



HAL
open science

Etude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface

Pierre-Antoine Cormier

► **To cite this version:**

Pierre-Antoine Cormier. Etude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface. Autre [cond-mat.other]. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2040 . tel-00919254

HAL Id: tel-00919254

<https://theses.hal.science/tel-00919254>

Submitted on 29 Aug 2014

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

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



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Groupe de Recherches sur l'Énergétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :

Pierre-Antoine CORMIER

soutenu le : **24 octobre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique des plasmas**

ÉTUDE DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE LORS D'INTERACTIONS PLASMA/SURFACE

THÈSE dirigée par :

Anne-Lise THOMANN

Chargée de recherche, CNRS, GREMI, Directrice de thèse

Rémi DUSSART

Maître de Conférence, Université d'Orléans, GREMI, Co-directeur de thèse

RAPPORTEURS :

Pierre-Yves JOUAN

Professeur des Universités, Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel

Tiberiu MINEA

Professeur des Universités, Université Paris Sud, Laboratoire de Physique des Gazs et des Plasmas

JURY :

Mohammed BELMAHI

Professeur des Universités, Université de Lorraine, Institut Jean Lamour

Rémi DUSSART

Maître de Conférence, Université d'Orléans, GREMI

Pascale GODTS

Chargée de recherche, CNRS, IEMN

Pierre-Yves JOUAN

Professeur des Universités, Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel

Stephanos KONSTANTINIDIS

Enseignant-Chercheur, Université de Mons (Belgique), Laboratoire de Chimie des Interactions Plasma-Surface

Tiberiu MINEA

Professeur des Universités, Université Paris Sud, Laboratoire de Physique des Gazs et des Plasmas

Nadjib SEMMAR

Professeur des Universités, Université d'Orléans, GREMI

Anne-Lise THOMANN

Chargée de recherche, CNRS, GREMI

Table des matières

I	Introduction générale	15
1	Contexte	17
2	Détermination de la densité de flux d'énergie dans les plasmas basse pression	19
2.1	Densité de flux d'énergie totale	19
2.2	Les contributions énergétiques	19
2.2.1	Émission radiative	19
2.2.2	Porteurs de charge	20
2.2.3	Neutres	21
2.2.4	Film	22
2.2.5	Réactions chimiques	22
2.3	Mesure de la densité de flux d'énergie	23
3	Fonctionnement de la sonde calorimétrique	27
4	Développement d'un autre diagnostic	29
5	Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	33
II	Outil de diagnostic : le fluxmètre	35
1	Fonctionnement du fluxmètre	37
1.1	Principe général	37
1.2	Conception du fluxmètre	38
1.3	Étalonnage	39
1.4	Exemple de mesure	42
2	Étude du comportement du HFM	43
2.1	Dispositif de caractérisation du HFM	43
2.2	Estimations préliminaires	45
2.3	Temps de réponse	46
2.3.1	Protocole 1 : plasma TCP pulsé	47
2.3.2	Protocole 2 : Laser haché	47
2.3.3	Simulation	49

2.4	Sensibilité	51
2.4.1	Conduction des atomes d'argon	51
2.4.2	Réaction exothermique d'oxydation	53
2.5	Séparation des espèces	55
2.6	Comparaison fluxmètre - sonde calorimétrique	58
3	Études préliminaires et exemples d'utilisation	61
3.1	Propulseur spatial à effet Hall	61
3.1.1	Principe et dispositif	61
3.1.2	Résultats	62
3.2	Croissance de silicium micro-cristallin	66
3.2.1	Principe et dispositif	66
3.2.2	Résultats	67
4	Synthèse	71
III	La pulvérisation magnétron : principes, procédés et mesures	73
1	Introduction	75
2	Principes et procédés de pulvérisation magnétron	77
2.1	Principe de la pulvérisation	77
2.2	La pulvérisation magnétron	79
2.2.1	Les configurations magnétiques	79
2.2.2	Les décharges magnétrons : DCMS, pDCMS et HiPIMS	81
2.2.3	Échauffement des cibles	84
2.3	La pulvérisation magnétron réactive (PMR)	86
2.3.1	Modèle de Berg	87
2.3.2	Évolution des paramètres de décharge	88
2.3.3	Problèmes liés à l'hystérésis	89
2.3.4	Synthèse sur le procédé PMR	90
3	Transferts d'énergie sur le substrat	91
4	Mesures des transferts d'énergie lors de procédés magnétrons	95
4.1	Partie expérimentale	95
4.1.1	Dispositifs expérimentaux	95
4.1.2	Techniques d'analyses	97
4.2	Résultats	100
4.2.1	Estimation de l'énergie totale transférée	100
4.2.2	Influence de la configuration magnétique sur l'énergie transférée	101
4.2.3	HiPIMS : influence de la durée de l'impulsion	105
4.2.4	Comparaison DCMS, pDCMS et HiPIMS	108

4.2.5	Échauffement des cibles	113
4.2.6	Dépôt de TiO_2	120
4.2.7	Dépôt de Al_2O_3	124
4.2.8	Synthèse sur le dépôt de TiO_2 et de Al_2O_3	132
5	Conclusion sur la pulvérisation magnétron	133
IV	Conclusion	135

Table des figures

2.1	Schéma de la sonde développée par Thornton [16]	24
2.2	Thermogramme mesuré par Thornton [16].	24
2.3	Capteur développé par Ellmer pour une mesure directe de l'énergie transférée [17].	25
3.1	Schéma de la sonde calorimétrique développée à Kiel [26].	27
3.2	Schéma du dispositif d'étalonnage de la sonde calorimétrique.	27
3.3	Thermogramme obtenu avec la sonde calorimétrique dans le cas d'une décharge RF asymétrique à 50 W et 10 Pa.	28
4.1	Comparaison des densités de flux mesurées et estimées, résultats issus de [10].	29
4.2	Comparaison des densités de flux mesurées et estimées, résultats issus de [13].	30
4.3	Comparaison de la densité de flux d'énergie mesurée en face arrière de deux types de substrats soumis à des plasmas de SF ₆ et d'argon pur [14].	30
4.4	Mesures de transferts d'énergie réalisées lors de la pulvérisation cathodique d'une cible de platine dans un plasma TCP d'argon [27].	31
	(a) Contribution du plasma	31
	(b) Contributions radiative et des atomes pulvérisés	31
1.1	Photographie du HFM réalisée avec une loupe binoculaire	37
1.2	Schémas de la structure de la thermopile et de son fonctionnement.	38
	(a) Structure	38
	(b) Fonctionnement	38
1.3	Photographies du fluxmètre	38
1.4	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étalonnage des capteurs de flux d'énergie par l'intermédiaire d'un corps noir cylindrique à température variable [31].	40
1.5	Schéma du dispositif expérimental dédié à l'étalonnage du fluxmètre.	40
1.6	Courbes d'étalonnage pour un même HFM.	41
	(a) Étalonnage n°1	41
	(b) Étalonnage n°2	41
	(c) Étalonnage n°3	41
1.7	Signal typique obtenu avec le fluxmètre.	42
2.1	Dispositif expérimental utilisé pour le développement du fluxmètre : réacteur TCP du GREMI	43
2.2	Caractéristique courant-tension typique obtenue en utilisant la sonde de Langmuir "smartprobe" de Scientific System [35].	44

2.3	Schéma du système de mesure de flux d'énergie pris en compte pour les estimations de la résistance thermique R_{th}	45
2.4	Schéma du dispositif expérimental utilisant une source laser pulsée.	47
2.5	Le fluxmètre est placé en face d'un laser argon continu, et le faisceau laser est haché par l'utilisation d'un hacheur. La tension mesurée aux bornes du HFM et le signal du hacheur sont représentés en fonction du temps pour 200, 400, 800 Hz, 1000 et 1200 Hz. Les mesure sont réalisées sous-vide (10^{-6} Pa).	48
	(a) 200 Hz	48
	(b) 400 Hz	48
	(c) 800 Hz	48
	(d) 1000 Hz	48
	(e) 1200 Hz	48
2.6	Tension mesurée aux bornes du HFM et signal du hacheur en fonction du temps pour 2, 5 et 10 Hz.	50
	(a) 2 Hz	50
	(b) 5 Hz	50
	(c) 10 Hz	50
2.7	Simulation de la température en fonction du temps entre la pastille de Cu et le HFM. Les fréquences de 1, 2 et 10 Hz correspondent à celle du signal de la source de chaleur (Laser).	51
	(a) 1 Hz	51
	(b) 2 Hz	51
	(c) 10 Hz	51
2.8	Profils de température en profondeur correspondant aux signaux de la figure 2.7, à $t=4$ s.	52
	(a) 1 Hz	52
	(b) 2 Hz	52
	(c) 10 Hz	52
2.9	Illustration de la sensibilité du fluxmètre pour la mesure de la conduction des atomes d'argon. A $t=87$ s, un flux d'argon de 5 sccm est injecté dans l'enceinte. A $t=180$ s, un plasma RF est allumé, avec une puissance $P=100$ W et une pression de 1 Pa.	53
2.10	Évolution de l'énergie transférée en fonction du temps lors du dépôt du film d'aluminium	54
2.11	Mesure de l'énergie transférée lors d'interaction entre les gaz (Ar et O_2) et un film d'aluminium, sans allumer le plasma. Les nombres 1 et 3 correspondent à l'injection de dioxygène et les nombres 2 et 4 correspondent à l'arrêt des flux de dioxygène et d'argon. Avant d'effectuer ces mesures, un film d'aluminium a été déposé sur un substrat de cuivre par pulvérisation magnétron. Les mesures sont réalisées en face arrière de ce substrat.	54
2.12	Évolution de la configuration du fluxmètre pour des mesures en face arrière d'un substrat polarisé.	56
	(a) Version 1 avec embout en céramique	56
	(b) Version 2 avec pointe polarisable	56
	(c) Version 3 avec fil polarisable	56
2.13	Signal typique du fluxmètre lors de mesures en face arrière d'un substrat polarisé. Un plasma RF est allumé, avec une puissance $P=100$ W à une pression d'argon de 1 Pa. Le substrat est ensuite polarisé à différentes tensions.	56

2.14	Densité de flux d'énergie en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat ($P_{RF}=100$ W, $p_{argon}=1$ Pa). Les valeurs des potentiels plasma (V_{pl}) et flottant (V_{fl}) sont représentées sur le graphique.	57
2.15	Densité de flux d'énergie en fonction de la tension d'anode (énergie cinétique des ions), mesurée avec le fluxmètre et la sonde calorimétrique en face d'un faisceau d'ions.	58
2.16	Signaux du fluxmètre et de la sonde calorimétrique obtenus dans la décharge RF asymétrique.	59
	(a) fluxmètre	59
	(b) Sonde calorimétrique	59
2.17	Densité de flux d'énergie en fonction de la puissance RF, mesurée avec le fluxmètre et la sonde calorimétrique.	59
3.1	Photo du PPI en fonctionnement.	62
3.2	Dispositif expérimental HFM-PPI utilisé pour les mesures en angle à 35 cm.	62
	(a) Photo	62
	(b) Schéma	62
3.3	Évolutions de la densité de flux d'énergie et du courant collecté en fonction de la pression, à 70 cm en face du moteur, pour un fonctionnement moteur $U_D=240$ V et $I_D=750$ mA.	63
3.4	Évolutions de la densité de flux d'énergie et de la température du moteur en fonction du courant de décharge. Ces mesures sont réalisées pour différentes pressions à une tension de décharges $U_D=240$ V.	64
	(a) Densité de flux d'énergie à 70 cm	64
	(b) Température du moteur	64
3.5	Cartographie énergétique de la plume plasma en sortie du moteur à 35 cm	64
3.6	Évolution de la densité de flux intégrée sur la couronne en fonction de l'angle.	65
3.7	Simulation des structures cristallines du a-Si avant (a) et après (b) une exposition à de l'hydrogène gazeux, ainsi que la simulation de la structure du silicium cristallisé [47].	67
3.8	Schéma du réacteur utilisé au LPICM.	67
3.9	Signaux typiques obtenus avec le fluxmètre : densité de flux d'énergie en fonction du temps. Chaque créneau correspond à une puissance RF.	68
	(a) SiH_4-H_2 / 133,3 Pa	68
	(b) SiH_4-H_2 / 266,6 Pa	68
3.10	Densités de flux d'énergie en fonction de la puissance RF à 266,6 Pa pour différents mélanges gazeux.	69
2.1	Schéma représentant les trois mécanismes pouvant conduire à l'éjection d'un atome par un ion incident. De gauche à droite sur la figure : l'ion déplace un atome de surface ; l'ion s'insère en surface et un atome de surface est éjecté par une collision atome-atome ; l'ion s'implante en profondeur et un atome est éjecté par une cascade de collisions. Les cercles bleus représentent les ions incidents, les cercles rouges représentent les atomes éjectés et les cercles blancs représentent les atomes de la cible.	77
2.2	Schémas d'une cathode magnétron	79
2.3	Schéma de l'érosion de la cible en présence ou en l'absence de la pièce polaire. Le système cathode-cible est coupé selon l'axe de l'aimant interne.	80

2.4	Représentation schématique du confinement du plasma selon les différentes configuration magnétiques décrites par Window et <i>al.</i> [73]. Schéma issu de Kelly et <i>al.</i> [58].	80
2.5	Schémas représentant les différentes étapes de la mise en place d'un plasma auto-entretenu lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane par des ions d'argon.	81
	(a) Pulvérisation de la cible et émission d'électrons secondaires	81
	(b) Ionisation d'atomes d'argon par des électrons secondaires	81
	(c) Plasma auto-entretenu et dépôt d'atomes Ti sur le substrat.	81
2.6	Images MEB de deux films obtenus lors du dépôt d'oxydes d'aluminium par pulvérisation magnétron DC, entraînant la formation d'arcs ((a)) et par pulvérisation DC pulsée ne donnant pas lieu à l'apparition d'arcs ((b)) [58].	83
	(a) DCMS : formation d'arcs	83
	(b) pDCMS : aucun arc	83
2.7	Schéma de fonctionnement d'une décharge magnétron DC pulsée bipolaire en fonction du signal de tension appliquée [84].	83
2.8	Films de Ti_3SiC_2 déposés par DCMS (a) et HiPIMS (b) [89].	84
	(a) DCMS	84
	(b) HiPIMS	84
2.9	Illustration de l'échauffement d'une cible magnétron lors de son bombardement par les ions du gaz.	85
2.10	Signal typique obtenu avec le fluxmètre et illustration du temps d'acquisition nécessaire lors de l'utilisation de la sonde calorimétrique.	86
2.11	Hystérésis de la vitesse de dépôt (Rate) et de la pression partielle d'azote (Pressure) en fonction du flux de diazote (N_2 flow) injecté dans l'enceinte et prédit par le modèle de Berg [100].	87
	(a) Vitesse de dépôt	87
	(b) Pression partielle d'azote	87
2.12	Évolutions de la tension de décharge ($ V_D $) en fonction du flux d'oxygène pour des cibles de titane et d'aluminium [104].	89
3.1	Les différents transferts d'énergie lors de la pulvérisation magnétron réactive ou non d'une cible de titane.	91
3.2	Évolutions de la structure cristalline et de l'épaisseur du film en fonction de l'énergie des particules incidentes et de la température du substrat [3].	92
4.1	Tracé des lignes de champ magnétique des deux cathodes utilisées à Mons. La position du substrat ou du fluxmètre est représentée par un rectangle blanc placé à 8 cm.	95
	(a) Cathode équilibrée	95
	(b) Cathode déséquilibrée	95
4.2	Schéma de principe du dispositif expérimental permettant de mesurer l'énergie transférée au film lors du dépôt de Ti ou TiO_2	96
4.3	Photo de l'intérieur de l'enceinte DePhy	97
4.4	Exemples de spectres OES obtenus lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium dans un mélange Ar + O_2	98
	(a) 15 % de O_2	98

(b) 35 % de O ₂	98
4.5 Exemple de spectre RBS d'un film de TiO ₂ déposé par HiPIMS.	99
4.6 Évolution de la densité de flux d'énergie en fonction de la pression et de la puissance appliquée à la cible.	102
(a) Cathode équilibrée	102
(b) Cathode déséquilibrée	102
(c) Cathode équilibrée	102
(d) Cathode déséquilibrée	102
4.7 Courants et tensions appliqués à la cible dans une décharge HiPIMS déséquilibrée, pour des durées de pulses de 5 à 30 μ s. La puissance moyenne était de 400 W pour une pression de 0.66 Pa. La tension et le courant s'adaptent lorsque la durée de l'impulsion change afin de garder constante la puissance moyenne.	105
(a) 5 μ s	105
(b) 10 μ s	105
(c) 20 μ s	105
(d) 30 μ s	105
4.8 Puissances instantanées et vitesses de dépôt en fonction de la durée de l'impulsion dans une décharge HiPIMS déséquilibrée. La puissance moyenne était de 400 W et la pression d'argon de 0.66 Pa.	106
4.9 Densités de flux d'énergie moyenne et énergies déposées par atome, dans une décharge HiPIMS déséquilibrée en fonction de la puissance instantanée. La puissance moyenne était de 400 W et la pression d'argon de 0.66 Pa.	107
4.10 Densités de flux d'énergie en fonction de la pression dans le cas de trois décharges magnétron déséquilibrées : DCMS, pDCMS et HiPIMS. Les mesures ont été réalisées pour une même puissance moyenne de 400 W. Dans le cas des décharges HiPIMS et pDCMS, les rapports cycliques étaient respectivement de 4 et 95 %.	108
4.11 Schémas des sondes calorimétriques utilisées par Cada [19] et West [21].	109
(a) Cada <i>et al.</i> [19]	109
(b) West <i>et al.</i> [21]	109
4.12 Schémas illustrant les mécanismes mis en jeu en DCMS-déséquilibrée et HiPIMS-déséquilibré.	112
(a) DCMS-déséquilibrée	112
(b) HiPIMS-déséquilibrée	112
4.13 Évolution de la densité de flux d'énergie lors de la pulvérisation magnétron pDCMS de cible de titane équilibrée et déséquilibrée. La puissance moyenne est de 400 W et la pression de 0,66 Pa	113
4.14 Évolutions temporelles de la densité de flux d'énergie pour chaque puissance, dans une gamme de pressions comprises entre à 0,13 et 2,66 Pa.	115
(a) 100 W	115
(b) 200 W	115
(c) 400 W	115
(d) 800 W	115
4.15 Premier créneau de densité de flux d'énergie pour chaque puissance à 0,66 Pa, ainsi que le fit pour la détermination de la densité de flux d'énergie à l'équilibre thermique.	116

(a)	100 W	116
(b)	200 W	116
(c)	400 W	116
(d)	800 W	116
4.16	Évolutions de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour trois types de décharges magnétrons équilibrées. La puissance moyenne est de 400 W et la pression de 0,66 Pa	118
(a)	DCMS	118
(b)	pDCMS	118
(c)	HiPIMS	118
4.17	Évolution des densités de flux en fonction du temps pour trois cibles, et pour plusieurs puissances. La pression d'argon est de 0,25 Pa	120
(a)	Al	120
(b)	CrCu	120
(c)	FeCoNi	120
4.18	Évolutions de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour trois cibles mosaïques. Une puissance de 200 W a été alternativement appliquée sur chaque cible.	121
4.19	Signal du fluxmètre.	121
4.20	Densité de flux d'énergie en fonction du pourcentage de O ₂	121
4.21	Évolutions de la vitesse de dépôt et de l'énergie déposée par atome lorsqu'on augmente le pourcentage de O ₂ injecté dans l'enceinte. Mesures réalisées lors de la pulvérisation DCMS d'une cible de titane à une puissance de 400 W et une pression de 0.66 Pa. La cathode était déséquilibrée.	122
4.22	Évolution de la tension appliquée à la cathode durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium. La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa.	124
4.23	Illustration du protocole de mesure OES.	125
4.24	Évolutions des rapports O I(777.41 nm)/Ar I(750 nm) et Al I(396 nm)/Ar I(750 nm) en fonction du pourcentage de O ₂ pendant le dépôt de Al ₂ O ₃ par DCMS équilibrée.	125
(a)	O I(777.41 nm)/Ar I(750 nm) line ratio	125
(b)	Al I(396 nm)/Ar I(750 nm) line ratio	125
4.25	Mesures de densité de flux d'énergie durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium en fonction du temps. La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa. Chaque créneau correspond à un pourcentage de dioxygène différent. Les créneaux correspondant à la transition vers le régime oxydé ont été agrandi.	127
(a)	Dans ce cas, le temps d'acquisition était fixé à 30 s	127
(b)	Dans ce cas, une valeur stable de l'énergie transférée est attendue avant l'extinction du plasma	127
4.26	Densité de flux d'énergie durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium en fonction du pourcentage de O ₂ . La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa. Chaque créneau correspond à un pourcentage de dioxygène différent. Les créneaux correspondant à la transition vers le régime oxydé ont été agrandis.	128
4.27	Évolutions de la densité de flux d'énergie (triangles noirs) et de la tension de décharge (cercles rouges) en fonction du pourcentage de O ₂	129
(a)	transition métal-oxyde	129

(b) transition oxyde-metal	129
4.28 Evolution de la tension de décharge en fonction du temps durant la transition oxyde-métal	130
4.29 Images MEB en section transverse des dépôts réalisés pendant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium.	131
(a) Mode métal : 7,5 %	131
(b) Mode métal : 7,5 %	131
(c) Transition métal-oxyde : 16,5 %	131
(d) Transition métal-oxyde : 16,5 %	131
(e) Transition oxyde-métal : 7,5 %	131
(f) Transition oxyde-métal : 7,5 %	131

Liste des tableaux

2.1	Propriétés physiques nécessaires au calcul de R_{th} ainsi que ses valeurs. Les valeurs de R_{th} sont données à la pression atmosphérique.	46
3.1	66
4.1	Quantité d'atomes d'oxygène et de titane correspondant au spectre de la figure 4.5	98
4.2	Paramètres utilisés pour estimer la densité de flux d'énergie totale au niveau du substrat lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane.	101
4.3	Paramètres utilisés pour estimer la densité de flux d'énergie totale au niveau du substrat lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane.	101
4.4	Comparaison des valeurs de densité de flux d'énergie mesurées par différents groupes de recherche en face de cathodes magnétrons équilibrée et déséquilibrée. A noter que d_{C-S} correspond à la distance cible-substrat qui n'est pas précisée dans l'article de Wrehde et <i>al.</i> β correspond au facteur qu'il y a entre les densités de flux d'énergie mesurées en équilibrée et déséquilibrée (Déseq/Eq). P est la puissance sur la cible.	103
4.5	Tension et courant de décharge pour une gamme de pression entre 0,13 et 4 Pa lors de la pulvérisation magnétron d'une cible de titane, dans le cas d'une cathode équilibrée.	104
4.6	Comparaison des valeurs de densité de flux d'énergie mesurées par différents groupes de recherche dans des procédés magnétrons, dans le cas de cathodes déséquilibrées.	109
4.7	Conditions de dépôt en DCMS, pDCMS et HiPIMS pour une puissance moyenne de 400 W et une pression de 0.66 Pa. Les vitesses de dépôt (R_D) sont calculées à partir de la mesure de l'épaisseur des films ($e_{deposee}$) par profilométrie. La quantité d'atomes de titane déposée pour un film de 100 nm d'épaisseur (N_{Ti}) est obtenue par fluorescence X et RBS. L'énergie déposée par atome (E_{at}) est calculée à partir de la densité de flux d'énergie et de N_{Ti}	110
4.8	Valeurs obtenues à partir des graphiques de la figure 4.15.	117

Partie I

Introduction générale

1	Contexte	17
2	Détermination de la densité de flux d'énergie dans les plasmas basse pression	19
2.1	Densité de flux d'énergie totale	19
2.2	Les contributions énergétiques	19
2.2.1	Émission radiative	19
2.2.2	Porteurs de charge	20
2.2.3	Neutres	21
2.2.4	Film	22
2.2.5	Réactions chimiques	22
2.3	Mesure de la densité de flux d'énergie	23
3	Fonctionnement de la sonde calorimétrique	27
4	Développement d'un autre diagnostic	29
5	Objectifs de la thèse et plan du manuscrit	33

1 Contexte

Les procédés plasmas basse pression sont omniprésents dans notre vie quotidienne et sont pourtant méconnus du grand public. Lorsqu'on allume une ampoule à économie d'énergie ou un tube néon, on ne se rend pas forcément compte qu'on vient de créer un plasma à basse pression. L'éclairage n'est pas le seul secteur d'activité utilisant des procédés plasma. Des procédés tels que le dépôt de couches mince, la gravure ou encore le traitement de surface sont largement utilisés dans le secteur de la microélectronique, pour la réalisation de micro-circuits électroniques.

Dans ce type de procédés, les espèces du plasma telles que les ions, les électrons, les atomes etc. interagissent avec les surfaces (parois, substrat, cible...) en contact avec le plasma par collisions ou réactions chimiques.

L'interaction plasma/surface constitue, par exemple un axe de recherche important du projet ITER [1]. L'objectif de ce projet étant de montrer qu'il est possible de générer de l'électricité à partir de la fusion nucléaire, des plasmas à hautes températures sont générés ($T_e \approx 10$ keV). Les températures atteintes sur les parois induites par l'interaction des espèces du plasma est un problème quant à leur durée de vie. Un des enjeux de l'étude des interactions plasma/surfaces est donc de comprendre les phénomènes qui ont lieu et à l'origine de leur détérioration.

Lors de l'interaction des espèces du plasma sur les surfaces, les processus menant à la modification du matériau donnent lieu à un transfert d'énergie. La quantité d'énergie transférée influence les caractéristiques du matériau. Thornton [2] puis Anders [3] ont respectivement démontré, que la structure et l'épaisseur de couches minces déposées lors de procédés plasmas de dépôt physique en phase vapeur (évaporation par arc et HiPIMS) étaient largement influencées par la température du substrat et par l'énergie des espèces incidentes. De plus, lorsque l'énergie des ions qui bombardent le film en formation devient trop grande, le régime de dépôt peut évoluer vers un régime de pulvérisation [3].

L'étude des interactions plasma/surface, et plus spécialement celle des transferts d'énergie lors de ces interactions est donc nécessaire au contrôle et à la compréhension des procédés plasma et est basée sur la détermination de la densité de flux d'énergie sur les surfaces.

2 Détermination de la densité de flux d'énergie dans les plasmas basse pression

2.1 Densité de flux d'énergie totale

Le flux d'énergie à la surface d'un substrat, exprimé en Watt correspond à l'intégrale de la densité de flux totale (φ_{tot}) sur la surface du substrat (S). Ce flux d'énergie peut être assimilé à une puissance, il est donc noté P_{in} et est donné par l'équation 2.1.

$$P_{in} = \int \varphi_{tot} \cdot dS = \int (\varphi_{rad} + \varphi_{ch} + \varphi_n + \varphi_{film} + \varphi_{react}) \cdot dS \quad (2.1)$$

Les différentes densités de flux d'énergie dues aux espèces du plasma sont :

- φ_{rad} , l'émission radiative des surfaces chaudes et du plasma ;
- φ_{ch} , les contributions énergétiques des porteurs de charge ;
- φ_n , la contribution des espèces neutres du plasma ;
- φ_{film} , l'énergie transférée par les espèces neutres induisant un apport de matière ;
- φ_{react} , l'énergie transférée par les réactions chimiques.

Dans la suite du manuscrit, on s'intéressera essentiellement à la densité de flux d'énergie exprimée en $mW \cdot cm^{-2}$. Pour ne pas alourdir le style d'écriture et faciliter la lecture, les termes suivants seront utilisés indifféremment pour désigner la densité de flux d'énergie : énergie transférée, densité de flux, contribution énergétique ou flux d'énergie.

Il existe différents moyens de déterminer l'énergie transférée à une surface. Cela peut se faire, par exemple en simulant le transport des particules à travers le plasma. Par cette méthode, φ_{tot} est obtenue à partir du calcul du flux des particules et de leur énergie [4]. Cependant, dans la plupart des travaux, elle est estimée à partir de la caractérisation du plasma pour connaître les densités et énergies des différentes espèces.

2.2 Les contributions énergétiques

L'énergie totale transférée à une surface peut donc être obtenue à partir de l'estimation de chacune de ses contributions (cf équation 2.1). Avant de pouvoir estimer φ_{tot} , il est donc nécessaire d'identifier l'ensemble des mécanismes d'interaction qui ont lieu sur la surface et de les mettre en équation.

2.2.1 Émission radiative

L'énergie transférée aux surfaces par émission radiative peut être séparée en deux contributions distinctes : celle des surfaces chaudes (cible et parois) dont la montée en température est due aux impacts successifs des espèces du plasma ($\varphi_{rad,1}$) et celle du plasma lui-même $\varphi_{rad,2}$. Ces deux énergies sont transférées par rayonnement, infra-rouge (IR) pour $\varphi_{rad,1}$ et dans une gamme de longueur d'onde comprise entre l'IR et l'ultra-violet pour $\varphi_{rad,2}$. Elles dépendent donc des propriétés optiques des surfaces mises en jeu.

$\varphi_{rad,1}$ correspond donc à l'énergie transférée par l'émission radiative émanant des surfaces dont la température augmente sous l'effet du plasma. Cette contribution peut être estimée à partir de la loi de Stefan-Boltzmann, à condition de connaître les températures des surfaces émettrices et collectrices, ainsi que leurs émissivités et la géométrie du système. En effet, une surface (1) chauffée à la température T_1 émet un flux radiatif qui peut être

capté par une autre surface (2) maintenue à la température T_2 . La contribution énergétique de cette émission radiative est donnée par l'équation 2.2.

$$\varphi_{rad} = f_{1/2}\sigma (\varepsilon_1 T_1^4 - \varepsilon_2 T_2^4) \quad (2.2)$$

$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann. ε_1 et ε_2 sont respectivement les émissivités des surfaces émettrices et collectrices. $f_{1/2}$ est le facteur de forme entre les surfaces 1 et 2. $f_{1/2}$ traduit le fait que seulement une portion de l'émission radiative peut être collectée par la surface 2. Cette contribution peut devenir importante lors de dépôt de couches tel que dans les procédés physique en phase vapeur (PVD). Par exemple, dans le cas de l'évaporation sous vide, ou par faisceau d'électrons où la cible est chauffée, ou soumise à un faisceau intense d'électron, des températures importantes peuvent être atteintes en surface de la cible induisant une émission radiative intense. Dans certains procédés PVD, le substrat peut être chauffé afin de faciliter sa cristallisation et ainsi émettre un rayonnement IR. Dans ces cas, des pertes d'énergie par émission radiative seront induites au niveau du substrat.

$\varphi_{rad,2}$ correspond à l'énergie transférée par les photons créés lors de transitions entre états d'énergie atomiques ou moléculaires qui ont lieu dans le plasma. Pour déterminer cette contribution, il faut tenir compte du flux de photons arrivant à la surface du substrat, et enfin de leur énergie [5]. L'expression de $\varphi_{rad,2}$ est donnée par l'équation 2.3.

$$\varphi_{rad,2} = \xi_{ph} j_{ph} E_{ph} \quad (2.3)$$

ξ_{ph} est la probabilité qu'un photon soit absorbé à la surface. Cette probabilité n'est pas toujours facile à estimer. Afin d'estimer une énergie transférée maximum, elle sera prise égale à 1. j_{ph} et E_{ph} sont le flux de photons arrivant à la surface et leur énergie, respectivement. Piejak *et. al* [5] ont estimé cette contribution dans une décharge RF inductive (ICP), selon la pression d'argon, comme étant inférieure à 10 % de l'énergie totale transférée. L'estimation de Paturaud *et. al* [6], lors de la pulvérisation magnétron d'une cible de tungstène par du krypton et de l'argon, a donné lieu à la même conclusion. Dans de nombreux procédés, elle sera bien inférieure à l'énergie transférée par l'émission radiative des surfaces chaudes environnantes et pourra donc être négligée [7].

Étant donné que ces deux contributions dépendent des propriétés optiques des surfaces, elles ne sont pas toujours faciles à déterminer. En effet, les émissivités dépendent fortement de l'état de surface et peuvent être très différentes pour un même matériau. Par exemple, l'émissivité du cuivre peut varier de 0,02 pour une surface polie, à 0,88 pour une surface oxydée [8].

2.2.2 Porteurs de charge

Dans beaucoup de procédés plasmas à basse pression, le transfert d'énergie par les porteurs de charge constitue la majeure partie de l'énergie totale transférée. Cette contribution énergétique regroupe les contributions des électrons φ_e ainsi que celles des ions et de leur recombinaison φ_{ion} .

La densité de flux d'énergie due à un flux de particules sur une surface, peut être calculée en multipliant le flux par unité de surface (Γ en $\text{particule.s}^{-1}\text{m}^{-2}$) par l'énergie cinétique (en Joule). L'expression générale de Γ , correspondant à un flux thermique aléatoire, est donnée par l'équation 2.4.

$$\Gamma = \frac{1}{4}nv \quad (2.4)$$

n correspond à la densité des particules (cm^{-3}) et v à leur vitesse (m.s^{-1}).

Dans le cas de plasmas pour lesquels le critère de Bohm est valable, c'est à dire lorsque le flux d'électrons dans la gaine est égal au flux d'ions, on pourra utiliser le flux de Bohm (eq. 2.5).

$$\Gamma_{Bohm} = 0.6n_e\sqrt{\frac{kT_e}{m}} \quad (2.5)$$

n_e et T_e étant respectivement la densité électronique et la température électronique, k est la constante de Boltzmann et m la masse des espèces considérées (électrons ou ions).

Les ions arrivent sur la surface immergée dans le plasma avec une énergie cinétique qu'ils ont acquise dans la gaine. Cette énergie dépend donc de la chute de potentiel entre le plasma et la surface et est donnée par $E_{gain} = q(V_p - V_S)$, si l'épaisseur de la gaine est inférieure au libre parcours moyen des ions. V_p est le potentiel plasma et V_S est le potentiel de la surface. En tenant compte des recombinaisons électron-ion à la surface, l'énergie totale des ions arrivant sur le substrat est égale à $E_{tot} = q(V_p - V_S) + E_{ion}$, E_{ion} étant l'énergie d'ionisation de l'ion considéré. L'expression de l'énergie totale transférée par tous les ions positifs (ceux du gaz ou ceux des espèces pulvérisés) est donc donnée par l'équation 2.6.

$$\varphi_{ion} = 0.6n_e\sqrt{\frac{kT_e}{m_{ion}}}[E_{ion} + q(V_p - V_S)] \quad (2.6)$$

L'énergie transférée par les électrons peut être déterminée à partir de l'intégration de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Dans le cas d'une FDEE Maxwellienne, les électrons frappent la surface du substrat avec une énergie moyenne égale à $2kT_e$. En conséquence, l'énergie transférée par les électrons est calculée en utilisant l'équation 2.7 [9].

$$\varphi_e = n_e\sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}}\exp\left[\frac{q(V_p - V_S)}{kT_e}\right](2kT_e) \quad (2.7)$$

Dans le cas des porteurs de charge, une étude préliminaire du plasma par sonde de Langmuir sera nécessaire afin de déterminer les paramètres du plasma.

La densité de flux due aux porteurs de charge a déjà été estimée dans différents plasmas : TCP [10], décharge magnétron [9], décharge RF asymétrique [11].

Pour la plupart des cas, la contribution des ions consiste en l'énergie transférée par les ions du gaz. Cependant, en plus de ceux du gaz, d'autres types d'ions peuvent transférer de l'énergie. Par exemple, dans le cas de la pulvérisation physique ionisée (IPVD), des atomes pulvérisés, puis ionisés dans le plasma doivent être pris en compte. De plus, dans le cas de procédés faisant intervenir le dioxygène, des ions négatifs peuvent être formés. Par exemple, dans un procédé de dépôt d'oxydes par pulvérisation magnétron réactive, des ions O^- sont formés sur la surface de la cible ou en phase gazeuse. Lors de leur éjection, ces O^- acquièrent une énergie cinétique correspondant à la tension de polarisation de la cible. Cette énergie est donc importante et leur énergie transférée doit donc être prise en compte.

Dans certains procédés, des électrons secondaires peuvent être créés au niveau d'une surface soumise à un bombardement ionique. Des électrons secondaires peuvent, par exemple être émis au niveau de la cathode d'une décharge RF capacitive [11]. Ceci est aussi le cas au niveau de la cible lors de décharges magnétron, comme on le verra par la suite. Cette contribution peut être estimée à partir de l'équation 2.8 [11].

$$\varphi_{e,secondaire} = \gamma_{ISEE}j_iV \quad (2.8)$$

où γ_{ISEE} est le coefficient d'émission secondaire des électrons, j_i la densité de courant sur la surface considérée (électrode ou cible), obtenue à partir de la mesure du courant. V est la tension de polarisation de la surface considérée.

2.2.3 Neutres

Une partie de la densité de flux totale sur une surface peut être due au transfert d'énergie par conduction thermique (φ_{cond}) des atomes neutres, non excités lors de leur impact sur cette surface. φ_{cond} dépend donc des

températures du gaz (T_g), de celle du substrat (T_s), de la masse des atomes concernés (m_n) et de la pression (p). Son expression est donnée par l'équation 2.9 [5].

$$\varphi_{cond} = \sqrt{\frac{2k}{\pi m_n}} \frac{ap}{\sqrt{T_g}} (T_g - T_s) \quad (2.9)$$

a étant un facteur d'accommodation traduisant l'efficacité de la thermalisation de l'atome [12]. Il a été mesuré pour différents gaz mais seulement sur des substrats de platine. φ_{cond} peut être due à plusieurs types d'atomes selon le procédé. Dans un plasma d'argon, elle sera uniquement due aux atomes du gaz, alors que dans un procédé de pulvérisation, elle sera la somme de la conduction des atomes pulvérisés et de ceux du gaz.

Les atomes métastables créés dans le plasma peuvent transférer leur énergie interne lors de leur impact sur une surface. Leur énergie transférée est donc donnée par l'équation 2.10 [5].

$$J_* = \xi^* n_* \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_*}} E^* \quad (2.10)$$

n_* et m_* correspondent respectivement à la densité des espèces métastables et à leur masse. E^* correspond à leur énergie potentielle. ξ^* est la probabilité que les espèces métastables transfèrent leur énergie au substrat et est entre 0,1 et 1 pour les métaux, et de l'ordre de 10^{-5} pour les céramiques [7]. De même que pour l'énergie transférée par conduction thermique, des atomes métastables autres que ceux du gaz (atomes pulvérisés) peuvent transférer leur énergie.

Piejak *al.* [5] ont estimé cette contribution énergétique dans une décharge RF inductive. En prenant $\xi^*=1$, c'est à dire en faisant l'hypothèse que les métastables transfèrent la totalité de leur énergie, cette contribution a été déterminée comme étant très faible par rapport à l'énergie totale transférée (environ 1 %).

Des travaux réalisés au GREMI avant mon arrivée ont permis d'évaluer cette contribution, comme étant négligeable par rapport à l'énergie totale transférée, en prenant $\xi^*=1$ [13]. L'estimation avait été faite pour les niveaux métastables de l'argon $1s_3$ et $1s_5$ créés dans une décharge de type ICP. Les densités des métastables avaient été mesurées par spectroscopie d'absorption. Dans les mêmes travaux, ils avaient estimé la densité de flux d'énergie due à la conduction des atomes d'argon comme représentant 10 % de celle du plasma.

2.2.4 Film

Dans les procédés de dépôts, les neutres participant à la croissance du film transfèrent leur énergie cinétique. Leur contribution énergétique (E_{sput}) est calculée selon l'équation 2.4 (page 20). Étant donné que les neutres peuvent se condenser sur la surface du film, leur énergie de condensation doit être prise en compte (E_{cond}). De plus, il est nécessaire de prendre en compte leur probabilité de rester sur le film et de ne pas être réfléchis qui est donnée par le coefficient de collage $\gamma_{collage}$. L'énergie transférée par les neutres participant à la croissance du film est donnée par l'équation 2.11.

$$\varphi_{sput} = \gamma_{collage} n_n \langle v_n \rangle (E_{sput} + E_{cond}) \quad (2.11)$$

n_n et $\langle v_n \rangle$ représentent la quantité de neutres arrivant sur le film et leur vitesse, respectivement. Paturaud *et al.* [6] ont estimé l'énergie transférée par des atomes de tungstène pulvérisés par des ions d'argon et de krypton. Elle correspondait à la plus importante contribution énergétique.

2.2.5 Réactions chimiques

Dans certains procédés plasmas, des réactions exothermiques peuvent avoir lieu à la surface du film. La contribution énergétique de ces réactions a notamment été mesurée, au GREMI, dans le cas de la gravure du silicium [14]. On verra dans la suite du manuscrit que des réactions chimiques peuvent aussi avoir lieu dans

le cas de dépôts d'oxydes métalliques. Dans chaque cas, cette énergie transférée lors de la réaction chimique dépend de la variation d'enthalpie associée à la réaction (ΔH en J.mol^{-1}) et du nombre de particules arrivant à la surface du film par unité de temps et de surface (N en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$). On peut donc déterminer une expression générale de cette contribution, qui est donnée par l'équation 2.12.

$$\varphi_{react} = \Delta H N \quad (2.12)$$

Dans le cas d'un substrat de silicium gravé par un plasma de SF_6 , N peut être obtenu à partir de la vitesse de gravure, et des masses molaires et volumiques du silicium. Dans le cas du dépôt d'oxydes, on verra par la suite que ce flux de particules peut être estimé à partir de la cinétique des gaz. De plus dans le cas de dépôt, il faudra prendre en compte le coefficient de collage.

Étant donné que les différentes contributions sont estimées à partir des paramètres plasmas, un diagnostic préliminaire est nécessaire. De plus, il est souvent difficile d'obtenir une valeur absolue de chaque densité de flux car leurs expressions dépendent souvent de propriétés physiques difficiles à obtenir telle que l'émissivité qui peut varier selon son état pour un même matériau, ou le coefficient de collage, ou encore l'énergie des particules prises en compte. Par conséquent, beaucoup de travaux de recherche ont été menés, par différents groupes sur la mesure directe de la densité de flux d'énergie.

2.3 Mesure de la densité de flux d'énergie

La majorité des études portées sur la détermination de la densité de flux d'énergie dans les plasmas basse pression sont basées sur la mesure dynamique de la température d'un substrat immergé dans le plasma. L'un des premiers à avoir réalisé ce type de mesure est D.J. Ball en 1972 [15], et ce dans une décharge de pulvérisation cathodique. La sonde utilisée consistait en une plaque de tantale ou d'argent, à l'arrière de laquelle était soudée un thermocouple. Il a mesuré la montée en température de cette plaque métallique et déterminé la densité de flux d'énergie. Bien que les mesures aient donné des résultats concluants, aucun protocole expérimental clair n'a été fourni par Ball.

En 1978, J.A. Thornton a développé une sonde dont le fonctionnement est le même, ainsi qu'un protocole expérimental de détermination de l'énergie transférée. Cette sonde était composée d'une plaque d'acier inoxydable à laquelle était soudé, en face arrière, un thermocouple de type J. La plaque était insérée dans un bloc en acier inoxydable pour l'isoler du plasma.

Thornton a réalisé ses premières mesures en face d'une cible magnétron cylindrique. Le protocole expérimental consistait à mesurer la température de la plaque en continu pendant trois étapes (cf. thermogramme de la figure 2.2) :

- étape 1 : initier la décharge pendant 60 s, tandis que la sonde faisait face aux parois du réacteur (entre les points a et b du thermogramme), ce qui permet d'obtenir une valeur de référence ;
- étape 2 : retourner la sonde pour qu'elle soit face à la cible, tandis que la décharge était toujours allumée (à partir du point b du thermogramme, $t=40$ s) ;
- étape 3 : éteindre la décharge et laisser la sonde dans la même position.

La densité de flux à la surface de la sonde est donnée par la variation d'enthalpie pendant sa montée en température ($\dot{H}_{heating}$) et son refroidissement ($\dot{H}_{cooling}$). Elle est donnée par l'équation 2.13.

$$\varphi_{tot} = \dot{H}_{heating} - \dot{H}_{cooling} = mC \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{heating} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cooling} \right] \quad (2.13)$$

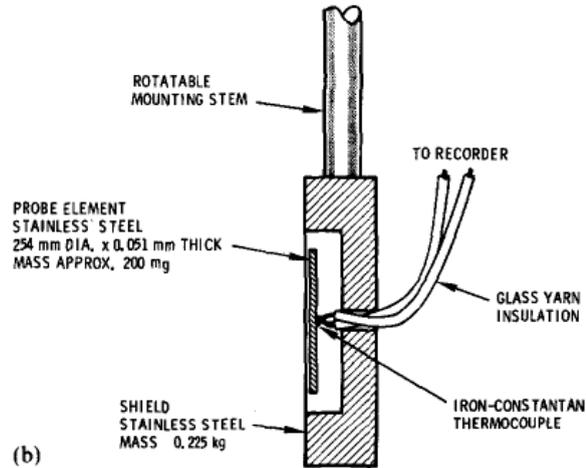


Figure 2.1 – Schéma de la sonde développée par Thornton [16]

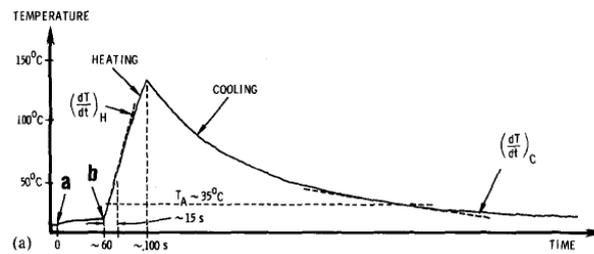


Figure 2.2 – Thermogramme mesuré par Thornton [16].

C et m représentent la capacité calorifique et la masse de la plaque, respectivement.

En interpolant le thermogramme obtenu avec sa sonde calorimétrique, Thornton a pu déterminer la densité de flux d'énergie totale dans un procédé magnétron. Le problème majeur de la méthode utilisée par Thornton, est que la capacité calorifique utilisée pour le calcul de φ_{tot} est celle de la plaque. Cependant, la sonde est composée de plusieurs éléments ayant chacun une capacité calorifique propre, et donc il faudrait tenir compte de chacune d'entre elles pour le calcul. De plus, ce type de sonde implique un temps de mesure de quelques minutes.

En 1998, Ellmer et *al.* [17] ont développé un capteur permettant de mesurer directement la densité de flux d'énergie. Le schéma est donné en figure 2.3.

Ce capteur consiste en une plaque de constantan (alliage cuivre-nickel) reposant sur un bloc de cuivre, un fil de cuivre permet d'établir une connexion entre les deux. La jonction entre le cuivre et le constantan forme un thermocouple de type T. Lorsque la plaque est soumise à un flux d'énergie (la décharge magnétron), une tension (V_{th}) induite par sa montée en température apparaît. La tension V_{th} est mesurée par l'intermédiaire d'un voltmètre. Afin d'effectuer une mesure directe, un étalonnage est réalisé en utilisant un laser argon continu comme source d'énergie. Les auteurs déterminent donc la densité de flux d'énergie (P_{in}) en utilisant l'équation 2.14.

$$P_{in}[mW.cm^{-2}] = 24\Delta V_{th}[\mu V] \quad (2.14)$$

L'avantage de ce capteur est qu'il permet de réaliser une mesure directe. Cependant, il n'est pas refroidi pendant les mesures, ce qui peut induire des pertes par émission IR.

Plus récemment, Ekpe et *al.* [18] ont développé un capteur pour la mesure de la densité de flux d'énergie,

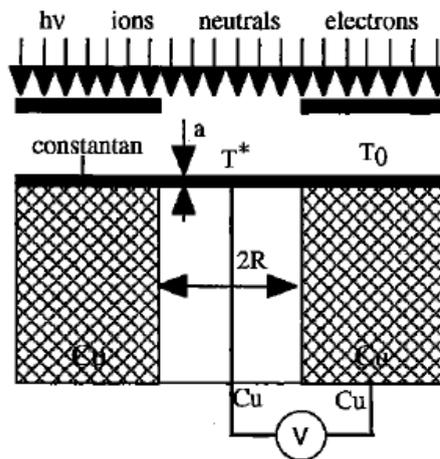


Figure 2.3 – Capteur développé par Ellmer pour une mesure directe de l'énergie transférée [17].

lors du dépôt d'aluminium par pulvérisation magnétron. Ce capteur consiste en une thermistance en couche mince fabriquée selon un procédé CMOS. Le fonctionnement de ce type de capteur est basé sur la variation de la résistance du micro-circuit électronique dont la valeur est proportionnelle à la température. En mesurant la variation de R au cours du procédé puis en résolvant l'équation de la chaleur à la surface du capteur, la densité de flux d'énergie a donc pu être calculée. Les valeurs obtenues dans une décharge magnétron, lors de cette étude, sont cohérentes avec la littérature. De plus, sa conception en couche mince doit lui conférer une bonne sensibilité de mesure. Cependant, le bilan énergétique qui permet de déterminer φ_{tot} est réalisé en négligeant les pertes par émission radiative. Étant donné que le capteur n'est pas refroidi, sa température doit augmenter sous l'influence du plasma, et donc des pertes par émission IR sont attendues.

Le diagnostic densité de flux d'énergie le plus utilisé actuellement est la sonde calorimétrique développée par le groupe de recherche du Professeur Kersten, de l'institut de physique expérimentale et appliquée (IEAP) de Kiel (Allemagne). Le développement de cette sonde est basé sur les travaux de Thornton. Cependant le groupe du professeur Kersten a développé une méthode d'étalonnage permettant de déterminer la capacité calorifique totale du système. Cet outil a montré sa fiabilité et sa robustesse dans différents procédés plasmas basse pression : évaporation par arc [7], décharge magnétron [7, 19, 20, 21, 22, 23], "plasma jet" [24], décharge RF [9, 11], faisceau d'ions [25]. Son principe de fonctionnement est détaillé dans le paragraphe suivant. J'ai eu l'opportunité d'utiliser cette sonde lors de mon stage de deuxième année de master réalisé à l'IEAP.

3 Fonctionnement de la sonde calorimétrique

La sonde calorimétrique développée à l'IEAP est constituée d'une plaque métallique, sur laquelle est soudée en face arrière, un thermocouple de type K, ainsi qu'un fil de cuivre permettant sa polarisation. Au tout départ, elle était en cuivre, et a été remplacée par une plaque de tungstène. En effet, la plaque doit satisfaire trois conditions : une capacité calorifique faible, une conductivité thermique élevée et un rendement de pulvérisation faible. Bien que le tungstène ait une conductivité thermique inférieure à celle du cuivre, sa capacité calorifique et son rendement de pulvérisation sont très inférieurs à ceux du cuivre. La plaque de tungstène est insérée dans un bloc de céramique (MACOR) et est adaptée sur une canne.

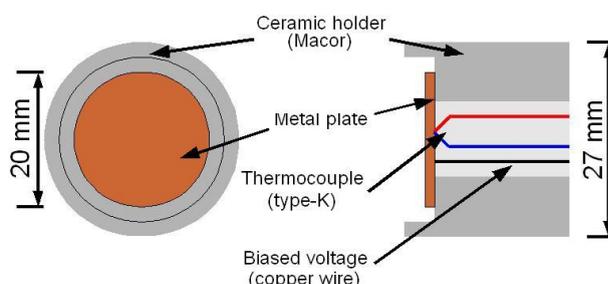


Figure 3.1 – Schéma de la sonde calorimétrique développée à Kiel [26].

La plaque métallique, le bloc de céramique, la soudure du thermocouple, le thermocouple sont autant d'éléments qui influencent la valeur de la capacité calorifique de la sonde. Or, sa connaissance est nécessaire pour le calcul de l'énergie transférée. La sonde est placée dans une enceinte sous-vide (10^{-4} Pa), en face d'un faisceau d'électrons, consistant en un filament de tungstène, auquel une tension est appliquée $U_H=10$ V permettant ainsi un courant d'électrons de 1,5 A. Un schéma du dispositif est représenté sur la figure 3.2. Le filament est polarisé négativement ($U_X=-130$ V), afin de repousser les électrons vers la sonde. De plus, la plaque métallique est polarisée positivement (U_S comprise entre 150 et 500 V) pour les attirer.

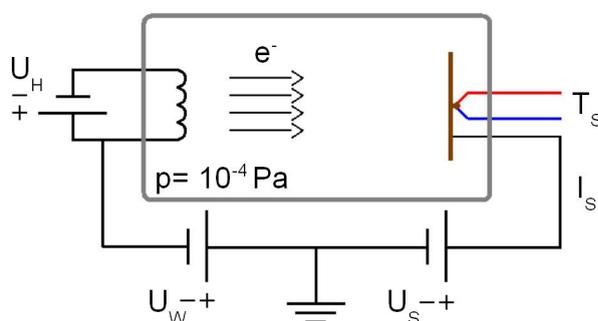


Figure 3.2 – Schéma du dispositif d'étalonnage de la sonde calorimétrique.

