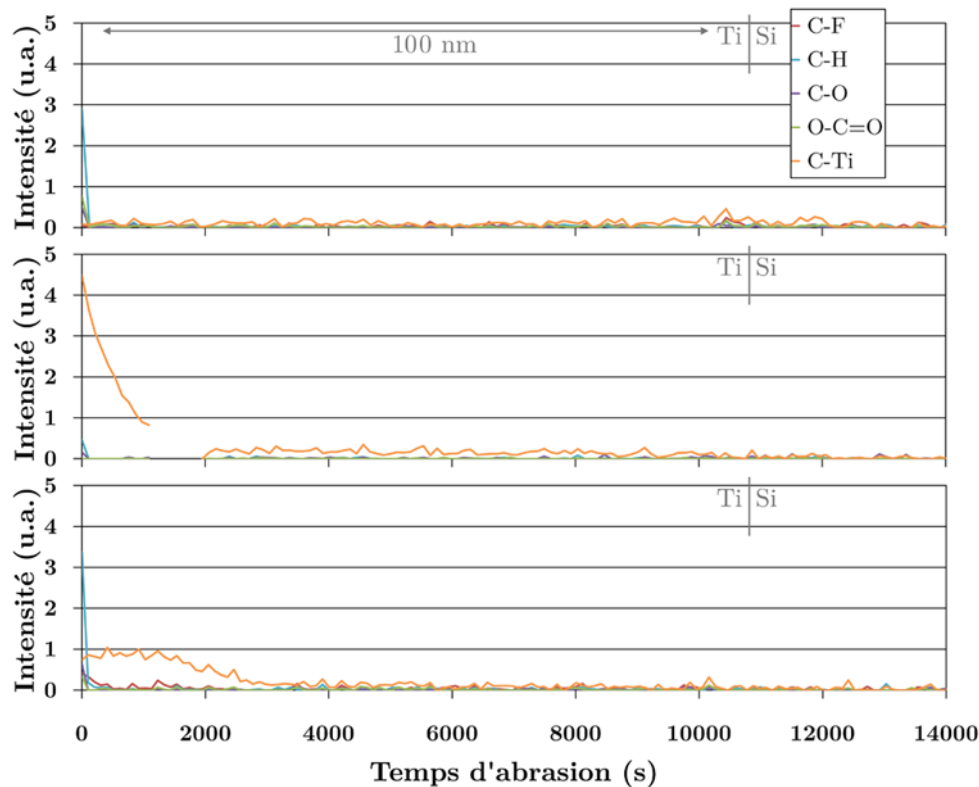


FIGURE 3.45 – Profils XPS du carbone pour le dépôt monocouche Ti 100 nm : après élaboration (haut), après activation sous vide (milieu) et après activation sous N_2 (bas)

la présence d'une pollution surfacique de fluor. La figure 3.46 présente le spectre XPS global obtenu pour le dépôt monocouche. Le pic observé à l'énergie de liaison 684.5 eV correspond au fluor.

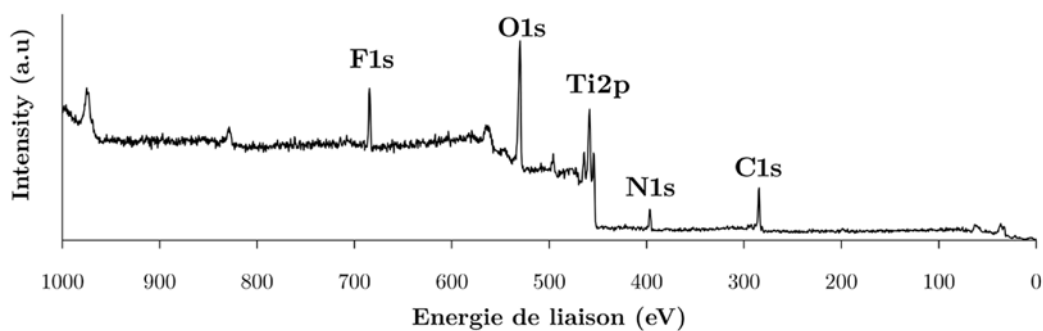


FIGURE 3.46 – Spectre XPS global pour un échantillon Ti 100 nm activé sous N_2 en ampoule

Cette pollution ne se limite cependant pas à la surface de l'échantillon. La figure 3.47 présente les profils du fluor obtenus par XPS en *depth profiling* pour le dépôt monocouche Ti 100 nm (haut) et le dépôt multicouche Ti 20 nm / Cr 20 nm / Ti 50 nm (bas), analysés après activation en ampoule sous 0.2 mbar de N_2 . La déconvolution du signal prend en compte deux contributions : une première liée aux liaisons Ti-F, une seconde associée à d'autres types de liaisons fluorées. Le dépôt monocouche (figure 3.47, haut) présente une forte concentration de liaisons Ti-F au niveau de la surface. Cette contribution décroît rapidement sur les 8 à 10 premiers nanomètres du dépôt, puis lentement sur les 20 suivants. La décroissance plus lente de la contribution des liaisons Ti-F s'accompagne de l'augmentation de la contribution des autres liaisons fluorées. Celle-ci est maximale à

quelque 20 nm de profondeur, puis décroît continuellement sur 25 nm d'épaisseur. Le dépôt multicouche ne présente pour sa part qu'une contribution des liaisons Ti-F sur quelque 6 nm depuis la surface.

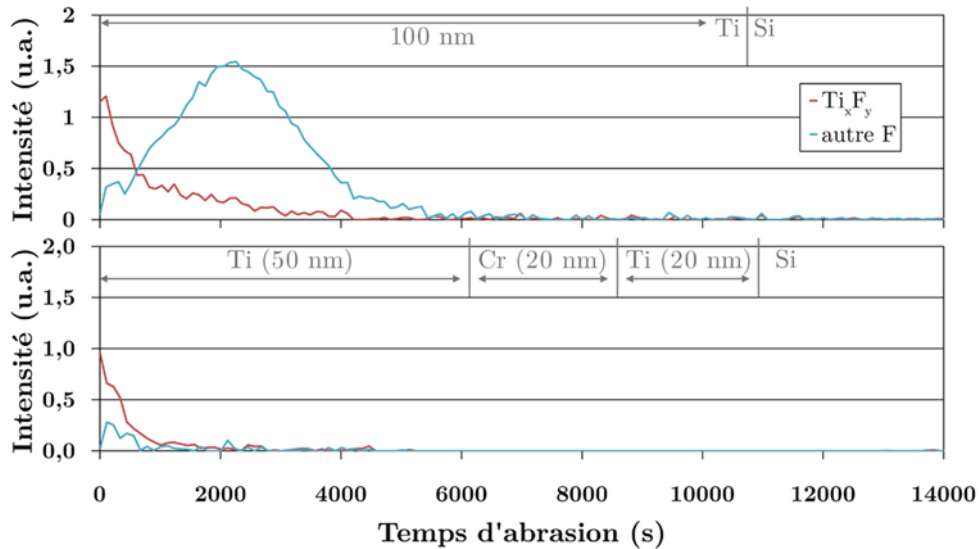


FIGURE 3.47 – Profils XPS du fluor pour le dépôt monocouche Ti 100 nm et le dépôt multicouche Ti 20 nm / Cr 20 nm / Ti 50 nm après activation sous N_2

Au vu de l'évolution de la pression dans les ampoules au cours de l'activation des échantillons, et des profils d'azote mesurés par XPS en *depth profiling*, le piégeage du fluor ne semble pas gêner celui de l'azote. En effet, pour les deux dépôts analysés, le pompage du N_2 est effectif, malgré la pollution fluorée. Pourtant, Liu et Noonan [24] mettent en garde contre la dégradation des performances des NEG par le piégeage de fluor. Selon ces auteurs, le fluor est l'élément non-métallique le plus électronégatif et réagit avec le getter pour former des fluorures très stables (les données thermodynamiques issues du NIST¹⁷ sont fournies dans le tableau 3.9). En sa présence, le piégeage d'autres espèces est limité. Le fluor peut également prendre la place d'autres éléments non-métalliques déjà présents en surface du NEG. Ce dernier point peut expliquer les profils du carbone pour l'échantillon monocouche Ti 100 nm, présentés sur la figure 3.45 : tandis que l'échantillon activé sous vide présente une forte concentration de liaisons Ti-C à proximité immédiate de la surface, et diminuant progressivement dans le volume de la couche de titane, celle de l'échantillon activé en ampoule est nettement plus faible et présente un profil plat sur quelque 15 nm. Cette épaisseur est en accord avec celle présentant une forte concentration de liaisons Ti-F (figure 3.47 haut). Aussi le fluor semble-t-il avoir pris la place du carbone en surface de l'échantillon.