L'étalonnage consiste donc à obtenir le thermogramme de la sonde puis, à l'interpoler afin de déterminer la valeur de $\left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_{heating} - \left(\frac{dT}{dt} \right)_{cooling} \right]$. En considérant que les électrons constituent la seule espèce capable de transférer de l'énergie, on peut déterminer φ_{tot} à partir de l'équation 3.1.

$$\varphi_{tot} = I(U_S - U_W + \frac{U_H}{2}) \quad (3.1)$$

En utilisant l'équation 2.13, la capacité calorifique totale de la sonde peut être calculée. Une explication détaillée de l'étalonnage, ainsi que du fonctionnement de cette sonde est disponible dans la référence [25].

Afin d'illustrer son fonctionnement je présente un signal typique obtenu avec cette sonde sur la figure 3.3. L'augmentation de température due à l'allumage du plasma et le refroidissement de la sonde après son extinction sont enregistrés. Le thermogramme est ensuite interpolé par une fonction polynomiale d'ordre 4, pour en déduire la densité de flux d'énergie donnée par l'équation 2.13.

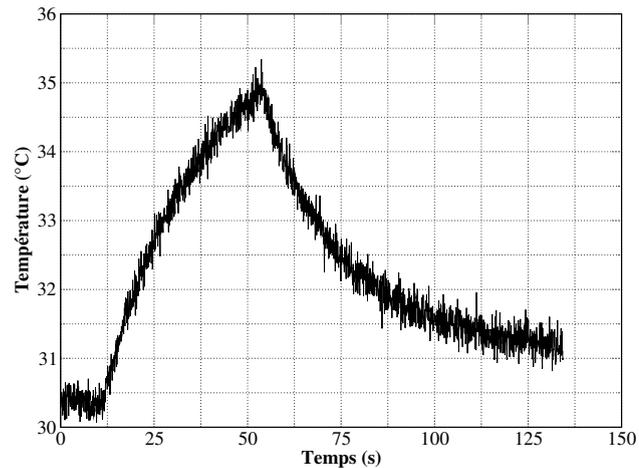


Figure 3.3 – Thermogramme obtenu avec la sonde calorimétrique dans le cas d'une décharge RF asymétrique à 50 W et 10 Pa.

L'interpolation du thermogramme obtenu par la sonde peut être une source d'erreurs, spécialement dans le cas de faible densité de flux d'énergie, lorsque le rapport signal sur bruit est élevé. De plus, la résolution temporelle de la mesure est médiocre. En effet, l'acquisition doit nécessairement se faire sur un temps de deux à trois minutes pour la rendre exploitable, ce qui implique qu'il n'est pas possible de dissocier des phénomènes physiques dont le temps d'établissement est inférieur à 2 min.

4 Développement d'un autre diagnostic

Un outil de diagnostic permettant une mesure directe de la densité de flux d'énergie a été développé au GREMI. Cet outil, dont le développement a commencé il y a une dizaine d'année (premier article sorti en 2006 [10]), consiste en l'adaptation d'un capteur commercial, composé d'une thermopile pour son fonctionnement dans les plasmas basse pression. Je présente tout d'abord les différents travaux basés sur l'utilisation de cet outil, qui ont été menés dans l'équipe de recherche avant que ma thèse débute.

Le premier article publié en 2006 [10] regroupait le principe de fonctionnement, la méthode d'étalonnage ainsi que des mesures dans un plasma TCP.

Un protocole expérimental d'étalonnage à partir du rayonnement émis par un corps noir a été mis au point. Il sera présenté dans la prochaine partie.

Les premières mesures de densité de flux d'énergie ont été réalisées dans un plasma d'argon, pour une gamme de puissances RF comprises entre 200 et 600 W à 1 Pa, et pour une gamme de pressions comprises entre 0,5 et 10 Pa à 400 W. Les valeurs mesurées ont été corrélées avec des estimations de la contribution des porteurs de charge (φ_{ch}), supposée majoritaire (cf. figure 4.1). Bien que les valeurs estimées soient inférieures à celles mesurées, elles sont dans le même ordre de grandeur. L'écart entre les valeurs a été attribué aux autres contributions énergétiques non prises en compte (émission du plasma, échauffement du gaz, conduction et convection, contribution des métastables).

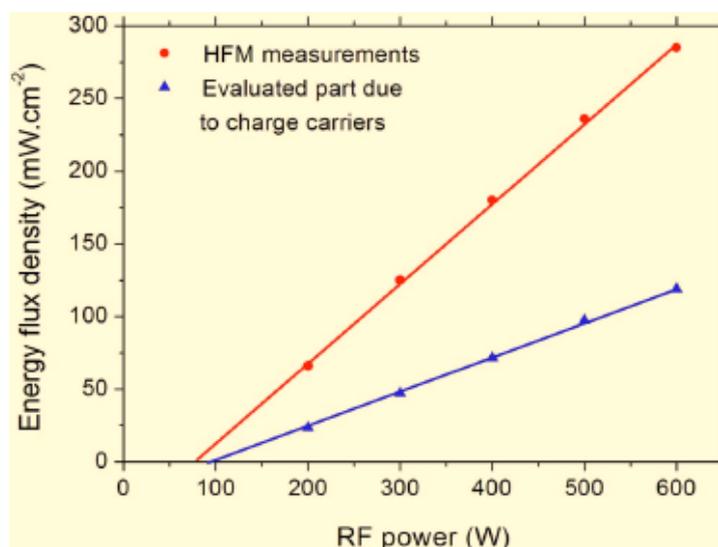


Figure 4.1 – Comparaison des densités de flux mesurées et estimées, résultats issus de [10].

A l'occasion de la 18^{ème} conférence ISPC (International Symposium on Plasma Chemistry), un proceeding a été publié [13]. Cet outil de diagnostic a été utilisé dans le même plasma d'argon, dont la puissance RF était comprise entre 50 et 600 W, pour une gamme de pressions comprises entre 0.5 et 10 Pa. Des mesures complémentaires de spectroscopie d'absorption ont été réalisées au moyen d'une diode laser, afin de déterminer la quantité d'atomes d'argon métastables présents dans le plasma, et la température du gaz. Les contributions des métastables, des porteurs de charge ainsi que celle due à la conduction des atomes d'argon ont également été quantifiées. La somme de ces valeurs a été comparée à la densité de flux d'énergie totale mesurée φ_{tot} (cf figure 4.2). φ_{ch} était la contribution énergétique majoritaire, φ_{cond} correspondait à 10 % de la densité de flux d'énergie totale tandis que φ_* a été trouvée négligeable.

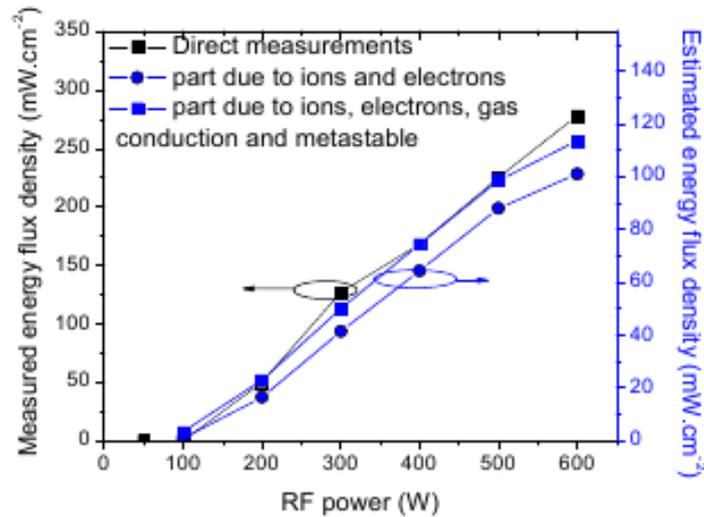


Figure 4.2 – Comparaison des densités de flux mesurées et estimées, résultats issus de [13].

En 2008 cet outil de diagnostic a été utilisé pour l'étude d'un procédé de gravure du silicium [14]. Le plasma était à couplage inductif (ICP) et les mesures ont été réalisées dans un mélange gazeux Ar-SF₆. Dans ce type de plasma, la gravure du substrat de silicium est réalisée par la réaction chimique entre le silicium et le fluor qui produit des molécules de SiF₄ à l'état gazeux. L'objectif était de mesurer l'énergie transférée par cette réaction exothermique. Deux échantillons ont été successivement placés sur la surface active du fluxmètre : un de silicium et un autre oxydé en surface (couche de SiO₂ de 1 μm). Ils ont été soumis au même plasma (gaz, pressions et puissances identiques). Une différence $\Delta\varphi$ a été mesurée entre l'énergie transférée au substrat de silicium oxydé et celui non oxydé (cf. figure 4.3). Étant donné que le SiO₂ n'est pas gravé par le fluor, ce $\Delta\varphi$ a été attribué à la réaction exothermique entre le fluor et le silicium. A partir de ces mesures, la variation d'enthalpie de la réaction chimique a pu être calculée. Un excellent accord a été trouvé avec la valeur théorique.

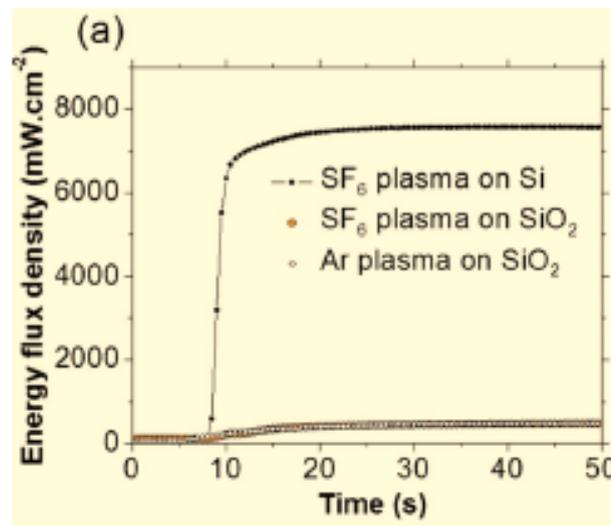


Figure 4.3 – Comparaison de la densité de flux d'énergie mesurée en face arrière de deux types de substrats soumis à des plasmas de SF₆ et d'argon pur [14].

Une étude publiée en 2010 a aussi montré la possibilité de mesurer la contribution énergétique d'atomes

se déposant à la surface d'un substrat [27]. L'énergie transférée à la surface d'un substrat de silicium par des atomes de platine issus de la pulvérisation cathodique d'une cible dans un plasma TCP d'argon, a été mesurée. Les signaux correspondant à ces mesures sont représentés sur la figure 4.4.

Sur la figure 4.4(a), trois types de contributions sont visibles : une contribution rapide d'environ $290 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à celle du plasma, une contribution lente d'environ $50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant à celle de l'échauffement des parois du réacteur et plusieurs contributions (plusieurs séquences de pulvérisation de la cible) rapide d'environ $20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspondant aux transferts d'énergie des atomes pulvérisés. Il a été montré que la résolution temporelle du capteur était suffisante pour séparer la contribution "rapide" des espèces du plasma de celle "lente" due à l'échauffement des parois du réacteur, mettant en exergue la sensibilité temporelle du dispositif.

La figure 4.4(b) correspond à un agrandissement d'un créneau correspondant à l'énergie transférée par les atomes pulvérisés. La décroissance du signal pendant la séquence de pulvérisation a été attribuée au dépôt de platine sur la vitre en quartz séparant l'antenne RF de l'intérieur du réacteur. Ces mesures ont donc aussi montré que le comportement du fluxmètre pouvait être sensible à des modifications du procédé.

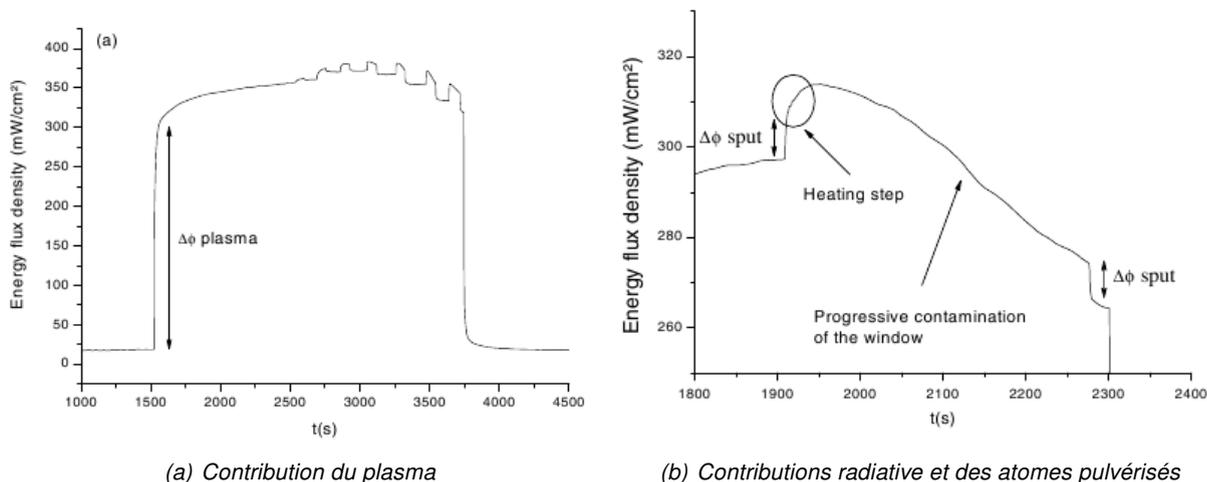


Figure 4.4 – Mesures de transferts d'énergie réalisées lors de la pulvérisation cathodique d'une cible de platine dans un plasma TCP d'argon [27].

Ces différentes campagnes de mesures, réalisées avant mon arrivée dans l'équipe de recherche, ont montré la fiabilité de cet outil de diagnostic dans différents types de procédés plasmas.

5 Objectifs de la thèse et plan du manuscrit

Mon travail de thèse peut être décliné en deux parties.

La première partie a été consacrée au développement de cet outil et à l'étude de ses caractéristiques, et de ses limites de fonctionnement. Les objectifs de cette partie du travail étaient donc :

- de réaliser une interface de contrôle et d'acquisition de données ;
- d'étudier la faisabilité de mesures résolues temporellement ;
- de réaliser des mesures en face arrière d'un substrat polarisé ;
- de déterminer la sensibilité de la mesure.

La seconde partie a consisté en son utilisation pour l'étude de différents procédés plasmas, et spécialement les procédés de dépôt par décharge magnétron. L'objectif était de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation du fluxmètre dans ces différents procédés.

Dans la seconde partie, je présenterai le principe de fonctionnement du capteur, le protocole d'étalonnage (développé avant ma thèse), ainsi que mes résultats au travers des différentes étapes de son développement. Puis, je terminerai cette partie par les études que j'ai réalisées en collaboration avec d'autres équipes de recherche : mesures de l'énergie transférée en face d'un propulseur spatial à effet Hall et dans un plasma poudreux.

La majeure partie des mesures que j'ai réalisées l'a été dans des procédés de pulvérisation magnétron. Par conséquent, la troisième partie sera consacrée à ces procédés.

Dans un premier temps, je présenterai les principes de fonctionnement de ces décharges, ainsi que les différents paramètres pouvant influencer les conditions de dépôt.

Dans un second temps, les différentes études que j'ai pu mener dans ces décharges, ainsi que les résultats correspondant seront présentés.

Enfin je conclurai ce manuscrit sur les différents résultats que j'ai pu obtenir, ainsi que sur ce qu'il reste encore à faire.

Partie II

Outil de diagnostic : le fluxmètre

1	Fonctionnement du fluxmètre	37
1.1	Principe général	37
1.2	Conception du fluxmètre	38
1.3	Étalonnage	39
1.4	Exemple de mesure	42
2	Étude du comportement du HFM	43
2.1	Dispositif de caractérisation du HFM	43
2.2	Estimations préliminaires	45
2.3	Temps de réponse	46
2.3.1	Protocole 1 : plasma TCP pulsé	47
2.3.2	Protocole 2 : Laser haché	47
2.3.3	Simulation	49
2.4	Sensibilité	51
2.4.1	Conduction des atomes d'argon	51
2.4.2	Réaction exothermique d'oxydation	53
2.5	Séparation des espèces	55
2.6	Comparaison fluxmètre - sonde calorimétrique	58
3	Études préliminaires et exemples d'utilisation	61
3.1	Propulseur spatial à effet Hall	61
3.1.1	Principe et dispositif	61
3.1.2	Résultats	62
3.2	Croissance de silicium micro-cristallin	66
3.2.1	Principe et dispositif	66
3.2.2	Résultats	67
4	Synthèse	71

1 Fonctionnement du fluxmètre

1.1 Principe général

Le fluxmètre est le nom donné à l'outil de diagnostic développé au GREMI par l'équipe de recherche "étude des transferts d'énergie plasma/surface" dans laquelle j'ai réalisé mon travail de thèse. Ce nom est en réalité un abus de langage. Il provient du fait que la partie sensible de cet outil de diagnostic est un micro-fluxmètre commercial : "heat flux Microsensor" (HFM7E), développé par la société Vattel.

Le HFM7E est composé d'une thermopile et d'une résistance Pt100. La thermopile permet la mesure de la densité de flux d'énergie tandis que la résistance permet de mesurer la température de surface du HFM. A partir de la photo de la surface du HFM (cf. figure 1.1) réalisée avec une loupe binoculaire, j'ai pu estimer la surface de la thermopile à 17 mm^2 . La surface du HFM est recouverte par une peinture noire (zynolite) afin de capter le flux radiatif, la photo de la figure 1.1 a été prise sans ce revêtement.

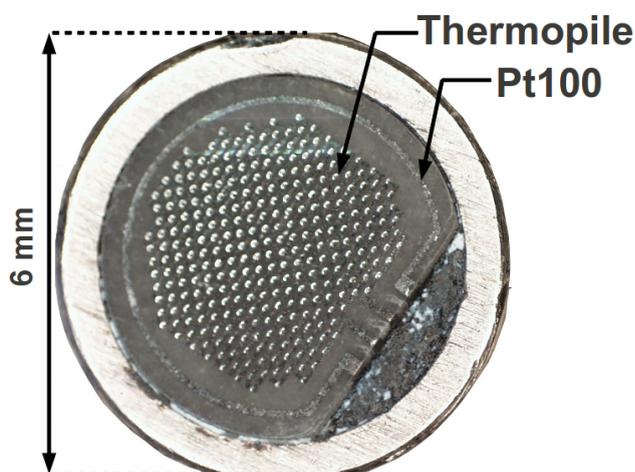


Figure 1.1 – Photographie du HFM réalisée avec une loupe binoculaire

La thermopile du HFM consiste en un circuit série de thermocouples en couches minces fabriqués par procédés microélectroniques. Les thermocouples sont formés par des jonctions nichrome-constantan, 1600 jonctions par cm^2 pour le HFM7E. Le constantan est un alliage de nickel et de cuivre, tandis que le nichrome est un alliage de chrome et de nickel. Les différents métaux formant les thermocouples sont empilés les uns sur les autres (cf. figure 1.2(a)). Par conséquent, une partie des jonctions thermocouples se trouve sur la surface externe (jonctions hautes) du HFM, et l'autre partie se trouve plus en profondeur (jonctions basses), sur sa surface interne. La densité de flux est donc obtenue par effet Seebeck (découvert en 1821 par Thomas Johann Seebeck). Lorsque les jonctions hautes sont soumises à une source de chaleur, une différence de température apparaît par rapport aux jonctions basses qui induit une variation de tension aux bornes de la thermopile. Cette variation (V_{HFM}) est directement proportionnelle à la densité de flux d'énergie. Le schéma de la figure 1.2(b) illustre ce principe de fonctionnement.

Les capteurs HFM permettent donc une mesure directe des flux d'énergie et sont généralement utilisés pour des mesures à hautes pressions et hautes températures. En effet ils ont divers avantages qui les rendent très utiles pour ce type d'application, par exemple pour le HFM7E :

- haute température maximale de fonctionnement (700°C) ;
- bonne résolution temporelle ($17 \mu\text{s}$ sans zynolite et $300 \mu\text{s}$ avec zynolite) ;

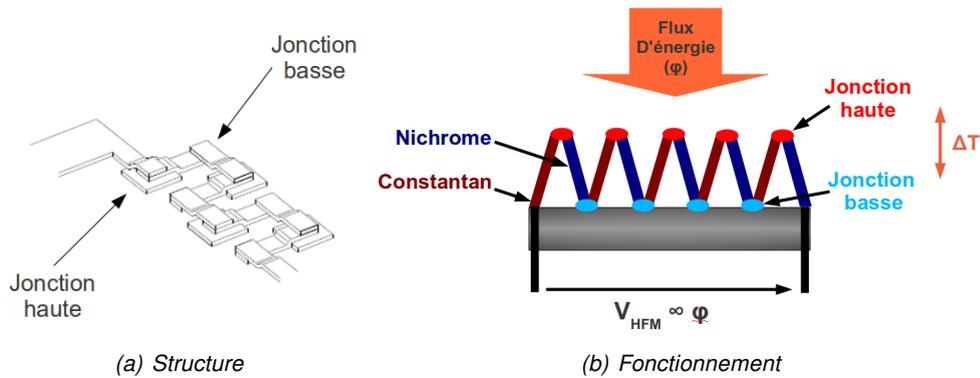


Figure 1.2 – Schémas de la structure de la thermopile et de son fonctionnement.

– bonne sensibilité ($150 \mu\text{V}/\text{W}/\text{cm}^{-2}$);

Un HFM a par exemple été utilisé pour mesurer les flux d'énergie dans une turbine dédiées à l'aérospatiale [28]. Un autre a été inséré dans un système de mesure de la puissance solaire concentrée par un champ d'héliostat [29].

Les caractéristiques du HFM7E étant très intéressantes pour la mesure de la densité de flux d'énergie dans les plasmas basse pression, l'équipe de recherche du GREMI, citée plus haut a eu l'idée de l'utiliser pour concevoir un outil de diagnostic.

1.2 Conception du fluxmètre

Le HFM est inséré dans un bloc de cuivre creux dans lequel un liquide (mélange eau + liquide de refroidissement) circule. La surface interne du HFM, et donc les jonctions basses (cf figure 1.2(b)), est refroidie en permanence à 5°C par l'intermédiaire de ce liquide. Ce refroidissement permet un ancrage thermique (garder une température de référence) et permet d'éviter un échauffement de sa surface qui entraînerait des pertes d'énergie par émission radiative. Le liquide de refroidissement est maintenu à température par un bain thermostaté (Polystat R3/Fisher SB). Le bloc de cuivre est inséré dans un cylindre creux en acier inoxydable (la canne). Cette canne mesure environ 40 cm et englobe les passages électriques et les tubes par lesquels circule le liquide de refroidissement. Elle est connectée à la masse assurant ainsi un blindage électrique. L'ensemble de la canne est monté sur une bride CF de 40 mm de diamètre pour son adaptation sur des enceintes sous-vide. Il est aussi possible d'ajouter au dispositif, un soufflet (cf. figure 1.3) permettant d'effectuer des mesures à différentes distances.



Figure 1.3 – Photographies du fluxmètre

Dans le cas de nos mesures, la différence de température entre les jonctions hautes et basses est induite

par le plasma. La tension aux bornes de la thermopile induite est très faible, V_{HFM} était comprise entre 10^{-6} et quelques 10^{-5} V, pendant les diverses mesures que j'ai pu réaliser. Pour mesurer V_{HFM} , on utilise donc un nanovoltmètre Keithley 2182 permettant une acquisition toutes les 0,5 s. La valeur de la résistance Pt100, donnant la température est mesurée au moyen d'un multimètre Keithley 2700. Cependant, lorsque la résistance Pt100 est activée, le courant induit un échauffement par effet Joule qui peut être une source de chaleur supplémentaire perturbant ainsi la mesure. La Pt100 est par conséquent désactivée lors des mesures d'énergie transférée. L'acquisition des données de tensions, et donc de densités de flux d'énergie est réalisée par l'intermédiaire d'une interface labview que j'ai développée.

En résumé, l'outil de diagnostic développé au GREMI consiste en un HFM inséré dans une canne. En toute rigueur, il faudrait donc appeler cet outil : outil de mesure de la densité de flux d'énergie ou bien canne fluxmétrique... Cependant, afin de faciliter la lecture du manuscrit je conserverai le terme de fluxmètre et les sigles HFM seront utilisés pour nommer le micro-fluxmètre commercial.

J'ai présenté ici le principe général de fonctionnement du fluxmètre, ainsi que ses caractéristiques techniques. Comme je l'ai mentionné, V_{HFM} est directement proportionnelle à l'énergie totale transférée par le plasma. Afin de corrélérer la tension de sortie V_{HFM} à la densité de flux totale φ_{tot} , le fluxmètre doit être étalonné.

1.3 Étalonnage

Les capteurs HFM sont étalonnés par la société Vattel qui les produit. L'étalonnage est réalisé selon un protocole NIST (National Institute of Standards and Technology) [30] suivant. Le capteur est placé dans un four dont l'intérieur est recouvert de peinture noire haute température et dans lequel sont placées des électrodes de graphite. Une tension est appliquée aux électrodes afin d'augmenter la température du four. De par sa configuration, le four se comporte comme un corps noir sphérique. La température du corps noir est mesurée par un pyromètre, et la densité de flux d'énergie due à l'émission radiative du corps noir est ensuite calculée. En mesurant simultanément la tension aux bornes du capteur, la loi liant V_{HFM} à φ_{tot} peut être déterminée. Lors de l'étalonnage, un flux continu d'argon est injecté dans le four afin d'éviter l'oxydation des électrodes de graphite.

Il a été montré par Murthy *et al.* [31] que la présence de gaz dans le four lors de l'étalonnage induisait une forte convection entre le gaz et les parois plus froides. Dans la même publication, les auteurs ont comparé plusieurs types de dispositifs d'étalonnage des capteurs de flux d'énergie, dont celui utilisant un corps noir cylindrique à température variable (cf figure 1.4). Le protocole expérimental consiste à placer le corps noir (CN) et le capteur l'un en face de l'autre. Afin de collecter tout le rayonnement émis par le CN, la distance entre le capteur et le CN doit être faible, typiquement de l'ordre du millimètre. Le principe général est le même que celui exposé précédemment. Cependant la densité de flux due à l'émission radiative du CN est déterminée directement en $W.cm^{-2}$ en utilisant un radiomètre (). De plus la température du CN est mesurée par un pyromètre relié à l'alimentation du CN par l'intermédiaire d'un contrôleur PID. Ceci permet de pouvoir réguler la température du CN. Ce dispositif a été désigné comme étant plus fiable que celui utilisé par la société Vattel. Par conséquent, pour chaque nouveaux HFM un étalonnage suivant ce dernier protocole est réalisé au GREMI.

La figure 1.5 présente le réacteur utilisé au GREMI pour l'étalonnage du fluxmètre. Ce réacteur a été mis en place lors de mon arrivée en thèse. L'étalonnage était réalisé auparavant dans un réacteur plasma, qui sera décrit par la suite. La mise en place de ce réacteur a permis d'avoir une installation spécialement dédiée à l'étalonnage. On utilise un corps noir qui a été conçu au GREMI et qui est décrit dans la référence [10]. Il est composé de trois cylindres concentriques de cuivre. Le cylindre interne, dont la surface interne est recouverte de peinture noire haute température, représente la cavité du corps noir, tandis que les deux cylindres externes permettent de réaliser un blindage thermique. Le CN est alimenté par un générateur de tension DC pour augmenter sa

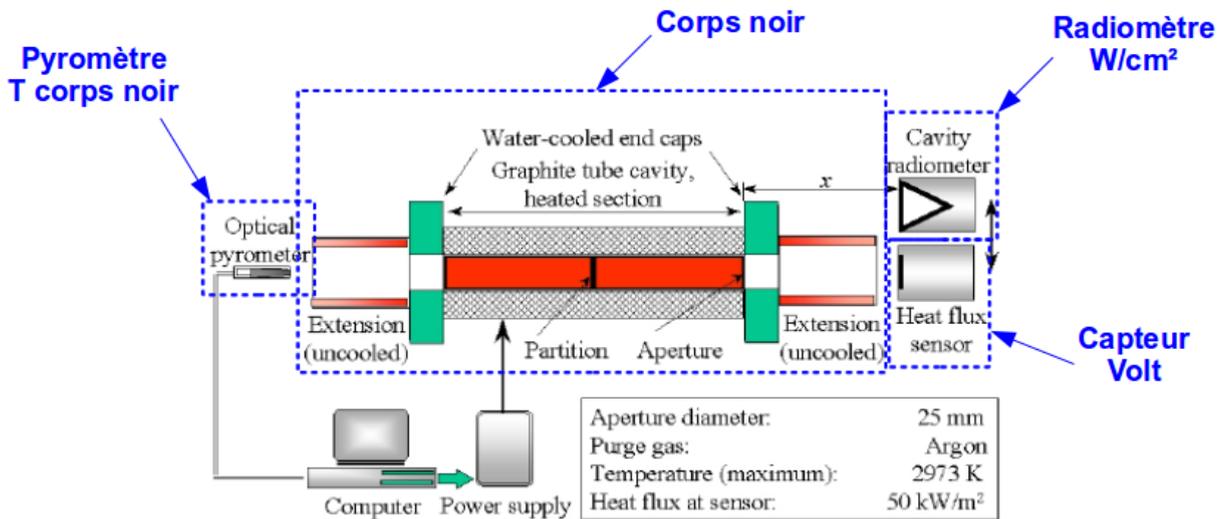


Figure 1.4 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étalonnage des capteurs de flux d'énergie par l'intermédiaire d'un corps noir cylindrique à température variable [31].

température. La tension maximale est de 12 V, ce qui permet d'étalonner le fluxmètre jusqu'à une température maximale de 300°C, soit environ 570 mW.cm⁻². Un thermocouple est placé à chaque extrémité du CN pour s'assurer que sa température est homogène. La surface active du fluxmètre est placée en face du CN à une distance de 1 mm. Afin d'étalonner dans les conditions de mesure, le bain thermostaté est activé pour maintenir la température à 5°C.

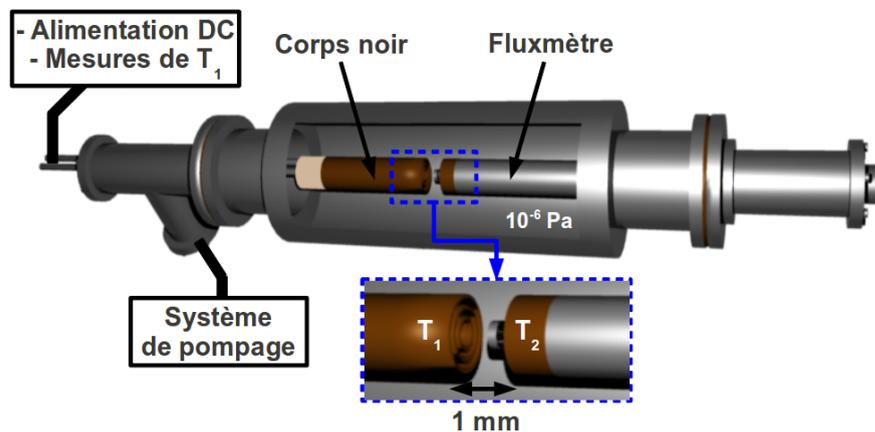


Figure 1.5 – Schéma du dispositif expérimental dédié à l'étalonnage du fluxmètre.

On mesure la température moyenne du corps noir et V_{HFM} toutes les demi secondes. En utilisant la loi de Stefan-Boltzmann (cf eq. 2.2, page 20), on calcule le flux net échangé entre le corps noir et la surface du HFM. Étant donné que le HFM est recouvert de zynolite (dépôt noir) ou de peinture noire haute température, son émissivité est proche de 1. Des travaux précédents ont montré que l'étalonnage pouvait être réalisé de façon dynamique [10] : en mesurant simultanément l'élévation de température du CN et celle de V_{HFM} sans atteindre l'équilibre thermique. Ceci est en effet possible car le temps de résolution du système de mesure (fluxmètre - nanovoltmètre Keithley2182) est bien inférieur au temps caractéristique de l'échange thermique entre le fluxmètre et le corps noir. L'étalonnage se fait sous vide, à une pression de l'ordre de 10^{-6} Pa, ce qui permet d'éviter le problème de convection due au gaz environnant [10].

Pour obtenir la courbe d'étalonnage, on trace la fonction $\varphi_{CN/HFM} = f(V_{HFM})$ (en noire sur les graphiques de la figure 1.6). Cette fonction est interpolée et on obtient l'équation de la courbe d'étalonnage de la forme $y=a*x+b$ (en rouge sur les graphiques de la figure 1.6). L'étalonnage est réalisé à chaque fois qu'un nouveau HFM est acheté et entre chaque campagne d'expériences. Enfin, pour un même HFM, l'étalonnage est effectué plusieurs fois, ce qui me permet d'une part de mettre en évidence sa reproductibilité et d'autre part d'estimer une première incertitude sur la mesure finale de la densité de flux d'énergie. Les graphiques de la figure 1.6 représentent trois étalonnages réalisés pour un même HFM. Ils regroupent à chaque fois, la courbe de mesure ($\varphi_{CN/HFM} = f(V_{HFM})$) et la courbe d'étalonnage. A partir de ces trois courbes, j'ai pu déterminer une droite d'étalonnage moyenne dont l'équation est $y=14,5007x+11,407$ avec une erreur sur y d'environ $1,6 \text{ mW.cm}^{-2}$. La nouvelle équation, ainsi que l'incertitude sont obtenues à partir de la moyenne des trois équations issues des trois étalonnages.

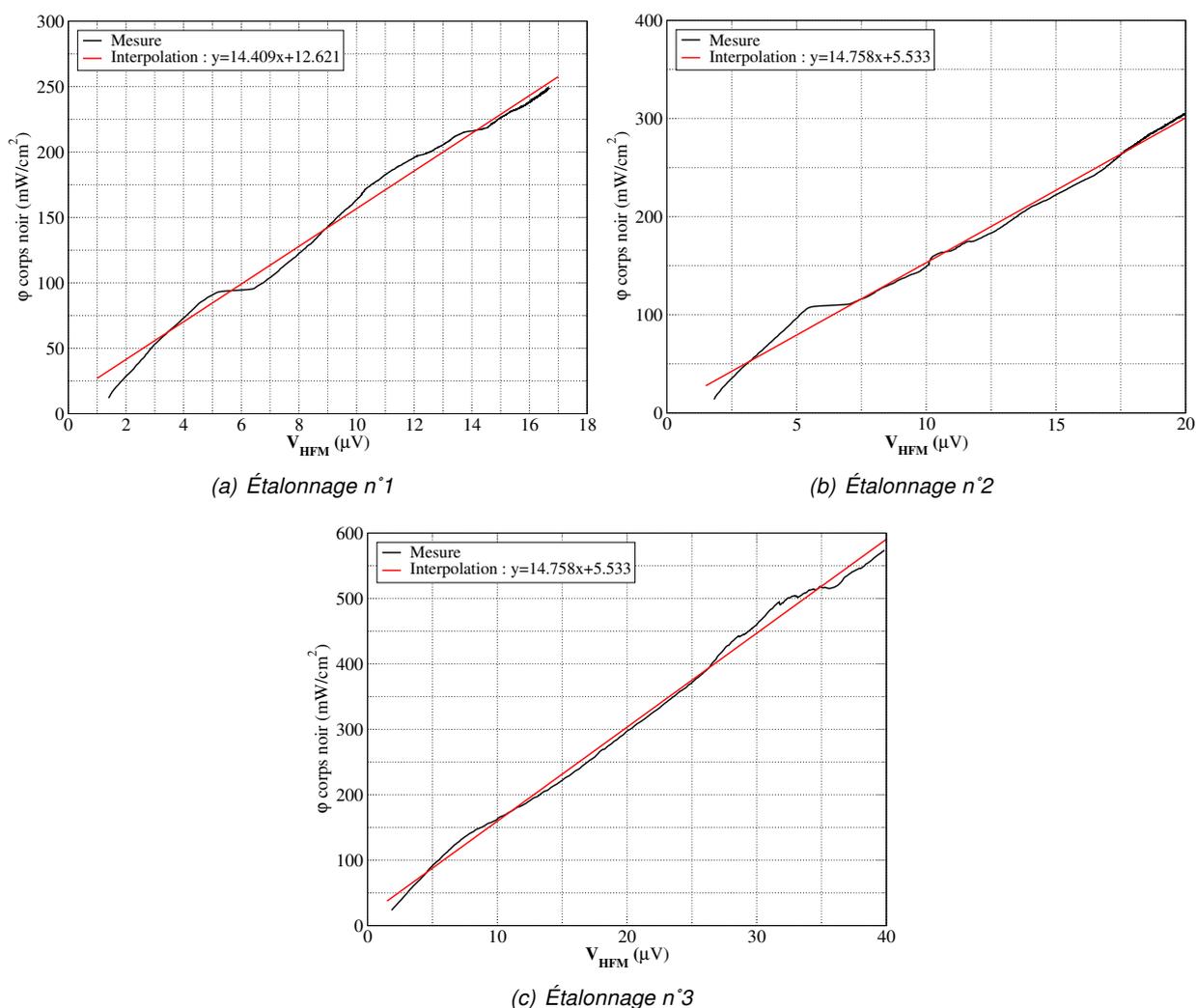


Figure 1.6 – Courbes d'étalonnage pour un même HFM.

Le capteur HFM n'étant pas commercialisé pour fonctionner dans les plasmas basse pression, son étalonnage est une étape cruciale, qui permet d'assurer la fiabilité des résultats obtenus dans les plasmas basse pression.

1.4 Exemple de mesure

L'objectif de cette partie est d'illustrer la méthode d'analyse des données obtenues à partir du fluxmètre, qui permet de déterminer la densité de flux d'énergie. Pour cela je donne un exemple de mesure dans un plasma TCP.

La densité de flux d'énergie a été mesurée dans un plasma d'argon TCP pour trois puissances RF (100, 200 et 400 W) à une pression de 1 Pa. Comme je l'ai mentionné précédemment, l'acquisition des valeurs de densité de flux ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) se fait toutes les 0,5 s. Pour effectuer les mesures en fonction de la puissance, on suit le protocole expérimental suivant : on débute l'acquisition, on injecte de l'argon, puis on allume et éteint le plasma aux différentes puissances. Pour illustrer les étapes de l'analyse des signaux obtenus avec le fluxmètre dans ce cas, un signal typique est représenté sur la figure 1.7. L'énergie transférée est constante jusqu'à environ 75 s, tandis que le plasma est éteint. Cette valeur de $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond à notre valeur de référence dans ces conditions expérimentales. Elle est la somme de deux contributions :

- le transfert radiatif entre le HFM refroidi à 5°C et le reste de l'enceinte à température ambiante ;
- la conduction des atomes d'argon sur le HFM.

A $t \approx 75$ s, le plasma est allumé avec une puissance RF de 100 W. Le signal de la densité de flux d'énergie augmente très rapidement ($< 0,5$ s) pour atteindre une valeur stable ($\approx 44 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Ensuite, quand le plasma est éteint, il diminue aussi rapidement pour retrouver la valeur de $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce saut d'environ $19 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond à l'énergie transférée par le plasma à la surface du HFM. Ce type de créneau est typique des mesures de transferts de flux d'énergie. Les créneaux entre $t=100$ et $t=200$ s, présents sur la figure 1.7 correspondent donc à l'énergie transférée lorsque le plasma est allumé à 200 W. Pour ces deux créneaux la valeur de densité de flux est la même, ce qui illustre la bonne reproductibilité des mesures. Les deux derniers correspondent à une puissance plasma de 400 W. A noter que les variations du signal visibles au maximum de ces deux derniers créneaux sont dues à des instabilités de la décharge durant le procédé.

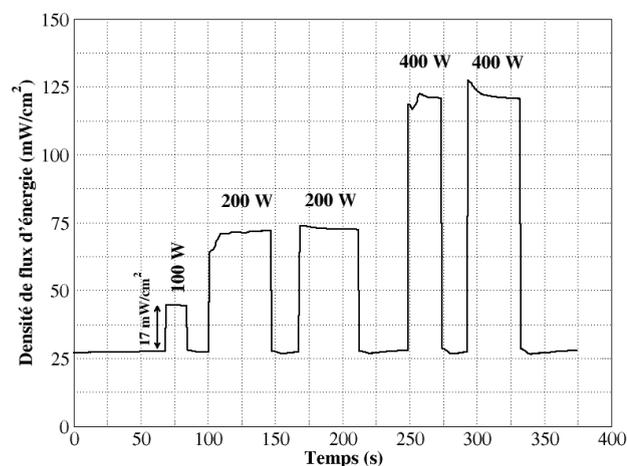


Figure 1.7 – Signal typique obtenu avec le fluxmètre.

2 Étude du comportement du HFM

Après avoir présenté le principe général de fonctionnement du fluxmètre, sa conception et le protocole d'étalonnage, je présente les résultats que j'ai obtenus sur le développement et l'exploration des limites de fonctionnement du fluxmètre.

Le développement du fluxmètre est réalisé au GREMI, dans une décharge RF inductive (plasma TCP). Je commencerai donc par présenter ce dispositif expérimental.

Je présenterai ensuite les différents protocoles expérimentaux mis en place pour étudier les aspects suivant :

- résolution temporelle ;
- sensibilité de mesure ;
- mesures en face arrière d'un substrat non polarisé, avec ou non un dépôt de métal ou d'oxyde ;
- mesures en face arrière d'un substrat polarisé.

Enfin je terminerai par la comparaison des caractéristiques physiques et techniques du fluxmètre avec celles de la sonde calorimétrique, qui est l'outil de diagnostic de la densité de flux d'énergie le plus utilisé actuellement dans les plasmas basse pression.

2.1 Dispositif de caractérisation du HFM

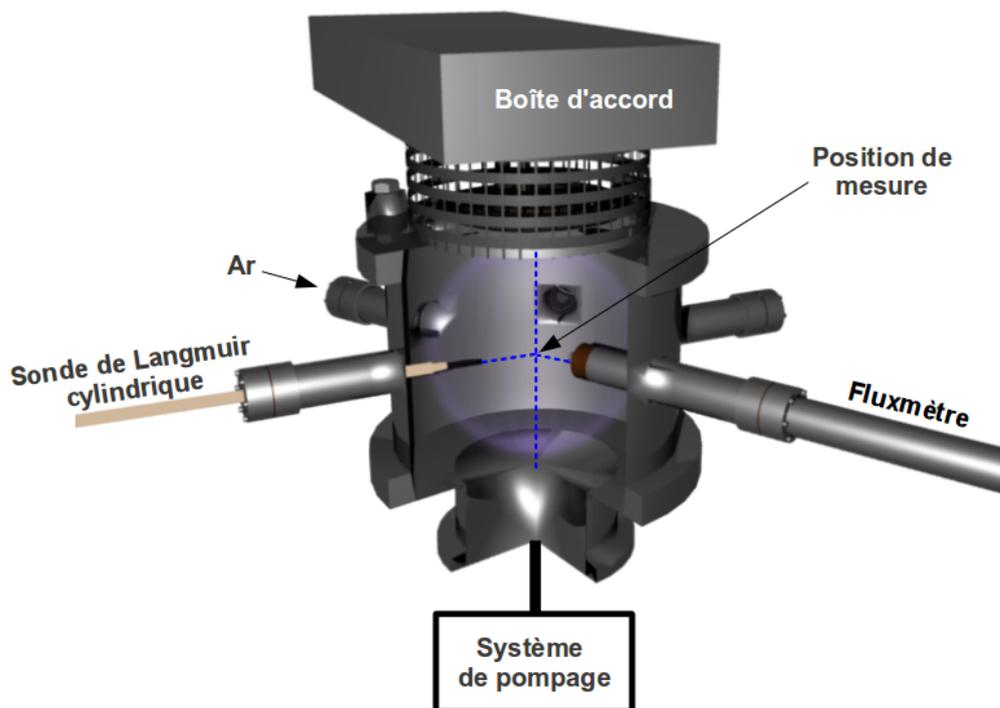


Figure 2.1 – Dispositif expérimental utilisé pour le développement du fluxmètre : réacteur TCP du GREMI

Nous disposons au GREMI d'un réacteur TCP destiné au développement du fluxmètre (cf figure 2.1). L'enceinte est un cylindre de 36 cm de diamètre et de 25 cm de hauteur. Le système de pompage constitué d'une pompe turbo-moléculaire (Adixen ATH 400M) et d'une pompe primaire (Edwards) permet d'atteindre une pression résiduelle minimale de l'ordre de 10^{-4} Pa. La pression est mesurée par l'intermédiaire d'une jauge à cathode

froide pirani (Adixen ACC2009). L'ensemble des expériences ont été réalisées dans un plasma d'argon (débit d'argon de 5 sccm). Un générateur RF (Advanced Energy CESAR 1310) permet d'appliquer une puissance maximale de 1200 W. La puissance est transmise au plasma via une boîte d'accord et une antenne RF. Le générateur comporte un mode pulsé et permet donc d'obtenir un plasma pulsé avec des fréquences de répétition allant jusqu'à 30 kHz, pour des rapports cycliques compris entre 10 et 90 %. Dans ce réacteur, j'ai utilisé deux outils de diagnostic différents : le fluxmètre et une sonde de Langmuir cylindrique.

La sonde de Langmuir cylindrique a été utilisée pour mesurer les paramètres plasma. Ils étaient nécessaires pour effectuer les estimations de densité de flux d'énergie dues aux espèces chargées. J'ai donc utilisé une sonde de Langmuir commerciale "smart probe" de la société Scientific System. La théorie des sondes de Langmuir est très bien connue [32, 33]. Pour rappel, les mesures de sonde consistent à polariser un filament (du platine dans notre cas) avec une tension V positive puis négative afin de collecter préférentiellement les électrons ou les ions. Il existe trois régimes de fonctionnement [34] :

- pour $V > V_p$: les ions ont une énergie trop faible pour franchir la barrière de potentiel et uniquement les électrons sont collectés, le courant est donné par le flux des électrons soit $I=I_e$;
- $V \ll V_p$: les électrons sont repoussés tandis que les ions sont collectés et on a $I=i_i$;
- pour $V_f < V < V_p$, une partie des électrons est repoussée et le courant est $I=I_e+I_i$, pour $V=V_f$ il y a autant d'ions que d'électrons qui sont collectés.

Une caractéristique courant-tension typique obtenue avec la sonde "smart probe" ainsi que sa dérivée seconde sont représentées sur la figure 2.2. Les paramètres plasma sont calculés automatiquement par le logiciel livré avec la sonde. V_p est obtenu lorsque la dérivée seconde est égale à 0. V_f est la valeur de V pour laquelle le courant est nul. kT_e est calculée en divisant l'intégrale de $I=f(V)$ (entre V_p et V_f) par la valeur du courant (I_p), prise à $V=V_p$. n_e est calculée à partir de I_p , de T_e et de la surface de la sonde selon l'équation 2.1.

$$n_e = \frac{I_p}{S} \left(\frac{2\pi m_e}{q^2 k T_e} \right) \quad (2.1)$$

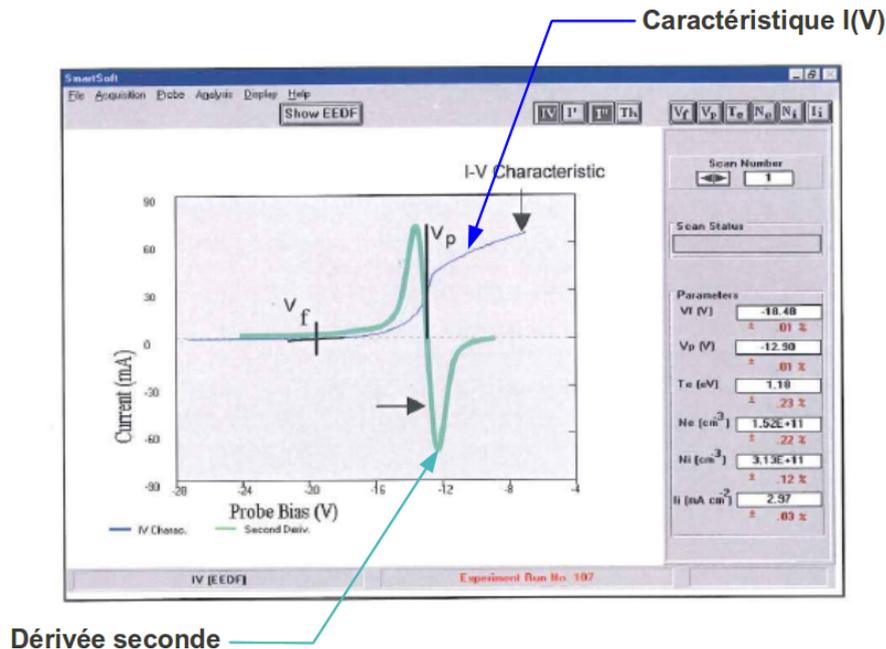


Figure 2.2 – Caractéristique courant-tension typique obtenue en utilisant la sonde de Langmuir "smartprobe" de Scientific System [35].

La thermopile constitue une partie très sensible du fluxmètre, qui peut être altérée par des énergies trop importantes, des dépôts ou des impuretés. Afin d'éviter au mieux de l'endommager et réaliser des mesures sur des surfaces différentes, une pastille de cuivre de 6,89 mm de diamètre et d'environ 50 μm d'épaisseur, était collée sur la surface active du fluxmètre dans la majorité des expériences suivantes. Pour le collage, j'ai utilisé une pâte (ou colle) thermique à base d'huile polydiméthylsiloxanique et d'oxydes métalliques (JELT coupomd silicon), ayant une conductivité thermique de $0,9 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [36]. Ce type de pâte constitue un joint thermique entre la surface de la pastille et celle du HFM, et améliore la conduction thermique entre les deux surfaces. De plus, elle est électriquement isolante, ce qui permet de fixer un substrat polarisé sur la surface du HFM.

2.2 Estimations préliminaires

Lorsqu'une pastille de cuivre est positionnée sur le HFM et lorsqu'un film est déposé sur cette pastille, le flux incident doit traverser ces différentes épaisseurs avant d'être collecté par la thermopile. On souhaite connaître leur influence sur la valeur de densité de flux obtenue. La présence de ces différentes couches (dépôt et pastille) à la surface du HFM induit l'apparition d'une résistance thermique supplémentaire (R_{th} en $\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$), qui doit être évaluée. Pour le calcul de R_{th} , la nature du dépôt, son épaisseur et celle de la pastille, ainsi que les interfaces entre le film et la pastille, et entre la pastille et le HFM doivent être prises en compte. On considère que le dépôt du film se fait atome par atome et donc que la résistance thermique de cette interface est très faible. Entre la pastille et le HFM, l'interface est représentée par la pâte thermique dont la résistance thermique a été donnée précédemment. Le schéma de la figure 2.3 est une représentation schématique des différentes couches prises en compte pour le calcul de R_{th} .

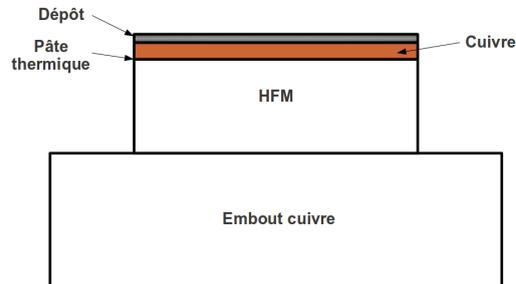


Figure 2.3 – Schéma du système de mesure de flux d'énergie pris en compte pour les estimations de la résistance thermique R_{th}

La résistance thermique dépend de la conductivité thermique du matériau λ et de son épaisseur e . Elle est donnée par l'équation 2.2.

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda} \quad (2.2)$$

On peut donc déterminer les résistances thermiques des différentes couches présentes sur le HFM (cf. figure 2.3). Ces résultats sont répertoriés dans le tableau 2.1. A noter que les matériaux choisis correspondent à ceux qui seront étudiés par la suite. De plus, la très faible conductivité thermique du cuivre s'explique par le fait que la pastille ait été laminée, ce qui diminue considérablement λ .

Par analogie électrique, on peut calculer la résistance thermique équivalente dans les cas suivants :

Table 2.1 – Propriétés physiques nécessaires au calcul de R_{th} ainsi que ses valeurs. Les valeurs de R_{th} sont données à la pression atmosphérique.