Composé	$-\Delta H(298K)$ (kJ/mol)	$S(298K)$ (J/K.mol)
TiF ₃	1435.53	87.84
TiF ₄	1649.34	133.87

TABLE 3.9 – Enthalpies standards et entropies de formation des fluorures de titane

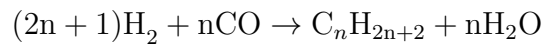
La source de cette pollution fluorée n'a pu être déterminée. L'apparition de cette pollution sur l'ensemble des échantillons activés en ampoule semble indiquer une source

17. National Institute of Standards and Technology [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>]

directement liée au dispositif de conditionnement des getters. L'hypothèse initiale de pollution issue de l'utilisation d'un joint Viton dans le système de raccord par presse-étoupe des ampoules au bâti de mise sous vide, est contredite par l'analyse d'échantillons conditionnés à l'aide d'un raccord verre-métal : la pollution y est également présente.

• Formation d'hydrocarbures

Les spectres RGA présentés en 3.1.1 (page 116) mettent en évidence la formation d'hydrocarbures par les getters lors de leur activation en ampoule. Ces hydrocarbures semblent résulter de la réaction de l'hydrogène (relargué par la bille métallique si elle est chauffée, et /ou par le substrat de silicium, et /ou par le dépôt lui-même) avec la pollution carbonée en surface des échantillons. La synthèse d'hydrocarbures C_xH_y à partir d'hydrogène H_2 par réaction avec des espèces carbonées, ici le monoxyde de carbone, est connue sous le nom de réaction de Fischer-Tropsch. Son expression la plus simple est (d'après [25]) :



La présence de groupements CO en surface des dépôts à l'issue de leur élaboration et de leur exposition à l'atmosphère est confirmée par les analyses XPS de surfaces présentées précédemment (figure 3.43, page 165). Pour autant, la formation d'hydrocarbures par réaction de Fischer-Tropsch sur du Ti n'apparaît pas dans la littérature. Les catalyseurs mis en œuvre sont usuellement le cobalt, le ruthénium, ou encore le nickel [25]. Le titane n'est utilisé qu'en tant qu'additif afin de faciliter la dissociation des liaisons C-O.

Ces hydrocarbures n'étant pas piégés par les NEG en deçà de 300°C [5], ils représentent une limitation à l'efficacité des getters couches minces. La maîtrise des facteurs amenant à leur formation constitue donc l'une des recommandations pour l'intégration des NEG couches minces dans les MEMS.

3.4 Recommandations pour l'intégration des NEG dans les MEMS

Par la création d'un volume clos dans lequel s'active le NEG couches minces en présence du gaz à piéger, la géométrie définie par l'ampoule en verre dans le cadre des analyses de pompage s'apparente à la cavité d'un MEMS. Ainsi, malgré les différences de dimensions, de matériaux ou de nature des gaz en présence, un parallèle peut être établi entre les deux dispositifs. Par conséquent, il est possible d'élaborer quelques recommandations pour l'intégration des getters couches minces dans les MEMS, sur la base des résultats expérimentaux obtenus précédemment.

3.4.1 Recommandations pour l'élaboration

En premier lieu, le choix de la méthode d'élaboration des couches minces conditionne en partie les performances finales des NEG. A ce titre, la mise en œuvre de l'évaporation semble plus adaptée à l'élaboration des getters que la pulvérisation. En effet, comme cela a été indiqué en 2.1.1 (page 59), l'évaporation des dépôts étant réalisée sous vide secondaire, le piégeage d'impuretés est limité. Au contraire, dans le cas de la pulvérisation, l'utilisation

d'une pression partielle de gaz neutre (Ar ou Kr) entraîne son piégeage potentiel dans les couches en croissance [26]. Au cours de traitements thermiques ultérieurs, notamment lors du scellement, le gaz neutre piégé dans les matériaux peut s'en échapper [26]. Si ce dégazage intervient après fermeture de la cavité, le gaz neutre va accroître le niveau de pression dans le MEMS, car non pompé par le getter. De manière plus générale, le choix préférentiel de l'évaporation par rapport à la pulvérisation s'étend à l'ensemble des couches minces élaborées pour le MEMS et susceptibles de dégazer dans la cavité.

L'analyse des caractéristiques de pompage des NEG monocouches, présentée en 3.2.1 (page 137) a mis en évidence la dégradation de leurs performances de pompage avec l'élévation de la température d'élaboration. Ce comportement a pu être rattaché en partie à la microstructure des dépôts. Il apparaît donc préférable d'élaborer les NEG couches minces à température ambiante afin de préserver leurs caractéristiques comportementales. Ce choix est par ailleurs préférable du point de vue du temps de procédé et du coût qui lui est associé.

Enfin, le dimensionnement adapté des NEG couches minces permet d'optimiser les performances finales des getters. La nécessité de conserver une épaisseur minimale de titane a été mise en lumière en 3.2.1 (page 137) : en deçà d'une vingtaine de nanomètres, la réduction uniquement partielle de l'oxyde natif du NEG empêche l'obtention d'un effet de pompage effectif. D'un point de vue technologique, une épaisseur de 100 à 200 nm garantira une uniformité de dépôt, sans impact sur l'effet getter.

3.4.2 Recommandations avant scellement

A l'issue de son élaboration, il convient de limiter le contact du dépôt NEG avec l'atmosphère. En effet, ce contact entraîne non seulement l'oxydation du dépôt, mais également l'adsorption de contamination carbonée sur sa surface, comme montré en 3.3.3 (page 164). Les analyses RGA présentées précédemment ont mis en évidence à plusieurs reprises la formation d'hydrocarbures lors de l'activation des getters. Ces hydrocarbures semblent vraisemblablement découler de la réaction entre de l'hydrogène gazeux et de la contamination carbonée en surface du NEG. Afin de limiter la formation de ces espèces non piégées par les getters, il convient donc de limiter la présence de l'un ou l'autre des "réactifs". Néanmoins, la présence d'hydrogène dans les matériaux mis en œuvre dans les MEMS paraît difficilement évitable en raison de sa facilité de diffusion même à température ambiante et des procédés de fabrication mettant en jeu des espèces hydrogénées (gravure HF, rinçage EDI, etc.). Aussi la réduction de la contamination carbonée de surface semble-t-elle davantage adaptée. Celle-ci passe par la mise en œuvre de techniques de nettoyage des dépôts avant scellement et/ou, comme recommandé, par limitation du contact des dépôts avec l'atmosphère. Celle-ci peut notamment être obtenue par stockage des dépôts sous atmosphère contrôlée (gaz neutre) avant scellement des MEMS.

Lorsque les NEG sont déposés sur le même substrat que les MEMS, il convient de limiter les procédés subis par le dépôt au cours de la fabrication des microdispositifs. En effet, ceux-ci sont susceptibles d'endommager les performances des getters en contaminant leur surface ou en modifiant leur microstructure. Ce point est davantage critique dans le cadre du packaging couches minces, où la formation de la membrane passe par le recouvrement de l'ensemble du MEMS à l'aide d'une couche sacrificielle. Cette couche en elle-même, ou son retrait par gravure, peut détériorer les performances des NEG qu'elle recouvre.