Matériau	λ (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)	épaisseur (μ m)	R_{th} (m ² .K.W ⁻¹)
Cu	0,50 [37]	50	1.10 ⁻⁶
Pâte	0,009 [36]	50	56.10 ⁻⁶
Ti	0,219 [8]	10	0,5.10 ⁻⁶
Al	2,37 [8]	10	0,04.10 ⁻⁶
TiO ₂	0,012 [38]	10	8.10 ⁻⁶
Al ₂ O ₃	0,030 [39]	10	3.10 ⁻⁶

- aucun dépôt : $R_{eq} = R_{Cu} + R_{pate} = 57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$;
- dépôt de titane : $R_{eq} = R_{Ti} + R_{Cu} + R_{pate} = 57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$;
- dépôt d'aluminium : $R_{eq} = R_{Al} + R_{Cu} + R_{pate} = 57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$;
- dépôt de TiO₂ : $R_{eq} = R_{TiO_2} + R_{Cu} + R_{pate} = 65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$;
- dépôt de Al₂O₃ : $R_{eq} = R_{Al_2O_3} + R_{Cu} + R_{pate} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$;

Il a été montré précédemment, dans l'équipe [40], que le collage d'un échantillon de cuivre, ayant la même épaisseur que la pastille, induisait une faible différence de température entre la surface du substrat et celle du HFM, soit 10⁻⁴K. L'hypothèse formulée auparavant a donc été validée : la température à la surface du HFM et celle à la surface du substrat de cuivre sont identiques. Les flux de chaleur mesurés avec le HFM ont aussi été comparés et ceux obtenus par des simulations faisant intervenir la valeur de la résistance thermique. Ils ont montré que pour une gamme de R_{th} comprise entre 10⁻⁵ et 10⁻¹, les flux de chaleur mesurés n'étaient pas affectés.

Étant donné que les résistances thermiques équivalentes déterminées dans notre cas sont seulement de l'ordre de quelques 10⁻⁵, ceci montre donc que le positionnement d'une pastille de cuivre sur le HFM n'influence pas la mesure de la densité de flux d'énergie. De plus, les mesures sont possibles en face arrière de substrats de Cu sur lesquels des films peu conducteurs thermiques ont été déposés, comme du TiO₂ ou du Al₂O₃. A noter que les épaisseurs de 10 μ m pour les dépôts sont des valeurs sur-estimées par rapport aux épaisseurs réelles typiques déposées lors des mesures réalisées dans les procédés de dépôt, afin d'obtenir une valeur maximale de la résistance thermique.

2.3 Temps de réponse

Un film mince de zynolite est déposé sur la surface du HFM par le constructeur (Vattel corporation). La zynolite est un revêtement noir résistant aux hautes températures et absorbant dans l'infra-rouge. La résolution temporelle du HFM est donnée par le constructeur égale à 300 μ s avec ce revêtement, et égale à 17 μ s sans le revêtement [30]. Afin de vérifier ces données et d'examiner la possibilité de réaliser des mesures résolues en temps, on a développé deux protocoles expérimentaux visant à soumettre le fluxmètre à une source d'énergie pulsée. Pour le premier protocole, la source est un plasma TCP pulsé (réacteur décrit sur la figure 2.1), alors que pour le deuxième, on utilise une source laser continue hachée. L'utilisation du nanovoltmètre Keithley 2182 ne permet de faire une acquisition de V_{HFM} que toutes les 0,5 s. Avec ce système d'acquisition, on ne peut donc détecter que des phénomènes dont la fréquence caractéristique est inférieure à 2 Hz. Pour des phénomènes

dont la fréquence caractéristique est supérieure, on obtiendra avec le nanovoltmètre, une valeur moyennée dans le temps. Pour pouvoir décrire ces phénomènes plus rapides, on utilise un autre système d'acquisition. V_{HFM} est amplifiée par un amplificateur "Signal recovery Model 5113 Low-Noise Voltage Preamplifier" et mesurée à l'aide d'un oscilloscope (système de mesure amplificateur-oscilloscope).

2.3.1 Protocole 1 : plasma TCP pulsé

Dans un premier temps, le fluxmètre est placé au centre du réacteur décrit en figure 2.1 (page 43). Les mesures sont réalisées dans un plasma d'argon à 1 Pa, pour une puissance de 100 W. Le plasma est pulsé dans une gamme de fréquence comprise entre 0 et 10 kHz. Pour chacune des fréquences, le signal de V_{HFM} est mesuré en utilisant le système de mesure amplificateur-oscilloscope. L'analyse des données met en évidence les problèmes suivant :

- Pour une même condition (fréquence, pression, puissance constante) les résultats obtenus avec le système d'acquisition amplificateur-oscilloscope ne sont pas reproductibles ;
- pour toutes les fréquences les signaux de tensions obtenus sont des créneaux avec des montées et descentes de tensions bien droites ;
- des artéfacts (pics de tension) certainement dus au système électronique d'acquisition sont présents sur les signaux.

Tous ces problèmes nous amènent à conclure que les signaux de tensions du HFM, obtenus avec le système amplificateur-oscilloscope sont fortement perturbés par la source RF. Aucune des solutions apportées (éloignement du système d'acquisition de l'antenne RF et pause d'un nouveau blindage des câbles) n'a permis de réaliser les mesures dans de bonnes conditions. Il semble que la perturbation due à la source RF se fasse au niveau de la thermopile, rendant des mesures de transferts d'énergie résolues en temps en présence d'une source RF impossibles.

2.3.2 Protocole 2 : Laser haché

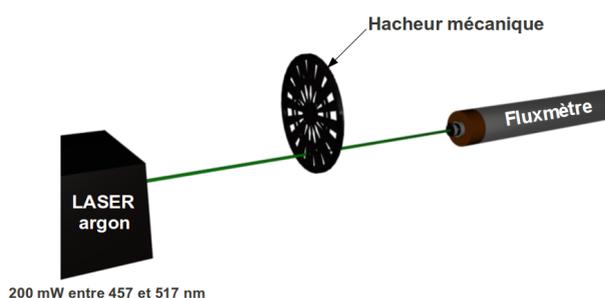


Figure 2.4 – Schéma du dispositif expérimental utilisant une source laser pulsée.

Dans un second temps, on s'affranchit de la source RF en utilisant comme source d'énergie un laser argon continu (omnichrome 543-MA-A02) (cf figure 2.4). Ce laser peut procurer une puissance maximum de 200 mW, pour une gamme de longueur d'onde entre 457 et 517 nm. Le fluxmètre est placé à environ 40 cm en face du laser. Un hacheur mécanique, placé entre le boîtier laser et le fluxmètre permet de couper périodiquement le faisceau et ainsi de rendre la source pulsée. L'expérience est réalisée sous-vide (10^{-4} Pa) et le fluxmètre est refroidi. Les évolutions de V_{HFM} , obtenue avec le système de mesure amplificateur-oscilloscope, et du signal du hacheur pendant une impulsion laser sont représentées pour cinq fréquences de rotation du hacheur (200, 400, 800, 1000 et 1200 Hz) sur la figure 2.5.

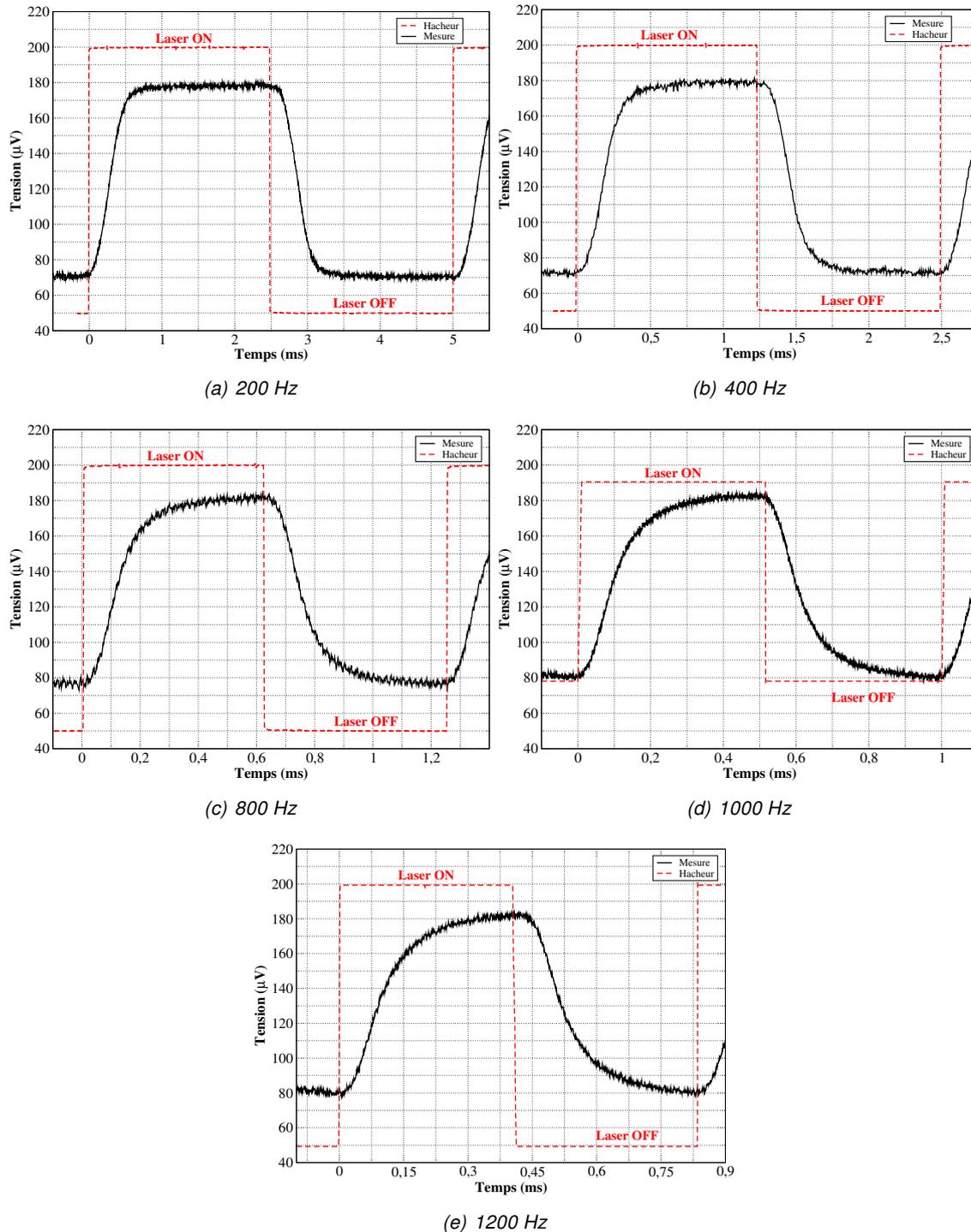


Figure 2.5 – Le fluxmètre est placé en face d'un laser argon continu, et le faisceau laser est haché par l'utilisation d'un hacheur. La tension mesurée aux bornes du HFM et le signal du hacheur sont représentés en fonction du temps pour 200, 400, 800 Hz, 1000 et 1200 Hz. Les mesures sont réalisées sous-vide (10^{-6} Pa).

On étudie le premier signal de tension obtenu pour une fréquence de 200 Hz. Lorsque le faisceau laser entre en contact avec le HFM, on remarque que sa tension augmente exponentiellement pour atteindre une valeur d'équilibre V_{eq} , environ $180 \mu\text{V}$ dans notre cas. Cette évolution de tension est donnée par l'équation 2.3. Elle

est caractéristique des mesures thermiques, dont un exemple de signal est donné dans le cas d'une sonde calorimétrique en figure 3.3 (page 28). Quand le faisceau laser est bloqué par le hacheur, cette tension diminue pour atteindre la valeur initiale d'environ $80 \mu\text{V}$.

$$V(t) = V_{offset} + V_0[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (2.3)$$

où V_{offset} est la tension de départ, dans notre cas environ égale à $80 \mu\text{V}$. V_0 est l'amplitude de la tension, environ égale à $110 \mu\text{V}$ dans notre cas. Enfin τ est le temps caractéristique du système.

L'étude des signaux de la figure 2.5 semble montrer que le HFM répond correctement aux signaux laser envoyés. En effet, lorsque le faisceau laser est haché avec une fréquence de 200 Hz, V_{eq} est atteinte après 1 ms, tandis que cette valeur semble être atteinte après 0,75 ms, 0,6 ms, 0,4 et environ 0,42 s pour 400, 800, 1000 et 1200 Hz, respectivement.

L'objectif de ces mesures étant de définir la limite de détection temporelle du HFM, il est nécessaire de définir un critère de sélection. Le critère permettant de définir la fréquence limite est la capacité ou non à atteindre la tension d'équilibre. Ainsi le temps de réponse (t_R) du système est défini par le temps nécessaire au signal pour atteindre une tension égale à 99 % de V_{eq} pendant la demi-période du signal laser. Ces demi-périodes sont égales à 2,5 ms, 1,25 ms, 0,625 ms, 0,5 et 0,42 ms pour 200, 400, 800, 1000 et 1200 Hz, respectivement.

On constate donc que la tension égale à 99 % de V_{eq} est atteinte quelle que soit la fréquence et que t_R est environ égal à $300 \mu\text{s}$. Ceci correspond bien aux données du constructeur Vatell. Il est donc possible d'effectuer des mesures de densité de flux d'énergie résolues en temps pour des fréquences inférieures à 1,2 kHz

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la faisabilité de mesures de l'énergie transférée au substrat résolues en temps pendant des procédés pulsés. Dans les procédés de dépôt, une pastille de cuivre est collée sur le HFM (afin de ne pas l'endommager et d'étudier les transferts d'énergie sur une surface réelle). Il est donc nécessaire de montrer que les mesures résolues en temps sont possibles en face arrière de ce type de substrat. Les expériences du protocole 2, décrites précédemment ont donc été réalisées en face arrière d'une pastille de cuivre.

Les signaux de la figure 2.6 obtenus sous-vide (10^{-6} Pa), avec un substrat de cuivre collé sur le HFM mettent clairement en évidence, le fait que pour des fréquences supérieures à 2 Hz, la pastille de cuivre perturbe la mesure de la densité de flux d'énergie qui est proportionnelle à la tension. En effet, d'une part pour les fréquences de 5 et 10 Hz, V_{eq} qui est d'environ $315 \mu\text{V}$ (cf. figure 2.6(a)) n'est jamais atteinte, et d'autre part pour ces mêmes fréquences, on constate que l'amplitude de la tension est plus faible que celle obtenue à 2 Hz ce qui traduit une perte de signal.

Afin de comprendre les raisons des perturbations induites par la pastille et la pâte thermique, des simulations du transfert de chaleur dans ces couches ont été réalisées dans l'équipe à partir du logiciel Comsol multiphysics.

2.3.3 Simulation

Le principe des simulations consistait à résoudre l'équation de la chaleur entre la surface de la pastille de cuivre et celle du HFM (cf. schéma de la figure 2.3, page 45) en appliquant comme source de chaleur un signal carré de 200 mW correspondant à la puissance du Laser argon utilisé pour les mesures. Ainsi, les évolutions temporelles de la température au niveau de la surface du HFM ont été obtenues et sont présentées sur la figure 2.7 pour trois fréquences (1, 2 et 10 Hz). Les profils de température en profondeur correspondant à ces signaux sont présentés figure 2.8.

Pour les fréquences de 1 et 2 Hz, on constate qu'une température d'équilibre, comprise entre $279,5$ et $281,5^\circ\text{C}$, est bien atteinte avant la fin de la demi-période des signaux (cf. figures 2.7 (a) et (b)). Ceci montre que pour ces fréquences, la pastille de cuivre n'influence pas la mesure. Au contraire, lorsque la fréquence du signal source est de 10 Hz, on remarque que la fréquence est trop élevée pour que la température d'équilibre

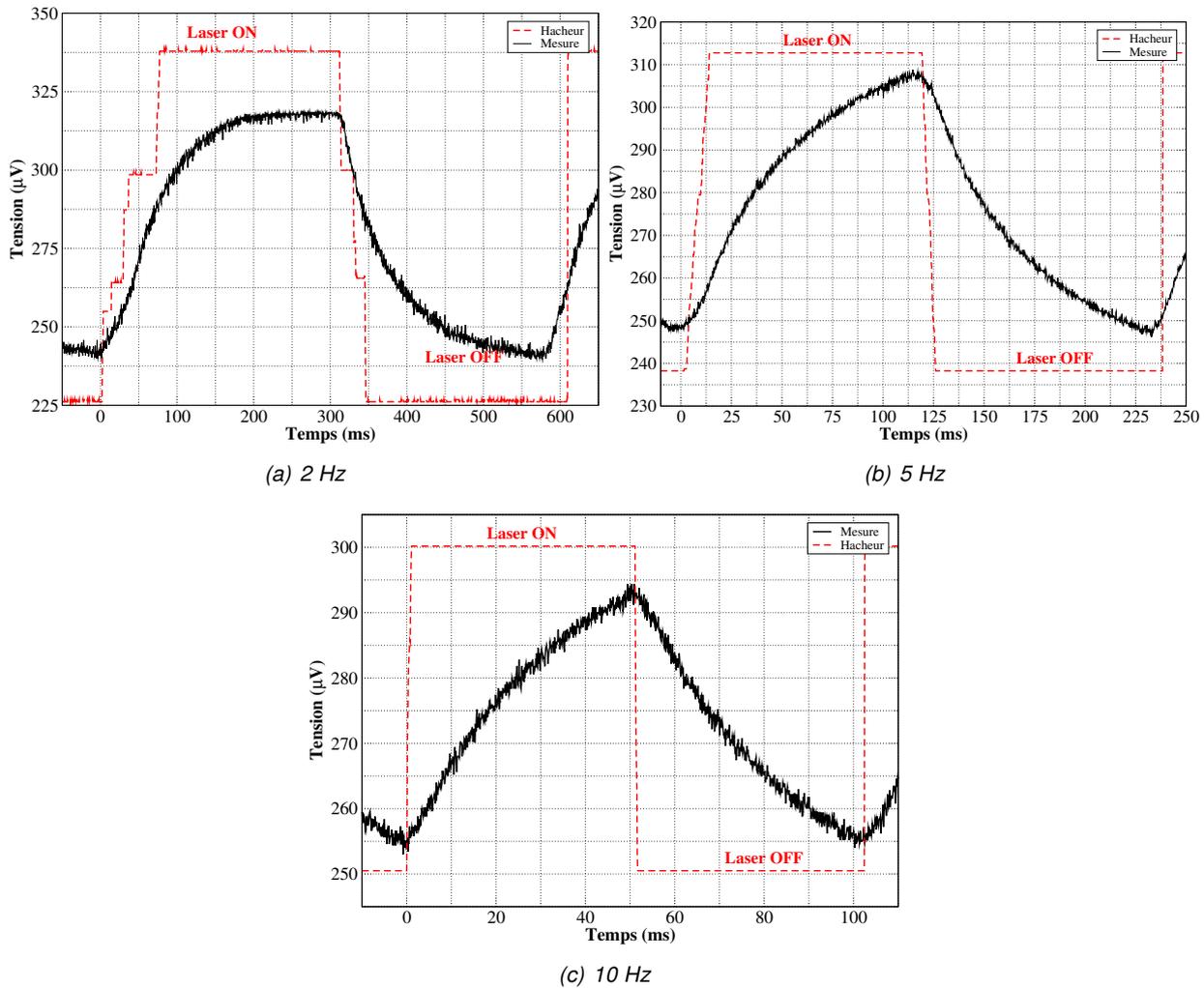


Figure 2.6 – Tension mesurée aux bornes du HFM et signal du hacheur en fonction du temps pour 2, 5 et 10 Hz.

soit atteinte, ce qui montre que la pastille de cuivre perturbe la mesure à cette fréquence. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des mesures.

De plus, les atténuations du signal apparaissant à 2 Hz, puis clairement visibles sur le signal à 10 Hz sont dues au retard du flux de chaleur lors de son parcours dans l'épaisseur du cuivre. Elles ne sont pas visibles sur les signaux expérimentaux car l'oscilloscope était réglé de façon à effectuer une moyenne sur plusieurs périodes.

Les profils de température qui traduisent la propagation du flux de chaleur dans les couches (Cu, pâte et HFM) permettent d'expliquer les pertes de signal détectées lors des mesures. En effet, la profondeur sur laquelle est réparti le flux de chaleur est très importante à 1 Hz, et diminue fortement lorsque la fréquence augmente. Lorsque la fréquence devient trop élevée, le temps nécessaire au flux de chaleur pour se propager dans les couches est trop long comparé à la période du signal de la source de chaleur. Ceci explique donc que le HFM, recouvert d'une pastille de cuivre ne répond pas correctement lorsqu'il est soumis à une source de chaleur pulsée à une fréquence supérieure à 2 Hz.

Les mesures ainsi que les simulations permettent donc de conclure, qu'il sera possible de mesurer des énergies transférées par une source de chaleur pulsée jusqu'à une fréquence de 1,2 kHz. De plus, dans les

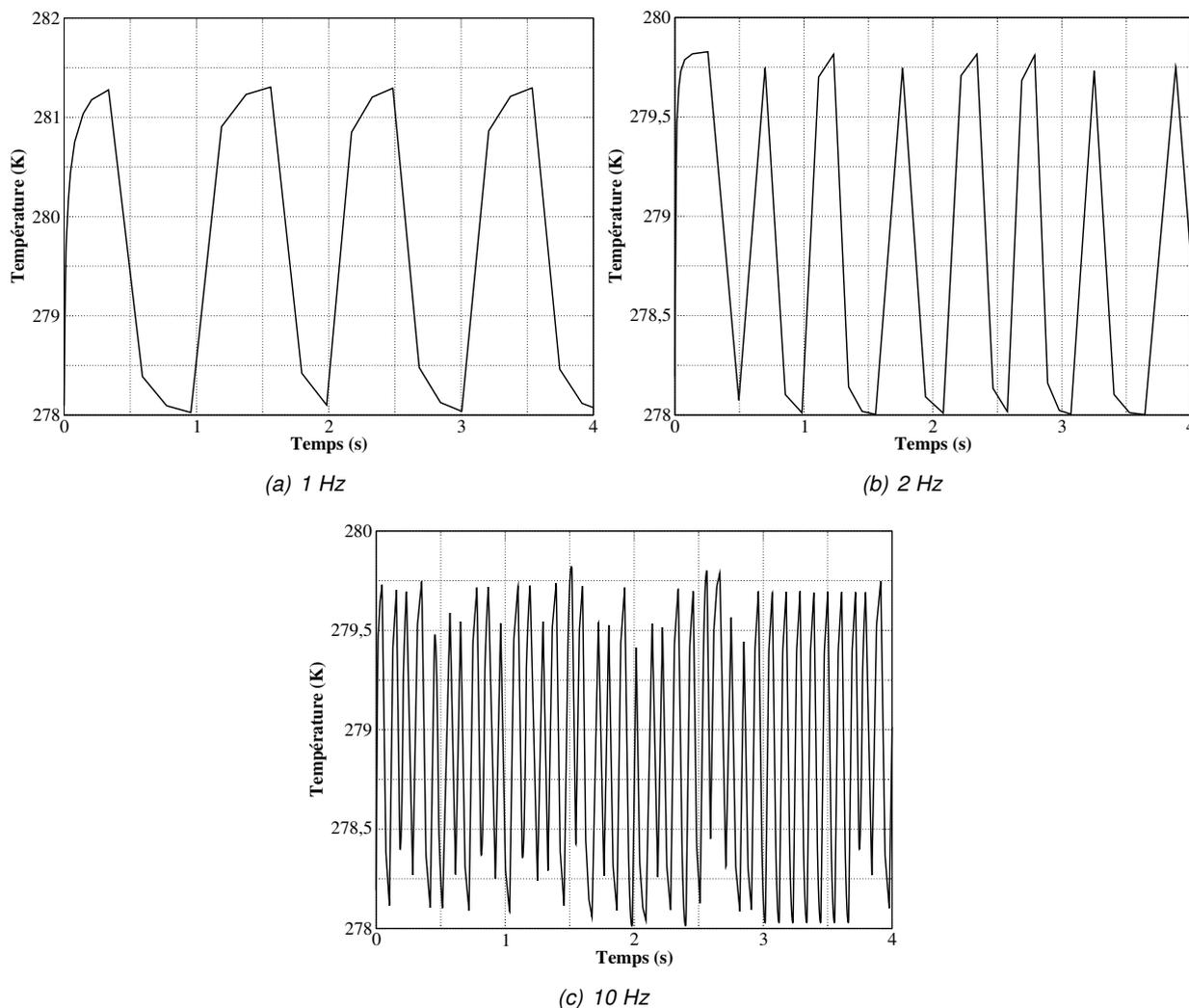


Figure 2.7 – Simulation de la température en fonction du temps entre la pastille de Cu et le HFM. Les fréquences de 1, 2 et 10 Hz correspondent à celle du signal de la source de chaleur (Laser).

cas où un substrat de cuivre est collé sur le HFM, la fréquence de la source de chaleur devra être inférieure à 2 Hz. Le facteur limitant des mesures en face arrière d'un substrat est le matériau. En effet, le cuivre avait été choisi car c'est un matériau bon conducteur thermique. Cependant, les pastilles utilisées pour les mesures sont laminées, ce qui réduit considérablement leur conductivité thermique. De plus, les pastilles sont très fines et découpées à l'aide d'un poinçon. En conséquence, elles ne sont pas parfaitement planes, ce qui peut avoir un effet sur le contact thermique entre la pastille et le HFM et ainsi sur le transfert d'énergie.

2.4 Sensibilité

2.4.1 Conduction des atomes d'argon

Lors de mesures de transfert d'énergie dans un plasma TCP décrit précédemment (réacteur décrit figure 2.1, page 43), une faible contribution énergétique provenant du gaz a été détectée. Le protocole expérimental était le suivant :

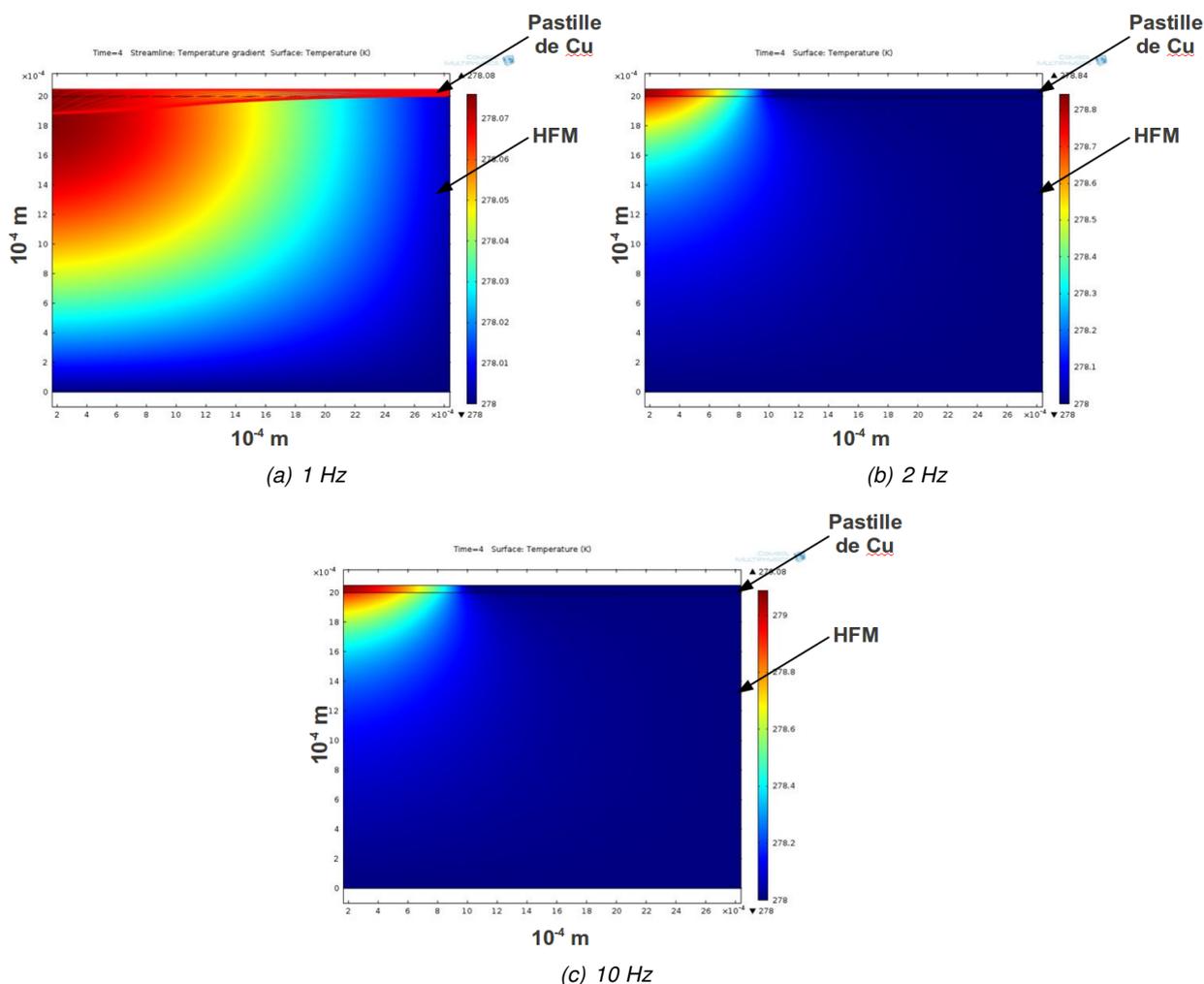


Figure 2.8 – Profils de température en profondeur correspondant aux signaux de la figure 2.7, à $t=4$ s.

- étape 1 : à $t=0$ s, on démarre l'acquisition de la densité de flux d'énergie lorsque l'enceinte est sous vide ($p=10^{-4}$ Pa) ;
- étape 2 : à $t=87$ s, on injecte un flux d'argon ;
- étape 3 : à $t=180$ s, on allume un plasma RF à 100 W.

Le signal correspondant à cette mesure est représenté en figure 2.9.

Entre $t=0$ s et $t=87$ s, le plasma est éteint, aucun gaz n'est injecté dans l'enceinte et la pression est de l'ordre de 10^{-4} Pa. On mesure une densité de flux d'énergie constante pendant cet intervalle de temps égale à $12,2$ mW/cm². Cette valeur correspond au transfert radiatif entre le fluxmètre refroidi à 278 K et le reste de l'enceinte à 300 K.

A $t=87$ s, un flux d'argon est injecté, induisant une augmentation de la pression (elle atteint une valeur de 1 Pa), et une augmentation de la densité de flux d'énergie de $0,8$ mW/cm². Ensuite l'énergie transférée se stabilise. On attribue cette valeur au transfert d'énergie par conduction thermique entre les atomes du gaz à 300 K et le fluxmètre refroidi à 278 K. Comme on l'a vu précédemment, il est possible d'estimer cette valeur à partir des conditions expérimentales (cf. eq. 2.9, page 22). En prenant $p=1$ Pa, $T_g=300$ K, $T_s=278$ K et un coefficient d'accommodation pour l'argon égal à 0,86 [41], on estime l'énergie transférée par conduction des atomes d'argon. Elle vaut $0,9$ mW.cm⁻². Cette valeur est très proche de celle mesurée et confirme, par conséquent la détection

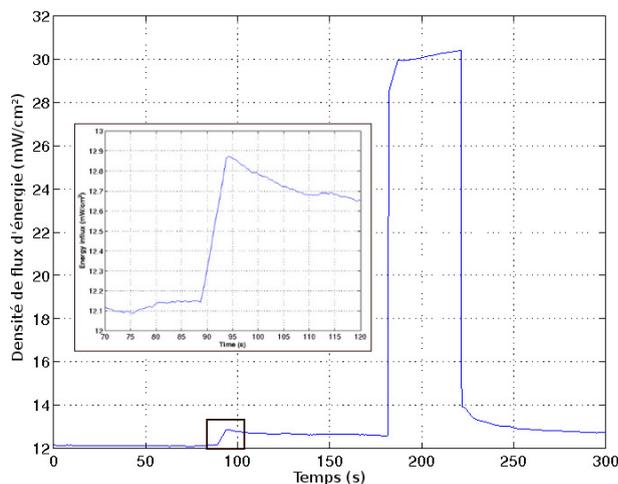


Figure 2.9 – Illustration de la sensibilité du fluxmètre pour la mesure de la conduction des atomes d'argon. A $t=87$ s, un flux d'argon de 5 sccm est injecté dans l'enceinte. A $t=180$ s, un plasma RF est allumé, avec une puissance $P=100$ W et une pression de 1 Pa.

de la faible contribution énergétique des atomes d'argon.

Enfin, à $t=180$ s le plasma est allumé provoquant une augmentation de la densité de flux d'énergie d'environ 30 mW.cm^{-2} . Après cette augmentation rapide (<1 s), la valeur se stabilise pendant toute la durée pendant laquelle le plasma est allumé. Elle diminue aussi rapidement lorsqu'on éteint le plasma, pour retrouver la valeur de 13 mW.cm^{-2} .

Cette séquence de mesure permet donc d'illustrer la très bonne sensibilité de notre capteur, qui est inférieure à 1 mW.cm^{-2} .

2.4.2 Réaction exothermique d'oxydation

Pour continuer à tester la sensibilité, on a voulu étudier la détection possible d'une réaction chimique de surface comme l'oxydation du métal. Ce phénomène est notamment visible dans les procédés de dépôt d'oxydes métalliques utilisant le dioxygène comme gaz réactif. Pour cela, on place le fluxmètre dans l'enceinte DePhy décrite dans la section 4.1.1 du chapitre 4 (page 96) puis on développe un protocole expérimental afin de mesurer l'énergie transférée lors de l'oxydation d'un film d'aluminium fraîchement déposé :

- **étape A** : on dépose un film d'aluminium d'environ 400 nm d'épaisseur sur une pastille de cuivre préalablement collée sur le HFM, pour cela on pulvérise une cible de Al pendant 5 min, à une puissance de 400 W et une pression de 0,4 Pa ;
- **étape B** : on éteint le plasma puis on injecte plusieurs fois du dioxygène dans l'enceinte.

Le signal du fluxmètre obtenu pour ces conditions expérimentales est représenté sur la figure 2.10. On effectue un zoom sur la partie du signal concernant les injections successives de dioxygène (cf. figure 2.11).

Une fois le dépôt effectué, le plasma est éteint puis le flux de dioxygène est coupé. Le flux d'argon dans l'enceinte est maintenu et la pression est de 0,4 Pa. Les numéros de la figure 2.11 correspondent aux injections successives des gaz :

- point 1 : l'injection de dioxygène induit un pic d'énergie transférée de 20 mW/cm^2 , elle diminue ensuite pour atteindre une valeur d'équilibre.
- point 2 : le flux de O_2 est coupé et φ diminue de $0,9 \text{ mW/cm}^2$;

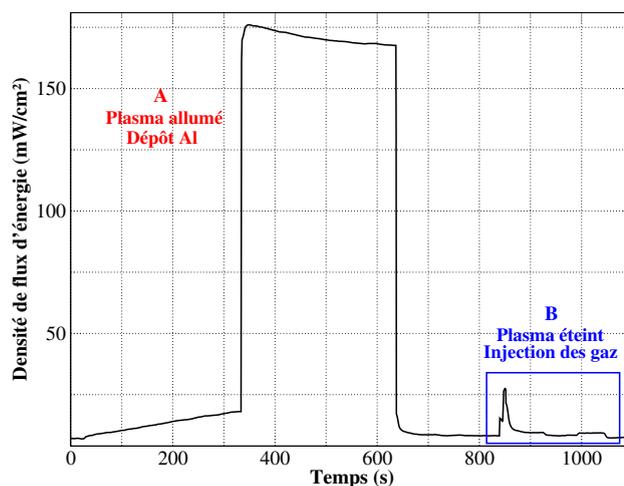


Figure 2.10 – Évolution de l'énergie transférée en fonction du temps lors du dépôt du film d'aluminium

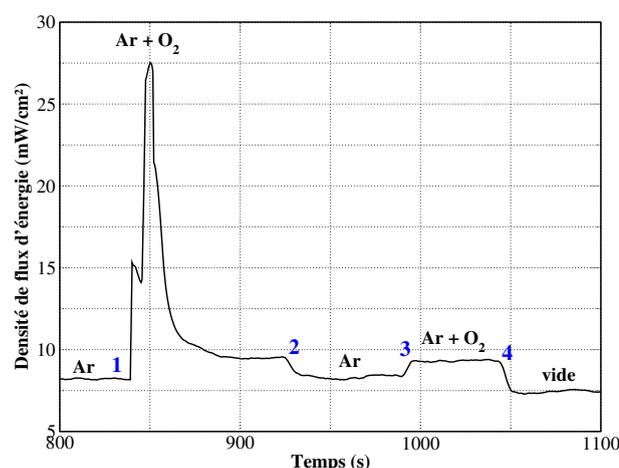


Figure 2.11 – Mesure de l'énergie transférée lors d'interaction entre les gaz (Ar et O_2) et un film d'aluminium, sans allumer le plasma. Les nombres 1 et 3 correspondent à l'injection de dioxygène et les nombres 2 et 4 correspondent à l'arrêt des flux de dioxygène et d'argon. Avant d'effectuer ces mesures, un film d'aluminium a été déposé sur un substrat de cuivre par pulvérisation magnétron. Les mesures sont réalisées en face arrière de ce substrat.

- point 3 : une autre augmentation de $0,9 \text{ mW/cm}^2$ est mesurée lorsqu'on réinjecte du dioxygène dans l'enceinte, l'énergie transférée reste constante jusqu'au point 4 ;
- point 4 : on coupe les flux de O_2 et de Ar et φ diminue d'environ $1,9 \text{ mW/cm}^2$.

Pendant toute la durée de l'expérience, la pression totale dans l'enceinte est maintenue à $0,4 \text{ Pa}$.

Avant la première injection de O_2 , un film d'aluminium a été déposé sur le substrat de cuivre. Les atomes d'oxygène vont donc interagir avec ce film et l'oxyder. La réaction d'oxydation de l'aluminium étant exothermique, le pic de φ enregistré au point 1 peut être attribué à cette réaction. Une fois que le film est complètement oxydé, φ diminue pour atteindre une valeur constante qui correspondrait au transfert d'énergie des atomes d'oxygène par conduction thermique. Lorsque du dioxygène est de nouveau injecté dans l'enceinte (cf point 3 sur la figure 2.11), le $\Delta\varphi$ mesuré est le même que celui mesuré au point 2. A ce point, le film est complètement passivé, le transfert d'énergie est uniquement dû à l'impact des atomes d'oxygène et la densité de flux mesurée correspond donc à

la conduction thermique de ces atomes. On peut estimer l'énergie libérée par la réaction chimique d'oxydation, φ_{ox} , en utilisant l'équation 2.12 (page 23). Elle correspond à l'énergie libérée par la formation de chaque liaison Al-O et peut donc s'exprimer en fonction de l'enthalpie de la réaction d'oxydation $\Delta H_{ox}=1675.7$ kJ/mol [8] (cf équation 2.4).

$$\varphi_{ox} = \frac{2 * N_{O_2}}{N_{av}} \Delta H_{ox} \gamma_{collage} \quad (2.4)$$

N_{av} est le nombre d'Avogadro. $\gamma_{collage}$ est le coefficient de collage des atomes d'oxygène sur l'aluminium compris entre 0,005 [42, 43] et 0,032 selon les sources [42, 43, 44, 45]. N_{O_2} correspond au nombre de molécules de O_2 arrivant à la surface du film d'aluminium par unité de temps et de surface. N_{O_2} est calculé selon la théorie de la cinétique des gaz [43], et est donné par l'équation 2.5.

$$N_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{\sqrt{2\pi m_{O_2} k T_g}} \quad (2.5)$$

$m_{O_2}=2 * 2,6578 \cdot 10^{-26}$ kg est la masse d'une molécule de O_2 , k est la constante de Boltzmann, $T_g=300$ K est la température du gaz et $p_{O_2} 0,25$ Pa est la pression partielle de O_2 . Les coefficients de collage trouvés dans la littérature permettent d'estimer une gamme d'énergie transférée due à l'oxydation du film d'aluminium. Selon notre estimation φ_{ox} est compris entre 10 et 45 mW/cm². Le calcul est donc en accord avec la valeur mesurée de 20 mW/cm² (cf point 1 de la figure 2.11).

Ces mesures ont donc mis en évidence la possibilité de détecter la réaction exothermique d'oxydation. Ceci peut se révéler important pour la compréhension des procédés de dépôt d'oxydes métalliques.

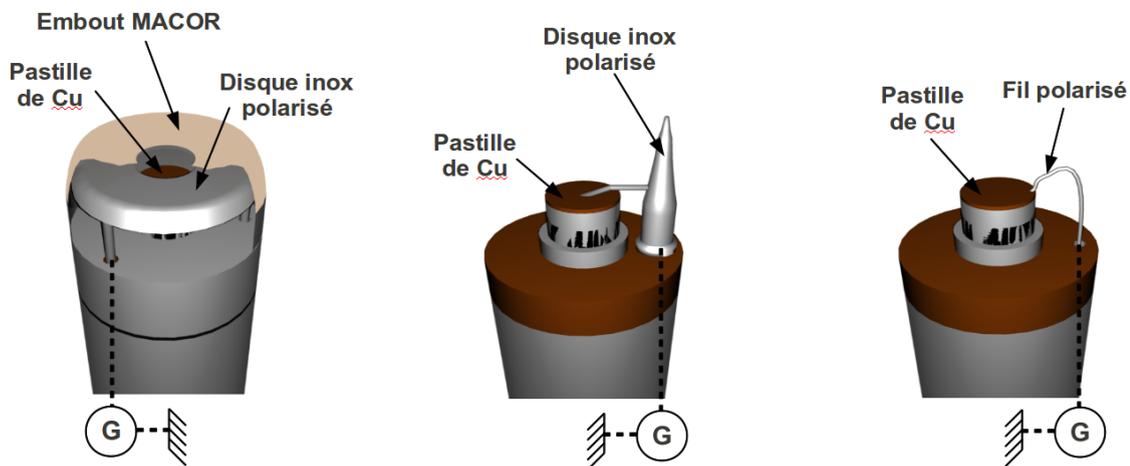
2.5 Séparation des espèces

Les mesures réalisées avec le fluxmètre permettent d'avoir accès à l'énergie totale transférée au substrat par le plasma. Afin de pouvoir discriminer les apports énergétiques des ions, des électrons et de leur recombinaison, on décide d'effectuer des mesures en face arrière d'un substrat polarisé. Pour cela il faut polariser (générateur de tension DC) positivement puis négativement une pastille de cuivre. Le fluxmètre a donc été placé au centre de l'enceinte TCP (cf. figure 2.1, page 43). Trois systèmes de polarisation ont pu être testés, ils sont schématisés sur la figure 2.12.

La première version du système de polarisation (cf fig 2.12(a)) consistait en une plaque métallique montée sur des ressorts et venant presser la pastille de cuivre contre la surface du HFM. Afin d'isoler cette plaque métallique polarisée du plasma, un embout en céramique, percé au niveau de la pastille de cuivre était vissé sur le support de cuivre englobant le HFM. La pièce en céramique était volumineuse et sa température augmentait sous l'effet du plasma. Ceci induisait des pertes par émission radiative et donc une forte perturbation du signal. Ce dispositif n'a donc pas été retenu.

Une seconde version du système a donc été réalisée (cf figure 2.12(b)). Cette version consistait en une pièce métallique montée sur ressort et munie d'une pointe. La pointe en contact avec la pastille permettait de la maintenir et de la polariser. La pièce étant polarisée et non isolée du plasma, de même que la pastille, elle attirait les espèces chargées. Ce bombardement induisait son échauffement et donc des pertes par émission radiative.

Afin de palier tous ces problèmes, un dispositif plus simple a été mis en place (cf figure 2.12(c)). La meilleure solution fut de souder un fil électrique polarisé sur le bord d'une pastille de cuivre. De plus, la gaine du fil a été enlevée uniquement au niveau de la soudure afin que le fil soit isolé du plasma. Ceci permet une perturbation minimale de la gaine plasma et que le bombardement des espèces chargées se limite à la pastille et non au fil. Néanmoins, ce système rend difficile le positionnement de la pastille.



(a) Version 1 avec embout en céramique (b) Version 2 avec pointe polarisable (c) Version 3 avec fil polarisable

Figure 2.12 – Évolution de la configuration du fluxmètre pour des mesures en face arrière d'un substrat polarisé.

Les mesures sont réalisées pour une puissance RF de 100 W à une pression de 1 Pa. Le plasma est allumé et le substrat est successivement polarisé à des tensions continues (V) comprises entre -80 et +30 V. Avant d'éteindre le plasma, le fluxmètre est reculé du centre du réacteur et des mesures par sonde de Langmuir cylindrique sont effectuées. Les contributions énergétiques des porteurs de charge sont estimées à partir des paramètres plasma, comme décrit dans le paragraphe 2 (page 19). Le signal du fluxmètre pour ces mesures est représenté sur la figure 2.13. Chaque créneau correspond à une valeur de la tension de polarisation : quand le substrat est polarisé, les électrons (si $V > V_p$) ou les ions (si $V < V_p$) sont attirés, provoquant une augmentation de la densité de flux d'énergie transférée au capteur.

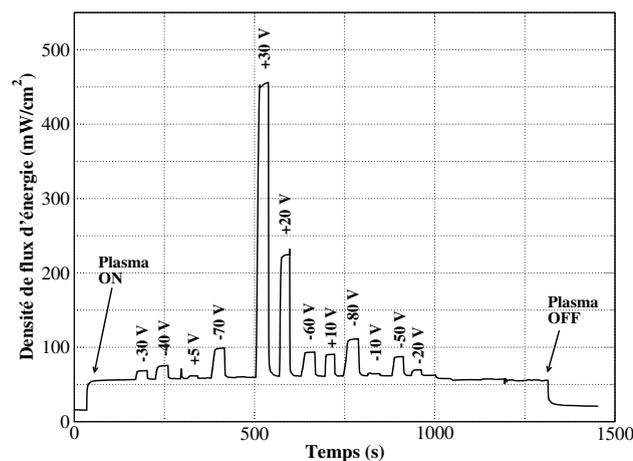


Figure 2.13 – Signal typique du fluxmètre lors de mesures en face arrière d'un substrat polarisé. Un plasma RF est allumé, avec une puissance $P=100$ W à une pression d'argon de 1 Pa. Le substrat est ensuite polarisé à différentes tensions.

Les densités de flux d'énergie sont représentées sur la figure 2.14 en fonction des tensions de polarisation (V_{polar}). Les valeurs de φ_{mesure} sont déterminées en soustrayant l'offset de φ à 5°C, au maximum de chaque

créneau de densité de flux d'énergie. Les valeurs de φ_{estime} sont calculées en utilisant l'équation 2.6 (21) lorsque la tension de polarisation est inférieure à V_p , et en utilisant l'équation 2.7 (page 21) lorsque la tension de polarisation est supérieure à V_p .

Pour des tensions inférieures à -10 V, on constate que la densité de flux d'énergie augmente linéairement quand V est de plus en plus négative. En effet, lorsque la tension est négative, la majorité des ions est attirée alors que les électrons sont repoussés. La principale contribution énergétique à la densité de flux d'énergie totale est donc celle des ions dont l'expression (cf équation 2.6, page 21) varie linéairement avec la tension de polarisation du substrat. Dans le cas de tensions positives, φ_{mesure} augmente exponentiellement avec la tension de polarisation. Pour ces valeurs, les électrons sont attirés à la surface du substrat tandis que la majorité des ions est repoussée. La densité de flux d'énergie varie donc selon l'équation 2.7 (page 21).

Pour des tensions de polarisation inférieures à +5 V, on remarque que φ_{mesure} est toujours supérieure à φ_{estime} . La différence entre les deux grandeurs est d'environ 30 mW/cm² à -80 V et diminue linéairement quand on augmente la tension, pour être de l'ordre de 15 mW/cm² pour $V_{polar}=+5$ V. Les données φ_{mesure} présentées sur la figure 2.14, représentent la densité de flux d'énergie totale reçue par le fluxmètre. Au contraire, les valeurs de φ_{estime} ne comprennent que la contribution énergétique des porteurs de charges. L'écart entre φ_{mesure} et φ_{estime} peut donc être expliqué en partie par le fait que certaines contributions énergétiques ne sont pas prises en compte par les valeurs de φ_{estime} . Comme on peut le voir sur la figure 2.13, la valeur de la densité de flux d'énergie atteinte après extinction est légèrement supérieure à celle initialement mesurée (écart d'environ 10mW.cm⁻²). Ceci indique un léger échauffement des surfaces environnantes, une contribution énergétique due à l'émission radiative qui devrait être prise en compte. De plus, cet écart peut aussi être expliqué par la méthode de détermination des paramètres plasma. En effet dans le cas d'une sonde de Langmuir cylindrique, l'erreur sur la détermination de la densité électronique peut être au maximum de 20 % [33]. Une erreur de 20 % sur n_e induirait par exemple une erreur de 10 mW/cm² sur la valeur de φ_{estime} à -80 V.

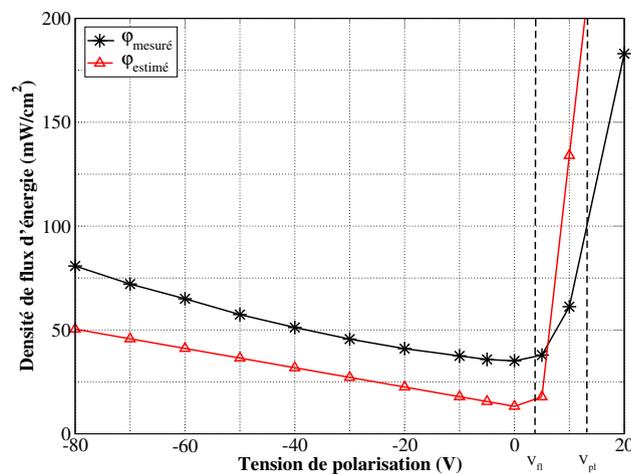


Figure 2.14 – Densité de flux d'énergie en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat ($P_{RF}=100$ W, $p_{argon}=1$ Pa). Les valeurs des potentiels plasma (V_{pl}) et flottant (V_{fl}) sont représentées sur le graphique.

Cette étude a permis de développer un nouveau système permettant la mesure séparée de l'énergie transférée par les ions et les électrons. Il a été montré que le dispositif de polarisation devait absolument être peu volumineux et isolé du plasma. Néanmoins, le système mis en place rend difficile le changement d'échantillon.

2.6 Comparaison fluxmètre - sonde calorimétrique

Comme je l'ai mentionné précédemment, la sonde calorimétrique est l'outil de diagnostic de l'énergie transférée le plus utilisé. Pour rappel, une sonde de ce type est notamment développée à l'IEAP de Kiel, en Allemagne par le groupe dirigé par le professeur Holger Kersten. L'objectif de cette partie est de présenter une comparaison des caractéristiques techniques du fluxmètre et de la sonde calorimétrique, afin de montrer les avantages et inconvénients des deux outils de diagnostic. Pour ce faire des mesures en face d'un faisceau d'ions, et au centre d'une décharge RF asymétrique ont été réalisées à Kiel. J'ai réalisées ces mesures durant mon stage de seconde année de master. La sonde calorimétrique peut être en tungstène ou en cuivre (cf. introduction générale, page 27). Pour ces mesures, la sonde était en tungstène et sa capacité calorifique a été mesurée égale à 155 ± 5 mJ/K. Une pastille de cuivre était collée sur le HFM.

La source d'ions est un plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR) dont la pression d'argon était d'environ 5.10^{-2} Pa. Les ions sont extraits puis accélérés vers les deux capteurs par l'intermédiaire de deux grilles de molybdène. En modifiant la tension de polarisation de la grille d'accélération, l'anode (U_A), on peut contrôler l'énergie cinétique des ions. U_A a donc été modifiée de 200 à 1700 V dans le but d'augmenter l'énergie des ions. Les deux capteurs (le HFM et la sonde calorimétrique) étaient placés à 140 cm en face du système de grilles. A cette distance élevée, la majeure partie de l'énergie est transférée par les atomes neutres d'argon qui ont acquis leur énergie par transfert de charges.

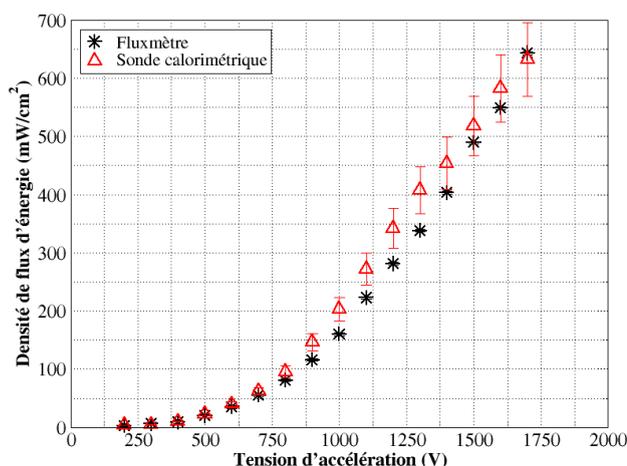


Figure 2.15 – Densité de flux d'énergie en fonction de la tension d'anode (énergie cinétique des ions), mesurée avec le fluxmètre et la sonde calorimétrique en face d'un faisceau d'ions.