Enfin, les analyses dynamiques de pompage présentées en 3.2.1 (page 137) et en 3.2.2 (page 143) ont montré l'amorce de l'effet de pompage des getters dès 350°C. Par conséquent, tout traitement thermique à une température avoisinante ou supérieure à 350°C va entraîner l'amorce de l'activation et le piégeage d'espèces sur la surface. Aussi est-il important de limiter les traitements thermiques subis par le dépôt NEG avant la phase finale de scellement. Si un traitement thermique est inévitable, il convient de le réaliser dans un environnement limitant l'adsorption de contaminants sur la surface (sous vide ou sous gaz neutre).

3.4.3 Recommandations au scellement

Plusieurs précautions sont à prendre au cours de l'étape finale de scellement des cavités MEMS. La première recoupe en partie une recommandation précédente et concerne la présence d'espèces indésirables au cours de l'activation du getter. En plus de la formation d'hydrocarbures en présence d'hydrogène et de contamination carbonée, l'activation des NEG s'accompagne de la formation de carbures et de fluorures de titane, comme montré en 3.3.3 (page 164). Si l'influence néfaste de ces composés sur le pompage de l'azote n'a pu être mise en évidence dans le cadre de cette étude, elle est mentionnée dans la littérature, notamment par Matolín *et al.* [21] pour les carbures et par Liu et Noonan [24] pour les fluorures.

L'un des moyens permettant en partie de résoudre le problème des contaminants de surface est de mettre en œuvre un prétraitement sous vide des dépôts NEG avant l'étape finale de scellement. En plus d'éliminer la pollution surfacique, ce prétraitement induit la réduction préalable de l'oxyde natif, et semble abaisser la température d'intégration des NEG multicouches, comme montré en 3.2.2 (page 143).

Enfin, le point le plus important est de s'assurer de l'adéquation entre les paramètres du cycle thermique de scellement des cavités MEMS et la température d'activation des NEG. Le dépassement de la température d'activation du NEG au cours du scellement ne doit intervenir qu'une fois les cavités fermées (par mise en contact des wafers dans le cas du packaging *wafer-to-wafer*, ou par rebouchage des ouvertures pratiquées dans la membrane pour le retrait de la couche sacrificielle dans le cas du packaging couches minces). Dans le cas contraire, le piégeage d'espèces présentes dans l'équipement de scellement risque de se produire, et ainsi limiter les performances des getters.

Conclusion - Chapitre 3

Dans ce troisième chapitre ont été présentés en premier lieu les outils de caractérisation mis en œuvre pour l'analyse comportementale des getters couches minces. Puis celle-ci s'est attachée à déterminer d'une part les performances et d'autre part les mécanismes d'activation et de pompage des NEG. Enfin des recommandations pour leur intégration dans les MEMS ont été proposées.

L'analyse des performances de pompage des NEG multicouches dans le cadre du projet MiNaTorr avait mis en évidence une modification du comportement des getters couches minces par addition d'une sous-couche métallique. Afin d'établir les liens possibles entre les modifications de comportement et les modifications de microstructure, de nouveaux dépôts ont été élaborés. Le chapitre 2 s'est attaché à déterminer les différences microstructurales

des couches minces engendrées par l'addition de sous-couches métalliques. Le présent chapitre s'est pour sa part attaché à affiner les différences comportementales entre ces nouveaux dépôts.

L'analyse comportementale des getters couches minces élaborées pour les besoins de l'étude a ainsi permis de confirmer l'effet d'abaissement de la température d'intégration des NEG par l'ajout d'une sous-couche métallique. Les getters monocouches présentent une température d'intégration de 425°C. L'ajout d'une sous-couche de chrome induit une réduction de 75°C de cette température. Cette influence s'est révélée dépendre de la nature de la sous-couche utilisée, de l'épaisseur de la couche getter de titane et du protocole de conditionnement des échantillons mis en œuvre. Ainsi dans le cadre du projet MiNaTorr, une température d'intégration de 325°C avait pu être atteinte pour des dépôts multicouches. Pour leur part, les capacités de pompage mesurées par mise en ampoule (jusqu'à 0.43 mbar.cm³/cm² pour le dépôt multi-Ti 1-24) se sont de nouveau révélées limitées par la quantité de gaz initialement mise en présence des échantillons.

L'analyse des mécanismes d'activation et de pompage des NEG couches minces a permis de mettre en évidence des points communs et des différences de comportement entre les dépôts monocouches et les dépôts multicouches. Ainsi, l'activation des NEG se produit dans les deux cas par réduction de l'oxyde natif du NEG en sous-oxydes, puis diffusion de l'oxygène dans l'ensemble de l'épaisseur du titane. A ce titre, il s'agit bien d'un effet getter. En revanche, le piégeage de l'azote semble faire intervenir deux mécanismes : la formation d'une couche de nitrure à l'extrême surface des dépôts (nitruration) et la diffusion de l'azote dans le volume du titane (effet getter). Dans le cas des dépôts monocouches, le premier mécanisme paraît prédominant. L'ajout d'une sous-couche semble quant à lui favoriser le second mécanisme. Le rôle éventuellement joué par la formation de dislocations, observées au cours de l'analyse microstructurale du dépôt multicouche Ti/Pt/Ti, sur l'accroissement de la vitesse de diffusion de l'azote dans la couche de titane a été évoqué, sans pour autant pouvoir être confirmé. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires afin de compléter l'étude.

Par ailleurs, plusieurs limitations ont été mises en évidence au cours de l'analyse comportementale. La réduction d'épaisseur de la couche getter de titane s'est révélée être limitée par la nécessité de dissoudre l'oxygène issu de l'oxyde natif de titane et de silicium, ainsi que par la consommation de titane par formation de siliciure dans le cas des dépôts monocouches. La formation d'hydrocarbures au cours de l'activation des NEG en ampoule apparaît comme la principale limite à l'obtention d'un vide poussé. Aussi le même mécanisme risque-t-il de constituer une limitation lors de l'intégration des NEG dans les MEMS. En revanche, l'influence néfaste du piégeage de carbone et de fluor au cours de l'activation des NEG sur le pompage de l'azote, si elle est évoquée dans la littérature, n'a pas pu être démontrée dans cette étude.

Compte-tenu de ces résultats sur le comportement des getters couches minces, et en particulier sur leurs limites mises en évidence, il a été possible d'élaborer certaines recommandations pour l'intégration des NEG dans les MEMS. Celles-ci se sont attachées à déterminer les précautions à prendre dans la mise en œuvre des getters, de la phase initiale d'élaboration à la phase finale de scellement des cavités : mise en œuvre de l'évaporation à température ambiante, protection vis-à-vis de la pollution carbonée, minimisation des procédés subis par le getter avant activation, ou encore contrôle de l'environnement durant l'activation du NEG au cours du scellement des cavités MEMS.

Bibliographie - Chapitre 3

- [1] K. Kawasaki et K. Sensaki. Permeation of Helium Gas through Glass. *Japanese journal of applied physics*, 1(4) : 223–226, 1962.
- [2] J. B. Hudson. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Gas-surface interactions and diffusion, pages 547–624. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [3] K. Jousten. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Calibration and standards, pages 657–699. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [4] MKS Instruments. *SRG-2 CE/O, Spinning Rotor Vacuum Gauge, Instruction manual*, MKS Instruments Deutschland GmbH edition, 2004.
- [5] B. Ferrario. Chemical pumping in vacuum technology. *Vacuum*, 47(4) : 363–370, 1996.
- [6] B. Ferrario. *Foundations of vacuum science and technology*, chapitre Getters and getter pumps, pages 261–315. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [7] P. Chiggiato et P. Costa Pinto. Ti-Zr-V non-evaporable getter films : From development to large scale production for the Large Hadron Collider. *Thin Solid Films*, 515(2) : 382–388, 2006.
- [8] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002. 794 p.
- [9] I. I. Kornilov. Effect of oxygen on titanium and its alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 15 : 826–829, 1973.
- [10] A. H. Al-Bayati, K. G. Orrman-Rossiter, J. van den Berg, et D. Armour. Composition and structure of the native Si oxide by high depth resolution medium energy ion scattering. *Surface Science*, 241(1-2) : 91–102, 1991.
- [11] W. Gale et T. Totemeier. *Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition)*. Butterworth-Heinemann, Oxford, eighth edition edition, 2004. 2080 p.
- [12] A. LeClaire. *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, chapitre Diffusion of C, N, and O in metals, pages 473–485. Springer-Verlag, 1990.
- [13] E. McCafferty et J. P. Wightman. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium. *Applied Surface Science*, 143(1-4) : 92–100, 1999.
- [14] T. M. Duc. Analyse des surfaces par esca. Dans *Techniques d'analyse*, volume P2626, pages 1–30. Techniques de l'ingénieur, Paris, 1998.
- [15] M. P. Seah et W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1) : 2–11, 1979.
- [16] E. McCafferty et J. P. Wightman. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative xps method. *Surface and Interface Analysis*, 26(8) : 549–564, 1998.