Les évolutions des densités de flux d'énergie, mesurées avec le fluxmètre et la sonde en face du faisceau d'ions sont représentées sur la figure 2.15. L'énergie transférée suit la même évolution quel que soit le capteur : elle augmente quand l'énergie des ions (U_A) augmente, ce qui est un résultat logique et attendu. Sur ce graphique, on constate clairement le bon accord entre les outils de diagnostic devant la source d'ions.

Dans un second temps, les deux capteurs ont été placés au centre d'une décharge RF asymétrique et capacitive, dans une enceinte cylindrique dont le diamètre et la hauteur sont identiques et égaux à 40 cm. Le fluxmètre et la sonde calorimétrique ont été alternativement positionnés à 4 cm de l'électrode RF (100 mm de diamètre). Leur surface était perpendiculaire à l'électrode. Le reste de l'enceinte était relié à la terre. Les mesures ont été réalisées pour une pression d'argon de 10 Pa et dans une gamme de puissances RF comprises entre 10 et 100 W.

La figure 2.16 représente les signaux typiques obtenus avec le fluxmètre et la sonde : l'évolution temporelle de V_{HFM} pour le fluxmètre (cf figure 2.16(a)) et l'évolution temporelle de la température pour la sonde (cf figure

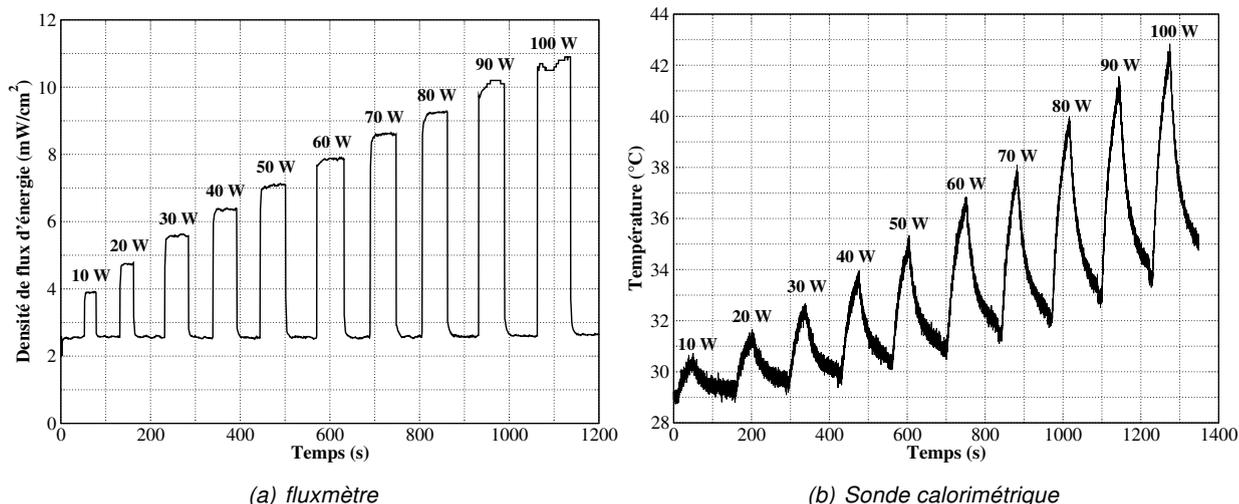


Figure 2.16 – Signaux du fluxmètre et de la sonde calorimétrique obtenus dans la décharge RF asymétrique.

2.16(b)). Les signaux du HFM sont bien définis et sont analogues à ceux habituellement obtenus. La tension augmente rapidement (<1 s) sous l'effet du plasma pour atteindre une valeur d'équilibre et diminue lorsque le plasma est éteint, pour atteindre la valeur initiale qui correspond au flux net échangé entre le HFM refroidi à 278 K et l'environnement à 300 K. La conception en couches minces de la thermopile lui procure une bonne sensibilité et le niveau de bruit est faible, même pour de faibles énergies transférées. Ceci est en opposition avec les signaux obtenus avec la sonde calorimétrique qui sont très bruités, spécialement pour des densités de flux d'énergie inférieures à 35 mW/cm^2 ($P_{RF} < 60 \text{ W}$). Étant donné que φ est obtenu à partir d'un traitement mathématique des signaux de température, le niveau de bruit important est une source supplémentaire d'incertitudes sur l'énergie transférée mesurée par la sonde calorimétrique.

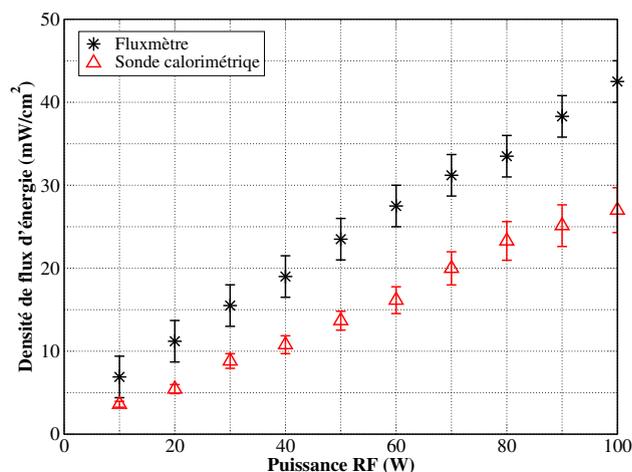


Figure 2.17 – Densité de flux d'énergie en fonction de la puissance RF, mesurée avec le fluxmètre et la sonde calorimétrique.

La figure 2.17 représente l'évolution des énergies mesurées avec les deux capteurs. Dans les deux cas, φ augmente linéairement avec la puissance RF, ce qui était un résultat attendu [10]. On constate que l'énergie transférée par le HFM est 40 % supérieure à celle mesurée avec la sonde, et ce, quelle que soit la puissance RF. Cette différence peut être expliquée selon plusieurs hypothèses :

- hypothèse 1 : la température de la sonde calorimétrique augmente de 6 °C entre le début des mesures et la fin (cf figure 2.16(b)), ceci peut induire des pertes d'énergie par émission radiative et diminuer l'énergie transférée mesurée ;
- hypothèse 2 : il est possible que les radiofréquences perturbent les signaux des deux capteurs.

Malgré des valeurs légèrement différentes, on a montré que les évolutions et les ordres de grandeurs de densité de flux d'énergie obtenus avec le fluxmètre et la sonde calorimétrique dans deux procédés différents, sont en bon accord. Le bon accord entre les mesures réalisées avec la sonde calorimétrique et le fluxmètre met en évidence la fiabilité du fluxmètre. En effet, la sonde calorimétrique est connue pour sa fiabilité (utilisée plusieurs fois dans différents procédés plasmas, cf. introduction générale page 27). Ces mesures ont fait l'objet d'une publication dans la revue "Journal of physics : D Applied physics" [26].

3 Études préliminaires et exemples d'utilisation

Dans cette partie je présente deux exemples d'utilisation du fluxmètre. Je montre l'intérêt d'utiliser un tel diagnostic pour la caractérisation d'un faisceau d'ions en sortie d'un propulseur spatial ainsi que pour l'étude de l'énergie transférée au substrat lors de la croissance du silicium micro-cristallin par décharge RF asymétrique. Pour ces deux décharges, je commencerai par exposer les principes généraux de fonctionnement, ainsi que les conditions expérimentales.

3.1 Propulseur spatial à effet Hall

3.1.1 Principe et dispositif

Les propulseurs à plasma sont généralement destinés aux satellites pour le positionnement entre orbite. Ils sont une alternative aux propulseurs chimiques couramment utilisés. Ils permettent en effet, de diminuer la masse de carburant embarqué, ils peuvent être activés et désactivés à volonté et leur puissance est variable facilitant les changements de vitesse.

Le principe de fonctionnement des propulseurs à effet Hall est proche de celui des décharges magnétrons. En effet, il est basé sur le confinement magnétique des électrons pour l'entretien de la décharge. Cependant l'objectif de ce type de dispositif est de créer un plasma fortement ionisé et d'éjecter les ions à grande vitesse afin d'engendrer une force de poussée. Les deux facteurs prépondérants influençant le faisceau d'ions en sortie du moteur sont la tension de décharge (U_D) et le débit (\dot{m}_{Xe}) de gaz injecté (du xénon dans notre cas). Le courant ionique (I_{Xe+}) qui détermine la quantité d'ions créés, est directement influencé par \dot{m}_{Xe} . Le courant ionique représente 95 % du courant total de décharge (I_D). La dépendance de I_{Xe+} avec le débit s'exprime par l'équation 3.1 [46].

$$I_{Xe+} = \frac{\dot{m}_{Xe} q}{M_{Xe}} \quad (3.1)$$

q étant la charge élémentaire et M_{Xe} la masse molaire du xénon. Pour établir cette équation on considère que chaque atome de xénon est ionisé. La tension de décharge définit l'accélération des ions en sortie du moteur.

Afin d'aider à la caractérisation du faisceau d'ions issu d'un propulseur à plasma, on a mesuré la densité de flux dans le faisceau issu du petit propulseur innovant (PPI), développé au GREMI par l'équipe propulsion spatiale dirigée par Titaina Gibert (maître de conférence à l'Université d'Orléans). Les mesures ont donc été réalisées en collaboration avec L. Balika [46]. Le PPI, de type effet Hall, est un moteur axisymétrique dont la particularité est que le champ magnétique est créé par des aimants permanents. Ce champ magnétique permet de confiner les électrons dans un canal proche du plan de sortie. Le gaz propulsif est injecté par l'arrière du moteur dans ce canal. Le plasma est créé par la collision des atomes du gaz avec les électrons. Les ions formés sont ensuite accélérés par un champ électrique, créant ainsi un faisceau d'ions. La figure 3.1 représente le PPI en fonctionnement.

Un analyseur à champ retardateur (RPA) est utilisé pour une caractérisation du faisceau issu du PPI. Il est composé d'un système de grilles polarisées, ce qui permet de sélectionner les ions selon leur énergie [46]. Le courant collecteur I_C induit par la collection des ions est mesuré sur un oscilloscope.

En corrélant les mesures RPA et celles de l'énergie transférée, on souhaite mettre en évidence la présence d'autres espèces dans le faisceau d'ions. On a donc réalisé trois séries de mesures de l'énergie transférée par les ions du faisceau, en sortie du moteur :

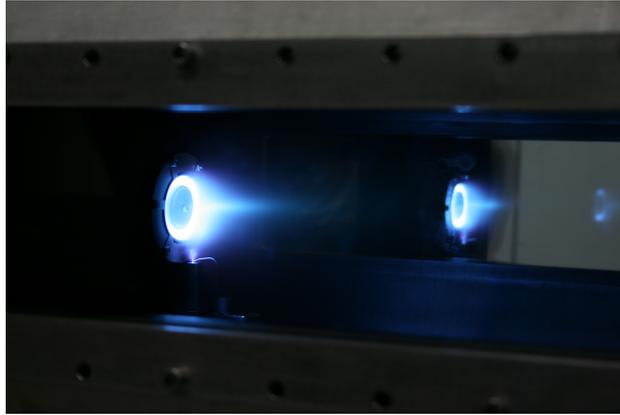


Figure 3.1 – Photo du PPI en fonctionnement.

- série 1 : le fluxmètre et le RPA ont été placés à 70 cm en face du PPI et dans son axe, les mesures ont été réalisées pour 4 pressions comprises entre 2×10^{-5} et 10^{-4} mbar pour une tension et un courant de décharge constants ($V_D=240$ V et $I_D=750$ mA) ;
- série 2 : le fluxmètre se trouvait à 70 cm en face et dans l'axe moteur, la température et l'énergie transférée ont été mesurées pour 3 pressions ($2,5 \times 10^{-5}$, 4×10^{-5} et 5×10^{-5} mbar), pour I_D compris entre 600 et 900 mA, tout en gardant V_D constante ;
- série 3 : la densité de flux d'énergie a été mesurée à 35 cm en face du moteur à différents angle selon l'axe du moteur, les mesures ont été réalisées pour différentes valeurs de I_D et V_D .

La figure 3.2 est une photo du dispositif utilisé pour les mesures de densité de flux d'énergie en angle, à 35 cm en face du moteur. Pour les mesures réalisées à 70 cm, le fluxmètre était dans le même axe mais à une distance supérieure.

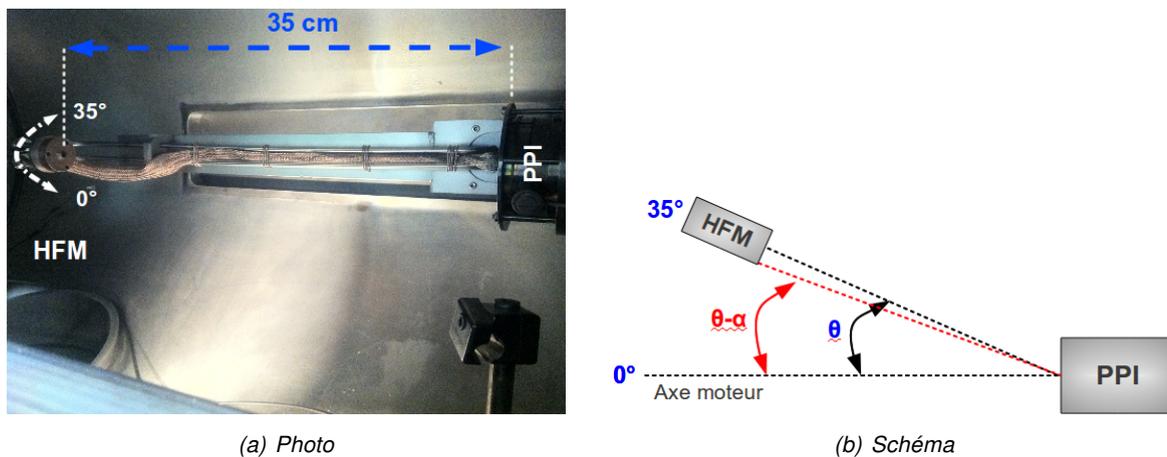


Figure 3.2 – Dispositif expérimental HFM-PPI utilisé pour les mesures en angle à 35 cm.

3.1.2 Résultats

Les évolutions de I_C et de φ_{tot} en fonction de la pression, mesurées lors de la première série d'expériences sont représentées sur la figure 3.3. Entre 3×10^{-5} et 10^{-4} mbar, la densité de flux est approximativement constante alors que le courant collecté au niveau du RPA diminue. Le RPA ne peut mesurer que la contribution

des charges, c'est-à-dire que les neutres ne participent pas à l'évolution du courant. La diminution de I_C indique donc que la densité des espèces chargées est réduite. Dans la configuration utilisée, il n'était pas possible de discriminer les espèces selon leur charge avec le fluxmètre. Le fait que l'énergie transférée varie très peu indique que l'énergie cinétique des particules arrivant jusqu'au substrat est conservée. Ceci implique que la diminution de la densité des espèces chargées, détectée avec le RPA, correspond à un transfert de charge entre les ions et les neutres donnant lieu à la production de neutres rapides.

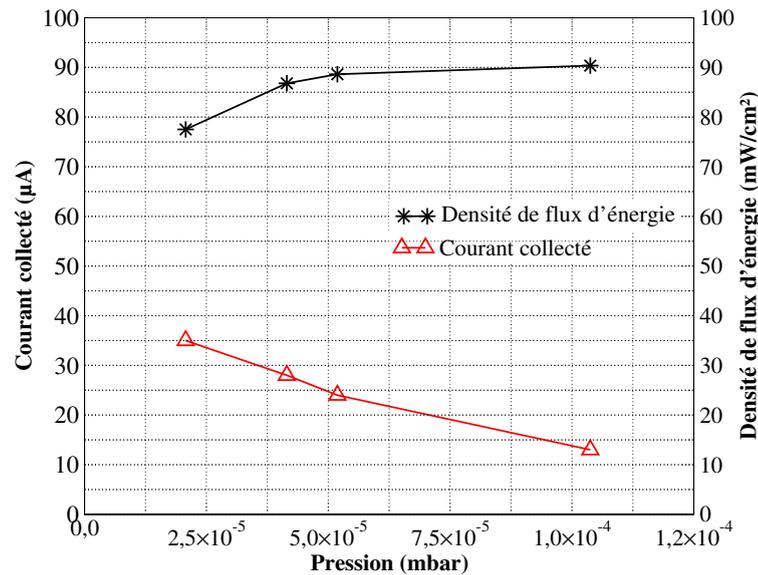


Figure 3.3 – Évolutions de la densité de flux d'énergie et du courant collecté en fonction de la pression, à 70 cm en face du moteur, pour un fonctionnement moteur $U_D=240$ V et $I_D=750$ mA.

On effectue ensuite des mesures de densité de flux d'énergie à trois tensions de décharge et pour différentes pressions. Certains points de mesures ont été repris en fin d'expérience pour $U_D=240$ V (point encadrés sur les figures 3.4 (a) et (b)), dans le but de vérifier la reproductibilité des mesures. Simultanément, la température du moteur (T_m), a été relevée. Les valeurs de φ_{tot} et de T_m ont été mesurées à 70 cm en face du moteur pour un courant de décharge croissant. Leur évolution est présentée sur la figure 3.4.

L'énergie transférée augmente lorsque le courant de décharge augmente. Cette évolution était attendue. En effet, le courant déterminant la quantité d'ions, lorsqu'il augmente, davantage d'ions sont susceptibles de transférer de l'énergie au substrat par le HFM. On remarque que les valeurs de densité de flux d'énergie sont approximativement les mêmes quelle que soit la pression. Étant donné que les paramètres du moteur sont constants ($V_D=240$ V et $I_D=750$ mA), ceci tend à montrer que les ions sont éjectés du moteur avec la même énergie quelque soit la pression, et que par conséquent la pression n'influence pas le fonctionnement du moteur.

On se concentre maintenant sur la reproductibilité des mesures. Sur la figure 3.4(a), on constate que les valeurs de φ_{tot} obtenues en fin d'expérience (points encadrés) sont supérieures à celles mesurées au début de l'expérience (points entourés). Cette augmentation $\Delta\varphi_{tot}=5$ mW/cm^2 est associée à l'augmentation de la température du moteur (cf. figure 3.4(b)). Dans le cas du PPI, la densité de flux d'énergie totale est mesurée en continu. En effet, il est impossible d'allumer et d'éteindre le moteur sur des courts instants. Le moteur reste donc allumé pendant toute la durée des mesures (cycle d'environ 1h). En première approximation, on a donc pensé que cette augmentation de 5 mW/cm^2 correspondait à l'énergie transférée par l'émission radiative induite par l'échauffement du moteur. On a essayé d'estimer cette contribution à partir de l'équation 2.2 (page 20). La surface émettrice du moteur étant très grande devant la surface collectrice du fluxmètre, le facteur de forme entre les deux surfaces est très faible. Ceci induit une densité de flux d'énergie due à l'émission radiative de l'ordre

de 10^{-3} mW/cm². La valeur $\Delta\varphi=5$ mW/cm² ne peut donc pas être attribuée à l'émission radiative du moteur en échauffement. Par conséquent, il se produit un autre phénomène directement lié au comportement du moteur qui nécessite des mesures complémentaires (électrique, variation du champ magnétique...).

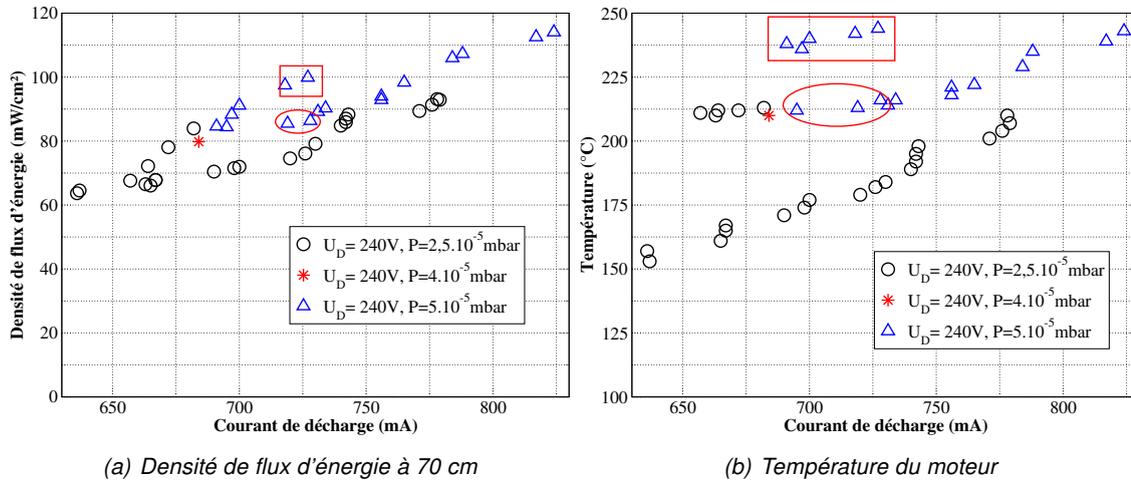


Figure 3.4 – Évolutions de la densité de flux d'énergie et de la température du moteur en fonction du courant de décharge. Ces mesures sont réalisées pour différentes pressions à une tension de décharges $U_D=240$ V.

Le faisceau du PPI possède une divergence naturelle de 40°, due à sa conception. Cette divergence constitue une problématique importante pour ce type de moteur. En effet, elle induit une diminution de la poussée et peut être à l'origine de l'érosion des céramiques composant le moteur [46]. Afin de limiter l'influence de la divergence sur les performances générales du moteur, il est important de la diminuer. Pour étudier ce point, des mesures de transferts d'énergie ont été réalisées correspondant à la série de mesures 3. On effectue une cartographie énergétique de la plume plasma (cf. figure 3.5). Un résultat attendu est que la densité de flux d'énergie est la plus importante au centre du faisceau et diminue lorsqu'on s'éloigne du centre.

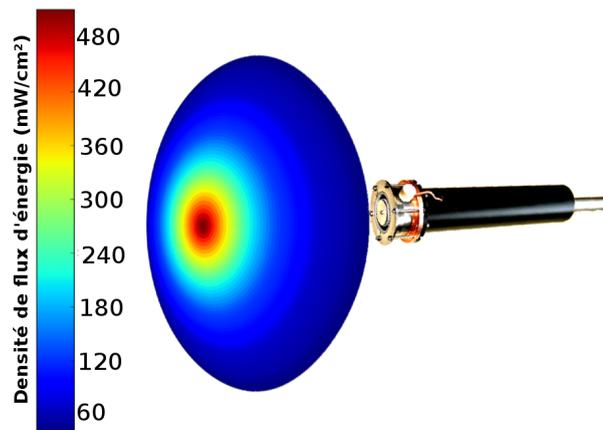


Figure 3.5 – Cartographie énergétique de la plume plasma en sortie du moteur à 35 cm

Afin de déterminer le flux, ou puissance (P en W) dans une direction donnée, on intègre la densité de flux d'énergie sur la couronne associée [46]. Pour un angle donné on considère que tous les points du cercle de rayon $L_{HFM}^2 \sin\theta$ sont soumis au même flux (cf. figure 3.2(b)). Par conséquent ce flux est donné par l'équation 3.2.

$$P = \varphi L_{HFM}^2 \int_0^{2\pi} \int_{\theta-\alpha}^{\theta+\alpha} \sin\theta d\theta d\gamma = 2\pi\varphi L_{HFM}^2 [\cos\theta]_{\theta-\alpha}^{\theta+\alpha} \quad (3.2)$$

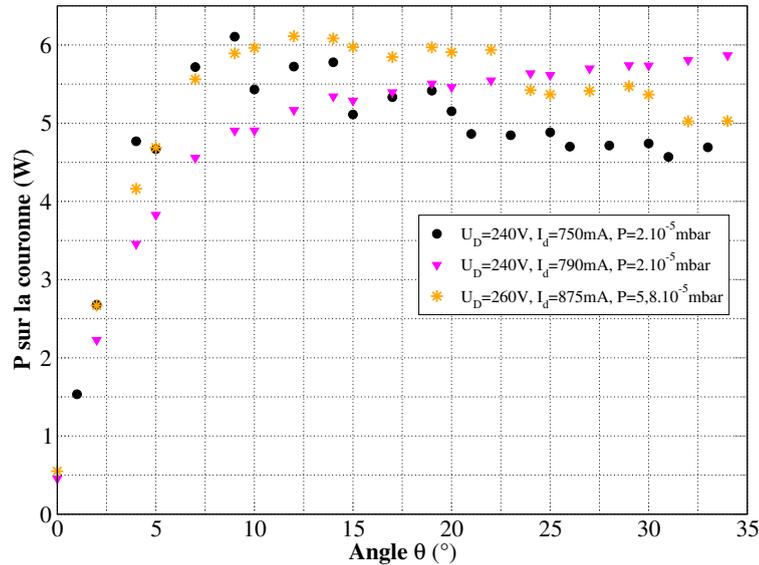


Figure 3.6 – Évolution de la densité de flux intégrée sur la couronne en fonction de l'angle.

Étant donné que l'objectif est de diminuer la divergence du faisceau, en première approximation on peut considérer que le moteur fonctionnera d'autant mieux que la puissance sur la couronne à 35° (P_{35°) sera faible. On représente l'évolution de P calculée à partir de l'équation 3.2 en fonction de l'angle, sur la figure 3.6. Pour les trois conditions de fonctionnement moteur (couple $U_D - I_D$) la puissance augmente jusqu'à un angle de 10° . Ensuite pour les couples 240V-750mA et 260V-875mA, elle diminue tandis qu'elle continue d'augmenter pour le couple 240V-790mA. D'après le critère exprimé précédemment, on pense que cette diminution de ϕ peut être attribuée à un meilleur fonctionnement du moteur.

Les tensions et courants de décharge sont différents. De plus la puissance totale injectée dans le moteur, est répartie en sortie sur tout le cône de divergence (entre 0 et 35°). Pour déterminer le rendement du moteur, il est nécessaire d'intégrer la puissance sur tout le cône ($P_{cône}$) pour chaque condition expérimentale. Le rendement correspond donc au rapport de $P_{cône}$ et de la puissance injectée dans le moteur $P_{injectée}$. $P_{injectée}$ est calculée à partir de U_D et I_D . Les rendements moteur sont répertoriés dans le tableau 3.1 pour 9 conditions expérimentales différentes. On constate donc que le meilleur rendement moteur est obtenu pour le couple 240V-790mA et non comme on l'avait supposé, pour les couples 240V-750mA et 260V-875mA.

Bien qu'il y ait encore beaucoup de tendances qui restent inexplicables [46], on a pu montrer dans cette partie l'intérêt d'utiliser un outil comme le fluxmètre pour la caractérisation d'un faisceau d'ions. En corrélant les données RPA et l'énergie transférée, on a mis en évidence un mécanisme de transfert de charges ayant lieu dans le faisceau d'ions. De plus, on a montré que la pression n'influence pas le fonctionnement intrinsèque du moteur. Ceci n'est pas possible avec le RPA, étant donné que les mesures sont directement influencées par les collisions qui augmentent avec la pression. Étant donné que les mesures de transferts d'énergie sont peu dépendantes de la pression, on a pu remonter au rendement du moteur.

Table 3.1

Pressions (mbar)	U (V)	I ± 5 % (mA)	$P_{injectee}$ (W)	$P_{cone} \pm 5$ % (W)	Rdt $\pm 0,03$ (%)
2×10^{-5}	240	750	180	160	88
2×10^{-5}	200	750	150	125	83
2×10^{-5}	280	756	210	175	83
2×10^{-5}	260	750	195	170	87
2×10^{-5}	240	830	199	170	85
2×10^{-5}	240	790	189	170	90
2×10^{-5}	240	860	206	180	87
$5,8 \times 10^{-5}$	240	860	206	175	85
$5,8 \times 10^{-5}$	260	875	227	180	79

3.2 Croissance de silicium micro-cristallin

3.2.1 Principe et dispositif

Le silicium cristallin possède des propriétés semi-conductrices et est à la base de l'industrie de la micro-électronique. Ces propriétés physiques sont déterminées par la cristallinité et la taille des grains [47]. Outre le silicium monocristallin, on distingue plusieurs formes de silicium : le silicium amorphe (a-Si :H), le silicium micro-cristallin ($\mu\text{c-Si :H}$) et le silicium nano-cristallin (nc-Si :H). Le silicium amorphe a-Si :H a longtemps été utilisé pour la production de cellules photovoltaïques [48]. Grâce à sa meilleure cristallinité le silicium $\mu\text{c-Si :H}$ est maintenant utilisé pour cette application et peut être optimisé pour la production de transistors (TFTs) [49]. Le silicium $\mu\text{c-Si :H}$ est obtenu à partir de la dissociation de la décomposition du silane fortement dilué dans l'hydrogène, par procédé plasma. La technique la plus utilisée dans l'industrie est la PECVD, en particulier la décharge RF asymétrique en présence d'un mélange de silane et de dihydrogène [50]. Le silicium $\mu\text{c-Si :H}$ peut être synthétisé en utilisant un procédé dit "couche par couche" [49]. Il consiste à effectuer des cycles successifs de dépôts de silicium amorphe à basse puissance et d'exposition à un plasma d'hydrogène à plus haute puissance. Les espèces connues pour participer à la cristallisation du a-Si :H sont les suivantes : l'hydrogène et des agrégats de nanocristaux [49]. Cependant, les mécanismes de croissance qui définissent la cristallinité, et donc ses propriétés physiques, sont mal compris. Deux modèles sont évoqués pour la croissance du $\mu\text{c-Si :H}$ [49] :

- une croissance en surface : des atomes d'hydrogène se déposent sur la surface du film de a-Si :H et facilitent la diffusion des radicaux de SiH_3 permettant l'incorporation des atomes de silicium sur des sites préférentiels améliorant de ce fait la cristallinité du film ;
- une croissance en profondeur sur quelques centaines de nanomètres : les atomes d'hydrogène diffusent dans l'épaisseur du film, à leur passage ils perturbent les liaisons entre 2 atomes de silicium et peuvent s'insérer créant des liaisons Si-H-Si ; lors de la diffusion des atomes d'hydrogène, un réarrangement entre les atomes de silicium s'opère provoquant ainsi la cristallisation du film.

Le point commun entre ces deux modèles est le rôle clé joué par les atomes d'hydrogène à la surface du film. Des simulations de dynamique moléculaire des structures cristallines des films de a-Si avant et après une exposition à un flux de dihydrogène gazeux ont montré l'influence de l'hydrogène sur la cristallisation des films (cf. figure 3.7) [47].

Cette problématique est étudiée au laboratoire de physique des interfaces et des couches minces (LPICM) de l'École Polytechnique à Palaiseau par l'équipe dirigée par Pere Roca i Cabarrocas (directeur de recherche

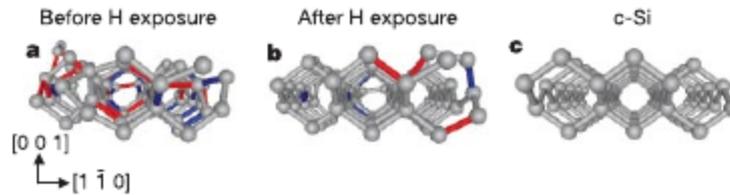


Figure 3.7 – Simulation des structures cristallines du a-Si avant (a) et après (b) une exposition à de l'hydrogène gazeux, ainsi que la simulation de la structure du silicium cristallisé [47].

au CNRS). Leurs derniers travaux montrent d'ailleurs que le modèle de croissance le plus probable serait celui d'une croissance en profondeur appelé "chemical annealing" (CA) ou recuit chimique [49]. Ceci est d'ailleurs en accord avec d'autres études menées par d'autres équipes de recherches [47]. Dans le but de répondre à cette problématique, une collaboration a été initiée et je me suis déplacé au LPICM pour y réaliser des mesures de densité de flux d'énergie dans un plasma poudreux généré par décharge RF asymétrique. Les mesures ont été effectuées au niveau du substrat, dans des conditions proches de celles utilisées pour la croissance du silicium micro-cristallin. Les expériences ont été menées en collaboration avec Sergey Abolmasov (post-doc au LPICM).

Le réacteur est composé de deux électrodes parallèles, 10 et 3 cm de diamètre (cf. figure 3.8). La plus petite des électrodes est reliée à un générateur RF (13.56 MHz) par l'intermédiaire d'une boîte d'accord. La plus grande des électrodes est reliée à la masse. Cette dernière électrode a été percée, afin de laisser passer le fluxmètre et de mesurer l'énergie transférée dans les conditions de croissance du silicium micro-cristallin. De même que dans le cas des autres types de décharges, décrites précédemment, les mesures sont réalisées à faible pression. Un système de pompage primaire et secondaire permet d'atteindre un vide maximal de 10^{-4} Pa.

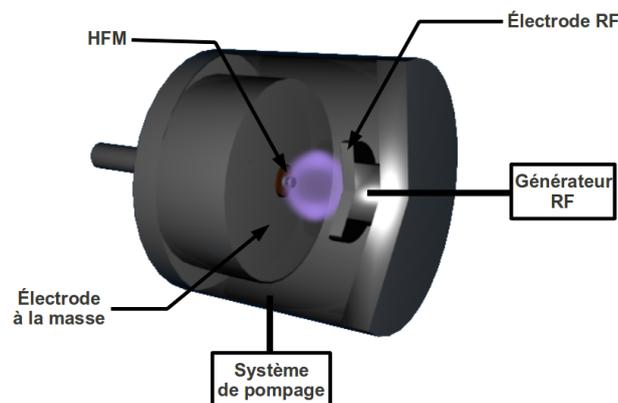


Figure 3.8 – Schéma du réacteur utilisé au LPICM.

La pression, la puissance, le mélange gazeux ainsi que le débit de chaque gaz ont été modifiés :

- pression : 66,6 à 400 Pa
- puissance RF : 10 à 50 W
- mélange gazeux : argon seul (80 sccm), dihydrogène seul (100 sccm) et mélange dihydrogène-silane (100 sccm-2 sccm)

3.2.2 Résultats

Dans le cas d'un plasma poudreux (cas du plasma de SiH_4/H_2), les poudres formées sont susceptibles de transférer de l'énergie à la pastille de cuivre collée sur le HFM, il faut donc les prendre en compte dans le bilan

énergétique. La formation des poudres commencent par l'agrégation d'atomes de silicium formant des agrégats de 2 à 10 nm de diamètre et participant à la croissance de silicium polymorphe. Cette phase est appelée phase de nucléation [50]. Quand la densité critique des particules est atteinte (10^{10} - 10^{11} cm^{-3}), leur taille augmente très rapidement jusqu'à atteindre 50 à 200 nm. Cette phase d'agrégation peut se poursuivre. Dans ce cas les particules se chargent et des radicaux SiH_x peuvent venir se coller sur ces poudres. Dans l'enceinte du LPICM (cf. figure 3.2.1), la pression et la puissance minimales de formation des poudres sont respectivement de 133,3 Pa et de 20 W. Les densités de flux d'énergie en fonction du temps sont représentées pour plusieurs puissances RF à 133,3 Pa (figure 3.9(a)) et à 266,6 Pa (figure 3.9(b)). A une pression de 133,3 Pa et pour une puissance de 10 W, on observe un créneau bien défini. Pour des puissances RF supérieures, on détecte un pic de densité de flux d'énergie à l'allumage du plasma, puis une diminution jusqu'à une valeur d'équilibre. Lorsqu'on diminue à nouveau la puissance à 10 W, le créneau est à nouveau bien défini et la densité de flux d'énergie mesurée est la même qu'au début de l'expérience. Lorsqu'on augmente la pression à 266,6 Pa, on observe aussi des pics de densité de flux d'énergie à l'allumage du plasma quelle que soit la puissance RF. A partir de 20 W à 133,3 Pa, on atteint les conditions expérimentales limites de formation des poudres. La formation des poudres dans les plasmas de silane dépend essentiellement de la pression et de la puissance RF [51]. De plus, il a été montré qu'une fraction importante des nanoparticules était chargée positivement [52], il n'est donc pas impossible qu'elles soient attirées sur l'électrode à la masse encerclant le HFM. En conséquence, ces différents pics dont l'allure dépend de la pression et de la puissance RF peuvent être attribués à l'impact des agrégats, formés dans le plasma, sur le substrat. La stabilisation de l'énergie transférée, après le pic, correspondrait à la phase d'agglomération des nanoparticules. On peut constater sur la figure 3.9(a) que l'énergie transférée par l'impact des poudres sur le substrat est non négligeable et peut atteindre jusqu'à 50 % de l'énergie transférée par le plasma (133.3 Pa / 40 W). Ces pics sont difficilement observables à 266,6 Pa (cf. figure 3.9(b)). A haute pression la phase d'agglomération est très rapide, ce qui pourrait expliquer qu'il n'y ait pas de pic.

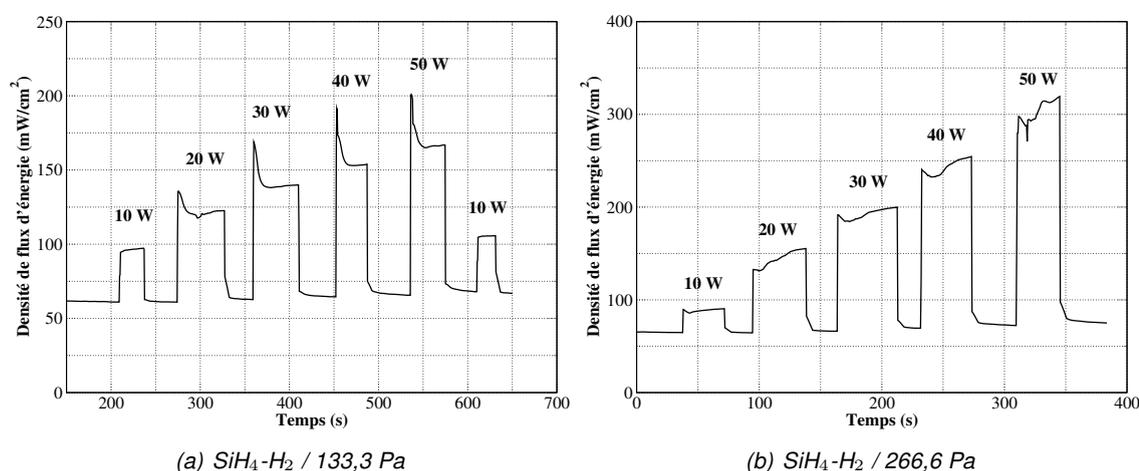


Figure 3.9 – Signaux typiques obtenus avec le fluxmètre : densité de flux d'énergie en fonction du temps. Chaque créneau correspond à une puissance RF.

On réalise ensuite des mesures de densité de flux d'énergie dans des plasmas d'argon et de dihydrogène aux mêmes puissances, pour des pressions allant de 90,6 à 400 Pa. Sur la figure 3.10, on ne montre que les mesures effectuées à 266,6 Pa, les tendances étant les mêmes pour les autres pressions. Les premières observations montrent que l'énergie transférée par le plasma de dihydrogène est supérieure à celle transférée par le plasma d'argon. Lorsqu'on ajoute du silane au dihydrogène, on constate que l'énergie transférée au substrat augmente d'un facteur 2 à 3. Cette nette augmentation est attribuée à la réaction exothermique des atomes d'hydrogène

avec le silicium sur la surface et permettrait de mettre en évidence le "chemical annealing", mécanisme décrit précédemment.

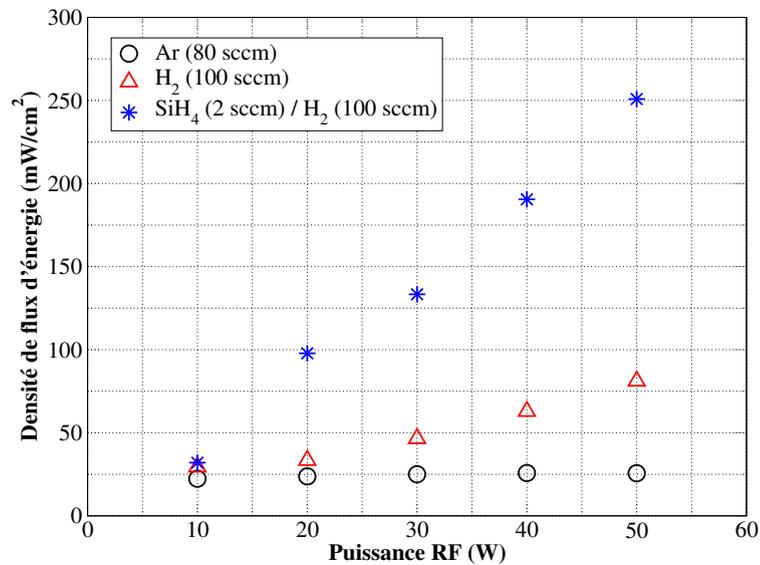


Figure 3.10 – Densités de flux d'énergie en fonction de la puissance RF à 266,6 Pa pour différents mélanges gazeux.

Ces mesures ont mis en évidence un problème d'endommagement du fluxmètre après plusieurs heures de fonctionnement en atmosphère réactive. Néanmoins, elles montrent clairement l'intérêt de l'utilisation de cet outil de diagnostic dans les procédés de PECVD. En effet, de part la bonne sensibilité du capteur, on a pu détecter un phénomène dépendant de la pression dans l'enceinte et de la puissance RF, qui pourrait être attribué à la formation de poudres dans le plasma. De plus, la comparaison des mesures de flux d'énergie réalisées d'une part, dans des conditions pour lesquelles il n'y a pas de réactions chimiques en surface (en présence d'argon puis de dihydrogène), et d'autre part dans des conditions favorables à un recuit chimique (en présence de silane et de dihydrogène), a permis de mettre en évidence une réaction chimique de surface "chemical annealing". Ces mesures ont fait l'objet d'une lettre dans la revue "Applied Physic Letter" [53].

4 Synthèse

Dans cette partie, j'ai présenté un outil de diagnostic des plasmas basse pression, qui permet une mesure directe de l'énergie transférée aux surfaces : le fluxmètre. Il est composé d'une thermopile fabriquée selon des procédés microélectroniques qui lui confèrent une bonne sensibilité et une résolution temporelle théorique de 1 ms.

De nombreux développements ont été réalisés sur cet outil au point de vue mécanique (adaptation sous-vide) et au point de vue physique (étalonnage sous-vide selon un protocole NIST). De plus, sa fiabilité dans différents types de plasma a été mise en évidence (plasma TCP, ICP de gravure, pulvérisation cathodique) dans plusieurs études précédentes.

Dans cette partie, on a pu mettre en évidence de nombreuses caractéristiques techniques du fluxmètre. Des mesures en face d'une source laser pulsée, à la pression atmosphérique ont montré la faisabilité de mesures résolues en temps pour des fréquences maximales de 1 kHz. La mise au point d'un protocole expérimental a permis de vérifier la résolution temporelle du HFM donnée par le constructeur. Cependant, il n'a pas été possible de réaliser des mesures résolues en temps dans un plasma RF.

Un des objectifs de cet outil est de mesurer l'énergie transférée à un substrat lors de dépôt. On a montré que le collage d'une pastille de cuivre affectait nettement le temps de résolution de la mesure. En effet, on a montré que le HFM répondait correctement pour une fréquence maximale de 2 Hz. Ces résultats ont été confirmés par la simulation du transfert de chaleur entre les surfaces de la pastille et du HFM. Cependant, dans le cas de mesures en continu, on a montré que ni la pastille, ni un dépôt éventuel d'un film métallique ou d'oxyde n'avait d'influence sur la valeur de densité de flux mesurée. Ceci a été mis en évidence par le calcul et par des mesures expérimentales. En effet, les énergies transférées par la conduction des atomes du gaz et par une réaction d'oxydation ont pu être mesurées en face arrière d'un substrat de cuivre sur lequel un film d'aluminium avait été préalablement déposé.

La sensibilité du fluxmètre a permis de mesurer de faibles contributions énergétiques, telle que celle due à la condition des atomes d'un gaz (inférieure à 1 mW.cm^{-2}).

De plus l'extrémité du fluxmètre a été développée afin de mesurer la densité de flux d'énergie en face arrière d'un substrat polarisé. Ceci permet d'augmenter ou de diminuer une contribution par rapport à une autre afin de séparer les contributions des espèces chargées.

Dans cette partie, on a aussi montré l'intérêt de l'utilisation du fluxmètre dans deux plasmas très différents. Dans un premier temps, on a pu mettre en évidence un mécanisme de transfert de charge ayant lieu dans un faisceau d'ions issu d'un propulseur spatial à effet Hall. On a aussi pu montrer que la pression n'affectait pas le fonctionnement intrinsèque du moteur et estimer son rendement. Ceci ne serait possible qu'avec un système de balance de poussée qui est très coûteux et difficile à mettre en place. Bien qu'un endommagement du HFM ait été mis en évidence après quelques heures d'utilisation dans un plasma poudreux très réactif, on a pu mettre en évidence la présence d'un recuit chimique (chemical annealing) lors de la croissance du silicium micro-cristallin, ainsi que le transfert d'énergie induit par l'impact des poudres sur la pastille de cuivre.

Il était enfin très important de pouvoir comparer les caractéristiques techniques et physiques du fluxmètre avec celles de la sonde calorimétrique qui reste le diagnostic d'énergie transférée le plus utilisé dans les plasmas basse pression. D'après les mesures effectuées dans une décharge RF asymétrique et en face d'un faisceau d'ions, on a montré que les résultats obtenus avec les deux capteurs étaient similaires. De plus on a pu déterminer les avantages et inconvénients de chaque outil.

Les principaux avantages de la sonde calorimétrique sont : sa simplicité d'utilisation, son faible coût et sa solidité. De plus, des études dans différents types de plasmas : jet de plasma [24], en face d'un faisceau d'ions [25], dans une décharge RF [11], dans des décharges magnétrons [54], etc. ; ont montré la fiabilité des résultats

obtenus. Cependant, la détermination de la densité de flux d'énergie par l'interpolation du thermogramme induit une incertitude de mesure d'environ 10 %.

Le fluxmètre, de par sa conception et son fonctionnement possède une bonne sensibilité de mesure avec une faible incertitude. C'est aussi un outil qui possède une bonne résolution temporelle. En effet, la reproductibilité des mesures ainsi que le faible niveau de bruit sur les signaux permettent d'avoir une faible incertitude de mesure (de l'ordre du mW.cm^{-2}). Cependant de par sa conception, il reste couteux et très fragile.

La suite du manuscrit est consacrée à l'utilisation du fluxmètre dans les décharges magnétron. Son utilisation dans des procédés de dépôt doit permettre de fournir des informations sur les apports énergétiques du plasma à la surface du substrat, afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance des couches minces, le régime de pulvérisation et l'état de la cible.

Partie III

La pulvérisation magnétron : principes, procédés et mesures

1	Introduction	75
2	Principes et procédés de pulvérisation magnétron	77
2.1	Principe de la pulvérisation	77
2.2	La pulvérisation magnétron	79
2.2.1	Les configurations magnétiques	79
2.2.2	Les décharges magnétrons : DCMS, pDCMS et HiPIMS	81
2.2.3	Échauffement des cibles	84
2.3	La pulvérisation magnétron réactive (PMR)	86
2.3.1	Modèle de Berg	87
2.3.2	Évolution des paramètres de décharge	88
2.3.3	Problèmes liés à l'hystérésis	89
2.3.4	Synthèse sur le procédé PMR	90
3	Transferts d'énergie sur le substrat	91
4	Mesures des transferts d'énergie lors de procédés magnétrons	95
4.1	Partie expérimentale	95
4.1.1	Dispositifs expérimentaux	95
4.1.2	Techniques d'analyses	97
4.2	Résultats	100
4.2.1	Estimation de l'énergie totale transférée	100
4.2.2	Influence de la configuration magnétique sur l'énergie transférée	101
4.2.3	HiPIMS : influence de la durée de l'impulsion	105
4.2.4	Comparaison DCMS, pDCMS et HiPIMS	108
4.2.5	Échauffement des cibles	113
4.2.6	Dépôt de TiO ₂	120
4.2.7	Dépôt de Al ₂ O ₃	124
4.2.8	Synthèse sur le dépôt de TiO ₂ et de Al ₂ O ₃	132
5	Conclusion sur la pulvérisation magnétron	133

1 Introduction

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) permettent de revêtir des matériaux, de films minces métalliques ou céramiques pour des applications optiques, électroniques ou mécaniques. Par exemple, l'oxyde de titane (TiO_2) possède des propriétés physiques optiques et électroniques particulières [55]. Les films de TiO_2 peuvent être déposés par différentes techniques : dépôt par ablation laser pulsé (PLD) [56], dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [57] ou bien par pulvérisation magnétron.

Dans les procédés de pulvérisation par plasma, les ions du gaz (argon) permettent de pulvériser la cible métallique. Les atomes pulvérisés viennent se déposer sur le substrat, mais peuvent aussi être ionisés dans le plasma. Ces ions métalliques assistent le dépôt et influencent la microstructure du film. Les principaux objectifs du développement des procédés de pulvérisation par plasma sont donc : d'une part d'augmenter le nombre d'atomes pulvérisés et d'autre part, d'augmenter l'ionisation de la vapeur métallique afin de pouvoir mieux contrôler les mécanismes de croissance du film (vitesse de dépôt et microstructure).

La pulvérisation magnétron DC (DCMS pour Direct Current Magnetron Sputtering) est une technique basée sur le confinement magnétique du plasma près de la cible. Cette méthode permet d'augmenter la quantité d'ions du gaz et ainsi celle des espèces pulvérisées sont plus importants que pour la pulvérisation cathodique. C'est une technique qui a été largement étudiée par le passé et qui permet donc un bon contrôle de la microstructure et des propriétés physiques des films déposés, tout en limitant les coûts [58, 59]. De ce fait, elle est très utilisée dans l'industrie pour le dépôt de couches minces. Cependant, seulement une très faible fraction, allant de 1 à quelques pour cent des atomes éjectés de la cible, peut être ionisée [60].

L'ajout de gaz réactif durant le procédé de pulvérisation DCMS permet de synthétiser des films d'oxydes, de nitrures ou de carbures [61]. Cependant la cible peut devenir très peu conductrice et il devient difficile de la pulvériser par décharge DCMS. De nouvelles techniques ont été mises au point : la pulvérisation DC pulsé (pDCMS pour pulsed DC magnetron sputtering) et la pulvérisation à haute énergie (HiPIMS pour High power impulse magnetron sputtering).

Les décharges pDCMS ont été développées pour pouvoir pulvériser des cible diélectriques [62]. La pulvérisation HiPIMS, permet d'obtenir des plasmas plus denses et plus énergétiques que ceux obtenus lors de procédés DCMS et pDCMS. Cette technique constitue donc un moyen d'augmenter la quantité de vapeur métallique ionisée et ainsi, d'accroître le bombardement des ions métalliques à la surface du film. Elle permet donc d'obtenir des énergies déposées sur le substrat importantes sans avoir besoin de le chauffer [59]. Obtenir des énergies importantes à la surface du substrat permet une meilleure cristallisation des films. La phase haute température (rutile) du TiO_2 peut par exemple être formée par procédé HiPIMS [55].

Une autre façon d'intensifier le bombardement ionique vers le substrat afin d'augmenter les apports énergétiques à la surface du film est de favoriser le transport des ions vers le substrat. Le transport des électrons et des ions du plasma se fait selon les lignes de champ magnétique. On peut donc créer un faisceau d'ions en ouvrant les lignes de champ magnétique vers le substrat. Le bombardement ionique à la surface du film peut donc être intensifié en modifiant la configuration magnétique de la cathode.

Le type de décharge, la configuration magnétique, l'atmosphère réactive, le comportement de la cible au cours du procédé sont autant de paramètres qui influencent les conditions de dépôt. Dans cette partie, les principes de fonctionnement des décharges magnétron ainsi que l'influence de ces différents paramètres sur les conditions de décharge, seront tout d'abord présentés. Ensuite, je montrerai l'intérêt de l'étude des transferts d'énergie à la surface du film, lors de procédés de dépôt par pulvérisation magnétron. Enfin, les résultats consécutifs à la mesure de l'énergie transférée dans ce type de procédés seront exposés.

2 Principes et procédés de pulvérisation magnétron

2.1 Principe de la pulvérisation

Les dépôts physiques en phase vapeur se déroulent en trois étapes : la création des espèces à déposer, le transport de ces espèces vers le substrat et enfin leur dépôt sur le substrat. Les espèces à déposer sont créées par pulvérisation d'une cible dans les procédés de dépôt par pulvérisation plasma. Un gaz neutre (le plus souvent de l'argon) est tout d'abord injecté dans une enceinte sous vide, préalablement pompée jusqu'à une pression limite de l'ordre de 10^{-4} Pa. Une décharge est ensuite amorcée entre la cathode portée à un potentiel négatif (la cible), typiquement de quelques centaines de volts et l'anode (le substrat), connectée à la masse ou laissée au potentiel flottant. La cible étant polarisée négativement, les ions du gaz sont attirés et accélérés vers elle. Les ions acquièrent une énergie cinétique de quelques centaines d'électronvolts, dans la chute de potentiel entre le plasma et la cible (la gaine). Lorsque qu'ils frappent la cible, ils transfèrent une partie de leur quantité de mouvement entraînant ainsi l'éjection d'espèces neutres (atomes, molécules, agrégats) et la création d'électrons secondaires. Les espèces pulvérisées sont transportées dans toutes les directions et viennent se déposer sur le substrat et les parois de l'enceinte. Au cours de leur transport à travers le plasma, elles peuvent être ionisées et subir des collisions avec le gaz. Ces collisions provoquent la diminution de l'énergie cinétique de ces particules et leur changement de trajectoire.

La collision d'un ion avec un atome de la cible peut conduire à différents mécanismes selon son énergie et son angle d'incidence :

- l'ion peut être réfléchi ;
- l'ion peut déplacer un atome provoquant son éjection ;
- l'ion peut s'insérer entre deux atomes de surface, et par collision l'atome heurté éjecte le suivant ;
- l'ion peut s'implanter en profondeur, entraînant l'éjection d'un atome de surface par une cascade de collisions ;
- un électron secondaire peut être émis.

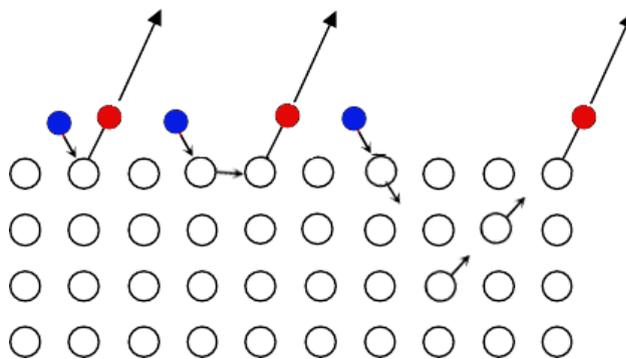


Figure 2.1 – Schéma représentant les trois mécanismes pouvant conduire à l'éjection d'un atome par un ion incident. De gauche à droite sur la figure : l'ion déplace un atome de surface ; l'ion s'insère en surface et un atome de surface est éjecté par une collision atome-atome ; l'ion s'implante en profondeur et un atome est éjecté par une cascade de collisions. Les cercles bleus représentent les ions incidents, les cercles rouges représentent les atomes éjectés et les cercles blancs représentent les atomes de la cible.

L'émission d'électrons secondaires dépend de la nature et de l'énergie cinétique des ions incidents, ainsi que

du matériau composant la cible. On peut exprimer les coefficients d'émission secondaire par l'équation 2.1 [32].

$$\gamma_e \approx 0,016(E_{ion} - 2\phi) \quad (2.1)$$

E_{ion} correspond à l'énergie d'ionisation et ϕ au travail de sortie.

L'énergie minimum nécessaire à l'ion pour éjecter un atome de la cible est défini par le seuil de pulvérisation. Ce seuil de pulvérisation dépend de la nature du gaz utilisé ainsi que du matériau composant la cible. Il a notamment été mesuré par Stuart et *al.* dans le cas du bombardement d'une cible de chrome par du mercure ou de l'argon [63]. Le protocole expérimental consistait à pulvériser une cible de chrome dans un plasma de mercure ou d'argon, et à mesurer les raies d'émission des espèces pulvérisées et des ions du gaz. Ils ont estimé ce seuil de pulvérisation à 18 eV pour du mercure et à 11,8 eV pour de l'argon. Une synthèse de différents travaux sur la détermination expérimentale du seuil de pulvérisation a été réalisée par Harrison et *al.* [64]. Dans cette même publication, ils constatent que les valeurs expérimentales sont élevées comparées à celles estimées à partir de l'énergie de liaison des atomes en surface. Ce seuil est en général compris entre 10 et 30 eV pour des ions de gaz rares bombardant des cibles métalliques, et égal à 20 eV dans le cas du bombardement du titane par de l'argon [65].

L'efficacité ou non du phénomène de pulvérisation est définie par le taux de pulvérisation. Ce taux, noté Y correspond au nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Il dépend du gaz, du matériau de la cible et de l'énergie de l'ion incident, déterminée par la chute de potentiel entre le plasma et la cible. Ainsi pour augmenter l'énergie des ions incidents et améliorer le taux de pulvérisation, on pourra augmenter la valeur absolue de la tension négative de polarisation de la cible. Y dépend aussi de la trajectoire de l'ion incident et de la structure cristalline du matériau composant la cible. Ce rendement de pulvérisation a été déterminé expérimentalement par Laegreid et *al.* [66]. Ils ont immergé des cibles métalliques, polarisées négativement dans une décharge plasma. Ils l'ont déterminé à partir du flux ionique arrivant à la cible, de la quantité d'atomes pulvérisés et du temps de pulvérisation (t) (cf équation 2.2).

$$Y = 10^5 \frac{W}{At} \quad (2.2)$$

A est la masse atomique des atomes pulvérisés. W est la perte de masse de la cible après pulvérisation. I est le courant ionique déterminé par des mesures de sonde de Langmuir. Pour des atomes d'argon ayant une énergie de 400 eV et pulvérisant une cible de titane, ils ont estimé le rendement de pulvérisation à 0,4.

Les bases analytiques de la théorie de la pulvérisation ont été présentées par Sigmund et sont résumées dans la référence [67]. L'expression du taux de pulvérisation déterminé par P. Sigmund est donnée par l'équation 2.3. Il dépend de l'énergie déposée à la surface de la cible pour une profondeur donnée (F_D) et de la constante Λ liée au matériau cible.

$$Y = \Lambda F_D \quad (2.3)$$

La théorie de Sigmund est basée sur l'approximation d'un régime de cascades de collisions linéaires, c'est-à-dire en supposant qu'après une collision avec un ion, un atome de la cible va avoir assez d'énergie pour effectuer une cascade de collisions avec les autres atomes du matériau. Cette hypothèse est vraie pour des ions incidents dont l'énergie est de l'ordre de quelques kiloélectronvolts [68]. Par la suite, cette théorie a donc été modifiée par Yamamura [69] pour étudier la distribution angulaire des atomes pulvérisés par des ions de basse énergie. Yamamura et *al.* ont enfin proposé une formule empirique pour déterminer le rendement de pulvérisation pour n'importe quelle énergie et n'importe quel type d'ions incidents [70]. Ce dernier modèle reste le plus utilisé de nos jours.

2.2 La pulvérisation magnétron

2.2.1 Les configurations magnétiques

Les différentes techniques de pulvérisation magnétron (continue, pulsée, haute énergie...) sont très utilisées dans l'industrie du dépôt de films minces. La cible est fixée sur une cathode composée notamment de deux aimants permanents, permettant d'appliquer un champ magnétique parallèle à la cible. Ceci a pour effet de confiner le plasma de pulvérisation près de la cible, et ainsi d'augmenter l'efficacité du procédé. En effet, les électrons primaires et secondaires décrivent une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ magnétique et restent piégés près de la cible.

Les cathodes utilisées pour nos mesures sont à symétrie cylindrique et les cibles sont des disques. Ce type de géométrie est généralement appelée : décharge magnétron plan. Il existe différents types de symétrie : cible cylindrique [23] ou cible rectangulaire [71]. Une représentation schématisée d'une cathode magnétron à symétrie cylindrique est donnée en figure 2.2. Au centre de la cathode est placée un aimant cylindrique (aimant interne). Un second aimant en couronne est placé autour de celui-ci (aimant externe). Quel que soit le type de configuration magnétique, les aimants ont toujours des polarités opposées (N et S). Ces deux aimants sont fixés sur une culasse constituée de matériau ferromagnétique doux. Comme cela est représenté sur le schéma de la figure 2.2, cette pièce permet d'assurer la continuité du circuit magnétique entre les deux aimants.

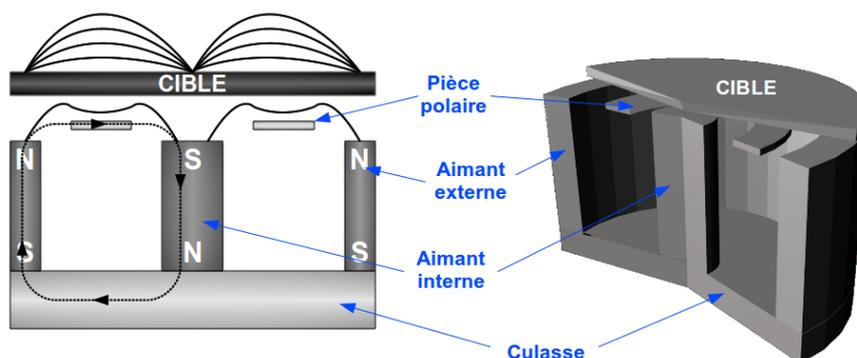


Figure 2.2 – Schémas d'une cathode magnétron

Les lignes de champ magnétique sont naturellement en forme d'arc de cercle. Du fait de la trajectoire des électrons autour des lignes de champ, la pulvérisation est la plus efficace lorsqu'elles sont parallèles à la cible. La cible est donc principalement érodée sur un cercle correspondant à la position du sommet des lignes de champ magnétique appelé le "racetrack" (cf figure 2.3). Cette érosion peut être très rapide et est un problème pour la durée de vie des cibles. Afin d'augmenter la largeur du "racetrack" et de diminuer l'érosion en profondeur, une dernière pièce (pièce polaire) constituée de matériau ferromagnétique doux s'ajoute à la cathode. Elle est généralement présente dans une configuration classique et est fixée juste en dessous de la cible. Ceci a pour effet d'en "aplanir" les lignes de champ magnétiques. Les lignes de champ sont donc parallèles à la cible sur une plus grande distance, augmentant ainsi la largeur du "racetrack".

La configuration magnétique de la cathode, lors de la pulvérisation d'une cible est un paramètre qui a été largement étudié. Window et *al.* sont parmi les premiers chercheurs à avoir étudié l'effet du champ magnétique sur le confinement du plasma et sur le flux des espèces chargées vers le substrat. Ils ont distingué trois types de configurations reprises par Kelly et *al.* [58] (cf figure 2.4) :

- une configuration conventionnelle dite équilibrée, dont toutes les lignes de champ magnétique sont issues de l'aimant interne et sont captées par l'aimant externe ;

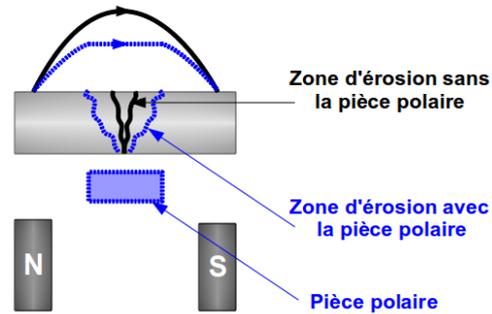


Figure 2.3 – Schéma de l'érosion de la cible en présence ou en l'absence de la pièce polaire. Le système cathode-cible est coupé selon l'axe de l'aimant interne.

- une configuration peu déséquilibrée, dont toutes les lignes de champ magnétique sont issues de l'aimant interne, certaines sont captées par l'aimant externe et d'autres sont dirigées vers la paroi ;
- une configuration déséquilibrée, dont toutes les lignes de champ magnétique sont issues de l'aimant interne, une partie est captée par l'aimant externe mais la majeure partie est dirigée vers le substrat.

Les différents travaux publiés sur le sujet vont tous dans le même sens et montrent que le déséquilibre de la cathode influence le confinement du plasma près de la cible. L'utilisation d'une cathode déséquilibrée permet de créer un faisceau d'ions dirigé vers le substrat et ainsi d'augmenter la densité de courant au niveau du substrat [72, 73, 74, 58, 75]. En effet, les électrons suivent les lignes de champ magnétiques vers le substrat attirant les ions par diffusion ambipolaire [76]. Le flux d'ions influence directement la morphologie des films. Savvides et al. [74] ont montré que l'augmentation du flux d'ions métalliques sur le substrat permettait de densifier les films déposés. De plus, l'impact des ions énergétiques du gaz sur le film peut causer des défauts de surface alors qu'un dépôt en présence d'un faisceau d'ions moins intense peu promouvoir une meilleure cristallisation du film [75].

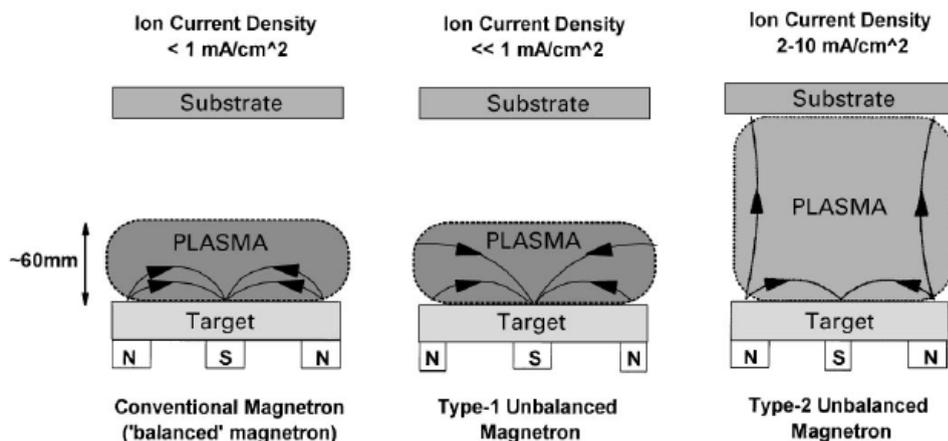


Figure 2.4 – Représentation schématique du confinement du plasma selon les différentes configurations magnétiques décrites par Window et al. [73]. Schéma issu de Kelly et al. [58].

La configuration magnétique de la cathode dépend du flux magnétique de chaque aimant (Φ_B) qui est l'intégrale du module du champ magnétique (B) sur la section de l'aimant (S). Lorsque les aimants interne et externe

ont des flux magnétiques égaux, la cathode est équilibrée [77]. Lorsque les flux magnétiques sont différents, la cathode est déséquilibrée. Par conséquent, pour modifier la configuration magnétique de la cathode, il suffit de faire varier le module du champ magnétique des aimants ou leur surface ([77]).

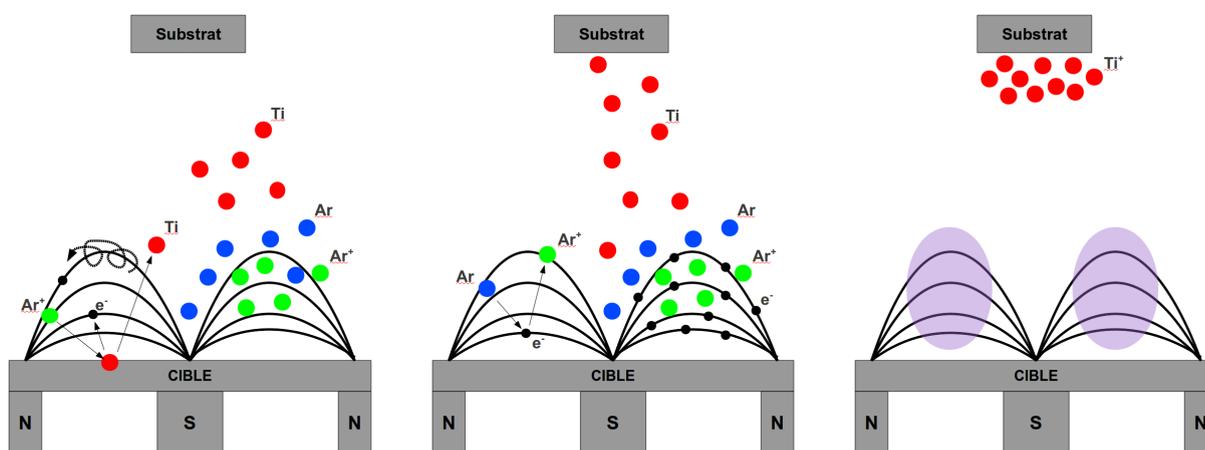
2.2.2 Les décharges magnétrons : DCMS, pDCMS et HiPIMS

DCMS : pulvérisation magnétron conventionnelle

Lors de la pulvérisation DCMS d'une cible, un courant continu et une tension de polarisation sont appliqués à la cible. Ceci induit la formation d'un plasma auto-entretenu, et confiné près de la cible comme cela a été décrit dans la section précédente. Les différentes étapes de l'établissement de ce plasma auto-entretenu sont représentées sur la figure 2.5 :

- étape 1 (figure 2.5(a)) : des ions d'argon pulvérisent la cible provoquant l'éjection d'atomes de titane et l'émission d'électrons secondaires ;
- étape 2 (figure 2.5(b)) : des atomes d'argon sont ionisés après avoir effectué une collision avec un électron secondaire ;
- étape 3 (figure 2.5(c)) : des atomes de titane se déposent sur le substrat tandis que le plasma est auto-entretenu.

Ces mécanismes permettent d'obtenir un plasma dense avec une densité de puissance de l'ordre de quelques $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, et une densité électronique de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} m^{-3} [78].



(a) Pulvérisation de la cible et émission d'électrons secondaires

(b) Ionisation d'atomes d'argon par des électrons secondaires

(c) Plasma auto-entretenu et dépôt d'atomes Ti sur le substrat.

Figure 2.5 – Schémas représentant les différentes étapes de la mise en place d'un plasma auto-entretenu lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane par des ions d'argon.

Comme cela a été évoqué dans l'introduction de ce chapitre, l'objectif du développement des procédés de dépôt par décharge magnétron est d'augmenter l'énergie globale du plasma afin d'accroître l'efficacité de la pulvérisation et le taux d'ionisation de la vapeur métallique. Ces deux aspects du développement sont des paramètres clés pour augmenter la vitesse de dépôt et le taux de cristallinité des films. Un moyen simple d'augmenter

l'énergie des ions incidents au substrat est de les accélérer en le polarisant, ce qui permet d'améliorer la qualité cristalline des dépôts [79]. Une solution possible pour obtenir des plasmas plus denses est d'augmenter la tension de polarisation de la cible, ce qui peut entraîner son échauffement, bien que les cibles soient refroidies en face arrière dans les procédés magnétron. Lorsque la température devient très élevée, c'est-à-dire proche de la température de fusion du matériau composant la cible, des particules de grande taille peuvent être éjectées et avoir une incidence sur la qualité du film déposé. Un second obstacle au dépôt de film de bonne qualité est l'apparition d'arcs au niveau de la cible ou du substrat. Ils apparaissent surtout dans des procédés réactifs, et sont principalement dus à des problèmes de conductivité électrique induits par l'empoisonnement de la cible (oxydation en surface). De même que des températures élevées de cible, ces arcs peuvent entraîner le dépôt d'agrégats sur le substrat et dans le pire des cas (arc au niveau du substrat) être la cause de défauts de structure.

pDCMS : pulvérisation de cibles peu conductrices

La formation d'arcs est une problématique importante, en particulier lors du dépôt d'oxydes métalliques par DCMS. Comme on le verra dans la suite de ce chapitre, l'ajout d'un gaz réactif tel que l'oxygène (O_2), en plus de l'argon induit des réactions sur toutes les surfaces du réacteur. Ceci devient critique sur la cible et influence les conditions de décharge. En effet, des atomes d'oxygène se déposent à la surface de la cible entraînant la formation de zones oxydées peu conductrices. Durant le procédé, on peut observer des accumulations de charges positives sur les surfaces oxydées pouvant conduire à la formation d'arcs. La formation d'arcs durant les dépôts d'oxydes métalliques a été largement étudiée par le passé. On distingue deux types d'arcs principaux [80, 81] :

- les arcs unipolaires ayant lieu sur la cathode entre une zone métallique et une zone oxydée ;
- les arcs bipolaires ayant lieu entre le substrat et les parois, ou entre la cible et les parois.

De plus, il est possible d'observer la formation de "microarcs" qui sont dus à l'accumulation de charges au niveau des zones oxydées de la cible [82].

La présence d'arcs lors du procédé de dépôt peut avoir une incidence sur les installations électriques et les endommager [82]. Naturellement, la formation d'arcs a une incidence directe sur la qualité du film déposé, en particulier sur sa rugosité et donc sur les propriétés physiques du matériau. Des cratères de 1 à 50 μm peuvent être détectés sur la surface de la cible, principalement formés par des arcs bipolaires et entraînant l'éjection d'agrégats [80]. Selon l'énergie des arcs, ces agrégats ont un diamètre allant de 0,1 à 10 μm et viennent se déposer sur le substrat, multipliant ainsi la rugosité du film par un facteur allant de 5 à 10 [82]. Kelly et *al.* [58] ont mis en évidence l'influence de la formation d'arcs sur les dépôts en comparant la structure de films obtenus lors du dépôt d'oxydes d'aluminium (Al_2O_3) par DCMS et pDCMS. En DCMS, des arcs étaient formés et les dépôts obtenus étaient poreux et sous-stœchiométriques. Au contraire, des dépôts denses, sans défauts apparents et stœchiométriques en Al_2O_3 ont été observés en pDCMS [58]. Les images MEB de ces deux films sont représentées en figure 2.6. De plus, des cratères peuvent également apparaître sur la surface du substrat, dus à la présence d'arcs ou à l'ablation mécanique des agrégats déposés [81].

Comme je l'ai mentionné précédemment, la technique de pulvérisation magnétron pDCMS a été développée pour faciliter la pulvérisation de cibles peu conductrices et limiter la formation d'arcs [80, 58, 83]. Le principe général de fonctionnement des décharges pDCMS est le même que celui des décharges DCMS (confinement magnétique, pulvérisation...). Cependant, la tension de polarisation de la cible est hachée par un générateur de fréquence.

On peut trouver dans la littérature deux façons de polariser la cible : la décharge est dite unipolaire lorsque la cible est à la masse pendant le temps "OFF" ; la décharge est dite bipolaire lorsque la cible est polarisée positivement pendant le temps "OFF". En général la fréquence du signal est entre 10 et 200 kHz, conditions connues pour éviter la formation d'arcs [58].

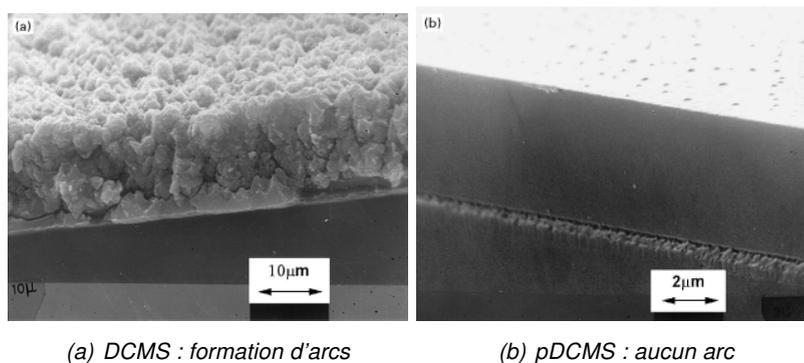


Figure 2.6 – Images MEB de deux films obtenus lors du dépôt d'oxydes d'aluminium par pulvérisation magnétron DC, entraînant la formation d'arcs ((a)) et par pulvérisation DC pulsée ne donnant pas lieu à l'apparition d'arcs ((b)) [58].

Un exemple de signal de tension pour une décharge bipolaire est donné sur la figure 2.7. Durant l'impulsion "ON", les ions sont donc attirés par la cible provoquant sa pulvérisation. Cependant, des charges positives peuvent s'accumuler sur les surfaces diélectriques. En conséquence, la durée de l'impulsion doit être suffisamment faible pour limiter leur accumulation. Durant l'impulsion "OFF", la polarisation de la cible par une tension légèrement positive (10 ou 20 % de la tension négative appliquée pendant l'impulsion "ON") permet d'attirer les électrons et ainsi d'évacuer les charges positives accumulées pendant l'impulsion "ON" [58].

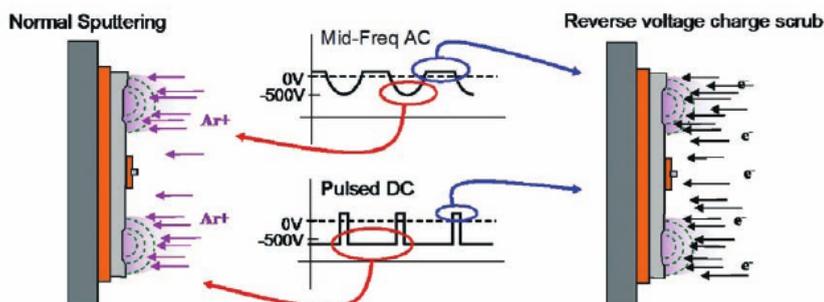


Figure 2.7 – Schéma de fonctionnement d'une décharge magnétron DC pulsée bipolaire en fonction du signal de tension appliquée [84].

Cette technique est aussi un bon moyen d'augmenter la densité du plasma [59]. On s'attend donc à avoir davantage d'ions d'argon en utilisant ce procédé et donc une meilleure pulvérisation de la cible. L'énergie déposée à la surface du substrat devrait donc augmenter.

HiPIMS : ionisation de la vapeur métallique

La pulvérisation magnétron HiPIMS appartient à la classe des procédés IPVD pour "Ionized Physical Vapor Deposition", en français "dépôt physique en phase vapeur ionisée". L'IPVD regroupe tous les procédés PVD pour lesquels le flux d'ions métalliques arrivant sur le film est plus important que celui des atomes métalliques [60].

Le principe de fonctionnement des décharges HiPIMS est d'appliquer une densité de puissance importante sur la cible pendant un temps très court. La durée des impulsions est en générale de 50 à 500 μs [60, 85] et peut être même inférieure à 10 μs [55]. La puissance appliquée pendant les impulsions HiPIMS est de quelques

kW/cm^2 , ce qui a pour effet d'augmenter le taux d'ionisation de la vapeur métallique et ainsi la densité du plasma [85]. Le taux d'ionisation des espèces pulvérisées lors de procédés HiPIMS est généralement supérieure à 50 % [55, 86, 87].

Durant les procédés HiPIMS, des ions métalliques très énergétiques sont formés. Bohlmark et *al.* [78] ont notamment pu estimer que 50 % des ions Ti^+ arrivant à la surface du film en croissance avaient une énergie supérieure à 20 eV. Andersson [88] et Anders [3] ont mis en évidence la formation d'ions Ti^{4+} et ont montré que l'énergie des ions métalliques mono-chargés pouvaient atteindre quelques centaines d'électronvolts. Ces espèces énergétiques peuvent être transportées vers le substrat et influencer la croissance du film. L'obtention de la phase rutile du TiO_2 nécessite l'apport de beaucoup d'énergie au niveau du substrat. Le dépôt de films de TiO_2 par décharge DCMS ne permet d'obtenir que les phases anatase et amorphe. En utilisant un procédé HiPIMS, il est possible d'obtenir des structures cristallines de type rutile, sans avoir besoin de chauffer le substrat [55].

L'effet du bombardement d'ions très énergétiques en HiPIMS ne se limite pas à la modification du type de structure cristalline. L'impact des ions sur le film en croissance permet de le densifier. La figure 2.8 représente deux images MEB en section transverse de film de Ti_3SiC_2 déposé par DCMS et HiPIMS [89]. La structure des deux films est colonnaire, cependant le dépôt réalisé par procédé HiPIMS est plus dense que celui déposé par DCMS, et sa surface est moins rugueuse. Les mêmes observations ont été faites par Samuelsson et *al.* [90] lors de la comparaison de films de titane déposés par DCMS et HiPIMS.

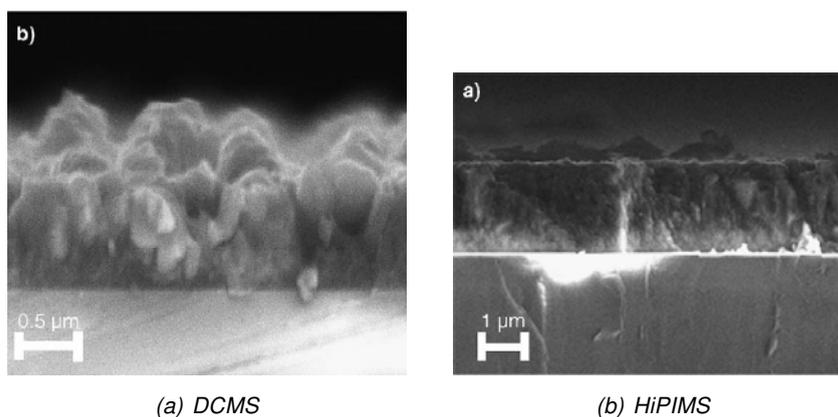


Figure 2.8 – Films de Ti_3SiC_2 déposés par DCMS (a) et HiPIMS (b) [89].

L'utilisation de l'HiPIMS permet donc d'avoir un flux directionnel d'ions énergétiques vers le substrat, venant transférer leur énergie et influencer la microstructure du film. La combinaison de l'HiPIMS avec une configuration magnétique déséquilibrée (lignes de champ magnétique ouvertes vers le substrat) permet de diriger davantage le flux des ions métalliques vers le substrat et d'augmenter encore l'énergie déposée sur le film en croissance [91].

Étant donné que les puissances appliquées à la cible sont très élevées durant les procédés HiPIMS, son échauffement est souvent suspecté, ce qui limite l'augmentation accrue de la puissance.

2.2.3 Échauffement des cibles

Comme décrit dans l'introduction générale, l'émission radiative des surfaces chaudes induit un transfert d'énergie à la surface du substrat. Cette contribution (φ_{rad}) est donnée par la loi de Stefan-Boltzmann (cf. eq. 2.2, page 20) et dépend par conséquent des propriétés optiques du matériau. L'évolution temporelle de φ_{rad} est beaucoup plus lente que celle de l'énergie transférée par les processus collisionnels (condensation, convec-

tion...) [27]. Dans les procédés de pulvérisation magnétron, les surfaces susceptibles de voir leur température augmenter sont le substrat, les parois du réacteur et la cible. Le plasma est confiné sur la cible, par conséquent elle est soumise à un fort bombardement ionique. Les ions du plasma possèdent une énergie de quelques centaines d'électronvolts. Leur impact sur la cible induit des vibrations du réseau cristallin du matériau de la cible, provoquant une augmentation de sa température. L'interaction des ions d'argon avec cette dernière est limitée à sa surface. De plus, la présence d'un circuit de refroidissement dans la cathode permet de refroidir la face arrière de la cible. En conséquence, son échauffement est limité à sa surface en contact avec le plasma. Un schéma représentant cet échauffement induit par un bombardement ionique est représenté sur la figure 2.9.

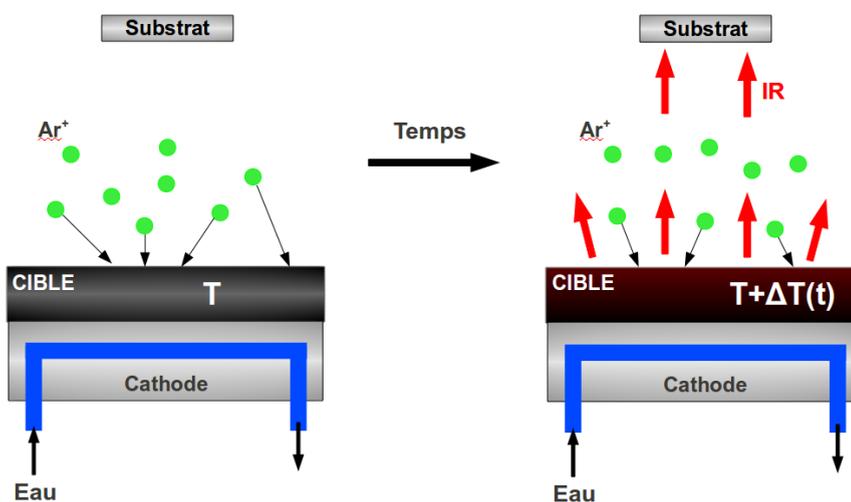


Figure 2.9 – Illustration de l'échauffement d'une cible magnétron lors de son bombardement par les ions du gaz.

L'échauffement des cibles magnétron pendant le dépôt est un phénomène connu. Un des moyens de l'étudier est de volontairement modifier les conditions au niveau de la cible afin de rendre le refroidissement moins efficace. Ceci est généralement fait en séparant la cible et la cathode [92, 93], en supprimant le circuit de refroidissement ou en changeant le débit d'eau [94]. Les différentes études montrent que la montée en température de la cible a une influence sur les conditions de dépôts : les vitesses de dépôt sont soit plus importantes lorsque la température de la cible est élevée [95], soit plus faibles dans le cas de dépôts d'oxydes de titane [93] ; et sur la structure cristalline des films une meilleure cristallinité des films est observée pour de hautes températures [96, 92].

Par exemple Musil et *al.* [95] ont montré que la vitesse de dépôt pouvait drastiquement augmenter lorsque la cible n'était pas refroidie. Les auteurs ont expliqué ce résultat par l'évaporation d'une cible en fusion due à sa montée en température. Dans le cas de procédés réactifs, Domaradzki et *al.* [93] ont montré que l'oxydation de la cible était facilitée à haute température. La pulvérisation d'une cible oxydée étant moins efficace, les vitesses de dépôts étaient très lentes. Les dépôts lents sur un substrat chauffé leur a permis d'obtenir des films homogènes et bien cristallisés.

Ces différents travaux montrent que l'échauffement de la cible peut être un effet souhaité par l'expérimentateur ou indésirable. Bien qu'il soit difficilement contrôlable du fait de sa cinétique, il permet d'améliorer les conditions de dépôt. Au contraire il peut être la source d'une usure prématurée de la cible.

L'échauffement des cibles lors des procédés de pulvérisation magnétron est un paramètre pouvant influencer les conditions de dépôt et la structure cristalline des films. Cependant, l'énergie transférée à la surface du substrat par l'émission IR induite par l'échauffement n'est pas facilement détectable et mesurable. Les phénomènes mis en jeu au niveau du substrat restent mal connus. Comme je l'ai mentionné précédemment, la majorité des travaux portés sur la mesure des transferts d'énergie dans les décharges magnétron sont basés sur l'utilisation

d'une sonde calorimétrique [97, 54, 98, 19, 23] dont le principe de fonctionnement a été décrit dans l'introduction générale (page 15).

Pour rappel, la résolution temporelle de cette sonde est supérieure à 2 min. Ceci implique que les contributions énergétiques du plasma (rapide) et de l'émission radiative (lente) ne peuvent pas être séparées. Au contraire, la résolution du système d'acquisition (nanovoltmètre-labview) étant de 0,5 s, ces deux contributions peuvent clairement être séparées. Ceci est illustré sur la figure 2.10 représentant un signal typique obtenu avec le fluxmètre pendant la pulvérisation pDCMS de titane, ainsi que le temps typique d'acquisition de la sonde calorimétrique.

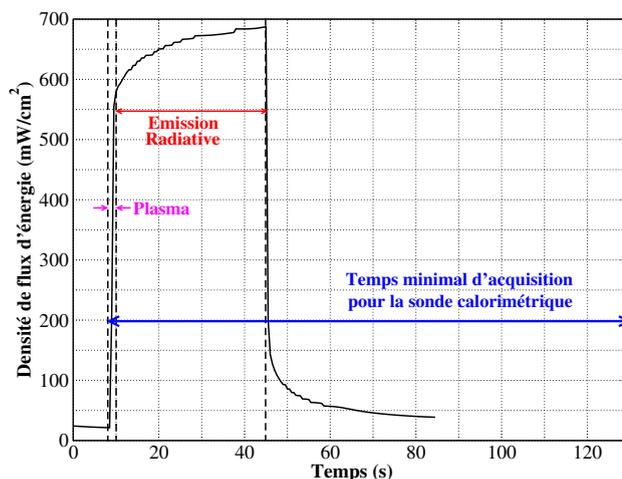


Figure 2.10 – Signal typique obtenu avec le fluxmètre et illustration du temps d'acquisition nécessaire lors de l'utilisation de la sonde calorimétrique.

Les mesures de transferts d'énergie devraient permettre d'évaluer la part de l'émission IR due à l'échauffement de la cible sur l'énergie totale transférée au film. De plus, il devrait être possible de déterminer l'évolution de la température de la cible au cours du procédé à partir de la loi de Stefan-Boltzmann. Ces mesures permettraient donc de contrôler indirectement l'état de la cible et le procédé de pulvérisation, et apporteraient une meilleure connaissance des conditions de dépôt.

2.3 La pulvérisation magnétron réactive (PMR)

La pulvérisation magnétron est dite réactive lorsqu'on ajoute un gaz chimiquement réactif en plus du gaz inerte. Dans ce cas, des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans le plasma et sur les surfaces, en plus des mécanismes de la pulvérisation décrits dans le chapitre 4 (page 79). Les atomes de gaz peuvent réagir, dans le plasma avec les atomes pulvérisés, ou se déposer sur les surfaces du réacteur (parois, cible, et substrat). Le gaz inerte est souvent de l'argon (comme dans notre cas) et le gaz réactif peut être du dioxygène, du diazote ou du méthane, selon le composé que l'on veut synthétiser. L'ajout d'un gaz réactif permet de déposer des composés formés d'atomes pulvérisés et d'atomes de gaz réactif. Les films déposés peuvent être diélectriques (TiO₂, SiO₂, Al₂O₃...) ou dopés (TaN) [99].

Les modifications induites par les réactions chimiques sont la cause des deux limitations de la pulvérisation magnétron réactive : l'apparition d'arcs et la présence du phénomène d'hystérésis. L'apparition d'arcs due à la formation de diélectriques sur les différentes surfaces du réacteur a déjà été évoquée dans la section 2.2.2 du chapitre 4 (page 81). Ce problème, qui peut être résolu en utilisant des systèmes pulsés (décharge pDCMS), ne sera pas abordé dans ce chapitre. Le phénomène d'hystérésis a été largement étudié par le passé et définit l'ensemble des changements du régime de pulvérisation lorsqu'on modifie la quantité d'espèces réactives dans

l'enceinte. En effet, lorsqu'on augmente la quantité d'espèces réactives, le régime de pulvérisation passe du mode métallique au mode composé pour une valeur donnée (transition métal-oxyde). Lorsque cette quantité est diminuée, le régime de pulvérisation revient dans le mode métallique pour une valeur différente de la quantité d'espèces réactives (transition oxyde-métal). Le modèle développé par Berg et *al.* en 1987 [100] fait référence pour l'explication du phénomène.

2.3.1 Modèle de Berg

Ce modèle a été développé pour expliquer la pulvérisation magnétron d'une cible de titane dans un mélange gazeux argon-diazote. Il constitue le modèle de base pour l'étude des procédés de dépôt magnétron réactifs. Selon ce modèle, le flux de gaz réactif injecté dans l'enceinte peut se diviser en trois flux différents :

- une première partie du flux est consommée par la cible, les atomes de gaz réagissent avec les atomes de la cible ;
- une seconde partie du flux est consommée par les parois du réacteur qui sont recouvertes par un film métallique issu de la pulvérisation de la cible, les atomes du gaz sont adsorbés aux parois ;
- une dernière partie du flux de gaz est directement aspirée par le système de pompage.

Les évolutions de la vitesse de dépôt 2.11(a) et de la pression partielle d'azote 2.11(b) en fonction du flux de diazote injecté dans l'enceinte, et prédites par le modèle de Berg sont représentées sur la figure 2.11.

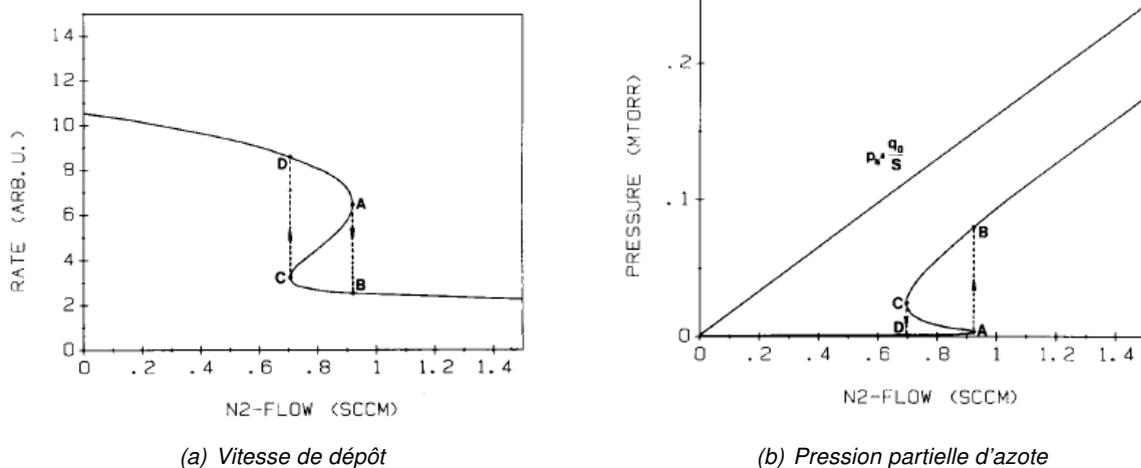


Figure 2.11 – Hystérésis de la vitesse de dépôt (Rate) et de la pression partielle d'azote (Pressure) en fonction du flux de diazote (N_2 flow) injecté dans l'enceinte et prédit par le modèle de Berg [100].

La formation d'une couche partielle de nitrure sur la cible induit une diminution de son taux de pulvérisation, et ainsi une diminution de la vitesse de dépôt (jusqu'au point A). De plus, les atomes d'azote étant consommés par les surfaces (cible et parois) la pression partielle d'azote est nulle et reste constante jusqu'au point A [99]. La droite représentée sur la figure 2.11(b) et passant par 0 correspond à l'évolution de la pression partielle d'azote dans le cas où il n'y aurait aucune réaction chimique entre l'azote et le titane. L'écart entre cette droite et la courbe d'hystérésis démontre l'adsorption des atomes d'azote sur les différentes surfaces. Avant le point A, la décharge est dans le régime métallique. Lorsque la surface de la cible est totalement recouverte par une couche de nitrure, son taux de pulvérisation diminue très fortement (de A vers C). Pour les raisons inverses que précédemment, cette situation donne lieu à une brusque augmentation de la pression partielle d'azote (A vers C) [101]. Cette étape de la décharge constitue la transition vers le mode "composé" (oxyde dans le cas de l'oxygène). En effet, après le point B, la cible est totalement recouverte et uniquement des composés sont pulvérisés. La vitesse de

dépôt diminue. La pression partielle dépend seulement du flux de gaz injecté et augmente linéairement avec celui-ci. Durant ce mode, la quantité d'azote injectée étant importante, celle déposée sur la cible est toujours supérieure à celle pulvérisée. Lorsque le flux d'azote est réduit, cette situation s'inverse. Pour une valeur critique de ce flux, la couche de nitrure recouvrant la cible est pulvérisée et la transition vers le mode métallique est décalée vers une valeur plus faible du débit d'azote. En pratique la transition de A vers C n'a pas lieu. Lorsque le flux d'azote est suffisant, une transition brutale s'opère de A vers B, et de C vers D lorsqu'on le diminue. Ces différents mécanismes décrivent le phénomène d'hystérésis bien connu dans ce procédé.

2.3.2 Évolution des paramètres de décharge

Le modèle de Berg a été largement repris dans la littérature [101, 99, 102, 103]. Les différents auteurs ont permis une meilleure compréhension des mécanismes induisant une hystérésis sur les évolutions de la tension de décharge (V_D) et sur celle de la vitesse de dépôt (R_D) en fonction de la quantité de gaz réactif injecté. L'évolution de R_D est la même quel que soit le type de métal, ce qui n'est pas le cas de celle de la tension de décharge [104].

Évolution de R_D

Avant que la transition vers le régime composé ait lieu, la cible se couvre progressivement d'une couche partielle dont la surface augmente lorsque le flux de gaz réactif augmente. Le taux de pulvérisation des composés est plus faible que celui des métaux. La hausse de la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte, rend la pulvérisation de la cible moins efficace, ce qui devrait induire une diminution de la vitesse de dépôt (cf modèle de Berg). Cependant, il a été constaté que la vitesse de dépôt pouvait augmenter légèrement juste avant la transition, dans le cas de dépôts d'oxydes notamment [99]. En effet, des atomes d'oxygène sont insérés dans le film en croissance augmentant ainsi son épaisseur. Par conséquent ce phénomène a pour effet d'augmenter légèrement la vitesse déterminée à partir de l'épaisseur. Cet effet consistant en un piégeage des atomes de gaz réactif est appelé le "getter effect" (GE) [99, 103, 105]. Lorsqu'on atteint une quantité d'atomes de gaz réactif critique, la cible devient complètement recouverte d'une couche de composé et est dite empoisonnée. Dues aux valeurs du taux de pulvérisation des composés, la pulvérisation de la cible empoisonnée est moins efficace, conduisant donc à une baisse brutale de la vitesse de dépôt pendant la transition.

Évolution de V_D

L'évolution de V_D en fonction de la quantité de gaz réactif injectée dans l'enceinte dépend essentiellement de la variation du coefficient d'émission secondaire des électrons (γ_{ISEE}). Ce coefficient détermine le nombre d'électrons émis lorsqu'un ion arrive sur la cible. Il est égal au nombre d'électrons émis sur le nombre d'ions arrivant sur la cible et est inversement proportionnel à la tension de décharge [105]. Le γ_{ISEE} d'un métal peut être différent de celui de son oxyde $\gamma_{ISEE,ox}$. On peut les classer en deux catégories [104] :

- ceux pour lesquels $\gamma_{ISEE} > \gamma_{ISEE,ox}$ dont le titane fait partie ;
- ceux pour lesquels $\gamma_{ISEE} \leq \gamma_{ISEE,ox}$ dont l'aluminium fait partie.

Comme cela est représenté sur la figure 2.12, on constate deux évolutions différentes de la tension de décharge pour le titane et l'aluminium. A la transition, l'oxydation de la cible de titane provoque une diminution de son γ_{ISEE} tandis qu'il augmente dans le cas de l'aluminium. Lors de la transition métal-oxyde, la tension de décharge diminue donc brutalement dans le cas de l'aluminium alors qu'elle augmente pour le titane.

Dans le cas de l'aluminium, la tension de décharge augmente légèrement avant la transition vers le mode oxyde. Or, d'après la valeur du coefficient d'émission secondaire des électrons, la tension devrait diminuer au fur et à mesure de l'oxydation de la cible. Depla et al. [105] ont attribué cette augmentation de tension à la

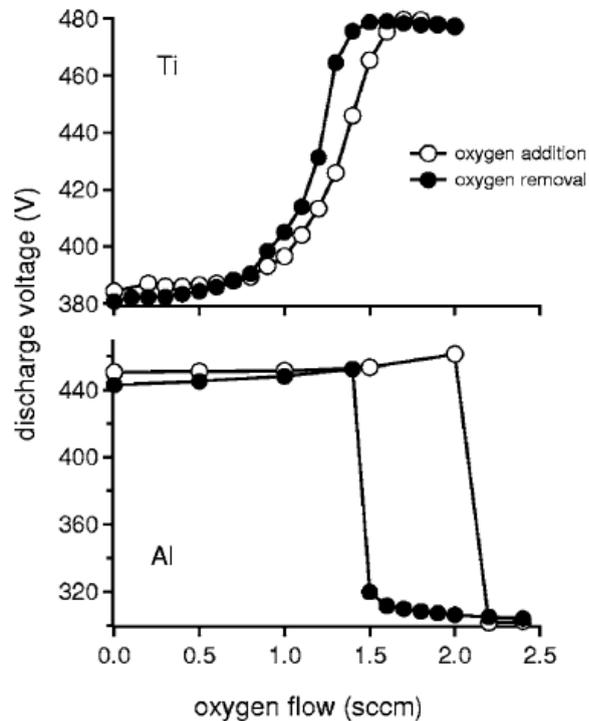


Figure 2.12 – Évolutions de la tension de décharge ($|V_D|$) en fonction du flux d'oxygène pour des cibles de titane et d'aluminium [104].

chimisorption des atomes d'oxygène sur la cible : les atomes d'oxygène chimisorbés entraîneraient la diminution de γ_{ISEE} , et donc une légère augmentation de la tension. Cette hypothèse est confortée par une étude réalisée par Benka et al. [106] en 1998. Ces auteurs ont soumis une cible d'aluminium à différents flux de dioxygène puis à un faisceau d'électrons très énergétique afin de mesurer le coefficient d'émission secondaire des électrons. De plus, ils ont mesuré par spectroscopie électronique Auger (AES), la quantité d'atomes d'oxygène et celles des atomes d'aluminium métalliques et oxydés. Ils ont conclu de cette étude que l'oxydation d'une cible d'aluminium, se fait en deux étapes : une étape de chimisorption suivie d'une autre d'oxydation. De plus ils ont montré, une diminution du γ_{ISEE} pendant la chimisorption et son augmentation lors de l'oxydation.

En 2003, Depla et al. [107] ont évoqué le rôle de l'implantation des ions du gaz. Les ions d'oxygène induiraient également une diminution du coefficient d'émission secondaires des électrons. Ils ont développé un nouveau modèle basé sur celui de Berg et prenant en compte l'implantation ionique [108].

Il existe donc deux groupes de métaux dans les procédés de dépôt par pulvérisation réactive, représentés par l'aluminium et le titane qui seront étudiés par la suite. Cependant les mécanismes engendrant des différences dans l'évolution de la tension de décharge restent mal compris.

2.3.3 Problèmes liés à l'hystérésis

La pulvérisation magnétron réactive présente deux inconvénients majeurs : l'apparition de deux transitions du régime de pulvérisation et du phénomène d'hystérésis. Étant donné que le dépôt de films dans les proportions stœchiométriques ne peut se faire que dans le régime oxyde, la chute de la vitesse de dépôt induite par la transition métal-oxyde implique que le dépôt de ce type soit très long. De plus, l'hystérésis rend difficile le contrôle du procédé de pulvérisation. En conséquence, un des enjeux du développement de ce type de procédés est de supprimer l'hystérésis.

La transition a lieu lorsque la cible est complètement oxydée. En trouvant le bon équilibre entre le flux de gaz réactif injecté et son évacuation par le système de pompage, on peut donc éviter cette oxydation et donc supprimer l'hystérésis. Une transition progressive pourrait être atteinte lorsque la vitesse de pompage est assez élevée [101, 103].

Le phénomène d'hystérésis peut être réduit ou supprimé par l'utilisation de procédés HiPIMS [109, 110]. Les impulsions de haute énergie appliquées à la cible permettent une meilleure efficacité de sa pulvérisation. Ce fort taux d'érosion permettrait de pulvériser la couche de passivation déposée sur la cible. La transition serait déplacée puisqu'il faudrait une quantité d'oxygène plus importante pour l'oxyder complètement [109].

2.3.4 Synthèse sur le procédé PMR

Le procédé PMR permet donc de former des films de composés dans des proportions stœchiométriques ayant des propriétés physiques très intéressantes (chimiquement inerte, transparent dans le visible...) [102]. A noter que les dépôts réalisés dans le mode métallique sont souvent sous-stœchiométriques, et les proportions stœchiométriques peuvent être atteintes dans le mode oxyde mais pour de faibles vitesses de dépôt [111]. On a pu voir que l'ajout d'un gaz réactif induisait la compétition entre deux phénomènes influençant les conditions de décharge : les réactions chimiques et la pulvérisation. En effet, avant la transition la pulvérisation est très efficace et il y a peu de réactions chimiques dans le plasma, ainsi que sur les différentes surfaces. Lorsqu'on s'approche de la transition, des atomes de gaz réactif sont adsorbés puis implantés dans la cible. Ces deux phénomènes participent à l'empoisonnement de la cible. Lorsqu'elle est totalement empoisonnée, la pulvérisation devient peu efficace et les réactions chimiques prennent le pas. Les évolutions des différents paramètres de décharge décrivent une hystérésis en fonction de la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte.

Comme je l'ai évoqué précédemment, les effets des phénomènes d'hystérésis sur les conditions de décharges ont été très largement étudiés [101, 99, 107, 20, 112]. Bien qu'il existe quelques études consacrées aux transferts d'énergie à la surface du film lors de dépôts par procédés magnétron réactifs [54, 20, 23], à ma connaissance, il n'existe pas de mesures réalisées durant toute l'hystérésis. Par la suite je montrerai donc des résultats de mesures de transferts d'énergie obtenus pour le dépôt d'oxydes métalliques aux comportements très différents (réactivité, émission secondaire...) : le TiO_2 et le Al_2O_3 .