- [17] C.-C. Li, J.-L. Huang, R.-J. Lin, D.-F. Lii, et C.-H. Chen. Activation characterization of non-evaporable Ti-Zr-V getter films by synchrotron radiation photoemission spectroscopy. *Thin Solid Films*, 517(20) : 5876–5880, 2009.
- [18] V. Matolín et V. Johánek. Static SIMS study of TiZrV NEG activation. *Vacuum*, 67(2) : 177–184, 2002.
- [19] M. Bender, H. Kollmus, M. Bellachioma, et W. Assmann. UHV-ERDA investigation of NEG coatings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12) : 1986–1990, 2010.
- [20] J. Philibert. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Les Ulis, France : Editions de Physique, 1985. 472 p.
- [21] V. Matolín, K. Masek, I. Matolínová, T. Skála, et K. Veltruská. XPS and SIMS study of the ageing mechanism of Zr-V non-evaporable getter films. *Applied Surface Science*, 235(1-2) : 202–206, 2004.
- [22] S. Fabík, V. Cháb, V. Dudr, K. Masek, K. C. Prince, F. Sutara, K. Veltruská, N. Tsud, M. Vondráček, et V. Matolín. Activation of binary Zr-V non-evaporable getters : a soft X-ray photoemission study of carbide formation. *Surface Science*, 566-568(2) : 1246–1249, 2004.
- [23] F. Sutara, N. Tsud, K. Veltruská, et V. Matolín. XPS and ESD study of carbon and oxygen chemistry on TiZrV NEG. *Vacuum*, 61(2-4) : 135–139, 2001.
- [24] C. Liu et J. Noonan. Advanced photon source accelerator ultrahigh vacuum guide. Technical report, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 1994. 65 p.
- [25] A. A. Adesina. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction : travaux and triumphs. *Applied Catalysis A : General*, 138(2) : 345–367, 1996.
- [26] C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Escudeiro Santana, T. Hedley, A. Mongelluzzo, V. Ruzinov, et I. Wevers. Vacuum properties of TiZrV non-evaporable getter films. *Vacuum*, 60(1-2) : 57–65, 2001.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce mémoire de thèse, les travaux réalisés dans le cadre de l'étude de l'effet getter des dépôts métalliques multicouches, en vue de leur intégration dans les MEMS, ont été présentés. Cette étude s'est attachée à mettre en évidence les relations existant entre l'élaboration, la microstructure et le comportement getter de ces dépôts couches minces.

L'intégration des getters couches minces au sein des MEMS répond au besoin technologique d'améliorer les performances des microsystèmes et de leur garantir une durée de vie compatible avec les applications auxquels ils se destinent. En effet, si le développement de méthodes de packaging dit hermétique permet de limiter les fuites dans les cavités MEMS sous vide ou sous atmosphère contrôlée, la mise en œuvre de getters paraît néanmoins indispensable à l'obtention et au maintien de l'environnement interne souhaité dans ces cavités. Aussi l'intégration des getters couches minces dans les MEMS, en particulier dans le cadre du *wafer-level packaging*, présente-t-elle un intérêt majeur. Pourtant, elle se heurte à une difficulté technologique : il convient en effet d'adapter les paramètres de mise en œuvre des NEG aux paramètres des procédés de scellement des cavités MEMS, notamment en terme de température. Dès lors, seule la compréhension des mécanismes de l'effet getter peut amener à la maîtrise efficace des caractéristiques comportementales des NEG couches minces.

Dans le cadre du projet MiNaTorr, dont les principaux résultats ont été présentés à l'issue du premier chapitre, la caractérisation comportementale de getters multicouches a mis en lumière un effet d'abaissement de la température d'intégration des getters monocouches de titane par l'ajout d'une sous-couche métallique. L'observation microscopique de la surface des dépôts ayant révélé des variations sensibles de leur morphologie, une étude approfondie des relations éventuelles entre élaboration, microstructure et comportement des NEG couches minces a été entreprise. C'est l'objet de cette thèse.

Afin de mener à bien cette étude, plusieurs NEG couches minces ont été élaborés par évaporation sous vide. Les paramètres de dépôt mis en œuvre ont été décrits dans le second chapitre, ainsi que les outils de caractérisation microstructurale utilisés par la suite : MEB, AFM, TEM et DRX. A l'issue d'une étude bibliographique sur les mécanismes de croissance des couches minces métalliques et leur microstructure, l'analyse des dépôts a été réalisée. Elle a révélé, pour les dépôts monocouches de titane, une structure colonnaire présentant un léger évasement. Une forte texture (0002) du titane a été mise en lumière par l'analyse DRX et complétée par diffraction TEM : les dépôts monocouches de titane présentent un caractère quasi-monocristallin. L'ajout d'une sous-couche métallique s'est révélée entraîner une modification de la morphologie des dépôts, dépendant de la nature de la sous-couche mise en œuvre. L'empilement Ti/Pt/Ti a été analysé de manière plus approfondie. Pour ce dépôt, l'ajout de la sous-couche s'est révélé stabiliser la structure colonnaire du titane sur une épaisseur plus importante, mais entraîner en revanche un évasement plus prononcé des grains au-delà de cette

épaisseur. L'évasement des grains s'accompagne également d'une modification significative de leur orientation cristallographique, et entraîne l'apparition de nombreux vides inter- et intragranulaires dans la couche.

Sous l'effet de traitements thermiques sous azote, la microstructure des dépôts évolue. Dans le cas du dépôt monocouche de titane, la recristallisation des grains entraîne une augmentation de leur taille et une modification de leur orientation cristallographique : si le bas de la couche conserve un caractère quasi-monocristallin, le haut présente un décalage de l'axe \vec{c} par rapport à la normale au substrat. Dans le cas du dépôt multicouche Ti/Pt/Ti, la recristallisation induit la disparition des grains évasés et la couche acquiert une texture (0002) sur l'ensemble de son épaisseur. D'autre part, des dislocations dont les lignes apparaissent verticales sont mises en évidence. Enfin, pour les deux types d'empilements, une couche de siliciure se forme à l'interface entre le titane et le silicium, et une autre couche apparaît en surface : elle paraît liée au piégeage de l'azote par les dépôts.

L'analyse comportementale des NEG couches minces a été présentée dans le troisième chapitre de ce mémoire. Par la mise en œuvre d'outils de caractérisation développés pour les besoins de celle-ci (analyse statique et dynamique du pompage, RGA et XPS), les performances de pompage et les mécanismes de l'effet getter ont pu être étudiés. Les dépôts monocouches de titane présentent une température d'intégration de 425°C et une capacité de pompage d'environ 0.4 mbar.cm³/cm². L'existence d'une limite d'épaisseur théorique pour les getters couches minces (évaluée à environ 15 nm) est mise en lumière et confirmée expérimentalement. L'ajout d'une sous-couche métallique entraîne un abaissement de la température d'intégration des NEG, sans pour autant modifier leur capacité de pompage (du moins dans les limites de la capacité de pompage maximale mesurable à l'aide de la méthode d'analyse utilisée). L'abaissement de la température d'intégration dépend néanmoins non seulement d'éléments intrinsèques aux NEG (nature de la sous-couche, épaisseur de la couche getter), mais également du mode de conditionnement des échantillons. D'un point de vue cinétique, l'ajout d'une sous-couche de chrome accélère significativement le pompage de l'azote par le getter. L'effet apparaît moindre pour l'ajout d'une sous-couche de platine, pour les épaisseurs investiguées.