3 Transferts d'énergie sur le substrat

Le schéma suivant (cf. figure 3.1) représente les différentes espèces en interaction avec la surface du film et pouvant induire un transfert d'énergie.

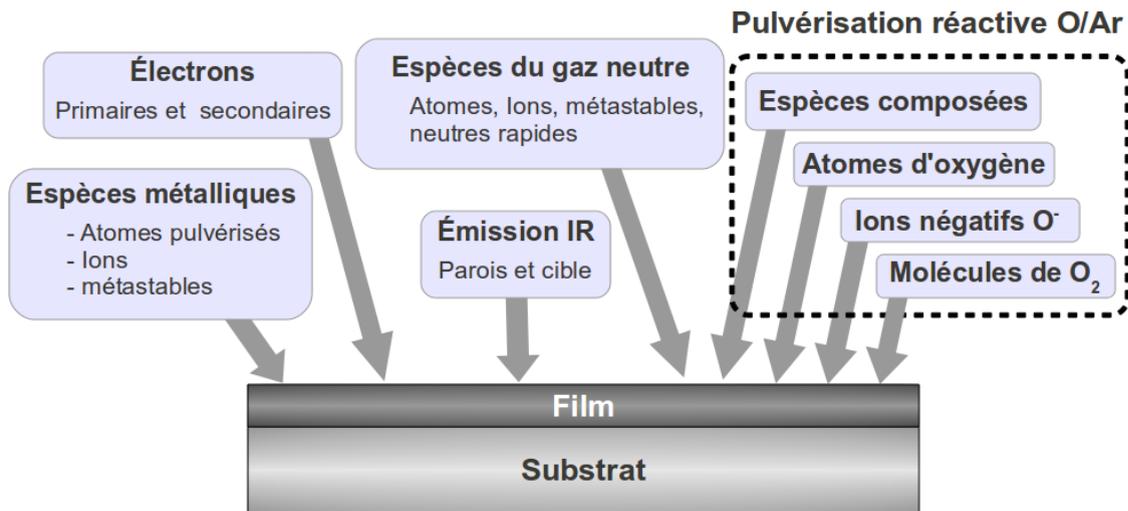


Figure 3.1 – Les différents transferts d'énergie lors de la pulvérisation magnétron réactive ou non d'une cible de titane.

Les conditions énergétiques à la surface du substrat influencent les caractéristiques (densité, rugosité, structure cristalline) des films déposés. Le diagramme de structure imaginé par Thornton montre l'influence d'un apport d'énergie thermique au niveau du substrat sur la structure cristalline du film déposé [2]. Ce diagramme a été complété par Anders [3] et est présenté en figure 3.2. A l'influence de la température sur la microstructure, il ajoute notamment celle du bombardement des espèces énergétiques.

L'extension du diagramme initialement donné par Thornton est liée au développement de nouveaux procédés de pulvérisation donnant lieu à des plasmas plus énergétiques et à un bombardement d'ions intense sur le film (procédé IPVD). Le développement des procédés IPVD a permis de mettre en évidence l'influence des ions énergétiques sur l'épaisseur et la microstructure des films [60, 113]. L'extension du diagramme de Thornton proposé par Anders consiste donc dans la modification des trois axes :

- la température (T_h) correspondant au rapport de la température du film sur celle de fusion du matériau déposé ;
- la pression d'argon dans l'enceinte ;
- et l'axe z qui n'a pas été nommé par Thornton.

Anders établit une nouvelle température (T^*) prenant en compte T_h ainsi que l'échauffement (T_{pot}) induit par le transfert de l'énergie potentielle des ions arrivant sur le film. Il remplace la pression par une énergie (E^*) qui prend en compte l'énergie cinétique des ions incidents. Puis il remplace l'axe z par l'épaisseur du film qui évolue selon le processus qui a lieu en surface du film : densification, pulvérisation ou gravure.

On peut donc voir sur ce nouveau diagramme de structure deux phénomènes distincts : l'augmentation de T^* permet de cristalliser le film sans changement apparent d'épaisseur ; alors que l'augmentation de E^* permet d'une part, de cristalliser le film et d'autre part de le densifier (diminution de l'épaisseur). Pour des énergies élevées, il peut même être gravé.

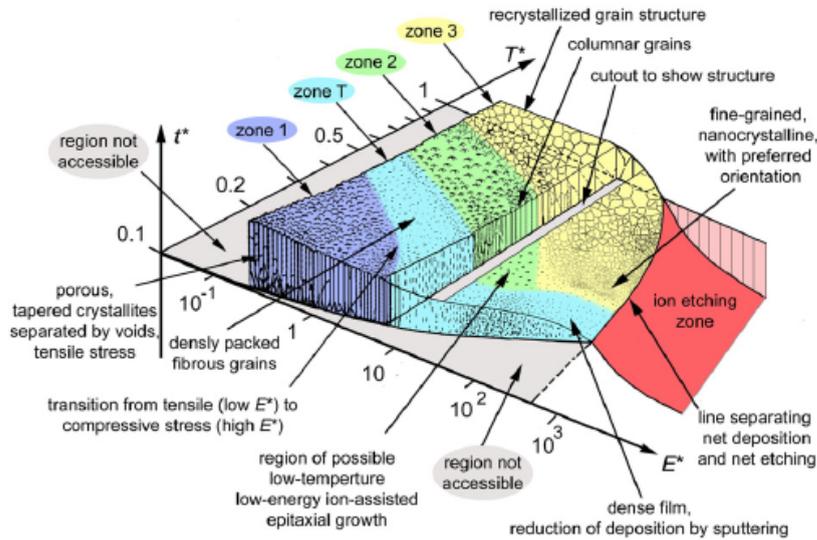


Figure 3.2 – Évolutions de la structure cristalline et de l'épaisseur du film en fonction de l'énergie des particules incidentes et de la température du substrat [3].

La valeur de l'énergie transférée ainsi que la façon dont elle est transférée (échauffement ou impact de particules) influence la microstructure des films. C'est donc un paramètre prépondérant pour la compréhension des mécanismes de croissance des couches minces ainsi que pour le contrôle de leurs propriétés [114]. Sa connaissance est donc une problématique importante pour plusieurs équipes de recherche. Par exemple, l'équipe du Professeur Helmersson de l'université de Linköping (Suède) à réalisé des mesures de transferts d'énergie par sonde calorimétrique pour l'étude de procédé HiPIMS [23]. Cette étude sera citée par la suite.

Elle intéresse aussi une équipe de recherche du laboratoire ChIPS (Chimie des Interactions Plasma-Surface) de Mons (Belgique) dirigée par le Professeur Snyders. Ils ont observé que la phase rutile du TiO_2 , obtenue habituellement à haute température pouvait être formée par procédé HiPIMS. Ils ont aussi remarqué que les films déposés par HiPIMS étaient plus denses que ceux déposés par pDCMS. Pour expliquer ces résultats, ils ont suspecté une énergie importante transférée par les ions au film. Dans le but de vérifier cela, ils nous ont sollicité afin de réaliser des mesures de transferts d'énergie.

L'étude des transferts d'énergies intéresse aussi une équipe de recherche du GREMI : l'équipe "croissance de couches ultra-minces à propriétés catalytiques" dont la responsable est Anne-Lise Thomann. Ils étudient le dépôt d'alliages "haute entropie" (HEA).

Les HEA sont des matériaux composés de six à treize éléments métalliques [115, 116, 117]. Le dépôt de ces alliages s'effectue par la pulvérisation d'une ou plusieurs cibles mosaïques (composés de plusieurs éléments métalliques). Leur structure peut-être soit amorphe soit nano-cristalline, ce qui leur confère des propriétés très intéressantes : hydrophobie, dureté, bonne résistance à la corrosion, anti-adhésion, bonne stabilité chimique à haute température [118, 115]. Du fait de leurs multiples propriétés physiques, les HEA peuvent être utilisés pour divers champs industriels tels que l'électroménager ou l'automobile. Lorsque l'association de plusieurs propriétés est nécessaire, les HEA se révèlent souvent de bons candidats. Mais les propriétés étant étroitement liées aux caractéristiques des films, il faut pouvoir parfaitement contrôler le procédé de dépôt et donc plus particulièrement l'énergie déposée, ce qui est rendu difficile par le nombre d'éléments présents. Les précédents travaux menés par l'équipe de recherche de A.L. Thomann ont mis en évidence l'apparition de différentes solutions solides pour des compositions proches. Afin d'expliquer ces résultats, j'ai réalisé des mesures de transferts d'énergie dans leurs conditions expérimentales.

D'autres mesures ont été réalisées en collaboration avec cette équipe de recherche lors du dépôt de Al_2O_3 , qui constitue un cas d'école des procédés réactifs, afin d'étudier un système autre que celui Ti/O_2 étudié à Mons.

Dans la suite de cette partie, je présenterai les résultats relatifs aux différentes collaborations. Quatre types de matériaux déposés par pulvérisation magnétron ont été étudiés : le titane, l'aluminium, l'oxyde de titane et l'alumine. Je commencerai par montrer l'influence de la configuration magnétique sur l'énergie transférée au substrat lors du dépôt de films de titane métallique. Puis, je présenterai les résultats obtenus dans trois types de décharges magnétrons DCMS, pDCMS et HiPIMS. Ensuite, j'évoquerai l'influence de l'échauffement des cibles durant le procédé de dépôt, sur les conditions énergétiques au niveau du substrat. Après avoir étudié le dépôt de films métalliques, pour lequel il y a uniquement des interactions physiques, je terminerai par l'étude du dépôt d'oxydes métalliques, cas plus compliqué du fait de la présence de réactions chimiques.

La totalité des mesures de transferts d'énergie présentées dans cette partie ont été réalisées avec le système d'acquisition composé du nanovoltmètre Keithley 2182, offrant pour rappel une résolution temporelle de 0,5 s.

4 Mesures des transferts d'énergie lors de procédés magnétrons

4.1 Partie expérimentale

4.1.1 Dispositifs expérimentaux

Dispositif magnétron utilisé à Mons

Les mesures de densité de flux d'énergie lors du dépôt de titane et d'oxyde de titane ont été réalisées dans l'enceinte située au laboratoire ChIPS de Mons, en collaboration avec un chercheur de ce laboratoire, Stephanos Konstantinidis et son étudiant en thèse Adil Balhamri.

L'enceinte est cylindrique, en acier inoxydable (hauteur : 35 cm, diamètre : 25 cm). Un système de pompage primaire (pompe sèche) et secondaire (pompe turbo-moléculaire) permet d'atteindre une pression minimale de 10^{-4} Pa. Cette enceinte est équipée d'une cathode magnétron sur laquelle est fixée une cible de titane (pure à 99,99 %), de 10 cm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Lors des mesures, deux cathodes de configurations magnétiques différentes ont été utilisées : une était équilibrée et l'autre très déséquilibrée. Afin de caractériser le champ magnétique émanant des deux cathodes, leurs lignes de champ sont représentées sur la figure 4.1. Dans le cas équilibré (cf figure 4.1(a)), les lignes de champ magnétique sont refermées sur la cible, alors qu'elles sont ouvertes et dirigées vers le substrat (représenté par un carré blanc) dans le cas déséquilibré (cf figure 4.1(b)). Ceci induit une forte différence sur la valeur du champ magnétique au niveau du substrat, qui a été mesuré égal à 4 Gauss en face de la cathode équilibrée et 40 Gauss dans le cas de la cathode déséquilibrée. Ce champ magnétique a été mesuré à 8 cm en face de la cible, correspondant à la position du substrat pendant les expériences de dépôt et à celle du fluxmètre lors des mesures de densités de flux d'énergie. Ces cartographies de ligne de champ ont été réalisées à Mons, en utilisant de la limaille de fer.

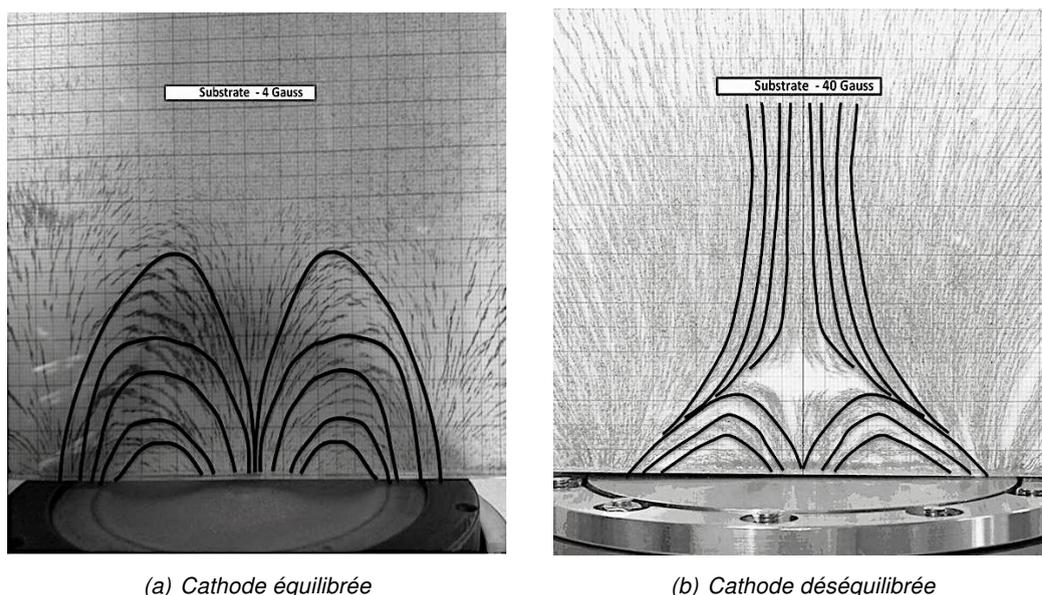


Figure 4.1 – Tracé des lignes de champ magnétique des deux cathodes utilisées à Mons. La position du substrat ou du fluxmètre est représentée par un rectangle blanc placé à 8 cm.

L'installation située à Mons offre la possibilité de modifier le type de décharge. On a donc pu mesurer l'énergie transférée au substrat durant des procédés de pulvérisation DCMS, pDCMS et HiPIMS. Pour générer les décharges DCMS et pDCMS, un générateur ENI-RPG-50 a été utilisé alors que pour le procédé HiPIMS, une alimentation conçue et breveté à Mons (WO 2005/090632) a été utilisée. Pour le pDCMS, la fréquence de répétition était de 50 kHz pour une durée d'impulsion OFF de 1216 ns. Dans le cas de la décharge HiPIMS, la fréquence était fixée à 1950 Hz. La tension appliquée durant l'impulsion était modifiée, tandis que la valeur du courant s'adaptait pour garder constante la puissance moyenne appliquée au plasma.

Les conditions expérimentales étudiées étaient la pression, la puissance moyenne, le mélange gazeux et la quantité de gaz réactif :

- pression : de 0,13 à 4 Pa ;
- puissance (moyennée dans le temps pour les procédés pulsés) : de 100 à 800 W ;
- mélange gazeux : Argon seul (40 sccm) et Argon + dioxygène ;
- pourcentage de O_2 : 0 à 65 %.

Le schéma de principe de la figure 4.2 représente la position du fluxmètre par rapport à la cible, ainsi que les principales conditions expérimentales.

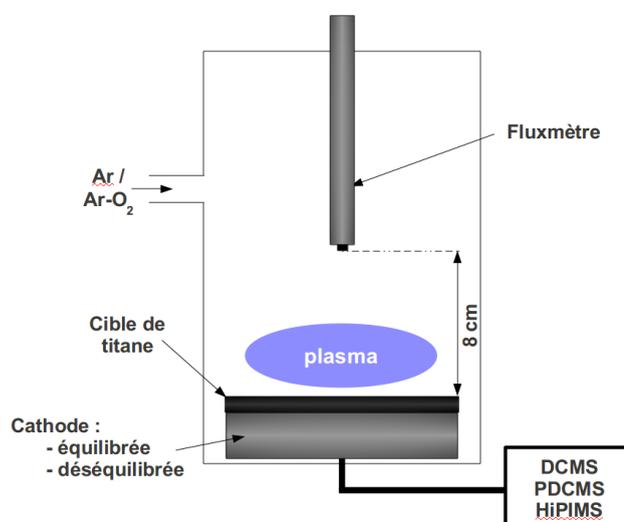


Figure 4.2 – Schéma de principe du dispositif expérimental permettant de mesurer l'énergie transférée au film lors du dépôt de Ti ou TiO₂

Enceinte magnétron DePhY

Les mesures de densité de flux d'énergie lors du dépôt d'alumine et d'alliages haute entropie (HEA) ont été réalisées au GREMI et le fluxmètre a été introduit dans une enceinte appelée DePhy.

Le dispositif est composé de trois cathodes magnétrons pouvant accueillir des cibles de 4" de diamètre. Les cathodes sont orientées vers le substrat (ou le fluxmètre), avec un angle de 30° comme le montre la photo de la figure 4.3. Le fluxmètre ou le porte échantillon étaient placés alternativement à 10 cm en face des cathodes. Les trois cathodes magnétrons étaient équilibrées. Un vide minimal de 10^{-5} Pa peut être atteint dans l'enceinte DePhy.

Dans le cadre du dépôt d'alumine, une seule cathode était en fonctionnement. Elle était alimentée par un générateur DC (Pinnacle+, Advanced Energy). Une cible d'aluminium pure à 99.99 % était fixée sur cette ca-

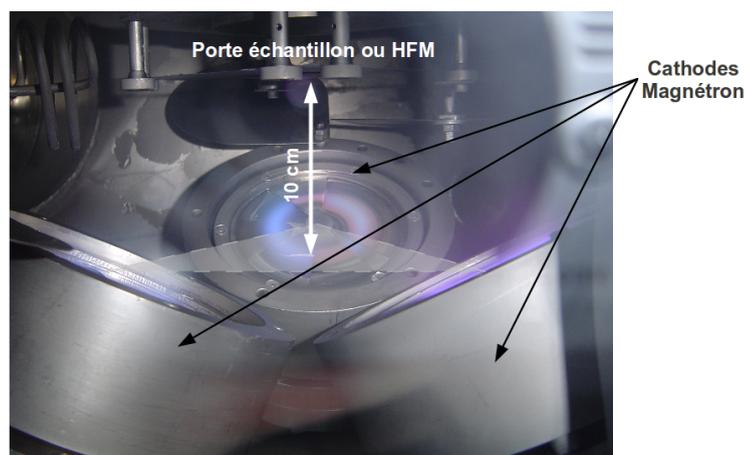


Figure 4.3 – Photo de l'intérieur de l'enceinte DePhy

thode. Un mélange gazeux argon-dioxygène a été utilisé. Toutes les mesures ont été réalisées à une puissance de 400 W et une pression de 0,4 Pa. Le pourcentage de dioxygène a été modifié entre 0 et 50 %.

Pour l'étude des transferts d'énergie lors du dépôt de HEA les trois cathodes étaient actives. Les HEA étant conçues de différents métaux, trois types de cibles ont été utilisées, dont deux étaient composées de différents matériaux (cibles mosaïques) : une cible aluminium, une cible chrome-cuivre et une autre fer-cobalt-nickel. Les deux cibles mosaïques étaient alimentées chacune par un générateur DC Huttinger PFG 1500 DC. Les mesures ont été réalisées à pression constante (0,25 Pa) pour une gamme de puissance allant de 50 à 350 W.

4.1.2 Techniques d'analyses

J'ai effectué des mesures complémentaires à celles de l'énergie transférée ou, dans certains cas, j'ai seulement utilisé les résultats issus de ces mesures. Étant donné que les différents diagnostics utilisés sont bien connus de la communauté scientifique, j'ai fait le choix d'en expliquer uniquement le principe général ainsi que l'intérêt de l'utilisation de chaque technique pour la caractérisation de chaque procédé.

Spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie d'émission optique est une technique d'analyse basée sur l'étude du spectre électromagnétique émis par des atomes ou des molécules lorsque les électrons sur les états excités retournent vers des états d'énergie plus faibles. On a utilisé cette méthode lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium en présence de dioxygène. Afin d'évaluer l'évolution de la quantité relative des atomes d'oxygène et d'aluminium, les rapports de raies Al/Ar et O/Ar ont été calculés en fonction du pourcentage de dioxygène injecté dans l'enceinte. On a utilisé la raie de l'oxygène à 777,41 nm ($2s^22p^3(^4S^0)3p - 2s^22p^3(^4S^0)3s$) et celle de l'aluminium à 496 nm ($3s^24s - 3s^23p$). La raie à 750 nm ($3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4p - 3s^23p^5(^2P_{1/2}^0)4s$) de l'argon a été choisie car elle est émise par un niveau principalement peuplé par collisions électronique. Elle est donc proportionnelle à la FDEE et permet de s'affranchir des variations de la densité électronique [119, 120]. Ces raies sont visibles sur les exemples de spectre obtenus lors de nos expériences présentés figure 4.4. A noter que nous avons utilisé un spectromètre BWTek BCT110E(1 nm), sensible dans une gamme de longueur d'ondes comprises entre 300 et 900 nm.

Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) et fluorescence X (fluoX)

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est basée sur la diffusion élastique des ions lorsqu'ils effectuent une collision avec un atome. Un faisceau d'ions très énergétiques (particules α , helium une fois ionisé

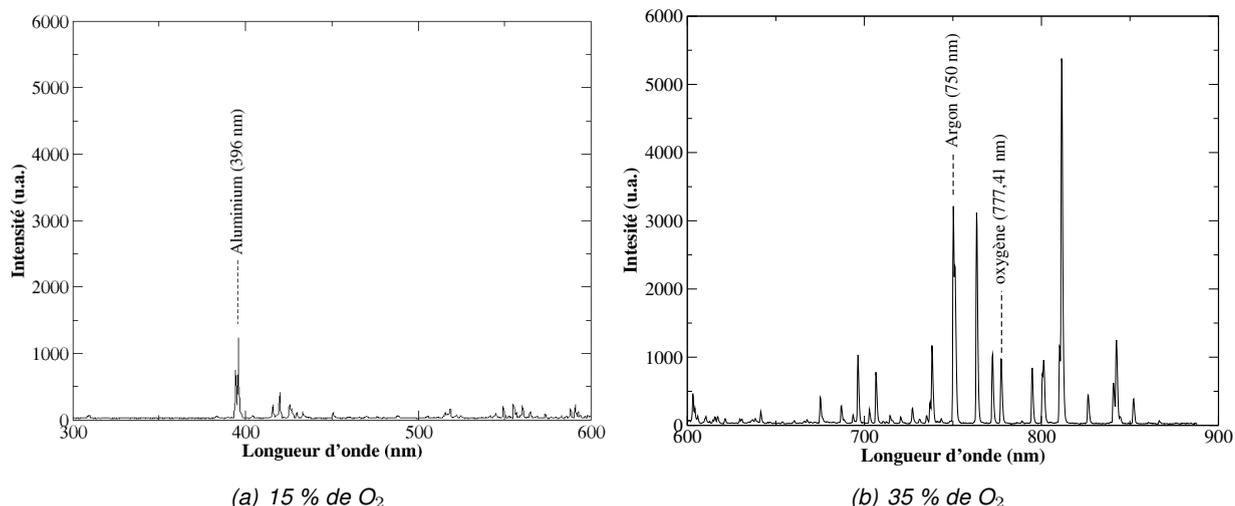


Figure 4.4 – Exemples de spectres OES obtenus lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium dans un mélange Ar + O₂.

à quelques MeV) est envoyé sur le film à analyser. Lorsque le noyau d'un ion entre en collision avec celui d'un atome du film, l'ion est rétrodiffusé et l'énergie cinétique ainsi que la quantité de mouvement sont conservées. Les ions rétrodiffusés sont collectés par un détecteur multi-canal, et triés selon leur énergie cinétique qui dépend de l'angle de diffusion, de la masse atomique de l'atome cible et de l'épaisseur de pénétration de la particule α dans le film. Cette méthode nous a donc permis de mesurer la quantité d'atomes d'oxygène ou de titane présents dans les films de Ti ou de TiO₂. Les analyses RBS des films ont été réalisées au laboratoire CEHMTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) du CNRS à Orléans. Les particules α de 2 MeV utilisées pour nos caractérisations ont été accélérées dans un accélérateur Van de Graaf. Un spectre typique obtenu lors de la caractérisation d'un film de TiO₂ déposé par HiPIMS est représenté figure 4.5. On utilise ensuite le logiciel SIMNRA pour simuler les spectres. Après avoir effectué un étalonnage du système en caractérisant des échantillons dont on connaît la composition, on peut déterminer le type d'atome dans l'échantillon selon l'énergie cinétique de la particule α , c'est à dire selon le numéro du canal. La largeur du pic associé à un élément donné dépend de l'épaisseur de la couche sur laquelle il est présent alors que la hauteur dépend de la proportions d'atomes. Enfin les analyses RBS permettent d'obtenir le nombre global d'atomes analysés par cm² présents dans le film, ainsi que le profil en concentration dans l'épaisseur. Un exemple de spectre obtenu lors du dépôt d'oxyde de titane est représenté sur la figure 4.5. On détecte par exemple deux pics présentant chacun un épaulement : le titane autour du canal 700 et l'oxygène autour du canal 300. Les deux épaulements traduisent la présence de deux couches TiO_x de composition différente (cf. tableau 4.1).

Table 4.1 – Quantité d'atomes d'oxygène et de titane correspondant au spectre de la figure 4.5

Couche	nombre total d'atomes (10 ¹⁵ at.cm ⁻²)	% de O	% de Ti
1	600	32	68
2	550	61	39

La fluorescence X consiste dans un premier temps à soumettre l'échantillon à analyser, à un faisceau de rayons X. Les rayons X étant des particules très énergétiques, ils vont pouvoir interagir avec les électrons en orbite autour du noyau. Un rayon X provoque l'éjection d'un électron se trouvant sur la couche électronique

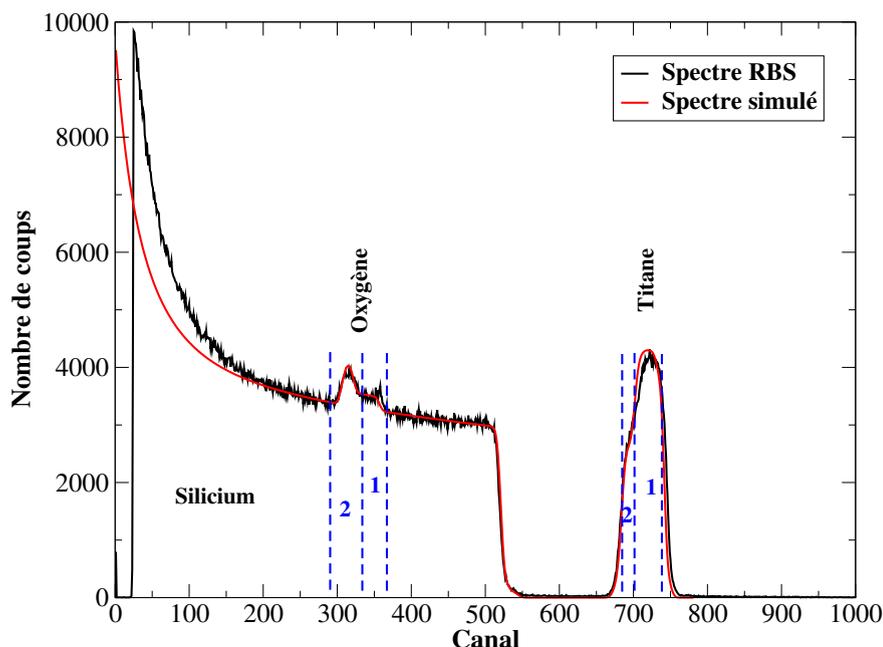


Figure 4.5 – Exemple de spectre RBS d'un film de TiO_2 déposé par HiPIMS.

interne (celle proche du noyau) et correspondant à un niveau d'énergie E_1 . Très rapidement, un électron se trouvant sur un niveau supérieur E_2 va prendre sa place et donner lieu à l'émission d'un photon dont l'énergie se trouve dans la gamme spectrale des rayons X. Le photon est ensuite collecté par un détecteur résolu en temps. Cette énergie correspond à la différence entre E_1 et E_2 et est caractéristique de l'élément chimique analysé. Pour doser le titane, on a utilisé la raie $K\alpha_1$ à 236,8 eV. La caractérisation des films de titane, par fluorescence X a été réalisée au laboratoire ChIPS. L'appareil utilisé est un spectromètre Siemens SRS 3000. La fluorescence X permet uniquement de déterminer les proportions des atomes de titane et d'oxygène dans le film. Afin d'obtenir les quantités absolues de ces espèces, les données obtenues à partir de la fluorescence X ont été étalonnées avec celles obtenues par RBS.

Profilométrie

La profilométrie de contact est une technique couramment utilisée pour l'analyse de l'état de surface. Pour cette technique, une pointe (généralement en diamant) entre en contact avec la surface du film dont les variations d'altitude induites par les défauts de surface du film, sont enregistrées. Cette technique a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des films de titane et d'oxyde de titane. Les analyses des films ont été réalisées au laboratoire ChIPS de Mons, au moyen d'un profilomètre Veeco Dektak.

Pour déterminer l'épaisseur, le protocole expérimental ci-dessous a été suivi :

- 1) tracé d'un trait de marqueur sur le substrat avant le dépôt ;
- 2) réalisation du dépôt ;
- 3) application d'acétone sur la surface du film déposé afin de dissoudre l'ancre du marqueur
- 4) mesure de la hauteur de la marche apparue par la dissolution de l'ancre par profilométrie.

En utilisant cette technique l'erreur sur la valeur de l'épaisseur a été estimée à $\pm 10\%$. A partir de cette épaisseur, et de la durée des dépôts, on a pu déterminer les vitesses de dépôt selon les conditions expérimentales.

4.2 Résultats

4.2.1 Estimation de l'énergie totale transférée

Dans un premier temps, les énergies transférées par chaque espèce du plasma sont calculées afin de déterminer leur proportion par rapport à l'énergie totale transférée au substrat dans une décharge magnétron conventionnelle. Elles sont donc calculées à partir des paramètres plasmas, comme cela est décrit dans la section 2 de l'introduction générale (page 19). L'énergie totale transférée à la surface du substrat, placé en face de la cible de titane, est la somme des contributions suivantes :

- la conduction thermique des atomes d'argon ;
- les ions d'argon, de titane ainsi que les électrons ;
- les atomes métastables d'argon et de titane ;
- la condensation des atomes de titane qui participent à la croissance du film ;
- et l'émission radiative des surfaces chaudes.

Les différentes contributions ont été calculées à partir des paramètres plasma (V_p , V_f , n_e et kT_e), et des densités d'espèces présentes dans le plasma, mesurés dans l'enceinte de Mons. Les valeurs sont issues de caractérisations de la phase gazeuse réalisées dans la même enceinte, pour des conditions expérimentales proches des nôtres : en DCMS à 400 W, pour une distance entre la cible et le substrat de 5 cm mais pour une cathode sensiblement plus équilibrée que celle utilisée pour les mesures de transferts d'énergie.

Ainsi, S. Konstantinidis [121] a mesuré la densité des atomes métastables d'argon (n_{Ar^*}) par spectroscopie d'absorption et les paramètres plasma (V_p , V_f , n_e et kT_e) par sonde de Langmuir cylindrique.

Ricard et al. [122] ont mesuré la densité des atomes de titane (n_{Ti}) par spectroscopie d'absorption.

Dans nos conditions expérimentales, la température des atomes du gaz est la température ambiante, soit 300 K [122].

Konstantinidis et al. [123] ont déterminé la densité des ions de titane (n_{Ti^+}) comme étant 25 fois inférieure à celle du titane atomique. Ils ont aussi mesuré la densité des atomes métastables de titane (n_{Ti^*}) comme étant 5 fois inférieure à celle des atomes de titane.

En appliquant le critère de Bohm, on sait que $n_e = n_i$. n_i est la densité des ions présents dans le plasma et correspond à la somme de n_{Ti^+} et de n_{Ar^+} . Étant donné que n_{Ti^+} est très inférieure à n_{Ar^+} , on peut prendre la densité des ions d'argon égale à la densité électronique.

Les énergies des niveaux métastables du titane et de l'argon, ainsi que celles des ions d'argon et de titane sont données dans les tables du NIST (National Institute of Standards and Technology [124]).

L'énergie de condensation des atomes de titane ($E_{cond,Ti}$) a été déterminée par Thornton [16].

L'énergie cinétique moyenne des atomes de titane pulvérisés ($E_{c,Ti}$) lorsqu'ils arrivent sur le substrat, positionné à 5 cm, a été calculée à partir de leur distribution d'énergie au niveau du substrat [125]. La première étape de ce calcul est de déterminer la distribution d'énergie des atomes pulvérisés lorsqu'ils quittent la cible. Pour cela on suppose que les ions d'argon incidents ont une distribution d'énergie Maxwellienne et que l'éjection des atomes de la cible est principalement due à des cascades de collisions entre atomes se trouvant en profondeur de la cible. Après éjection, les atomes pulvérisés sont transportés à travers le gaz vers le substrat. Pour déterminer la distribution d'énergie des atomes pulvérisés au niveau du substrat, il faut calculer les pertes d'énergie dues aux collisions avec des atomes du gaz. On suppose que la distribution d'énergie des atomes du gaz est Maxwellienne, ainsi les pertes d'énergie sont calculées pour chaque valeur d'énergie des atomes du gaz et pour chaque énergie initiale des atomes pulvérisés. Enfin, on peut déterminer la distribution d'énergie des atomes pulvérisés à une distance donnée et pour une pression donnée.

Les valeurs de ces différents paramètres sont répertoriées dans le tableau 4.2.

Table 4.2 – Paramètres utilisés pour estimer la densité de flux d'énergie totale au niveau du substrat lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane.

Paramètres	Valeurs	Références
n_e	$5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	Thèse de S. Konstantinidis [121]
n_{Ar^+}	$5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	n_e
n_{Ar^*}	$5 \times 10^{09} \text{ cm}^{-3}$	Thèse de S. Konstantinidis [121]
n_{Ti}	$7,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	Ricard et al. [122]
n_{Ti^+}	$3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	1/25 de n_{Ti} [123]
n_{Ti^*}	$1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	1/5 de n_{Ti} [123]
V_p	0,3 V	Thèse de S. Konstantinidis [121]
V_f	-4,5 V	Thèse de S. Konstantinidis [121]
kT_e	2,7 eV	Thèse de S. Konstantinidis [121]
E_{Ti^*}	0,8 eV	NIST [124]
E_{Ar^*}	11,5 eV	NIST [124]
E_{Ar^+}	15,7 eV	NIST [124]
E_{Ti^+}	6,82 eV	NIST [124]
$E_{cond,Ti}$	4,86 eV	Thornton [16]
$E_{c,Ti}$	0,13 eV	Meyer et al. [125]
T_g	300 K	Ricard et al. [122]
T_S	278 K	Le substrat est maintenu à 278 K

Les résultats du calcul des énergie transférées par les espèces du plasma sont regroupées dans le tableau 4.3. La densité de flux d'énergie totale a donc été estimée approximativement égale à 40 W.cm^{-2} . Cette estimation met en évidence le fait que l'énergie transférée par les ions du gaz constitue la majeure partie du transfert d'énergie au niveau du substrat, soit 62 % de la densité de flux totale.

Table 4.3 – Paramètres utilisés pour estimer la densité de flux d'énergie totale au niveau du substrat lors de la pulvérisation magnétron DC d'une cible de titane.

Espèces	Densités de flux d'énergie (mW.cm^{-2})	Équations
Ar	5,0	2.9, page 22
Ti	2,4	2.11, page 22
Ar^+	25,1	2.6, page 21
Ti^+	0,8	2.6, page 21
électrons	6,6	2.7, page 21
Ar^*	0,4	2.10, page 22
Ti^*	0,07	2.10, page 22

4.2.2 Influence de la configuration magnétique sur l'énergie transférée

Afin d'étudier l'influence de la configuration magnétique de la cathode sur l'énergie transférée au film en croissance, on mesure la densité de flux d'énergie en face de deux types de cathodes : équilibrée et déséquilibrée.

brée. Les mesures ont été réalisées dans l'enceinte de Mons décrite précédemment (page 95). Les conditions expérimentales étaient les mêmes pour les deux cathodes : des puissances comprises entre 100 et 800 W et des pressions comprises entre 0,13 et 4 Pa. Les évolutions de l'énergie transférée sont donc représentées en fonction de la pression et de la puissance sur la figure 4.6.

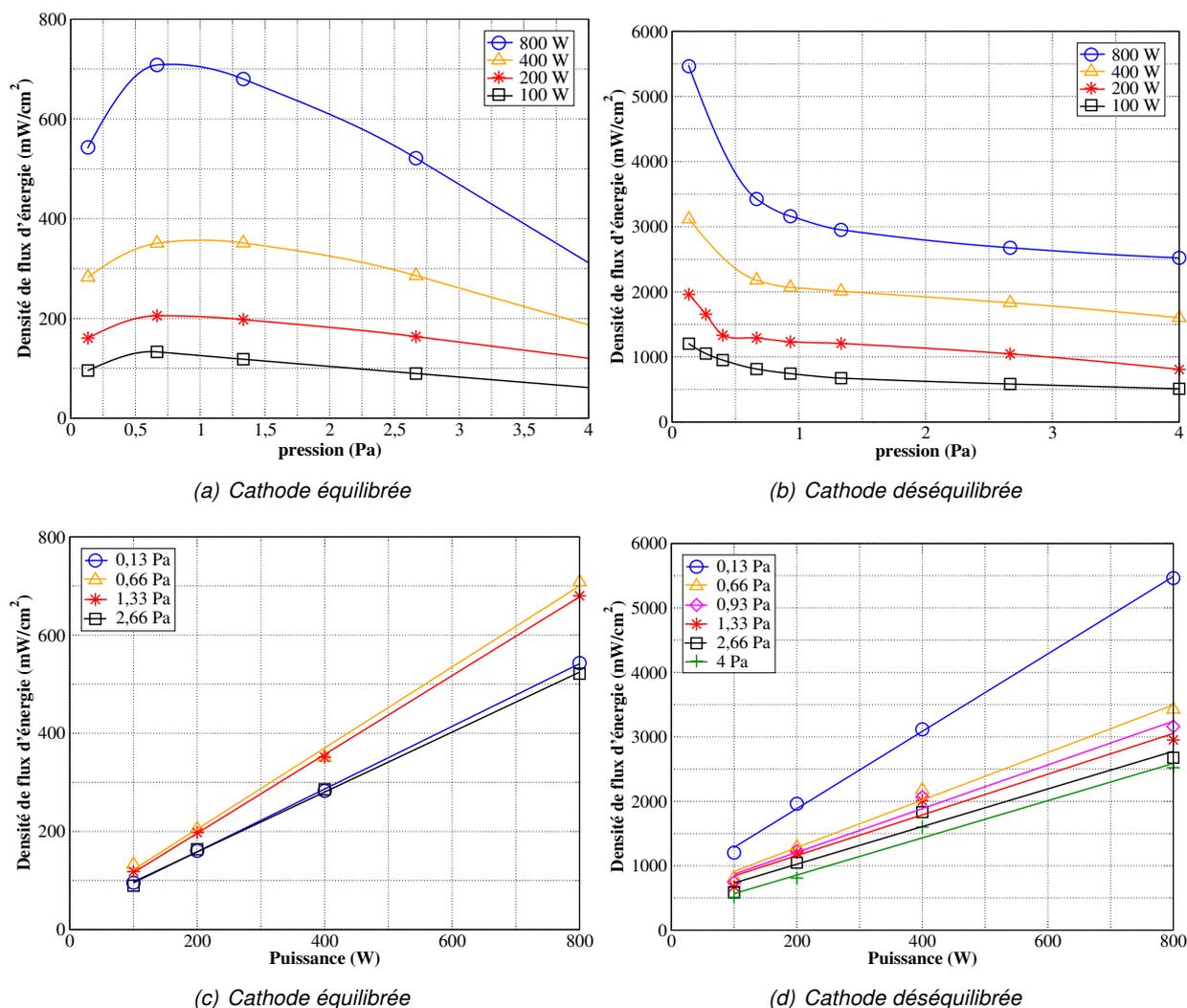


Figure 4.6 – Évolution de la densité de flux d'énergie en fonction de la pression et de la puissance appliquée à la cible.

La densité de flux d'énergie augmente linéairement lorsque la puissance augmente, et ce, quelle que soit la pression ou la configuration magnétique (cf figures 4.6 (c) et (d)). Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la puissance plasma induit une augmentation des densités des électrons et des ions du gaz, ce qui est un résultat bien connu [7]. De plus l'augmentation de la quantité des ions d'argon rend la pulvérisation plus efficace, il y a donc davantage d'atomes de titane pouvant se déposer sur le substrat. Étant donné que le transfert d'énergie par les ions du gaz et les électrons constitue la majeure partie de l'énergie totale transférée, il n'est pas étonnant que φ_{tot} suive la même évolution que leurs densités.

L'énergie transférée mesurée en face de la cathode déséquilibrée est de 5 à 6 fois supérieure à celle mesurée en face de la cathode équilibrée pour une même puissance et une même pression (cf figure 4.6). A 0,13 Pa, on observe même un facteur 10 entre les deux cathodes.

Cette différence très importante entre les deux configurations magnétiques est directement liée à l'orientation des lignes de champ magnétique. En effet, comme cela a été mentionné précédemment, dans le cas de la cathode équilibrée, le plasma reste confiné près de la cible et le nombre d'ions arrivant jusqu'au substrat est limité. Au contraire dans le cas de la cathode déséquilibrée, les ions sont redirigés vers le substrat par diffusion ambipolaire. De plus, le magnétron utilisé dans notre étude, a été spécialement fabriqué pour favoriser la production d'espèces énergétiques, comme les ions ou les électrons secondaires, et pour les diriger vers le substrat afin de densifier le film en croissance. En conséquence, une différence importante était attendue.

Des mesures de transferts d'énergie ont déjà été réalisées par d'autres groupes de recherche en face de plusieurs cathodes aux configurations magnétiques différentes. Ellmer et al. [17] ont utilisé un capteur constitué d'un thermocouple T (décrit dans l'introduction générale, page 23) alors que Wrehde et al. [20] ont utilisé une sonde calorimétrique analogue à celle développée par Kersten. Ellmer et al. ont mesuré l'énergie transférée en face de cibles d'aluminium dans le cas de deux cathodes équilibrées et une déséquilibrée alors que Wrehde et al. l'ont mesurée pour une cathode équilibrée et une autre déséquilibrée lors du dépôt de titane. Les résultats de ces deux travaux, ainsi que ceux obtenus lors de notre étude ("Ce travail") sont résumés dans le tableau 4.4.

Table 4.4 – Comparaison des valeurs de densité de flux d'énergie mesurées par différents groupes de recherche en face de cathodes magnétron équilibrée et déséquilibrée. A noter que d_{C-S} correspond à la distance cible-substrat qui n'est pas précisée dans l'article de Wrehde et al.. β correspond au facteur qu'il y a entre les densités de flux d'énergie mesurées en équilibrée et déséquilibrée (Déseq/Eq). P est la puissance sur la cible.

Auteurs	Conditions expérimentales			Équilibrée (mW.cm ⁻²)	Déséquilibrée (mW.cm ⁻²)	β
	P (W.cm ⁻²)	d_{C-S} (cm)	p (Pa)			
Ellmer et al. [17]	2,2	6	0,25	12,5 25	200	16 8
Wrehde et al. [20]	2	?	0,5	0,7	7	10
Ce travail	1,3	8	0,66	130	800	6

Les densités de flux d'énergies sont, en déséquilibré très supérieures à celles obtenues en équilibré, et ce pour toutes les études (facteur allant de 6 à 16). De plus, on constate que pour une configuration magnétique supposée identique (équilibrée), les valeurs obtenues sont très différentes selon les études. La comparaison de ces valeurs montrent d'une part, que les différences observées lors de nos mesures entre les deux configurations magnétiques sont en accord avec de précédents travaux, et d'autre part elles mettent en évidence l'influence primordiale de la configuration magnétique de la cathode sur l'énergie transférée au film. Donc, on se rend compte qu'il est très difficile de comparer des valeurs d'énergies transférées pour un même type de cathode si on ne connaît pas précisément la configuration magnétique de la cathode.

Dans le cas de la cathode équilibrée, la densité de flux d'énergie augmente à partir de 0,13 Pa jusqu'à une pression de 0,66 Pa. Lorsque la pression augmente, l'énergie transférée diminue linéairement. Cette évolution est observée pour toutes les puissances appliquées à la cathode. Elle dépend de deux phénomènes : la pulvérisation de la cible et le transport des particules. Dans un premier temps (avant 0,66 Pa) l'augmentation de la pression a pour effet d'accroître le taux d'ionisation du plasma et ainsi la quantité d'ions d'argon au voisinage de la cible de titane. Ceci se voit d'ailleurs sur la valeur du courant de décharge qui augmente (cf tableau 4.5). Un nombre plus important d'ions induit donc une augmentation de la densité de flux d'énergie. La quantité d'ions d'argon dans le plasma continue d'augmenter avec la pression. Comme on a pu le voir précédemment, la pulvérisation de la cible est limitée par la quantité d'ions incident, ainsi que par leur énergie, le nombre d'atome de titane dans le plasma augmente donc aussi. A partir de la valeur seuil de 0,66 Pa, le grand nombre d'espèces

présentes dans le plasma multiplie le nombre de collisions dans la phase gazeuse. Les espèces qui participent au transfert d'énergie subissent donc des pertes d'énergie par collisions et de ce fait, la densité de flux d'énergie diminue. Ce type d'évolution a déjà été observée pour la vitesse de dépôt, dans le cas de dépôt de couches multiples de W-Cu [126], ainsi que dans le cas de dépôt de LaTiO_xN_y [127]. L'énergie transférée dépend donc fortement de l'évolution des conditions de dépôt en fonction de la pression.

Table 4.5 – Tension et courant de décharge pour une gamme de pression entre 0,13 et 4 Pa lors de la pulvérisation magnétron d'une cible de titane, dans le cas d'une cathode équilibrée.

Pression (Pa)	Tension (V)	Courant (A)
0,13	348,8	1,14
0,66	330,5	1,2
1,33	321,5	1,24
2,66	291,2	1,37
4	269,7	1,48

En face de la cathode déséquilibrée, la densité de flux d'énergie est inversement proportionnelle à la pression et ne passe pas par un maximum. Cette évolution particulière pourrait s'expliquer en faisant l'hypothèse de la présence d'une seconde zone d'ionisation, formée au niveau du substrat.

La formation d'une décharge secondaire au niveau du substrat a été évoquée pour la première fois par Window *et al.* [73]. Les auteurs ont émis l'idée que la présence du substrat pouvait induire un resserrement des lignes de champ magnétique au niveau de sa surface. De plus, les lignes de champ seraient aussi resserrées au niveau de la cathode, formant ainsi un piège à électrons. Les électrons secondaires émis au niveau de la cible seraient donc piégés et pourraient osciller entre ces deux zones et ioniser des atomes du gaz dans une région proche du substrat. Cette hypothèse a été reprise par la suite par différents auteurs qui expliquent que les ions créés dans le plasma secondaire pourraient assister le dépôt et densifier le film [62, 128].

Ainsi, pour une pression de 0,13 Pa, de même que dans le cas de la cathode équilibrée, une décharge primaire se forme au niveau de la cible. De plus, une décharge secondaire se formerait au niveau du substrat, due à l'ionisation de l'argon par des électrons secondaires émis à la surface de la cible et piégés par les lignes de champ magnétique dirigées vers le substrat. Lorsque la pression augmente, la densité du plasma augmente. Ceci favoriserait les collisions ionisantes au voisinage de la cible, limitant ainsi le nombre d'électrons secondaires sur le substrat et donc la disparition subite de la décharge secondaire. Ceci expliquerait la forte diminution de l'énergie transférée entre 0,13 et 1 Pa. Ensuite, l'énergie transférée diminue linéairement lorsque la pression augmente de la même façon que dans le cas de la cathode équilibrée. Cependant l'énergie transférée reste élevée due à la diffusion ambipolaire importante dans le cas déséquilibré qui induit un nombre d'ions arrivant au substrat toujours plus important que dans le cas équilibré.

On a pu mettre en évidence dans cette partie le rôle prépondérant de la configuration magnétique sur l'énergie transférée à la surface du substrat, ainsi que la disparité des valeurs dans la littérature pour une même configuration magnétique. L'évolution de l'énergie transférée au film en face de la cathode déséquilibrée doit être étudiée plus en détails. En effet l'explication proposée est basée sur l'hypothèse de la formation d'une décharge secondaire au voisinage du substrat que nous n'avons pas mise en évidence. Afin de vérifier la présence ou non de ce second plasma, il serait très intéressant de simuler numériquement les phénomènes mis en jeu entre la cathode et le substrat. Il est d'ailleurs prévu de réaliser cette étude au GREMI en utilisant un code Monte-Carlo. De plus, une collaboration avec le LPGP a été initiée afin de la réaliser en utilisant un code PIC. De même, des caractérisations du plasma au niveau du substrat pourraient permettre de vérifier la présence de cette seconde décharge.

4.2.3 HiPIMS : influence de la durée de l'impulsion

Dans cette partie l'influence de la durée de l'impulsion HiPIMS sur l'énergie transférée à la surface du film sera mise en évidence. Les mesures de transfert d'énergie sont réalisées dans l'enceinte décrite dans la section 4.1.1 de ce chapitre (page 95), pour des durées d'impulsions comprises entre 5 et 30 μs et à une pression de 0.66 Pa.

La régulation de la puissance moyenne appliquée au plasma est particulière à notre étude. Lorsque la durée de l'impulsion augmente, la puissance est maintenue constante à 400 W en diminuant la tension et le courant appliqués à la cible et non en modifiant la fréquence des impulsions comme cela est généralement le cas [129, 23]. Ceci est clairement visible sur les signaux de tension et courant représentés sur la figure 4.7.

Comme je l'ai mentionné précédemment, la résolution temporelle des mesures était de 0,5 s (mesures réalisées avec le nanovoltmètre). Par conséquent, la densité de flux d'énergie mesurée est moyennée dans le temps.

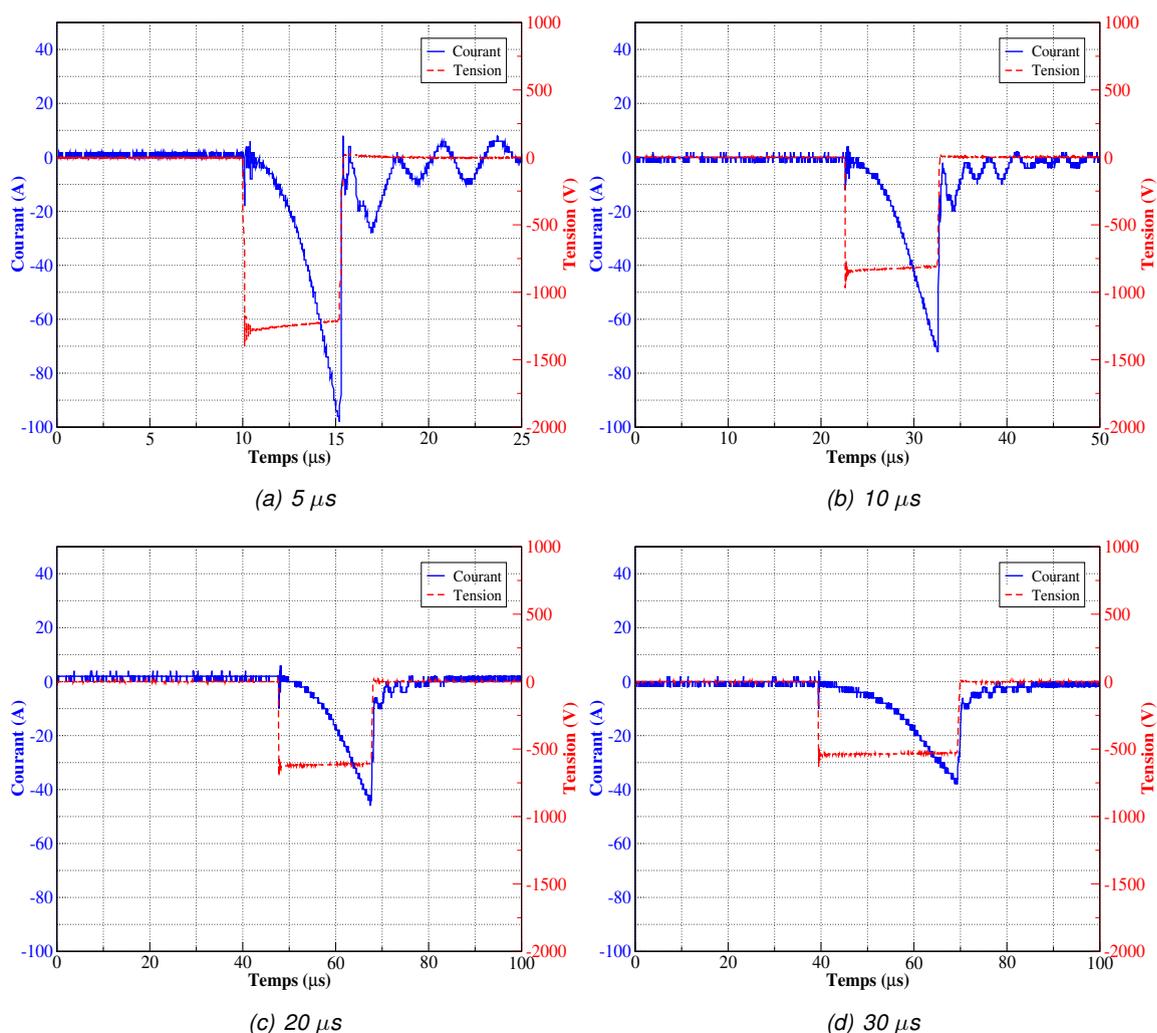


Figure 4.7 – Courants et tensions appliqués à la cible dans une décharge HiPIMS déséquilibrée, pour des durées de pulses de 5 à 30 μs . La puissance moyenne était de 400 W pour une pression de 0.66 Pa. La tension et le courant s'adaptent lorsque la durée de l'impulsion change afin de garder constante la puissance moyenne.

Des dépôts de titane sur des substrats de silicium ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, afin d'obtenir les vitesses de dépôt et les énergies déposées par atome (E_{at}). E_{at} est calculée en divisant la

densité de flux d'énergie (φ) par la quantité d'atomes de titane déposés (N_{Ti}) obtenue par RBS (cf équation 4.1). Cette méthode de détermination de E_{at} permet de s'affranchir de l'épaisseur du film déposé.

$$E_{at} = \frac{\varphi * t}{N_{Ti}} \quad (4.1)$$

t représente la durée nécessaire pour déposer un film de 100 nm d'épaisseur.

Les évolutions de la vitesse de dépôt (R_D) et de la puissance instantanée (P_{inst}), correspondant à la puissance moyenne durant l'impulsion HiPIMS, sont représentées en fonction de la durée de l'impulsion sur la figure 4.8.

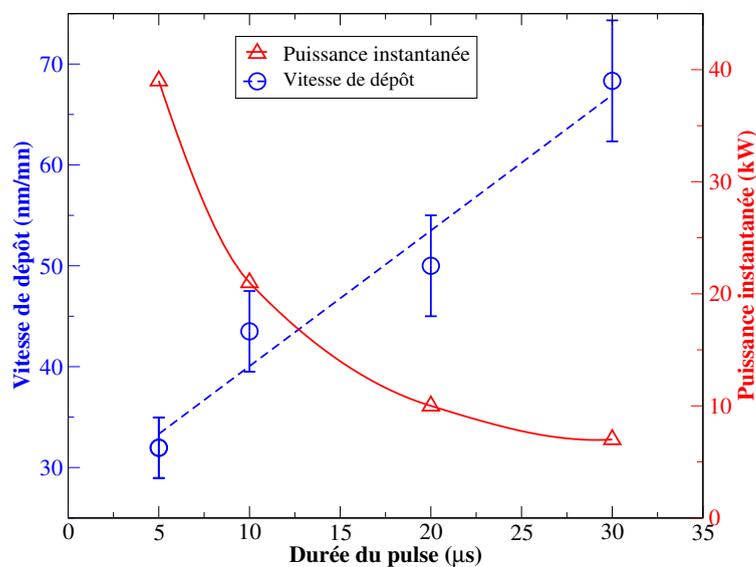


Figure 4.8 – Puissances instantanées et vitesses de dépôt en fonction de la durée de l'impulsion dans une décharge HiPIMS déséquilibrée. La puissance moyenne était de 400 W et la pression d'argon de 0.66 Pa.

La vitesse de dépôt augmente linéairement avec la durée de l'impulsion alors que la puissance délivrée pendant l'impulsion diminue. Ces résultats peuvent indiquer que la pulvérisation est la moins efficace lorsque la durée de l'impulsion est la plus faible ($5 \mu s$), c'est à dire lorsque la puissance instantanée délivrée est la plus haute. Ces évolutions de R_D et de P_{inst} peuvent être expliquées par la mise en place d'un régime d'auto-pulvérisation de la cible pour des durées d'impulsions strictement inférieures à $20 \mu s$. Les conditions d'apparition de ce régime de pulvérisation ont déjà été étudiées [129, 60, 85]. Konstantinidis et al. ont étudié l'influence de la durée de l'impulsion sur la densité du plasma et la vitesse de dépôt [129]. L'auto-pulvérisation de la cible est induite par des ions issus de la vapeur métallique. Ce phénomène a lieu dans des conditions favorables à une forte ionisation de la vapeur métallique, c'est à dire lorsque la puissance instantanée est élevée. Les ions de titane sont redirigés à la cathode par le champ électrique, ils ne participent donc pas à la croissance du film, ce qui provoque une diminution de la vitesse de dépôt. Konstantinidis et al. ont pu observer des vitesses de dépôt très proches de celles obtenues en DCMS ($R_D(\text{HiPIMS}) \approx 70 \% R_D(\text{DCMS})$) lorsqu'il n'y a pas d'auto-pulvérisation. En résumé, l'auto-pulvérisation a lieu lorsque la puissance instantanée est élevée, elle induit de faibles vitesses de dépôt.

Pour notre étude, la vitesse de dépôt en DCMS, pour $P=400 \text{ W}$ et $p=0,66 \text{ Pa}$ était de 80 nm/min . Dans notre cas particulier de régulation en tension et en courant, les vitesses de dépôt en HiPIMS à $5 \mu s$ et à $30 \mu s$ représentent respectivement 40 et 88 % de celle obtenue en DCMS. Ceci est donc en faveur de la mise en place du régime d'auto-pulvérisation de la cible pour des durées d'impulsions inférieures à $20 \mu s$ correspondant aux puissances instantanées les plus élevées.

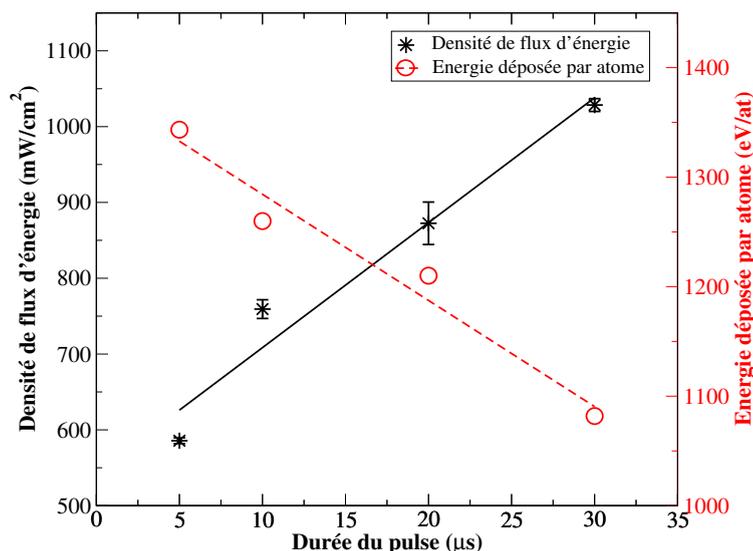


Figure 4.9 – Densités de flux d'énergie moyenne et énergies déposées par atome, dans une décharge HiPIMS déséquilibrée en fonction de la puissance instantanée. La puissance moyenne était de 400 W et la pression d'argon de 0.66 Pa.

On représente l'évolution de la densité de flux d'énergie et l'énergie déposée par atome de titane en fonction de la durée de l'impulsion sur la figure 4.9.

La densité de flux totale augmente linéairement avec la durée de l'impulsion alors que l'énergie déposée par atome diminue. Pour une durée d'impulsion de 5 μs , condition pour laquelle le plasma est très énergétique, on constate que l'énergie déposée par atome de titane est très élevée (≈ 1350 eV/at).

D'une part cette valeur est déterminée à partir de l'énergie totale transférée par le plasma. En conséquence, elle dépend naturellement de l'énergie transférée par les atomes de titane mais aussi d'autres contributions énergétiques telles que celles des ions, des électrons, ou des métastables, etc... Ceci peut expliquer le fait que les valeurs de E_{at} obtenues soient très élevées.

D'autre part, cette valeur dépend de la quantité d'atomes de titane déposés et déterminé par RBS (cf. équation 4.1). Elle est donc indépendante de l'épaisseur du film, et de phénomènes tels que la densification du film par bombardement ionique qui peut avoir lieu en HiPIMS [60]. Ce maximum de E_{at} est donc directement lié à une valeur de N_{Ti} plus faible à 5 μs qu'à 30 μs , ce qui est en accord avec l'évolution de R_D et l'hypothèse d'une pulvérisation de la cible moins efficace lorsque la durée d'impulsion est faible.

L'auto-pulvérisation de la cible est un phénomène provoquant une forte diminution de la vitesse de dépôt, ce n'est donc pas un phénomène souhaité en HiPIMS. On a montré qu'il était moins marqué pour des durées d'impulsions supérieures ou égales à 20 μs . Par conséquent, la durée d'impulsion est fixée à 20 μs pour la suite des mesures de transferts d'énergie en HiPIMS.

4.2.4 Comparaison DCMS, pDCMS et HiPIMS

Les valeurs de l'énergie transférée au substrat ont été mesurées dans trois décharges magnétrons différentes : DCMS, pDCMS and HiPIMS. Les mesures ont été réalisées pour une même puissance moyenne de 400 W. Dans le cas des procédés pulsés HiPIMS et pDCMS, cette puissance est moyennée dans le temps. Le rapport cyclique (R_c) est défini comme étant le rapport de la durée d'une impulsion (plasma "ON") sur la période du signal. Pour notre étude, les rapports cycliques étaient donc de 4 % pour l'HiPIMS et de 95 % pour le pDCMS. Typiquement les rapports cycliques sont supérieurs à 50 % en pDCMS [58, 55, 19, 21] et inférieurs à 10 % en HiPIMS [89, 109, 90, 85].

L'évolution de la densité de flux totale au niveau du substrat est représentée sur la figure 4.10, pour les trois types de décharges et pour une gamme de pression comprise entre 0,13 et 4 Pa et une cathode déséquilibrée. L'énergie moyenne transférée au film diminue lorsque la pression augmente, et ceci pour les trois types de décharges. Cette évolution a été mise en évidence dans la section 4.2.2 (page 101) de ce chapitre.

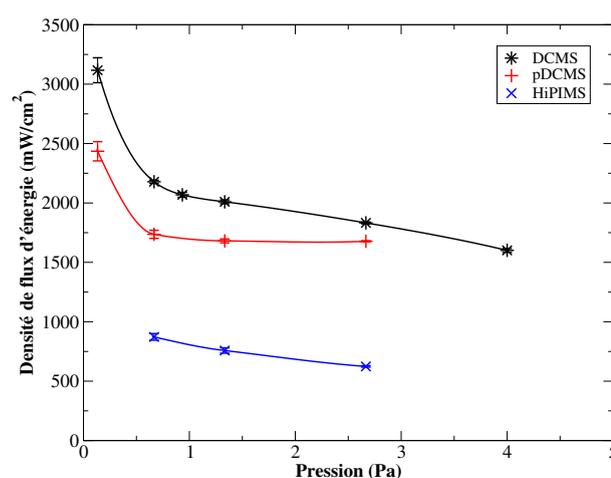


Figure 4.10 – Densités de flux d'énergie en fonction de la pression dans le cas de trois décharges magnétrons déséquilibrées : DCMS, pDCMS et HiPIMS. Les mesures ont été réalisées pour une même puissance moyenne de 400 W. Dans le cas des décharges HiPIMS et pDCMS, les rapports cycliques étaient respectivement de 4 et 95 %.

Pour une même pression, les densités de flux d'énergie mesurées sont les mêmes en pDCMS et DCMS alors que dans le cas de la décharge HiPIMS, les valeurs sont 3 à 4 fois inférieures. La similitude des énergies transférées en pDCMS et DCMS peut s'expliquer par les conditions expérimentales de la décharge pDCMS. Dans le cas étudié, on fixe le rapport cyclique à 95 %, ce qui est proche d'une décharge DC. Il n'est donc pas étonnant de mesurer des énergies transférées similaires en DCMS et pDCMS. Ces résultats sont en accord avec une étude de l'influence de la fréquence et du rapport cyclique sur la densité de flux d'énergie dans le cas d'une décharge pDCMS déséquilibrée, réalisée par Cada *et al.* [19].

On compare nos valeurs de densité de flux à celles obtenues dans deux études similaires menées par Cada *et al.* [19] et West *et al.* [21]. Les résultats ainsi que les conditions expérimentales de chaque étude sont répertoriées dans le tableau 4.6. Pour les 3 décharges, les écarts sont très importants entre nos mesures et celles des autres groupes :

- DCMS : nos valeurs sont plus de 25 fois supérieures à celles mesurées par West *et al.* ;
- pDCMS : West *et al.* et Cada *et al.* ont mesuré des énergies transférées 20 fois inférieures aux nôtres ;
- HiPIMS : nos valeurs sont plus de 40 fois supérieures à celles mesurées par West *et al.*.

Table 4.6 – Comparaison des valeurs de densité de flux d'énergie mesurées par différents groupes de recherche dans des procédés magnétons, dans le cas de cathodes déséquilibrées.

Décharges	Auteurs	Conditions expérimentales				φ_{tot} (mW/cm ²)
		P (W.cm ⁻²)	d_{C-S} (cm)	p (Pa)	R_c (%)	
DCMS	West et al. [21]	1,6-3,3	15	0,2	/	20-80
	ce travail	5,1	8	0,66	/	2180
HiPIMS	West et al. [21]	1,6-3,3	15	0,2	1-10	5-20
	ce travail	5,1	8	0,66	4	880
pDCMS	West et al. [21]	1,6-3,3	15	0,2	50	30-70
	Cada et al. [19]	2,8	10	0,27	50-100	50-85
	ce travail	5,1	8	0,66	95	1730

Du fait des densités de puissances sur la cible plus grandes dans notre étude que dans celles de West et de Cada, il est tout a fait logique que les valeurs d'énergie transférée mesurées dans ce travail soient supérieures. Cependant, les valeurs de densités de puissance ne justifient pas des écarts aussi importants. Ils peuvent être expliqués par les densité de puissance sur la cible plus grandes dans notre étude. Cependant, d'une part par la configuration magnétique de notre cathode déséquilibrée, et d'autre part par le diagnostic de transferts d'énergie utilisé.

Comme je l'ai montré dans la section 4.2.2 (page 101), la configuration magnétique de la cathode joue un grand rôle dans l'énergie transférée à la surface du film. Même pour comparer deux cathodes de même type, il est nécessaire de connaître parfaitement leur configuration magnétique. Or, dans les articles de Cada et de West, il est uniquement mentionné que les cathodes sont déséquilibrées, la configuration magnétique précise n'est pas connue. Si on prend en compte le fait que la cathode utilisé dans ce travail est "extrêmement déséquilibrée", il est normal que les valeurs que nous avons obtenues soient supérieures. Cependant, nous pensons qu'il existe une autre raison.

Pour leurs mesures Cada et West ont utilisé le même type de diagnostic : une sonde calorimétrique (principe de fonctionnement décrit dans le chapitre I). Dans les deux cas, le disque de cuivre composant la sonde avait un diamètre de 24 mm et était inséré dans un bloc de céramique (MACOR) volumineux (cf. figure 4.11). Pour l'étude de Cada, la surface du bloc de MACOR est même 30 fois supérieure à celle de la sonde.

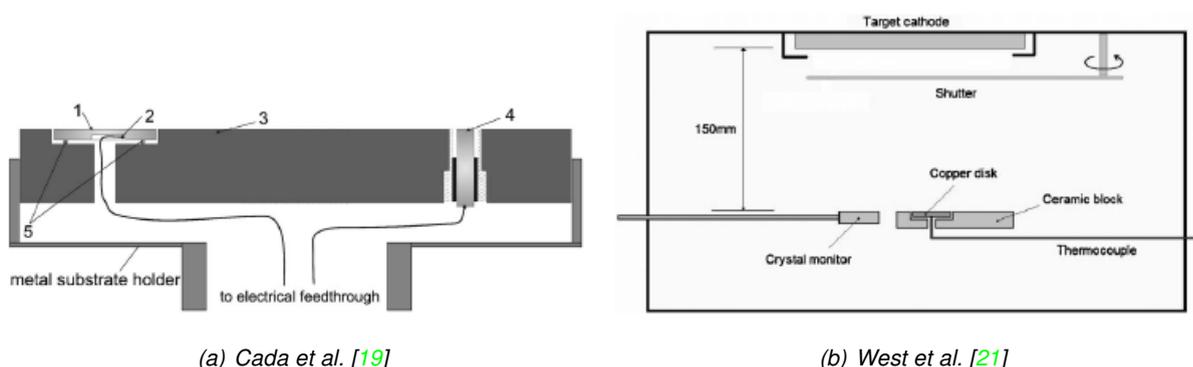


Figure 4.11 – Schémas des sondes calorimétriques utilisées par Cada [19] et West [21].

Lors des premiers travaux de développement du fluxmètre, une des solutions envisagées pour effectuer des

mesures de transferts d'énergie en face arrière d'un substrat était de le fixer dans un porte échantillon consistant en un bloc de céramique (MACOR). Il a été montré que ce bloc, étant seulement 2 à 3 fois plus grand que le substrat, apportait une contribution énergétique supplémentaire. En effet, on pouvait parfaitement distinguer, la contribution rapide des espèces du plasma de celle plus lente due à l'augmentation de la température du morceau de céramique. Cette solution de fixation de l'échantillon a, par conséquent été abandonnée. Pendant les mesures de Cada et de West, le bloc de céramique a très certainement chauffé provoquant des pertes d'énergie par émission radiative. Comme je l'ai montré précédemment (cf. section 2.2.3 du chapitre 2, page 84), cette contribution énergétique ne peut pas être distinguée de l'énergie totale transférée, avec la sonde calorimétrique. En conséquence, il est possible que les valeurs mesurées par Cada et West soient artificiellement réduites.

Le tableau 4.7 regroupe les conditions de dépôt pour les trois types de décharges étudiées. Les épaisseurs des films déposés ($e_{mesuree}$ en nm) sont déterminées par profilométrie. Sachant que la durée des dépôts est la même pour chaque décharge (10 min), on peut calculer les vitesses de dépôt (R_D) dans les trois cas. La quantité d'atomes de titane déposée pour un film de 100 nm d'épaisseur (N_{Ti}) est déterminée par fluorescence X et RBS (cf. section 4.1.2 de ce chapitre, page 97). Les valeurs de densité de flux d'énergie sont obtenues à partir de l'équation 4.1 (page 106).

Table 4.7 – Conditions de dépôt en DCMS, pDCMS et HiPIMS pour une puissance moyenne de 400 W et une pression de 0.66 Pa. Les vitesses de dépôt (R_D) sont calculées à partir de la mesure de l'épaisseur des films ($e_{deposee}$) par profilométrie. La quantité d'atomes de titane déposée pour un film de 100 nm d'épaisseur (N_{Ti}) est obtenue par fluorescence X et RBS. L'énergie déposée par atome (E_{at}) est calculée à partir de la densité de flux d'énergie et de N_{Ti} .

	Profilométrie		Fluorescence X-RBS	HFM-RBS
	$e_{deposee}$ (nm)	R_D (nm/s)	N_{Ti} (at/cm ²)	E_{at} (eV/at)
DCMS	660	1.1	5.0×10^{17}	2476
pDCMS	660	1.1	5.2×10^{17}	1897
HiPIMS	480	0.8	4.6×10^{17}	1482

On peut estimer l'erreur sur le calcul de N_{Ti} à 10 %. On peut donc dire que la quantité d'atomes de titane déposés est sensiblement la même quel que soit le type de décharge. Pour une même quantité d'atomes de titane, on constate que l'épaisseur du film déposé ($e_{deposee}$) sur le substrat est la plus faible dans le cas de la décharge HiPIMS. Ce résultat indique que le film déposé en HiPIMS est plus dense. En effet, les procédés HiPIMS permettent d'augmenter le nombre d'ions métalliques en phase vapeur qui viennent se déposer sur le film et le densifier [60]. De plus, la configuration magnétique "extrêmement déséquilibrée" de notre cathode favorise leur transport (cf. section 2.2.2 du chapitre 2, page 83).

On mesure une vitesse de dépôt en HiPIMS correspondant à 70 % de celle mesurée en DCMS. Ce résultat est en désaccord avec la littérature. En effet, le rapport entre les vitesses de dépôt en HiPIMS et celles en DCMS a été évalué à 20 % [22, 129].

On a montré précédemment, que dans nos conditions particulières de régulation de la puissance moyenne, la puissance instantanée est faible à 20 μ s et rend le plasma peu dense et peu énergétique, et donc que l'auto-pulvérisation de la cible est faible. Ceci indique que le taux d'ionisation de la vapeur métallique en HiPIMS-20 μ s est plus faible que celui en HiPIMS-10 μ s ou celui obtenu lors de décharges HiPIMS conventionnelles. La décharge HiPIMS opérant avec des impulsions de 20 μ s semble se rapprocher d'une décharge magnétron conventionnelle, il est cohérent d'obtenir des vitesses de dépôt importantes et proches de celles obtenues en DCMS.

Comme on pouvait s'y attendre, compte tenu de la configuration fortement déséquilibrée de la cathode,

les valeurs des énergies déposées par atome répertoriées dans le tableau 4.7 sont élevées. Cependant, la valeur d'environ 1482 eV déterminée en HiPIMS peut être comparée à celle obtenue par Leroy et *al.* [23], d'environ 382 eV et déterminée à partir de mesures de transferts d'énergie réalisées au moyen d'une sonde calorimétrique analogue à celle développée par le groupe du Prof. Kersten. Cet écart peut s'expliquer par des conditions expérimentales légèrement différentes (mesures réalisées à 12 cm en face d'une cible cylindrique).

On compare ensuite les valeurs de E_{at} obtenues pour chaque type de décharge. L'énergie déposée par atome est la plus faible pour l'HiPIMS et la plus grande pour le DCMS. Cette tendance suit parfaitement celle de l'énergie transférée ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), car les valeurs de φ en DCMS pDCMS sont 2 à 3 fois plus grandes que celles calculées dans la décharge HiPIMS (cf figure 4.10). Ceci est logique puisque les vitesses de dépôt (ou N_{Ti}) sont très proches.

Ces différences sont en désaccord avec celles trouvées dans la littérature. Les valeurs faibles de φ mesurées en HiPIMS peuvent être expliquées par le fait que le HFM, et ainsi le substrat de cuivre sont laissés au potentiel flottant. Comme je l'ai mentionné auparavant, le transport des ions vers le substrat se fait par diffusion ambipolaire. Durant l'impulsion HiPIMS, des électrons énergétiques sont émis par la cible. Lorsqu'ils atteignent le substrat, laissé au potentiel flottant, une charge d'espace négative se crée. Une étude de la fonction de distribution des électrons et des paramètres plasma dans une décharge HiPIMS, a montré qu'il était possible de mesurer un potentiel fortement négatif au niveau d'un substrat au potentiel flottant [130]. Les électrons déterminant le transport des ions, ils doivent faire face à une charge d'espace fortement négative lorsqu'ils arrivent à proximité du substrat, et sont repoussés. Le transport des ions métalliques et du gaz vers le substrat se trouve donc perturbé et un nombre moins important de ces ions arrivent jusqu'au substrat. Par conséquent, les valeurs d'énergie transférée sont plus faibles en HiPIMS que pour les autres types de décharges. Ceci a déjà été évoqué par Konstantinidis et *al.* [55] pour expliquer la présence de la phase rutille du TiO_2 dans le cas d'un substrat métallique relié à la masse et celle de la phase anatase lorsque ce même substrat était au potentiel flottant.

On peut conclure cette partie sur la comparaison des décharges DCMS, pDCMS et HiPIMS, en mettant en avant le fait que les valeurs élevées d'énergie transférée, ainsi que les vitesses de dépôt importantes sont directement liées à la configuration magnétique très déséquilibrée de la cathode qu'on a utilisé.

De plus, l'association de la configuration magnétique déséquilibrée à la décharge HiPIMS ne semble pas être un avantage lorsqu'elle fonctionne avec des impulsions $20 \mu\text{s}$ étant donné que le taux d'ionisation de la vapeur métallique est faible. Bien que la vitesse de dépôt soit élevée (proche de celle obtenue en DCMS-déséquilibrée), dans ces conditions l'énergie totale transférée, qui influence la microstructure, est faible.

Les différents mécanismes mis en jeu pour ces deux associations, HiPIMS-déséquilibrée et DCMS-déséquilibrée sont représentées sur les schémas 4.12 : en HiPIMS-déséquilibrée la vapeur métallique est ionisée bien que le taux d'ionisation soit faible, cependant due à la charge d'espace négative peu d'ions arrivent jusqu'à la surface du substrat et l'énergie transférée est faible ; en DCMS déséquilibrée la vapeur métallique n'est pas ionisée, cependant les ions d'argon arrivent à la surface du substrat et induisent une énergie transférée importante.

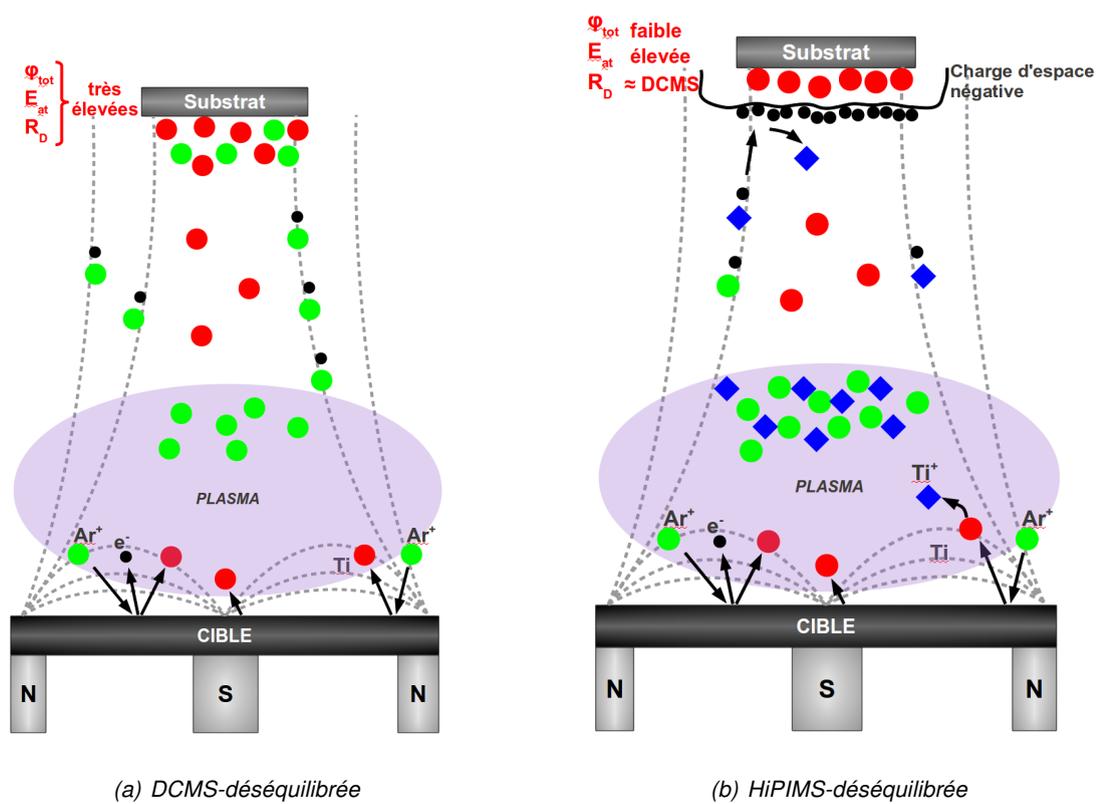


Figure 4.12 – Schémas illustrant les mécanismes mis en jeu en DCMS-déséquilibrée et HiPIMS-déséquilibrée.

4.2.5 Échauffement des cibles

Comme décrit précédemment, il est très difficile d'évaluer la part de l'émission IR émanant de la cible en échauffement, sur l'énergie transférée à la surface du substrat, car il n'existe pas de diagnostic adéquat. Dans cette partie on souhaite montrer la possibilité de détecter et de quantifier cette contribution. De plus on montrera qu'il est possible d'évaluer la température de la cible à l'équilibre thermique.

Des mesures de transferts d'énergie ont été réalisées dans l'enceinte de Mons, décrite dans la section 4.1.1 de ce chapitre (page 95) et dans l'enceinte DePhY, décrite dans la section 4.1.1 de ce chapitre (page 96). Dans l'enceinte de Mons, on a comparé l'énergie transférée par l'émission radiative de la cible de titane pour des cathodes équilibrées et déséquilibrées et pour trois types de décharges (DCMS, pDCMS et HiPIMS). Dans l'enceinte DePhY, on a mesuré les transferts d'énergie dus à l'émission IR de trois cibles mosaïques : aluminium, chrome-cuivre, fer-cobalt-nickel. Ces trois cibles sont habituellement pulvérisées simultanément afin de déposer des alliages haute entropie (HEA pour high alloy entropy [116, 131, 115]).

Dépôt de titane

Échauffement et configuration magnétique

Tout d'abord, on compare les cathodes magnétons équilibrée et déséquilibrée lors d'une décharge pDCMS. Deux signaux typiques obtenus avec le fluxmètre et représentant l'évolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps sont présentés sur la figure 4.13. La puissance et la pression étaient respectivement de 400 W et de 0,66 Pa.

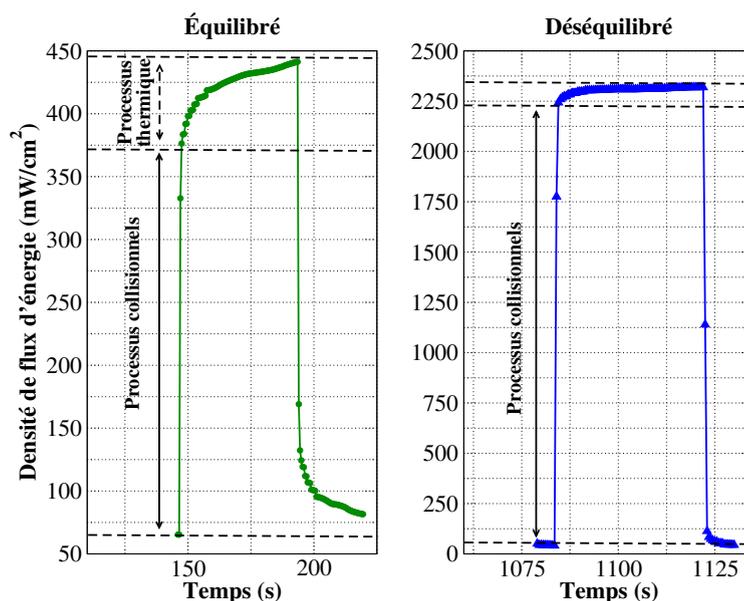


Figure 4.13 – Évolution de la densité de flux d'énergie lors de la pulvérisation magnétron pDCMS de cible de titane équilibrée et déséquilibrée. La puissance moyenne est de 400 W et la pression de 0,66 Pa

Comme expliqué dans le chapitre II (page 38), la résolution temporelle du système d'acquisition (0,5 s) permet de séparer les contributions énergétiques selon leurs cinétiques. Les évolutions temporelles de la densité de flux d'énergie sont globalement les mêmes pour les deux configurations magnétiques et suivent deux types de cinétiques lorsque le plasma est allumé :

- Type 1 (flèches pleines) : à l'allumage du plasma la densité de flux d'énergie augmente rapidement, on estime la cinétique à $311 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour le magnétron équilibré et à $2207 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

pour celui déséquilibré ;

- Type 2 (flèches pointillées) : la densité de flux d'énergie augmente plus lentement avec une cinétique de $1,4 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour la configuration magnétique équilibrée et $2 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour celle déséquilibrée ;

La première cinétique (type 1) est très rapide et directement induite par l'allumage du plasma. Elle correspond à l'énergie transféré par les espèces du plasma (atomes du gaz, atomes pulvérisés, ions, électrons...) lors de leur impact sur le substrat. La seconde cinétique (type 2) plus lente est caractéristique d'un processus thermique. On l'attribue, par conséquent à l'émission radiative émanant des surfaces chaudes. Comme expliqué précédemment, deux types de surfaces peuvent voir leur température augmenter durant les procédés de pulvérisation magnétron : les parois et la cible. La cible est soumise à un fort bombardement ionique, contrairement aux parois du réacteur qui sont éloignées du plasma. Le fluxmètre de petite taille est très proche de la cible de grande dimension (8 cm). Par conséquent la contribution dont la cinétique est du type 2 est attribuée au rayonnement IR de la cible dont l'extrême surface est chauffée. Ceci est confirmé par les diminutions lentes enregistrées lorsque le plasma est éteint (2 et $6 \text{ mW.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les magnétrons équilibrée et déséquilibrés, respectivement), qui suivent une cinétique de type 2. En effet, lorsque le plasma est éteint, la cible qui n'est plus bombardée, refroidit et l'énergie transférée par rayonnement IR diminue.

A partir des données représentées sur la figure 4.13, on estime que l'énergie transférée par l'émission IR émanant de la cible chaude correspond à 17 % de l'énergie totale transférée dans le cas d'un magnétron équilibré, alors que cette fraction est environ 4 fois inférieure (4 %) dans le cas d'un magnétron déséquilibré. Dans le cas d'une configuration équilibrée, le plasma est confiné près de la cible alors qu'il s'étend vers le substrat dans le cas de la configuration magnétique déséquilibrée. Par conséquent, pour une cathode équilibrée, la cible est soumise à un bombardement ionique plus intense ce qui favorise l'augmentation de sa température de surface.

Étant donné que l'échauffement de la cible est plus marqué pour une cathode équilibrée, la suite de l'étude est réalisée dans ce cas.

Échauffement, puissance et pression

On mesure la densité de flux en face de la cathode équilibrée pour quatre puissances plasma, dans une gamme de pressions comprises entre 0,13 et 2,66 Pa. Les signaux correspondant sont représentés pour chaque puissance figure 4.14. Les fluctuations visibles pour toutes les puissances à 0,13 Pa, sont dues à des instabilités du plasma. En effet à cette faible pression, il était difficile de maintenir un plasma stable.

Pour chaque pression, la mesure a été réalisée trois fois consécutivement (deux fois à 800W - 2,66 Pa), expliquant la présence de trois créneaux (2 à 800W - 2,66 Pa). Pour un groupe de trois créneaux, on constate que l'énergie totale transférée est la même, quelles que soient la pression ou la puissance. Ceci met une nouvelle fois en exergue la bonne reproductibilité des mesures de transferts d'énergie avec le fluxmètre.

L'évolution de l'énergie transférée par les espèces du plasma (augmentation rapide sur la figure 4.14) en fonction de la pression en face d'une cathode équilibrée a été discutée dans la section 4.2.2 de ce chapitre (page 101). Elle dépend essentiellement du transport des espèces vers le substrat, qui est affecté par un nombre croissant de collisions quand la pression augmente. Cependant, on constate que l'énergie transférée par l'émission IR émanant de la cible reste approximativement constante quelle que soit la pression. Comme je l'ai mentionné précédemment, l'émission IR est directement liée à l'échauffement de la cible qui dépend essentiellement du processus de pulvérisation. Cette émission est donc indépendante du transport des espèces et donc peu sensible à la pression. Par conséquent, le fait que l'énergie transférée par émission radiative soit constante pourrait indiquer que les variations de la densité électronique du plasma entre 0,13 et 0,66 Pa sont trop faibles pour influencer l'échauffement de la cible. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait de réaliser des mesures de sonde afin de déterminer l'évolution de la densité électronique du plasma.

Au contraire de la pression, il est clairement visible sur les graphiques de la figure 4.14 que la puissance influence l'énergie transférée par l'émission radiative de la cible. Premièrement, à 100 W la valeur de la densité de

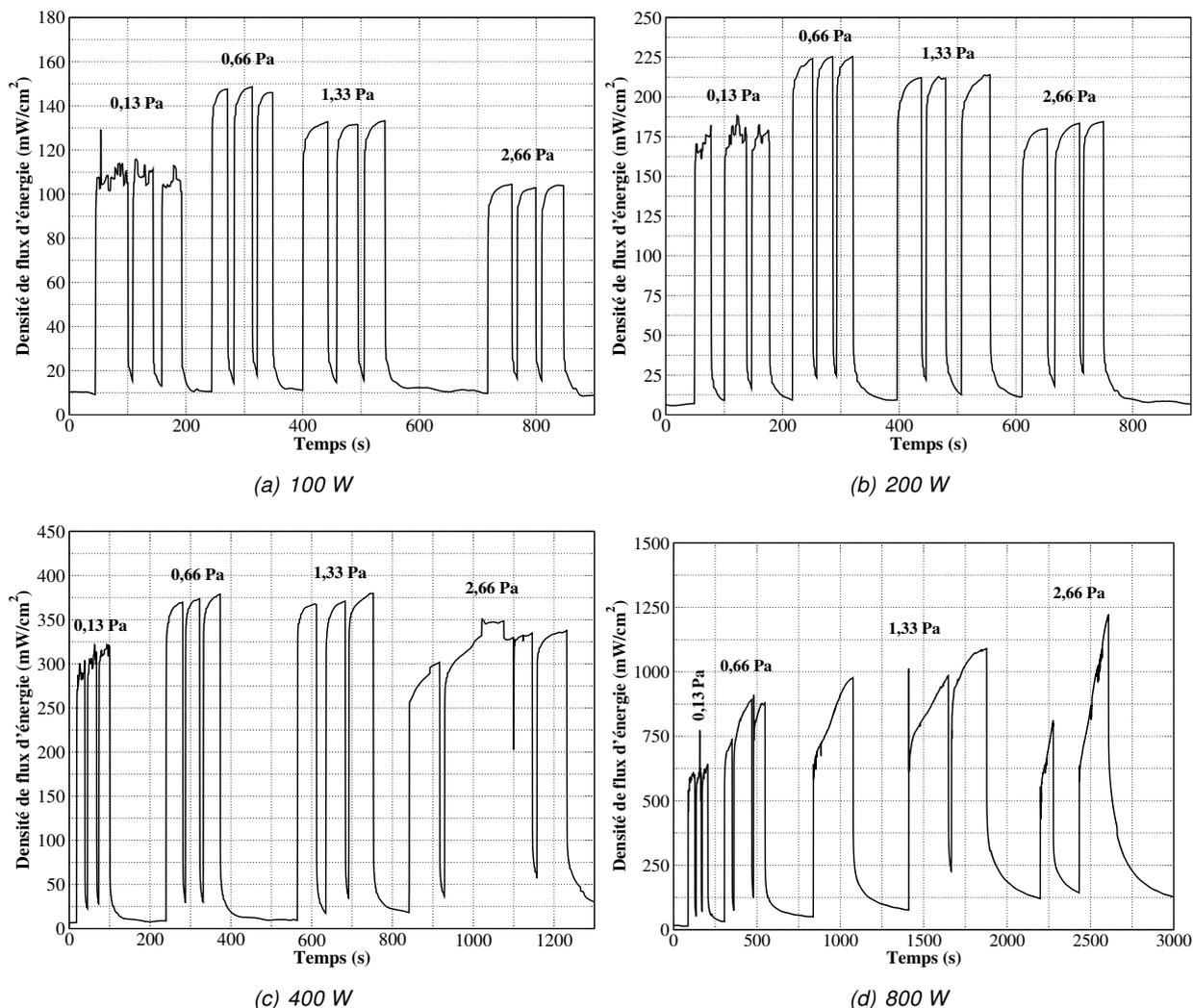


Figure 4.14 – Évolutions temporelles de la densité de flux d'énergie pour chaque puissance, dans une gamme de pressions comprises entre 0,13 et 2,66 Pa.

flux d'énergie à l'équilibre thermique semble être atteinte rapidement (environ 50 s) quelle que soit la pression. Étant donné que le rayonnement IR provient d'une surface chauffée, il devient stable lorsque la température de cette surface ne varie plus, c'est à dire quand l'équilibre thermique est atteint. Au contraire, lorsque la puissance est de 800 W, le temps nécessaire pour atteindre cette valeur semble très long, et le plasma est coupé (après environ 8 min) avant qu'elle ne soit atteinte. Deuxièmement, lorsque la puissance est grande (800 W) la densité de flux de référence, correspondant au flux net échangé entre l'environnement à température ambiante et le fluxmètre à 5°C n'est jamais atteinte après chaque extinction du plasma (cf. figure 4.14(d)). Troisièmement, l'énergie transférée par émission IR semble augmenter quand la puissance augmente.

Afin d'estimer plus précisément la part de l'émission IR sur l'énergie totale transférée au film, les premiers créneaux obtenus à 0,66 Pa sont représentés figure 4.15, et ce pour les quatre puissances. Sur ces mêmes graphiques, on interpole la partie du créneau correspondant à l'énergie transférée par émission radiative afin de déterminer la densité de flux d'énergie à l'équilibre thermique.

L'interpolation des courbes est réalisée à partir d'un bilan énergétique au niveau de la pastille de cuivre [14]. On suppose que la pastille de cuivre, de surface S , de masse m et de capacité calorifique C_p reçoit uniquement

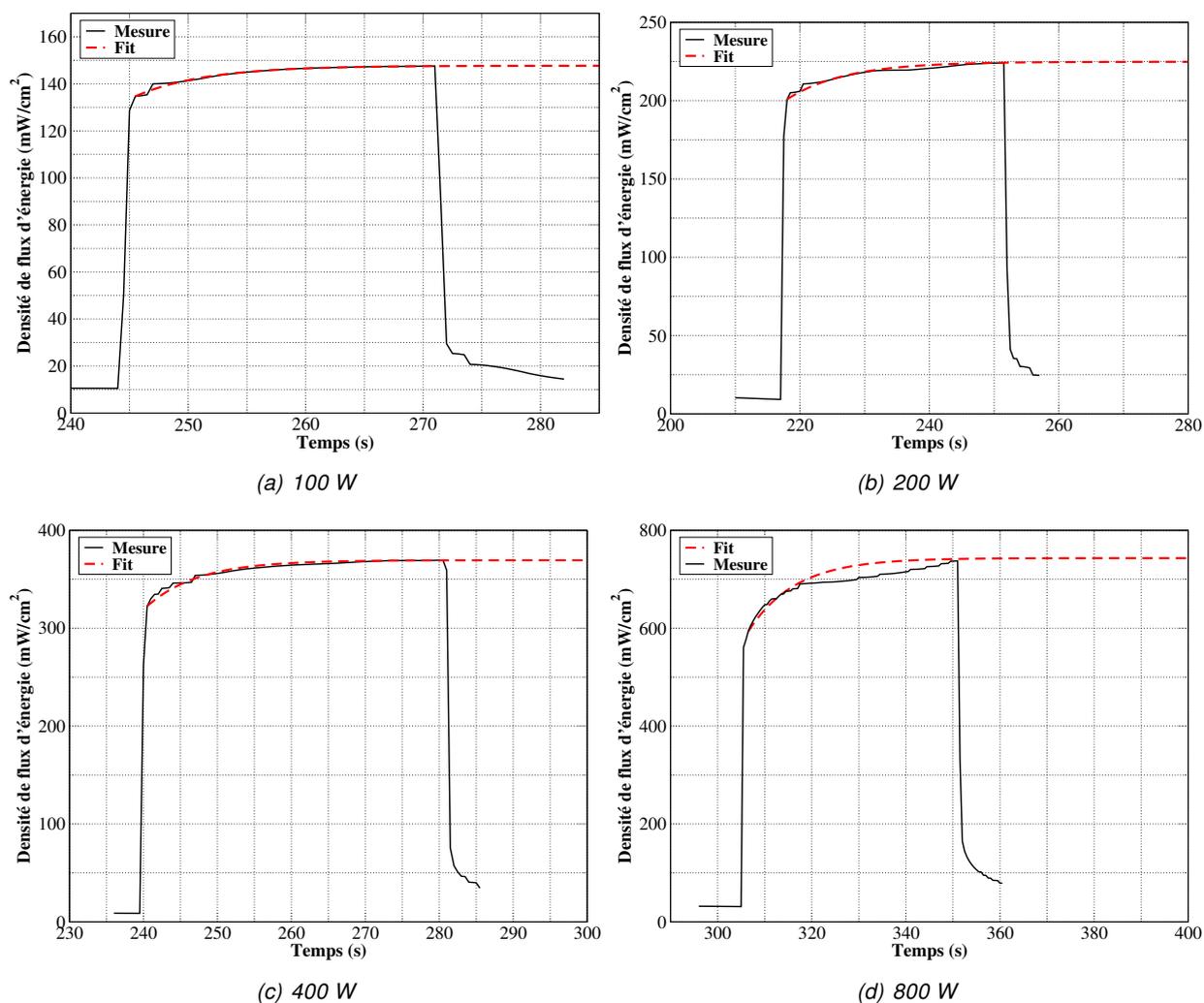


Figure 4.15 – Premier créneau de densité de flux d'énergie pour chaque puissance à 0,66 Pa, ainsi que le fit pour la détermination de la densité de flux d'énergie à l'équilibre thermique.

un flux radiatif émanant de la cible ($\varphi_0 S dt$). On obtient donc l'équation bilan suivante 4.2.

$$\varphi_0 S dt - \frac{T - T_{HFM}}{R} = m C_p dt \quad (4.2)$$

où R est la résistance de contact entre le HFM et la pastille de cuivre.

La solution de cette équation différentielle est donnée par l'équation 4.3.

$$T(t) = \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \right) \varphi_0 S R - T_{HFM} \quad (4.3)$$

avec $\tau = R m C_p$.

En conséquence la densité de flux due à l'émission radiative de la cible est proportionnelle à $(1 - \exp[-\frac{t}{\tau}])$. Ainsi, l'équation de la courbe permettant de déterminer la valeur de la densité de flux d'énergie à l'équilibre est donnée par l'équation 4.4.

$$\varphi_{rad} = \varphi_{offset} + \varphi_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \right) \quad (4.4)$$

avec φ_{offset} la valeur de la densité de flux d'énergie au début du processus thermique, φ_0 l'amplitude de l'augmentation de la densité de flux d'énergie pendant le processus thermique.

De plus, à partir de ces valeurs, et en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann (cf équation 4.5), on peut déterminer la température approximative de la surface de la cible à l'équilibre thermique dont les termes ont été explicités dans le chapitre I (page 19).

$$\varphi_{rad} = f_{Ti/Cu} \sigma (\varepsilon_{Ti} T_{Ti}^4 - \varepsilon_{Cu} T_{Cu}^4) \quad (4.5)$$

Le facteur de forme est égal à 0.1011, les émissivités du titane et du cuivre sont environ égales à 0,5 [8].

Le tableau 4.8 regroupe toutes les valeurs obtenues à partir des graphiques de la figure 4.14 :

- φ_{rad} l'énergie transférée par émission radiative obtenue en tenant compte de l'interpolation ;
- φ_{tot} énergie totale transférée (sans l'offset) en tenant compte de l'interpolation ;
- A la fraction de φ_{rad} par rapport à φ_{tot}
- T la température théorique de la surface de la cible à l'équilibre thermique.

Table 4.8 – Valeurs obtenues à partir des graphiques de la figure 4.15.

Puissances	φ_{tot} (mW.cm ⁻²)	φ_{rad} (mW.cm ⁻²)	T (°C)	A (%)
100W	138	14	210	10
200W	214	23	270	11
400W	360	45	360	13
800W	710	148	580	21

Cette analyse plus précise de l'énergie transférée par émission radiative confirme bien le fait qu'elle augmente en fonction de la puissance. Elle peut être importante, spécialement à 800 W où elle correspond à 21 % de l'énergie totale transférée. De plus, grâce à ces mesures, on montre que la surface de la cible peut atteindre des températures importantes, surtout à 400 et 800 W, qui pourraient avoir des incidences sur les conditions de décharge et de dépôt. Cet aspect sera discuté par la suite.

Échauffement et type de décharge

On compare ensuite l'échauffement de la cible de titane selon le type de décharge. La figure 4.16 représente l'évolution de la densité de flux d'énergie dans les cas de décharges DCMS (a), pDCMS (b) et HiPIMS (c) pour une configuration magnétique équilibrée. On montre que l'échauffement des cibles est accru dans le cas des procédés pulsés.

Les valeurs des densités de flux d'énergie à l'équilibre sont donc estimées, de la même façon que précédemment, à 371, 438 et 667 mW.cm⁻² pour les décharges DCMS, pDCMS, et HiPIMS, respectivement. On peut donc estimer la fraction de l'énergie transférée par émission radiative sur l'énergie totale transférée pour chaque type de décharges :

- 10 % en DCMS ;
- 18 % en pDCMS ;
- 80 % en HiPIMS.

On constate donc que cette fraction augmente pour les procédés pulsés, et que l'énergie transférée par émission radiative devient majoritaire en HiPIMS. Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que la densité de puissance sur la cible dans ce type de procédé est 2 ou 3 fois plus grande – que dans les décharges DCMS et pDCMS.

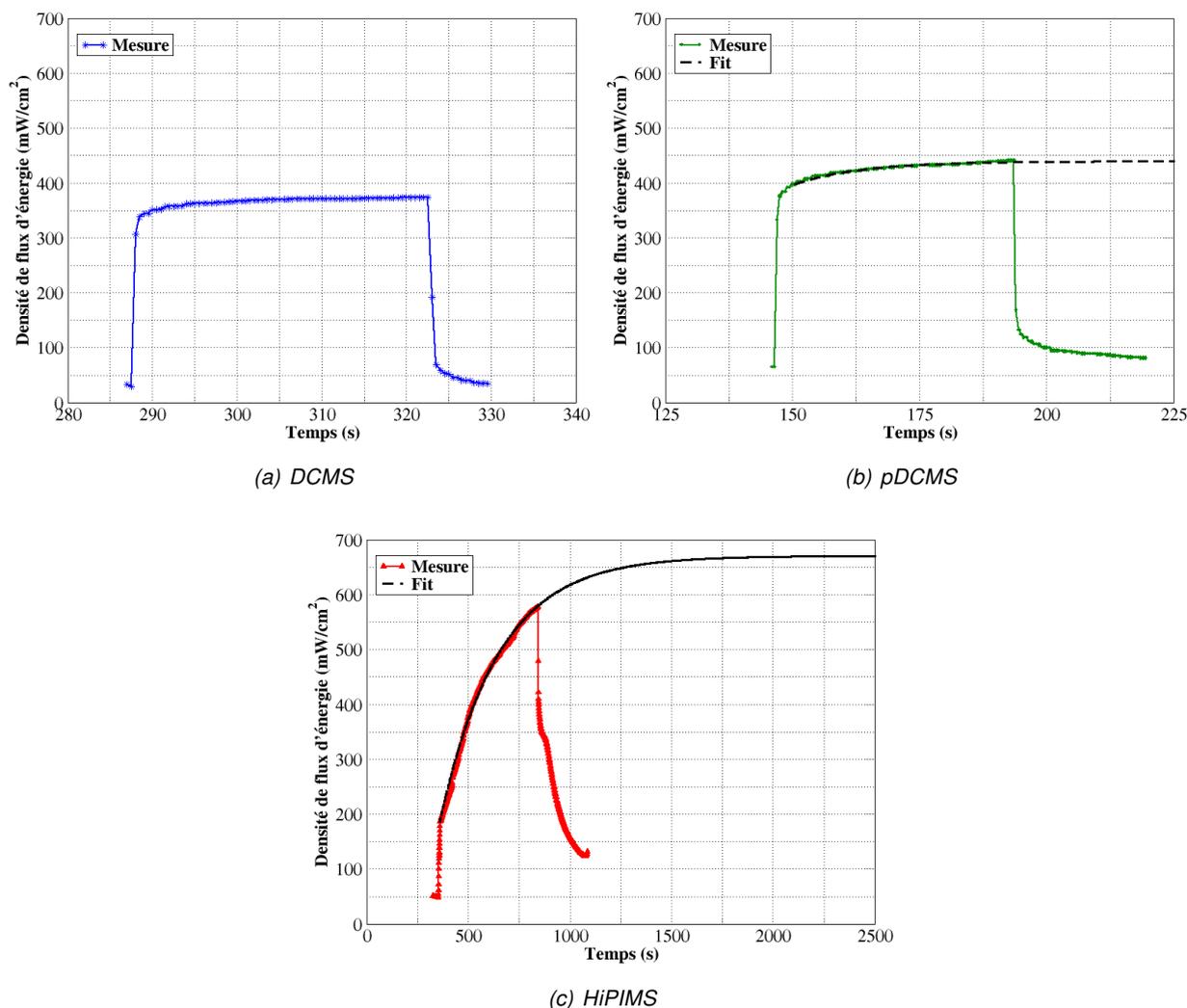


Figure 4.16 – Évolutions de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour trois types de décharges magnétron équilibrées. La puissance moyenne est de 400 W et la pression de 0,66 Pa

De même que pour l'étude précédente, on détermine la température atteinte à la surface de la cible à l'équilibre thermique, pour chaque type de décharges. Elle est estimée à environ 330, 420, et 870°C pour les décharges DCMS, pDCMS, et HiPIMS, respectivement, valeurs extrêmement élevées.