Au cours de l'activation des NEG couches minces, les analyses XPS ont mis en évidence que l'oxyde natif en surface des dépôts, issu de leur exposition à l'atmosphère, est réduit en sous-oxydes, puis que l'oxygène diffuse dans le volume de la couche getter de titane. Ce processus régénère l'état métallique de la surface, permettant ainsi le piégeage des gaz résiduels. Néanmoins, cette régénération s'accompagne de la formation de carbures et de fluorures : leur effet néfaste sur le piégeage de l'azote, décrit dans la littérature, n'a cependant pas été observé dans le cadre de l'étude présentée dans ce mémoire. Aussi le pompage de l'azote par la couche de titane au cours de l'activation sous N₂ des getters est-il mis en évidence. Il paraît mettre en œuvre deux mécanismes distincts : la formation d'une couche de nitrure en surface des dépôts et la diffusion de l'azote dans le volume de la couche getter de titane. Le premier mécanisme est prépondérant dans le cas des NEG monocouches, tandis que l'ajout d'une sous-couche de chrome semble favoriser le second mécanisme. L'influence de la microstructure, notamment la formation de dislocations pour les dépôts multicouches, sur ce comportement de pompage de l'azote a été discutée : ces dislocations paraissent constituer des courts-circuits à la diffusion.

A l'issue de cette étude, plusieurs recommandations ont pu être proposées dans le but d'améliorer l'intégration des getters couches minces dans les MEMS. Par le contrôle de la température d'intégration des NEG multicouches, il devient possible d'élaborer le

getter le mieux adapté aux contraintes technologiques du mode de scellement des cavités MEMS mis en œuvre. Les capacités de pompage déterminées par la méthode de mise en ampoule se sont révélées suffisante à l'obtention et au maintien du niveau de vide désiré dans les cavités. La mise en lumière d'effets parasites à l'activation (piégeage du carbone et du fluor, formation d'hydrocarbures) impliquent des précautions de mise en œuvre des NEG couches minces dans les MEMS : protection vis-à-vis de la pollution carbonée, minimisation des procédés subis par les dépôts getter, ou encore contrôle de l'environnement au cours de l'activation.

Par ailleurs, il paraît important de souligner dans cette conclusion la nécessité de mettre l'étude des mécanismes de l'effet getter, en vue de l'intégration des NEG couches minces dans les MEMS, en parallèle avec le développement des techniques de packaging hermétique. L'élaboration de dépôts getters aux capacités de pompage élevées, et aux paramètres de mise en œuvre parfaitement adaptés aux cycles thermiques de scellement des cavités MEMS, n'a d'intérêt que si un minimum d'herméticité de ce scellement peut être assuré. Aussi le développement d'outils d'analyse de l'herméticité des MEMS ou d'analyse des gaz dans les cavités est-il primordial.

Les perspectives d'étude sur l'effet getter des dépôts métalliques multicouches sont nombreuses, et certaines découlent directement des travaux présentés dans ce mémoire. En effet, plusieurs aspects de l'effet getter n'ont pas été éclaircis ou n'ont pas pu être étudiés dans le temps imparti. Ainsi, d'un point de vue microstructural, la caractérisation approfondie des couches minces (par TEM et DRX) n'a été réalisée que sur trois dépôts d'intérêt : un dépôt monocouche de titane sur SiO_2 natif, un dépôt monocouche sur SiO_2 thermique et un dépôt multicouche Ti/Pt/Ti. Si l'analyse effectuée a d'ores et déjà permis de révéler certaines différences de microstructure, les conclusions élaborées sur l'influence de la sous-couche de platine ne peuvent être étendues à d'autres types de sous-couches sans analyses supplémentaires. Aussi paraît-il indispensable de mettre en œuvre les mêmes outils de caractérisation sur d'autres NEG, notamment pour valider ou rejeter les hypothèses effectuées sur les mécanismes de croissance de l'empilement Ti/Cr/Ti. D'autre part, l'étude de l'influence des traitements thermiques d'activation sur la microstructure des NEG couches minces n'a reposé que sur l'analyse de clichés TEM obtenus après activation complète des dépôts. Ce faisant, il n'a pas été possible de relier directement les modifications microstructurales au comportement de pompage observé en ampoule. Ainsi l'analyse de NEG en cours d'activation permettrait d'affiner la détermination des liens microstructure / comportement.

L'analyse du comportement a par ailleurs été entreprise uniquement vis-à-vis de l'azote. Si l'étude de la réduction de l'oxyde natif TiO_2 a permis de tirer certaines conclusions sur la diffusion de l'oxygène dans le titane, l'analyse du pompage vis-à-vis de l'oxygène gazeux n'a pas été réalisée. De manière plus générale, le comportement des NEG couches minces vis-à-vis des autres gaz susceptibles d'être présents au sein des cavités MEMS lors du scellement, ou susceptibles d'y pénétrer via les fuites, nécessiterait une analyse spécifique, de la même manière que cela a été fait pour l'azote. Néanmoins, cela suppose de connaître les gaz présents dans les cavités MEMS scellées. La mise en place d'un dispositif d'analyse RGA similaire à celui décrit en 3.1.5 (page 133), mais adapté à l'étude des cavités MEMS, a débuté dans cette optique.

L'optimisation de l'intégration des NEG couches minces dans les MEMS passe par ailleurs par une étude spécifique de la conservation des performances de pompage des

getters malgré les étapes de procédé de fabrication des microdispositifs. Dans cette étude, le comportement des NEG a été analysé uniquement sur les dépôts bruts d'élaboration. Or leur intégration implique leur exposition à des procédés potentiellement néfastes à leurs caractéristiques de pompage. La simulation de ces procédés peut être entreprise dans le cadre de l'analyse par mise en ampoule. Le comportement alors mesuré serait plus proche de celui attendu dans les cavités MEMS.

Ces quelques perspectives d'étude, dans la continuité directe des travaux décrits dans ce mémoire, ne sont que quelques-unes des voies de recherche possibles dans l'analyse de l'effet getter des multicouches métalliques. La poursuite des investigations doit ainsi permettre de compléter la compréhension du mécanisme getter en ouvrant la voie vers davantage de perspectives de recherche, et, de fait, améliorer l'intégration des NEG couches minces dans les MEMS.

*I don't know the future...
I didn't come here to tell you how this is going to end,
I came here to tell you how this is going to begin.*

Matrix (1999)

Annexes

Annexe A

Données thermodynamiques

A.1 Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase d'intérêt pour l'étude sont proposés : systèmes O-Ti [1], C-Ti [2], H-Ti [3], N-Ti [4], Pt-Ti [5], Cr-Ti [6] et Si-Ti [7].

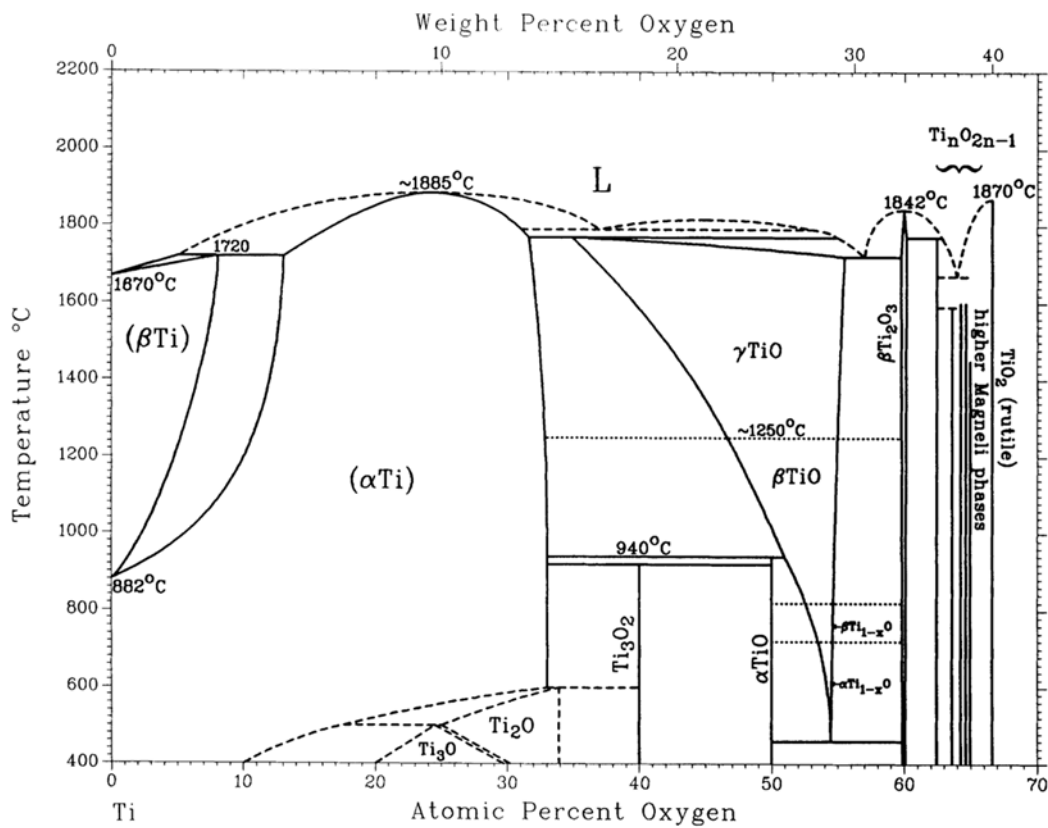


FIGURE A.1 – Diagramme de phase du système O-Ti

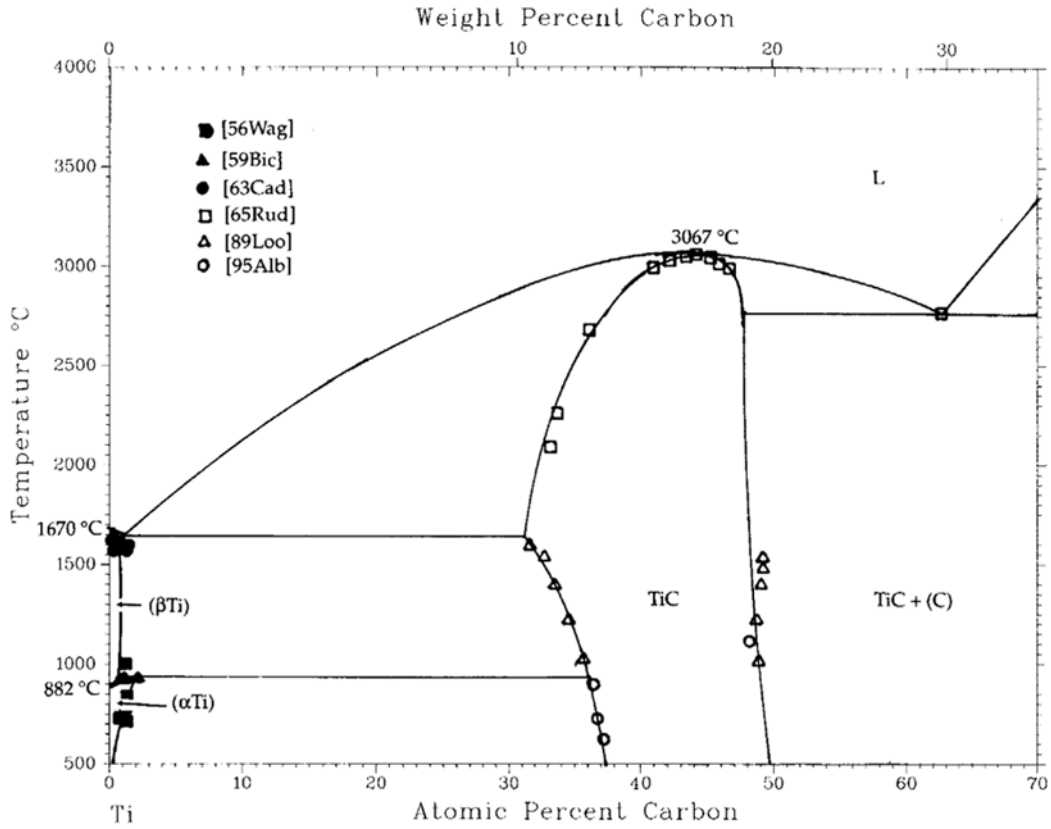


FIGURE A.2 – Diagramme de phase du système C-Ti

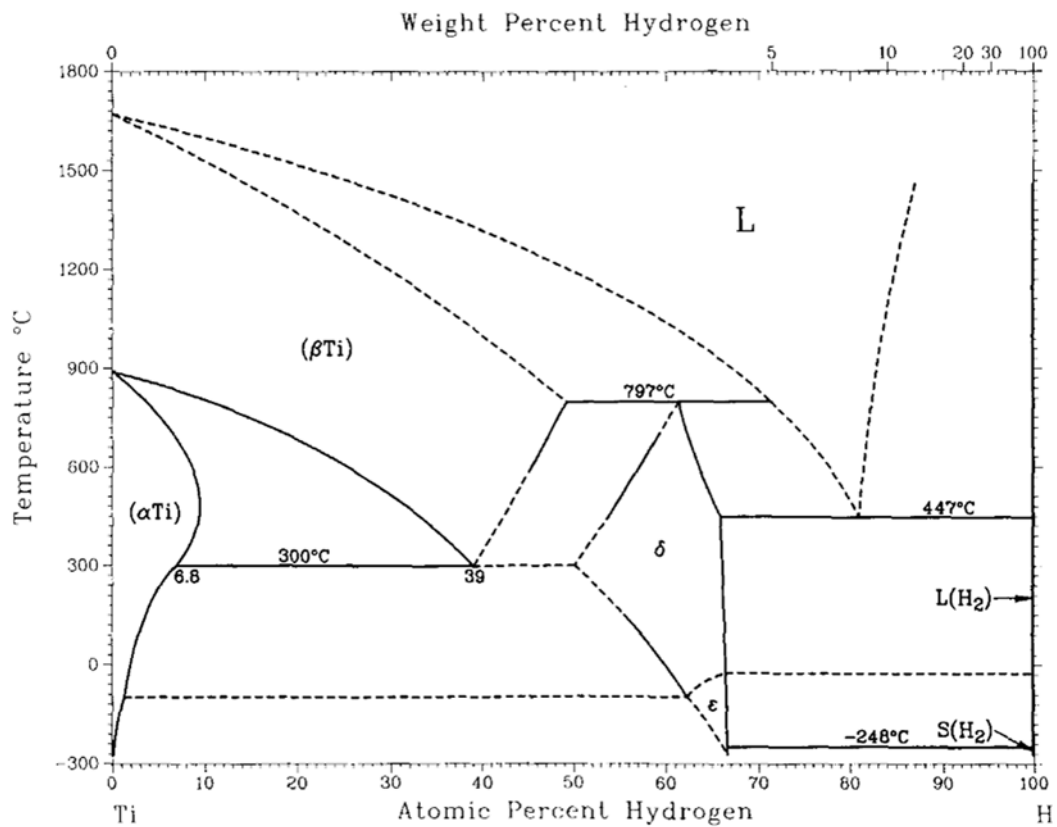


FIGURE A.3 – Diagramme de phase du système H-Ti

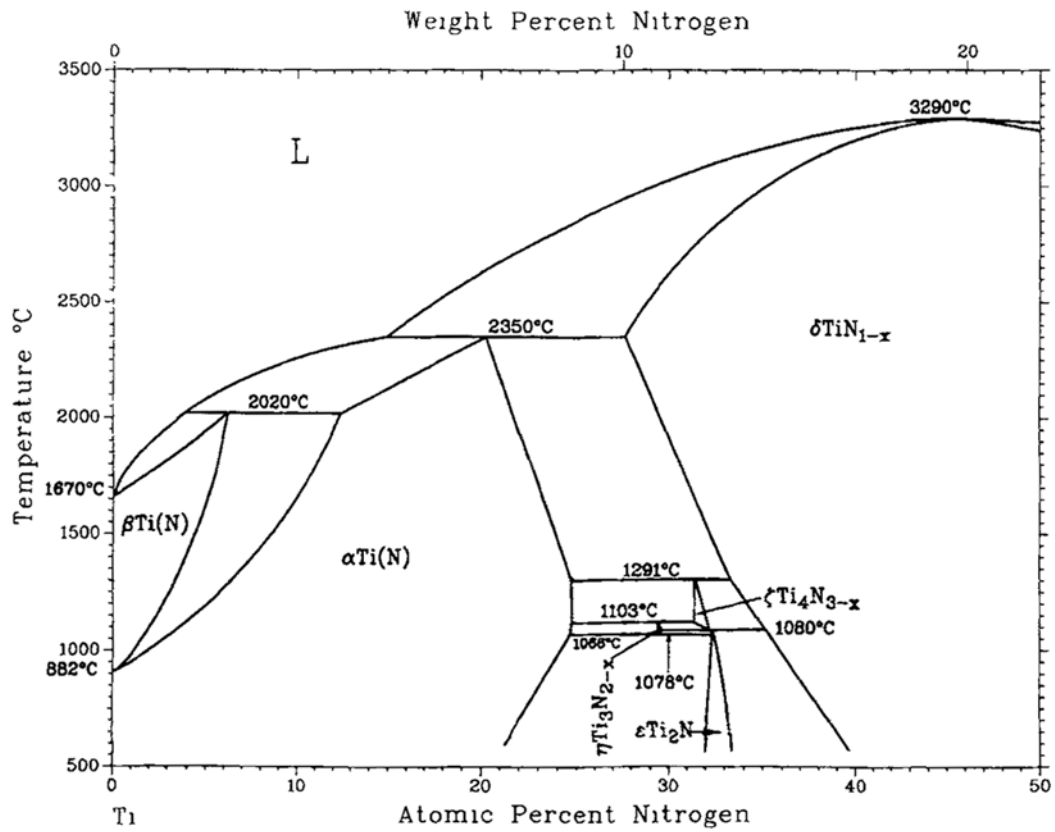


FIGURE A.4 – Diagramme de phase du système N-Ti

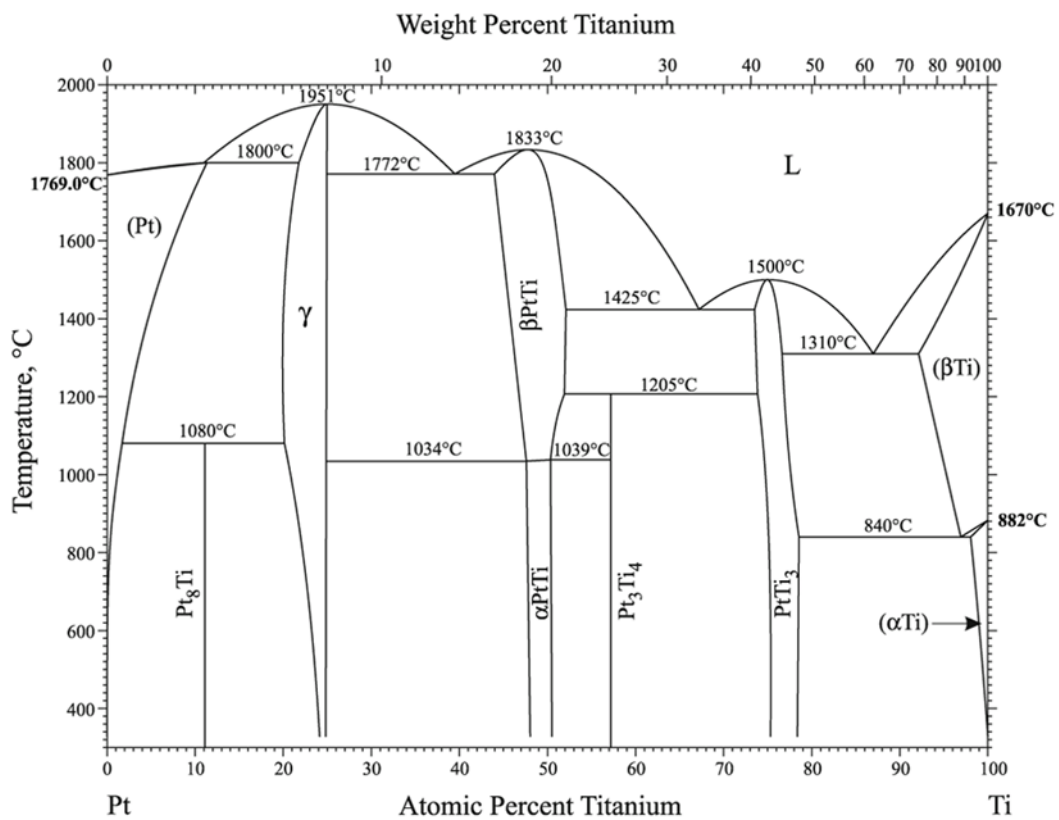


FIGURE A.5 – Diagramme de phase du système Pt-Ti

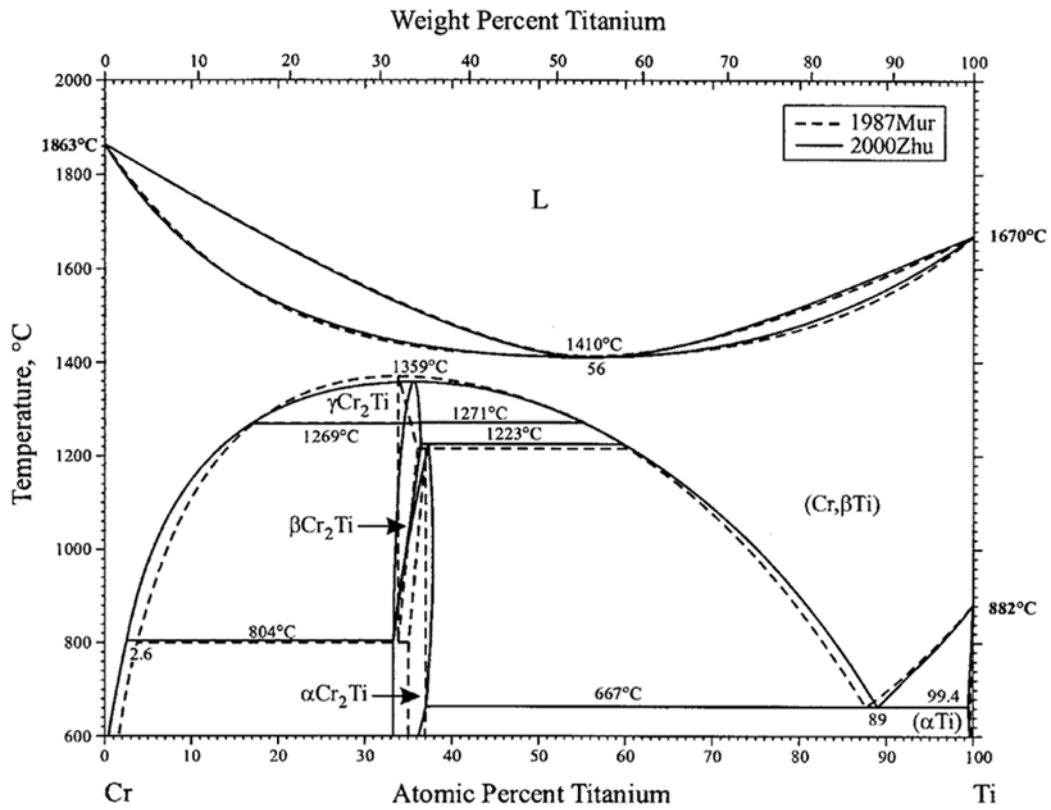


FIGURE A.6 – Diagramme de phase du système Cr-Ti

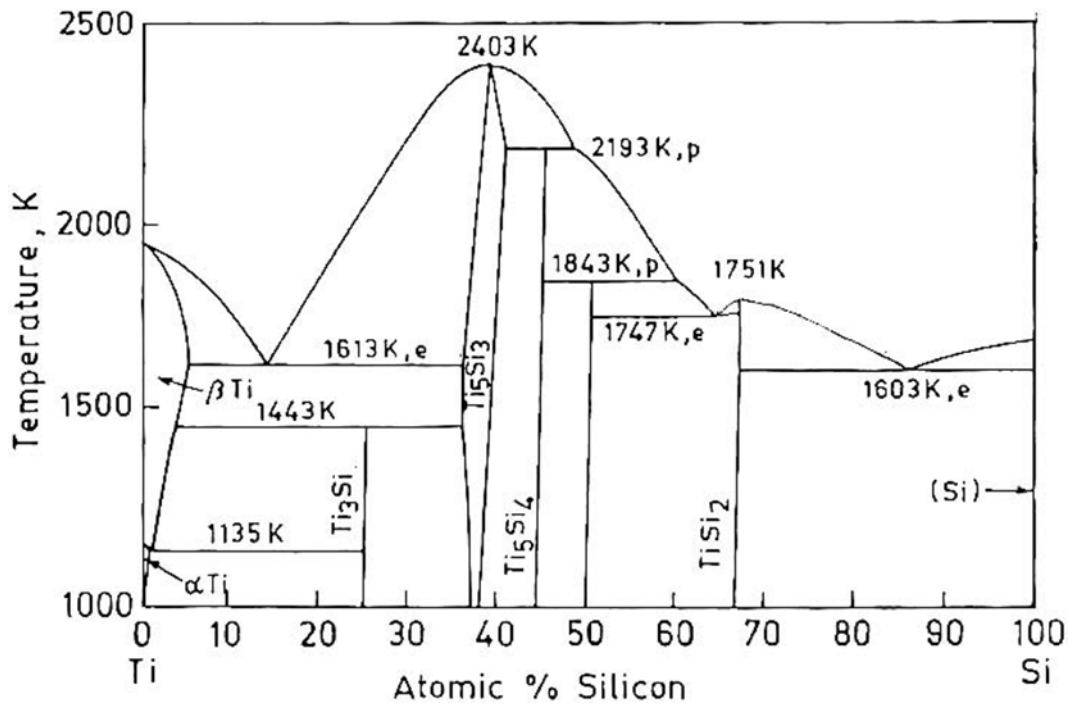


FIGURE A.7 – Diagramme de phase du système Si-Ti

A.2 Diagrammes d'Ellingham

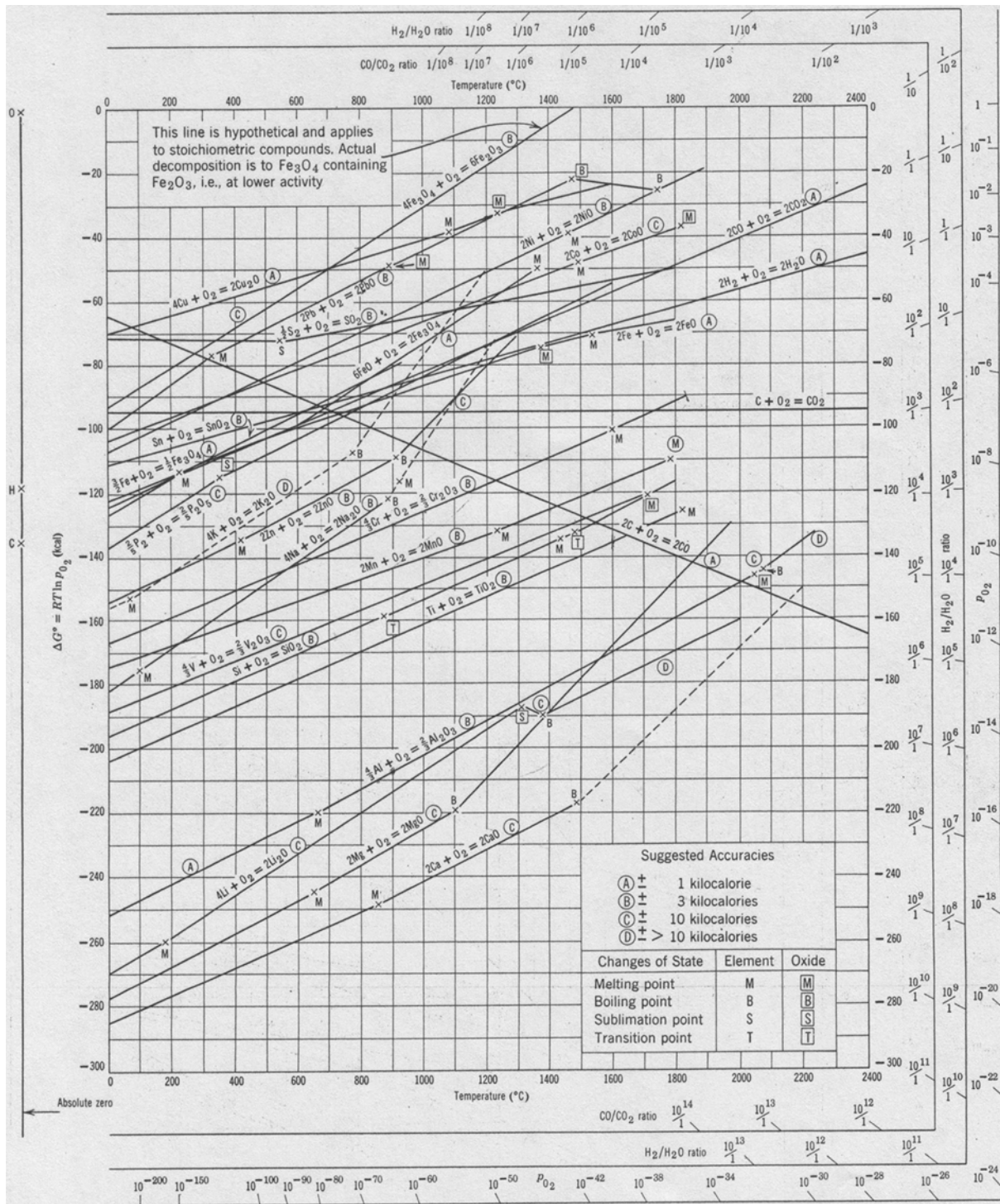


FIGURE A.8 – Diagramme d'Ellingham de formation des oxydes

Références - Annexes

- [1] H. Okamoto. O-Ti (Oxygen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 22 : 515–515, 2001.
- [2] H. Okamoto. C-Ti (Carbon-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27 : 306–307, 2006.
- [3] H. Okamoto. H-Ti (Hydrogen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 13 : 443–443, 1992.
- [4] H. Okamoto. N-Ti (Nitrogen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 14 : 536–536, 1993.
- [5] H. Okamoto. Pt-Ti (Platinum-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30 : 217–218, 2009.
- [6] H. Okamoto. Cr-Ti (Chromium-Titanium). *Journal of Phase Equilibria*, 23 : 382–383, 2002.
- [7] D. Bandyopadhyay. The Ti-Si-C system (Titanium-Silicon-Carbon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25 : 415–420, 2004.