Le fait que la température soit très élevée est un phénomène qui a déjà été observé par le passé [132]. Dans les procédés HiPIMS, une haute température de la cible peut entraîner des modifications dans sa structure. Il a déjà été montré qu'une transition entre les phases alpha et bêta du titane pouvait avoir lieu à 882°C [133, 96]. Ceci a pour effet de modifier le coefficient d'émission secondaire des électrons et donc de modifier les conditions de décharges. Par exemple, Tesar et *al.* ont montré qu'à courant constant, la tension de la cible doit diminuer si sa température est suffisamment élevée pour favoriser l'émission thermique d'électrons [133]. Il faut noter que pour une température modérée (sur Ti typiquement < 882°C), les conditions de décharge peuvent rester inchangées (température atteinte trop faible pour induire des modifications structurales de la cible), et donc l'échauffement de la cible peut passer complètement inaperçu. Ceci est le cas dans nos conditions de dépôt pour lesquelles aucune variation de V_D et I_D n'a été détectée. Cependant, d'après nos mesures, il apparaît clairement que l'émission radiative reçue par le substrat dans ces gammes modérées de température, constitue un apport énergétique

non négligeable. Par conséquent les conditions de dépôt devraient en être affectées. Naturellement la valeur de l'énergie transférée par émission IR dépend des propriétés optiques du films (absorption dans l'IR).

Dépôt d'alliages haute entropie

Pour cette étude, le fluxmètre a été placé dans un réacteur dédié au dépôt d'alliages haute entropie : l'enceinte DePHY du GREMI décrite dans le chapitre I (cf. section 4.1.1, page 96). Étant donné que plusieurs cibles sont utilisées pour le dépôt de HEA, l'effet conjugué de ces diverses sources d'infrarouges peut s'avérer critique, d'autant plus qu'il peut être difficile d'obtenir un bon contact thermique entre les matériaux, composant une cible mosaïque et la cathode. Afin de quantifier l'énergie transférée par l'émission radiative émanant de chaque cible et d'en déterminer sa contribution par rapport à l'énergie totale transférée, on a réalisé des mesures de transferts d'énergie lors du dépôt de HEA.

Les mesures ont été réalisées en appliquant alternativement des puissances comprises entre 50 et 350 W à chacune des cibles, à une pression constante de 0,25 Pa. La figure 4.17 représente les évolutions temporelles des densités de flux d'énergie dans ces conditions expérimentales.

Aucun échauffement de la cible d'aluminium n'est détecté, contrairement aux deux cibles mosaïques dont l'échauffement est visible à partir de 300 W pour la cible de CrCu, et à partir de 150 W pour celle FeCoNi. D'autre part les résultats semblent en accord avec ceux obtenus pour le titane, ainsi qu'avec ceux cités dans l'introduction du chapitre précédent, évoquant l'influence de la puissance sur l'échauffement de la cible. On constate que l'énergie transférée par l'émission IR de la cible de CrCu reste approximativement constante quelle que soit la puissance, alors qu'elle augmente avec la puissance pour la cible de FeCoNi.

Afin de comparer l'échauffement des différentes cibles et de déterminer plus précisément les fractions de φ_{rad} par rapport à l'énergie totale transférée, les créneaux de densité de flux correspondant à une puissance de 200 W ont été étudiés. Ils sont représentés figure 4.18. On estime ainsi que le transfert d'énergie induit par l'émission IR correspond à 20 % de l'énergie totale transférée pour les cibles Al et CrCu, alors qu'il correspond à 40 % pour la cible de FeCoNi. Cette cible est composée de 3 métaux différents. Les différentes pièces de fer, de cobalt et de nickel sont découpées de façon à obtenir la même proportion de chaque métal. Afin que chaque pièce soit fixée sur la cathode magnétron, elles sont empilées ou positionnées les unes à côté des autres. En conséquence il est très difficile d'assurer un bon contact thermique entre chaque pièce métallique et la cathode. Il est donc possible de se retrouver dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées dans la littérature pour confectionner des cible chaudes [134, 92, 93], c'est à dire dans le cas d'une déconnexion thermique partielle induisant un refroidissement moins efficace. Il n'est donc pas étonnant de constater un échauffement important dans le cas de cette cible mosaïque.

Les mesures de transferts d'énergie lors du dépôt de HEA mettent une nouvelle fois en évidence la grande part de l'énergie transférée par l'émission IR d'une cible à la surface du film et que des aspects techniques (par exemple une mauvaise fixation d'une cible) aient un rôle sur les conditions de croissance sans que cela soit suspecté.

Synthèse sur l'échauffement des cibles

La part importante de l'énergie transférée par l'émission radiative due à l'échauffement de la cible a été clairement mise en évidence pour les deux types de dépôts. Cependant, il est nécessaire de rappeler que la surface du HFM est refroidie en permanence à 5°C. Ceci ne correspond pas à des conditions conventionnelles de dépôts, en effet la température du substrat est généralement supérieure à 20°C. En conséquence, lors de dépôts de films cette contribution énergétique devrait être inférieure.

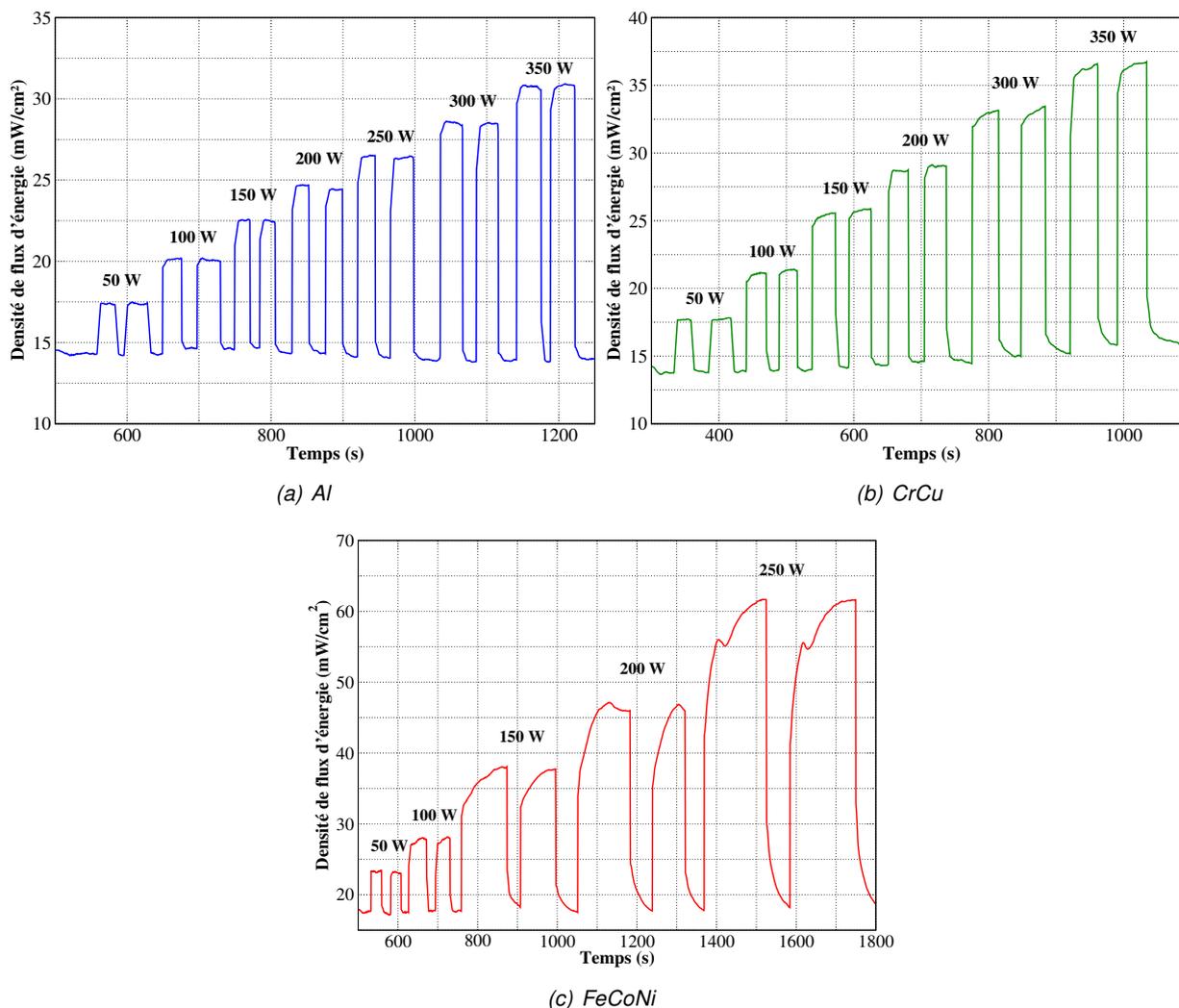


Figure 4.17 – Évolution des densités de flux en fonction du temps pour trois cibles, et pour plusieurs puissances. La pression d'argon est de 0,25 Pa

4.2.6 Dépôt de TiO₂

Le fluxmètre est placé dans l'enceinte de Mons décrite dans la section 4.1.1 de ce chapitre (page 95), en face d'une cathode déséquilibrée. Les mesures ont été réalisées lors du dépôt de TiO₂. La puissance plasma était de 400 W. L'énergie transférée a été mesurée en fonction du pourcentage de dioxygène injecté dans l'enceinte (%O₂), tout en gardant la pression totale constante à 0,66 Pa. Ce pourcentage est calculé à partir de l'équation 4.6.

$$\%O_2 = \frac{\Phi_{O_2}}{\Phi_{Ar} + \Phi_{O_2}} \quad (4.6)$$

Sur la figure 4.19, on représente l'évolution temporelle de la densité de flux d'énergie. Les énergies transférées associées sont représentées en fonction du pourcentage de dioxygène sur la figure 4.20. Chaque mesure a été réalisée trois fois dans le but d'illustrer la reproductibilité des mesures de transferts d'énergie.

Les valeurs de densité de flux d'énergie élevées sont dues à la configuration magnétique de la cathode utilisée pour ces mesures (cf section 4.2.2 de ce chapitre, page 101). En effet, elles ont été réalisées avec la cathode

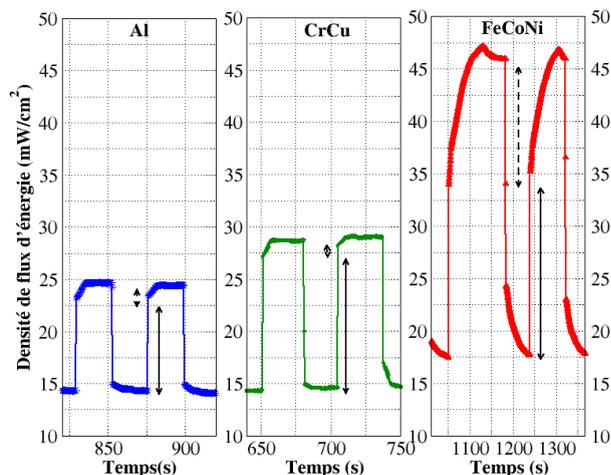


Figure 4.18 – Évolutions de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour trois cibles mosaïques. Une puissance de 200 W a été alternativement appliquée sur chaque cible.

fortement déséquilibrée, c'est à dire dans le cas pour lequel une quantité importante d'espèces ionisées arrivent jusqu'au substrat.

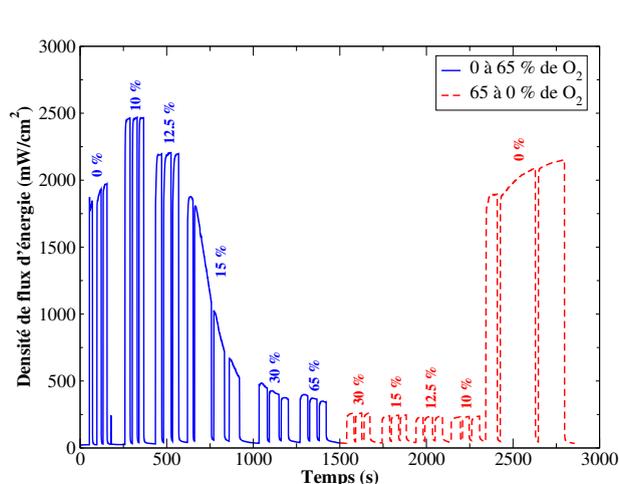


Figure 4.19 – Signal du fluxmètre.

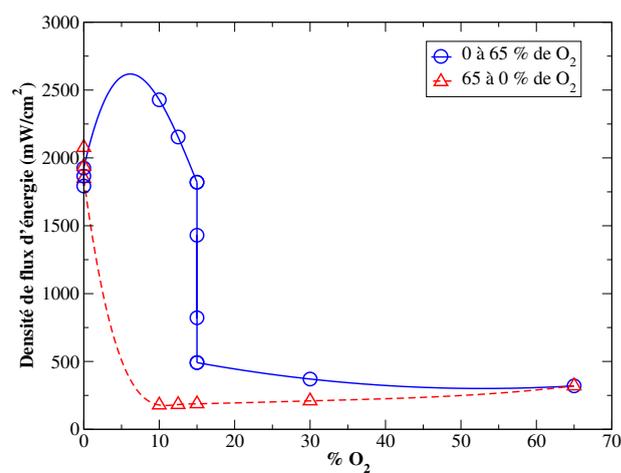


Figure 4.20 – Densité de flux d'énergie en fonction du pourcentage de O₂.

Les mesures ont été réalisées lors du dépôt de TiO₂ par DCMS déséquilibrée, à une puissance de 400 W, pour une pression de 0,66 Pa et un flux de dioxygène croissant puis décroissant.

L'évolution de l'énergie transférée décrit une hystérésis lorsqu'on augmente, puis diminue le pourcentage de O₂ injecté dans l'enceinte. Comme je l'ai mentionné dans le chapitre précédent (section 2.3, page 86), ce phénomène est couramment détecté sur l'évolution des autres paramètres du procédé, tels que la tension de décharge ou la vitesse de dépôt [111]. L'énergie totale transférée dépend essentiellement du nombre et de l'énergie des espèces interagissant avec la surface. Elle semble atteindre une valeur maximale d'environ 2650 mw/cm², lorsqu'on injecte 6 % de O₂. Pour des pourcentages de O₂ supérieurs à 12,5 %, l'énergie transférée chute, pour devenir stable lorsqu'on augmente à nouveau le pourcentage de O₂ (à 30 %). Cette chute correspond à la transition entre les régimes métallique et oxyde. Le régime oxyde apparaît lorsqu'une couche de TiO₂ recouvre entièrement la cible, ce qui influence les conditions de dépôt. Lorsque le pourcentage de O₂ devient trop faible,

cette couche est pulvérisée et la transition vers le régime métallique à lieu (après 10 % dans notre cas).

La forme des crêneaux obtenus à 15, 30 et 65 % de O_2 (cf. figure 4.19) montre que la transition métal-oxyde est lente (quelques minutes) et s'étend sur plusieurs signaux tandis que la transition oxyde-métal, qui a lieu entre 10 et 0 % de O_2 semble franche et rapide. Cependant, il est difficile de comparer les cinétiques de ces deux transitions, étant donné qu'aucun point de mesure n'a été relevé entre 10 et 0 %.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu juste avant la transition, on étudie les évolutions de la vitesse de dépôt et de l'énergie déposée par atome (calculée à partir de l'équation 4.1), en fonction du pourcentage de O_2 injecté dans l'enceinte (cf figure 4.21). La vitesse de dépôt atteint une valeur maximum ($> 1,5$ nm/s avec le fit) puis diminue fortement lorsque la transition vers le régime oxyde s'opère. R_D atteint ensuite une valeur qui reste constante durant le mode oxyde. Cette valeur maximale de R_D semble être atteinte pour un pourcentage de O_2 égal à 6 %, correspondant au maximum de l'énergie transférée enregistré (cf figure 4.20). Cette augmentation pourrait être due à l'adsorption des atomes d'oxygène sur le film de titane, en croissance sur le substrat de cuivre. Ce phénomène a déjà été évoqué par Snyders et *al.* [99] et correspond à une oxydation du film métallique ("getter effect"). Cette augmentation d'environ 500 mW/cm^2 correspondrait donc à l'énergie transférée par la réaction d'oxydation du film de titane ($\varphi_{ox,mesuree}$). L'énergie transférée par la réaction d'oxydation ($\varphi_{ox,estimee}$) du titane à partir de O_2 peut être estimée à partir des équations 2.4 et 2.5 (page 55). La pression partielle de dioxygène est estimée à 0.1 Pa, cependant comme je l'ai mentionné dans le chapitre précédent, avant la transition il a été montré que p_{O_2} était nulle car O_2 est consommé par le film de titane se formant sur toutes les parois [99]. Comme c'est à ce mécanisme qu'on s'intéresse, on prend en compte dans le calcul la valeur de p_{O_2} qui serait mesurée sans plasma. Le coefficient de collage des atomes d'oxygène sur le titane étant égal à 1 [135, 136], en prenant 300 K comme température de gaz, on détermine $\varphi_{ox,estimee} = 600$ mW/cm^2 . Cette valeur est donc en accord avec $\varphi_{ox,mesuree}$. Par conséquent il semble que le pic de densité de flux d'énergie, relevé sur la figure 4.20 corresponde à l'énergie libérée lors du processus que l'on veut estimer : l'énergie transférée lors de l'oxydation du film en croissance. Une réaction chimique aurait donc lieu en surface du substrat avant la transition, qui est mise en évidence via les transferts d'énergie.

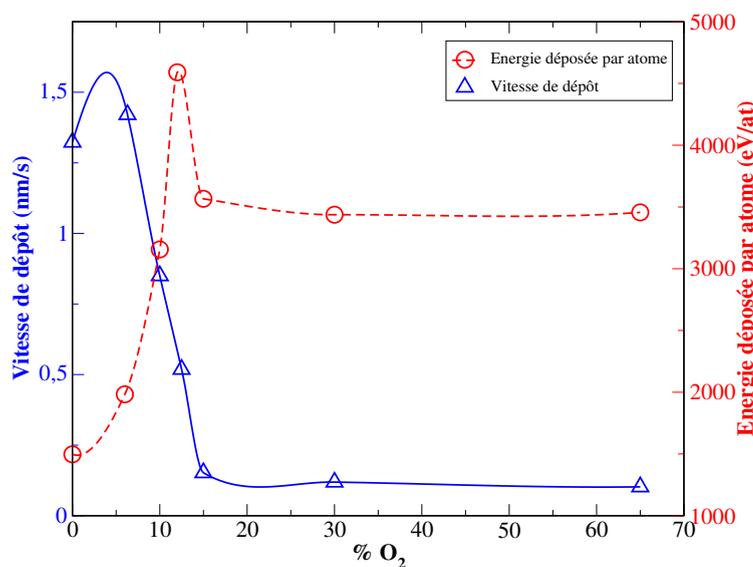


Figure 4.21 – Évolutions de la vitesse de dépôt et de l'énergie déposée par atome lorsqu'on augmente le pourcentage de O_2 injecté dans l'enceinte. Mesures réalisées lors de la pulvérisation DCMS d'une cible de titane à une puissance de 400 W et une pression de 0.66 Pa. La cathode était déséquilibrée.

La formation d'un oxyde dans le film ($\% \text{ de } O_2 < 10 \%$) n'est pas visible sur l'évolution de l'énergie déposée

par atome (cf figure 4.21). L'énergie déposée par atome est calculée à partir de la vitesse de dépôt, déterminée à partir de l'épaisseur des films. R_D dépend de la densité des films ainsi que de l'efficacité de la pulvérisation. Étant donné que ces deux derniers paramètres varient énormément quand on se rapproche de la transition, il n'est pas étonnant de ne pas détecter l'oxydation du film sur l'évolution de l'énergie déposée par atome. Cependant, le nombre de points de mesures dans cette zone intéressante s'avère insuffisant.

Pour un pourcentage de O_2 égal à 12,5 %, l'énergie déposée par atome est maximale et vaut environ 4,5 keV/at. De même que pour les valeurs obtenues en HiPIMS (cf. section 4.2.3 de ce chapitre, page 105), cette énergie est très élevée. Les densités de flux d'énergie mesurées étant élevées, des énergies déposées par atome importantes étaient attendues. Cette valeur ne semble pas être due à des réactions de surface mais plutôt à des transferts d'énergies induits par l'interaction de particules énergétiques présentes dans le plasma et le film en croissance. Snyders et al. [99] ont mis en évidence un pic de tension pendant la transition vers le régime oxyde qui montrerait un changement important dans la décharge plasma. De plus il a déjà été mis en évidence que des ions négatifs O^- , ayant une énergie proche de la tension appliquée à la cible, pouvaient être émis au niveau de la cible lorsque elle est oxydée [137, 83]. Par conséquent, ces ions négatifs très énergétiques pourraient jouer un rôle non négligeable dans la croissance du film en lui transférant leur énergie cinétique tout au long du régime oxyde.

Après la transition l'énergie déposée par atome diminue pour atteindre une valeur constante pendant le mode oxyde. L'énergie transférée au film en croissance dépend des nouveaux paramètres de décharge dans ce mode. En effet, durant ce mode le degré d'ionisation, la densité électronique, et la création de composés TiO_x sont autant de paramètres qui changent complètement le procédé de dépôt. Par conséquent le fait que les énergies déposées par atome dans le mode oxyde soient différentes de celles mesurées dans le régime métallique n'est pas surprenant. Les mesures indiquent que cette énergie est supérieure à celle déposée dans le mode métallique. Ceci est en accord avec les travaux de Leroy et al. [23]. Les auteurs ont mesuré la densité de flux d'énergie au moyen d'une sonde calorimétrique lors de la pulvérisation réactive d'une cible cylindrique de titane. Ils ont donc pu déterminer le flux d'énergie par atome de titane incident à la sonde. Durant le mode oxyde, il était 12 fois supérieur à celui obtenu durant le mode métallique. Dans notre cas un facteur entre 2 et 3 a été obtenu.

On a montré dans cette partie que les transitions métal-oxyde et oxyde-métal sont visibles sur l'évolution de l'énergie transférée au substrat.

De plus, il semble qu'une oxydation du film de titane déposé dans le mode métallique ait lieu avant de passer dans le mode oxyde.

Les valeurs élevées de densité de flux d'énergie et d'énergies par atome déposé ont été attribuées d'une part à la configuration magnétique de la cathode, en accord avec ce qui a été montré précédemment dans ce chapitre, d'autre part à la production d'ions négatifs d'oxygène durant le régime oxyde. Bien que la présence de O^- ait été déjà évoquée par différents groupes de recherche, il serait nécessaire de coupler les mesures de transferts d'énergie avec des diagnostics plasma afin de vérifier ou non leur présence.

4.2.7 Dépôt de Al_2O_3

On mesure ensuite l'énergie transférée au film lors de la pulvérisation réactive (dioxygène) d'une cible d'aluminium. Les caractéristiques physiques du système Al/O_2 sont très différentes de celles du système Ti/O_2 . En effet le coefficient d'émission secondaire des électrons de l'aluminium est inférieur à celui de son oxyde (cf. section 2.3.2 du chapitre 2, page 88). De plus, la réaction de l'oxygène avec l'aluminium ne peut former qu'un seul oxyde stable : Al_2O_3 ; contrairement au titane qui peut en former plusieurs tels que le TiO , le Ti_2O_3 et le TiO_2 [138].

Pour cette étude, le fluxmètre a donc été placé dans l'enceinte DePhY décrite dans la section 4.1.1 de ce chapitre (page 96). Pour l'ensemble des résultats présentés, la puissance plasma était de 400 W pour une pression totale constante tout au long de l'expérience, de 0,4 Pa.

Évolution de la tension de décharge

On mesure dans un premier temps, l'évolution de la tension de décharge en fonction du pourcentage de O_2 (calculé selon l'équation 4.6, page 120). Le pourcentage de O_2 varie tout d'abord de 0 à 50 % puis de 50 à 0 %. L'évolution de V_D , représentée figure 4.22, correspond à celle mesurée classiquement dans les procédés de pulvérisation magnétron réactive. En effet, elle décrit une hystérésis comme je l'ai expliqué dans le chapitre précédent.

Dans notre cas, la valeur de la tension durant le mode métal est égale à 395 V. Elle augmente légèrement à partir d'un pourcentage de O_2 égal à 8 %, et ce jusqu'à la transition vers le régime oxyde. Ce phénomène a déjà été étudié par Depla et *al.* et est attribuée à la diminution du γ_{ISEE} induite par la chimisorption des atomes d'oxygène sur la surface de la cible d'aluminium [105] (cf. section 2.3 du chapitre 2, page 86). La transition métal-oxyde a lieu pour un pourcentage de O_2 égal à 16,5 %. A partir de cette valeur, la cible est complètement empoisonnée (oxydée). Son γ_{ISEE} augmente fortement induisant une chute de V_D . V_D reste constante à 290 V tout au long du régime oxyde. La transition oxyde-métal a lieu lorsqu'on diminue le pourcentage de O_2 , à 7,5 %, et la tension augmente à nouveau pour retrouver sa valeur initiale.

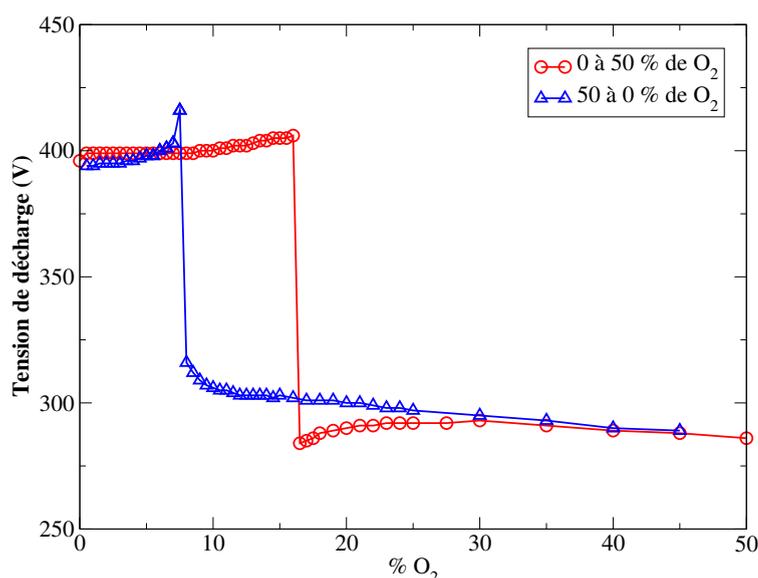


Figure 4.22 – Évolution de la tension appliquée à la cathode durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium. La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa.

Spectroscopie optique d'émission

Dans un second temps, des mesures OES ont été réalisées pour des séquences de plasma ON de 30 s. Pour les pourcentages de O_2 correspondant aux transition métal-oxyde et oxyde-métal, 16,5 % et 7,5 % deux points de mesures ont été réalisées : un premier point juste après l'allumage du plasma ($t=5$ s) et un second juste avant son extinction ($t=25$ s). Pour les autres pourcentages, un seul point à $t=5$ s a été relevé. Une illustration de ce protocole de mesure est présentée sur la figure 4.23.

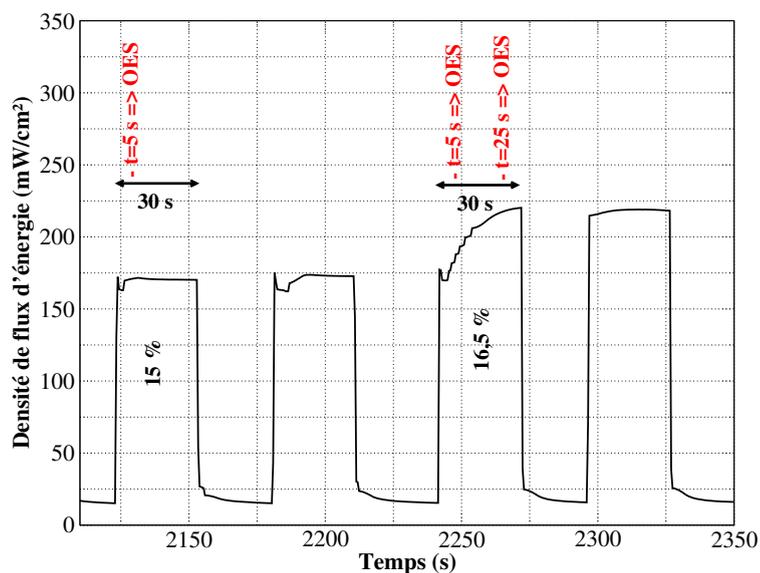


Figure 4.23 – Illustration du protocole de mesure OES.

Les rapports des raies Al/Ar et O/Ar sont représentés en fonction du pourcentage de dioxygène sur la figure 4.24. Un agrandissement des points obtenus entre 15 et 17 % O_2 est présenté sur les figures 4.24 (b) et (a). Les points A et B puis A' et B' correspondent respectivement aux deux points de mesure pris pendant la transition métal-oxyde et celle oxyde-métal (A,A' à $t=5$ s et B,B' à $t=25$ s).

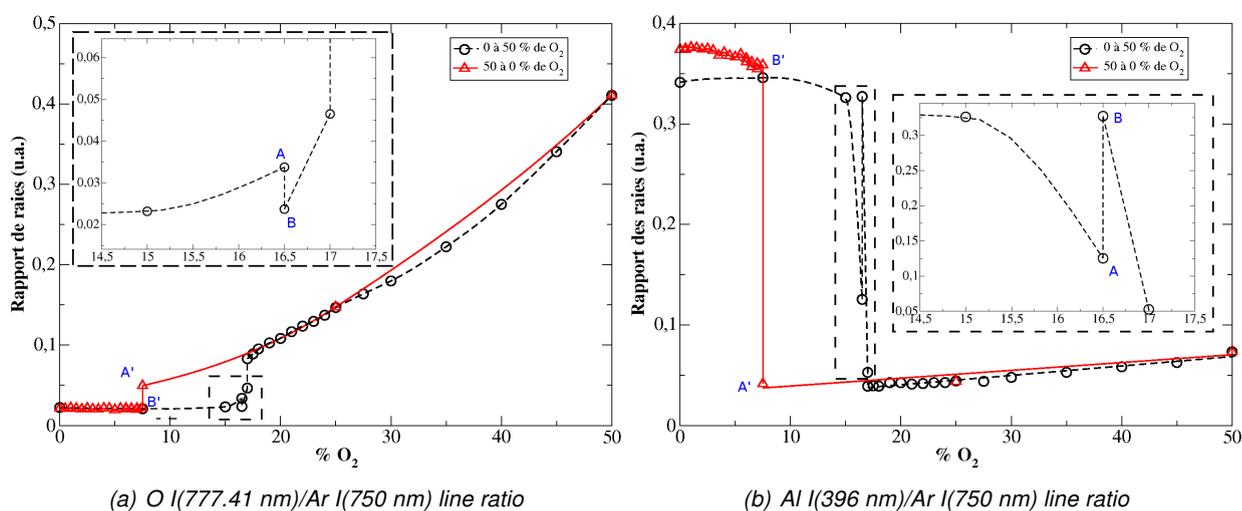


Figure 4.24 – Évolutions des rapports O I(777.41 nm)/Ar I(750 nm) et Al I(396 nm)/Ar I(750 nm) en fonction du pourcentage de O_2 pendant le dépôt de Al_2O_3 par DCMS équilibrée.

De même que les autres paramètres de la décharge, le rapport des différentes raies révèle la présence de deux transitions et d'une hystérésis. Lorsqu'on augmente le pourcentage de O_2 on observe plusieurs phases :

- $0 < \Phi_{O_2} < 16.5 \%$: le rapport Al/Ar est à son maximum (cf figure 4.24(b)) tandis que le rapport O/Ar garde une valeur minimale. En effet, durant le mode métal, le plasma de pulvérisation est composé d'atomes d'aluminium éjectés tandis que la majorité des atomes d'oxygène est piégée sur les parois.
- $16,5 \% < \Phi_{O_2} < 17 \%$ (transition) : entre 15 et 16,5 % le rapport Al/Ar augmente tandis que le rapport O/Ar diminue, ce qui est une évolution attendue pour atteindre le mode oxyde. Cependant, entre les points A et B réalisés à 16,5 %, Al/Ar augmente tandis que O/Ar diminue, signifiant un retour vers le mode métal. Lorsque le pourcentage de O_2 est augmenté à 17 %, les deux rapports de raies tendent vers les valeurs caractéristiques du mode oxyde.
- $16,5 \% > \Phi_{O_2} > 50 \%$: pendant le mode oxyde, le rapport O/Ar augmente linéairement avec le pourcentage d'oxygène.

Les évolutions des rapports de raies entre 16,5 et 17 % de O_2 s'expliquent par la compétition entre l'empoisonnement de la cible et sa pulvérisation. Au point A, le pourcentage de O_2 est suffisant pour que la cible soit oxydée. Cependant, au point B la pulvérisation prend le pas sur l'oxydation de la cible. Le temps d'interaction entre le plasma et la cible qui s'est écoulé depuis le point A a été suffisant pour pulvériser complètement la couche de passivation et revenir vers le mode métal.

Lorsqu'on diminue le pourcentage de O_2 injecté dans l'enceinte, on rejoint naturellement le mode métal et ce, pour un pourcentage de 7,5 %. Entre les deux points de mesure A' et B' relevés à ce même pourcentage, le rapport Al/Ar augmente et le rapport O/Ar diminue, tendance qui se confirme dans le mode métal. Dans ce cas, il n'y a pas de compétition entre la pulvérisation de la cible et son oxydation. En effet, d'une part le pourcentage de O_2 diminue et d'autre part le plasma pulvérise la cible, toutes les conditions sont donc réunies pour une élimination rapide de la couche de passivation présente sur la cible. Il est donc logique que la transition oxyde-métal soit franche.

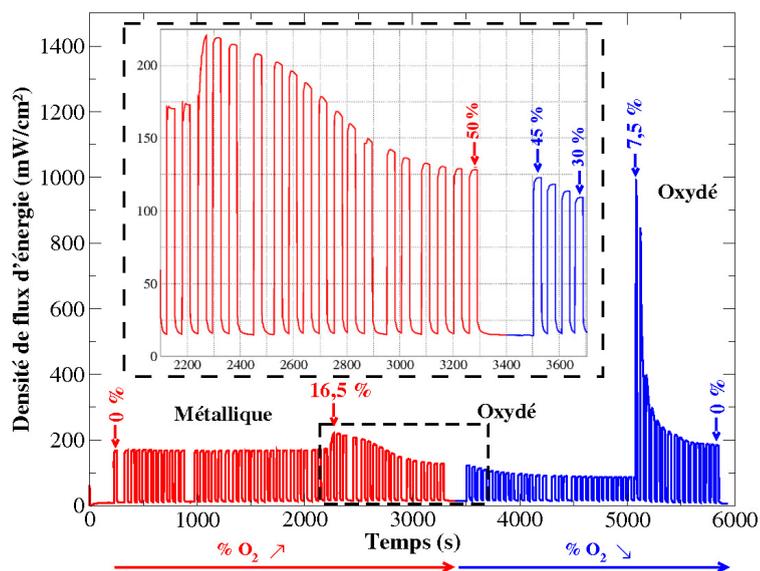
Mesures de l'énergie transférée

On mesure la densité de flux d'énergie en fonction du pourcentage de O_2 de deux manières différentes. Les signaux obtenus sont présentés sur la figure 4.25. Dans les deux cas, chaque créneau correspond à un pourcentage de O_2 , et les densités de flux d'énergie sont mesurées en augmentant puis en diminuant le pourcentage de O_2 . Pour les signaux représentés sur la figure 4.25(a), le temps d'acquisition était fixé à 30 s. C'est à dire que le plasma était allumé pendant 30 s pour chaque valeur du pourcentage de O_2 . Pour les signaux représentés sur la figure 4.25(b), le temps d'acquisition n'était pas fixé. Le plasma était éteint lorsque une valeur stable de la densité de flux était atteinte.

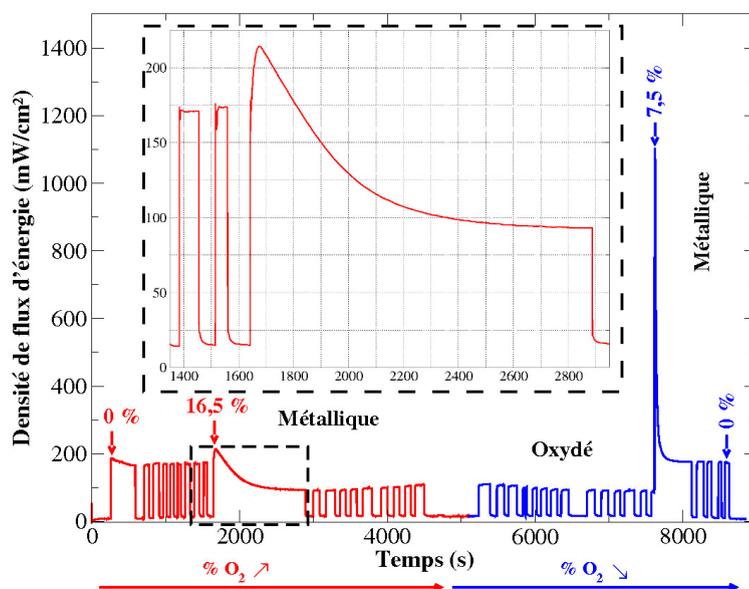
De même que pour le dépôt de TiO_2 , ces mesures de transferts d'énergies mettent en évidence des transitions nettes entre métal et oxyde ainsi qu'un phénomène d'hystérésis (cf figure 4.26). La transition métal-oxyde a lieu lorsque 16,5 % de O_2 sont injectés dans l'enceinte, tandis que la transition oxyde-métal a lieu quand ce pourcentage est diminué et égal à 7,5 %, ce qui est en accord avec l'évolution de V_D et les résultats OES. La valeur de la densité de flux d'énergie est constante pendant le régime métal (φ_{metal}) et est d'environ 150 mW.cm^{-2} . La valeur de la densité de flux d'énergie caractéristique du mode oxyde est déterminée à partir des mesures réalisées lorsqu'on attendait une valeur stable de φ_{tot} (cf figure 4.25(b)). On a donc $\varphi_{oxyde} \approx 90 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Les évolutions temporelles de la densité de flux d'énergie durant la transition métal-oxyde, représentées sur les figures 4.25(a) et 4.25(b) sont différentes. Dans les deux cas les créneaux correspondant à cette transition sont agrandis.

En examinant le zoom de la figure 4.25(b), on constate que φ_{oxyde} est atteinte pour un pourcentage de O_2 de



(a) Dans ce cas, le temps d'acquisition était fixé à 30 s



(b) Dans ce cas, une valeur stable de l'énergie transférée est attendue avant l'extinction du plasma

Figure 4.25 – Mesures de densité de flux d'énergie durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium en fonction du temps. La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa. Chaque créneau correspond à un pourcentage de dioxygène différent. Les créneaux correspondant à la transition vers le régime oxydé ont été agrandi.

16,5 %, après une séquence d'allumage du plasma d'environ 20 min. Au contraire, dans le cas d'un temps d'acquisition de 30 s cette valeur de $90 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ n'est atteinte qu'après avoir augmenté puis diminué le pourcentage de O_2 , c'est à dire pour 30 % de O_2 . On détermine le temps effectif d'allumage du plasma nécessaire pour que φ_{oxyde} soit atteinte : 21 séquences de 30 s (entre 16,5 et 30 % de O_2), soit environ 10 min.

Ces résultats montrent que la cinétique et la durée de la transition métal-oxyde dépendent du protocole expérimental. Le processus d'empoisonnement de la cible étant la cause de cette transition, il semble que l'oxydation

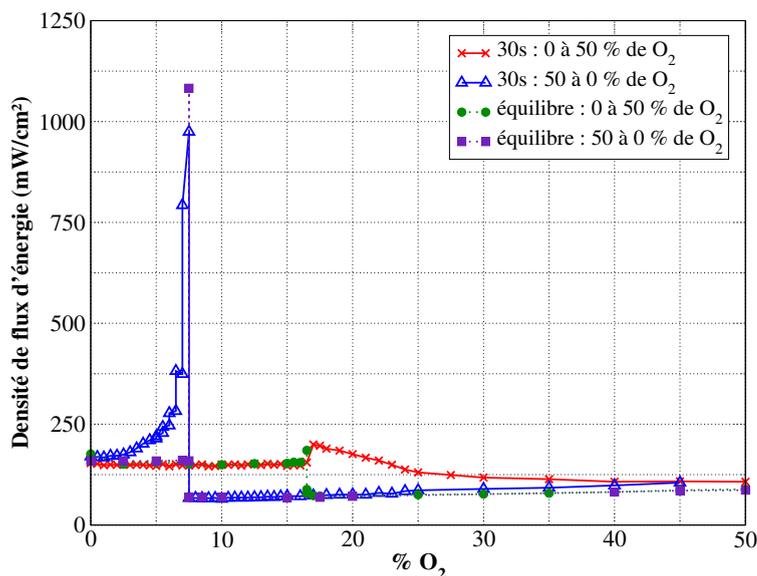


Figure 4.26 – Densité de flux d'énergie durant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium en fonction du pourcentage de O_2 . La puissance était de 400 W et la pression de 0,4 Pa. Chaque créneau correspond à un pourcentage de dioxygène différent. Les créneaux correspondant à la transition vers le régime oxydé ont été agrandis.

de l'aluminium dépend de la quantité de O_2 injectée ainsi que du temps d'interaction avec le plasma, ce qui est attendu. Lorsque le pourcentage de O_2 dans l'enceinte augmente, il y a naturellement davantage d'atomes d'oxygène disponibles pour oxyder la cible, il est donc logique que le temps nécessaire pour l'oxyder totalement soit moins important dans ce cas (c'est à dire dans le cas de séquences de mesures de 30 s).

Enfin, ce résultat est très important lorsqu'on compare les paramètres de décharge (V_D , n_e , V_p ...) avec les caractéristiques des dépôts (E_{at} , structure cristalline...) à la transition. Ceci est souvent négligé alors que les mesures de tension ou des paramètres plasma sont des mesures rapides (de l'ordre de la seconde), contrairement aux dépôts de films qui impliquent de longues durées (de plusieurs minutes).

Sur les graphiques de la figure 4.25, on constate que le maximum d'énergie transférée durant la transition oxyde-métal est bien supérieur à celui détecté durant la transition métal-oxyde. De plus, le processus de transition semble plus rapide. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu durant les deux transitions, on les représente séparément.

Comparaison des deux transitions

Énergie transférée et tension de décharge

Les figures 4.27(a) et 4.27(b) représentent les évolutions de la densité de flux d'énergie et de la tension de décharge en fonction du pourcentage de O_2 , respectivement, durant la transition métal-oxyde et durant la transition oxyde-métal. On constate deux comportements différents :

- transition métal-oxyde (cf figure 4.27(a)) : à 16,5 % de O_2 , l'énergie transférée augmente rapidement de $\Delta\varphi_1=45 \text{ mW.cm}^{-2}$, puis diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur stable pendant le régime oxyde ;
- transition oxyde-métal (cf figure 4.27(b)) : à 7,5 % de O_2 , l'énergie transférée augmente brutalement de $\Delta\varphi_2=800 \text{ mW.cm}^{-2}$, puis diminue pour atteindre la valeur caractéristique du régime métal.

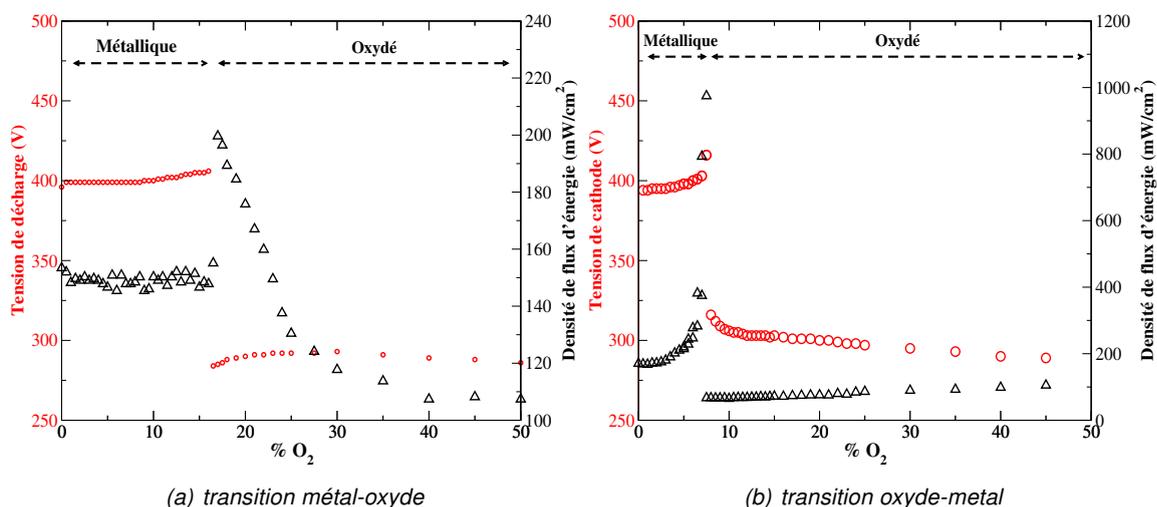


Figure 4.27 – Évolutions de la densité de flux d'énergie (triangles noirs) et de la tension de décharge (cercles rouges) en fonction du pourcentage de O_2 .

Comme discuté précédemment, la tension augmente de 8,5 à 16 % de O_2 du fait de la chimisorption des atomes d'oxygène. Au contraire, l'énergie transférée reste constante, dans ce domaine, jusqu'au début de la transition. Ceci montre que la chimisorption au niveau de la cible n'a aucune influence sur les conditions énergétiques au niveau du substrat, ce qui était attendu.

Au début de la transition métal-oxyde, un saut de densité de flux d'énergie d'environ 40 mW.cm^{-2} est mesuré. Étant donné qu'aucune variation de la tension de décharge n'est détectée, ce saut ne peut pas être attribué à un changement du plasma de pulvérisation, c'est-à-dire d'état de la cible. En première approximation, l'oxydation du film métallique est évoquée pour expliquer ce saut. De même que dans le premier chapitre, on estime donc l'énergie transférée par la réaction d'oxydation de l'aluminium pour une pression partielle de O_2 de 0,1 Pa (16,5 % de O_2) soit entre 4 et 18 mW.cm^{-2} . Cette gamme de densité de flux est faible comparée à la valeur de 40 mW.cm^{-2} mesurée, cependant, cette estimation est réalisée avec un coefficient de collage de O_2 sur Al ($=10^{-2}$). Dans notre plasma, O_2 est partiellement dissocié, le coefficient de collage "effectif" est donc certainement supérieur, ce qui peut expliquer cette différence. De plus, cette variation pourrait être conjointement due à la création d'ions négatifs O^- dont la quantité augmente durant la transition métal-oxyde [139].

A la transition oxyde-métal, une augmentation soudaine de l'énergie transférée ($\Delta\varphi_2$) est enregistrée. $\Delta\varphi_2$ est environ 17 fois supérieur à $\Delta\varphi_1$. Les caractéristiques de ce pic indiquent que les mécanismes impliqués sont différents de ceux observés lors de la transition vers le régime oxyde. De plus, aucune évolution de ce type n'est visible sur l'enregistrement de la tension, effectué pendant toute la durée de la transition oxyde-métal (cf figure 4.28). Étant donné que la surface du film est complètement passivée, et donc non réactive, ce pic intense pourrait être dû à un mécanisme physique très rapide induit par les espèces du plasma.

De même que pour le dépôt de TiO_2 , des ions négatifs O^- sont formés durant le mode oxyde [139, 140, 141]. Ces O^- formés durant le mode oxyde seraient dus au fait que les atomes d'oxygène déposés sur la cible se chargent négativement, ayant de ce fait un état électronique très proche de celui d'ions négatifs [142]. Il n'existe pas, à ma connaissance de travaux portés sur la détermination de la distribution d'énergie des ions négatifs durant toute l'hystérésis. Ils sont libérés tout au long du mode oxyde, mais à la transition oxyde-métal, l'oxygène de la cible étant évidemment éjecté, une quantité importante de O^- énergétiques peut interagir avec le substrat. Ces ions négatifs ayant une énergie cinétique importante (correspondant à la tension de polarisation de la cible), il peuvent donc jouer un rôle prépondérant durant cette transition et expliquer le pic de densité de flux d'énergie.

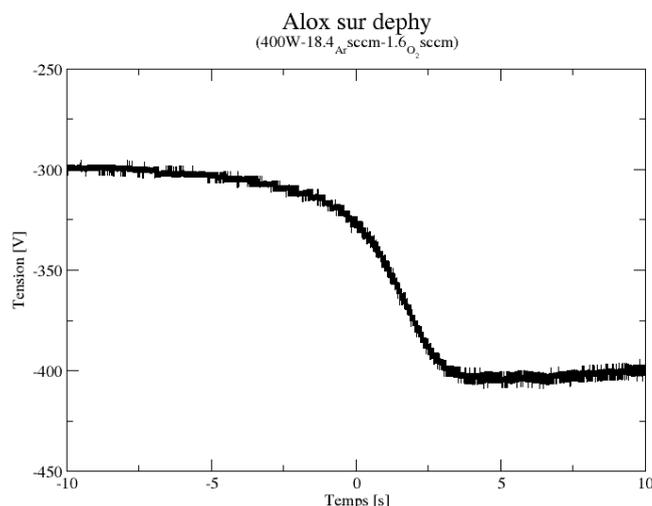


Figure 4.28 – Evolution de la tension de décharge en fonction du temps durant la transition oxyde-métal

Cette transition brutale peut être expliquée par le fait que l'oxyde Al_2O_3 ne peut pas être réduit progressivement durant le mode oxyde. La couche de passivation présente sur la cible est donc pulvérisée d'un coup lorsque la quantité de O_2 est suffisante, c'est à dire lorsque la transition oxyde-métal a lieu.

Analyses MEB

Afin de corréler les mesures de transferts d'énergie avec les microstructures des films, des dépôts sur des substrats de silicium ont été réalisés à différents pourcentages de dioxygène. Les images MEB des différents films sont représentées sur la figure 4.29. Pour chacun des film, une image en section transverse (gauche) et une de la surface (droite) sont présentées.

Les images MEB des films déposés pendant le mode métal (à 7,5 % de O_2) sont représentées sur les figures 4.29 (a) et (b). Ces films ont une structure colonnaire, des grains cubiques sont visibles en surface. Ceci est logique car l'aluminium dont la structure cristalline est cubique constitue la majeure partie des espèces déposées durant le mode métal.

Le film déposé pendant la transition métal-oxyde (cf. figure 4.29 (c) et (d)) présente deux couches dont les structures semblent différentes : une couche en surface dense et une autre colonnaire en profondeur dont la structure est proche de celle obtenue dans le mode métal. Ceci montre que pendant la transition métal-oxyde, une couche métallique est d'abord déposée (colonnaire) suivie d'une couche plus dense qui pourrait être formée d'oxyde d'aluminium, cette transition se fait donc en deux étapes.

Au contraire, les images MEB (cf. figure 4.29 (e) et (f)) du film déposé durant la transition oxyde-métal révèle une unique couche dont la structure est identique à celle obtenue durant le mode métal : structure colonnaire formée de gros grains cubiques. Ceci confirme que le retour vers le mode métallique se fait instantanément et donc que cette transition est brutale.

Synthèse sur la comparaison des transitions

Les mécanismes qui ont lieu pendant les deux transitions semblent très différents. En effet, la corrélation des mesures de transferts d'énergie, des résultats d'OES et de l'analyse MEB des films mettent en évidence deux types de transitions.

La transition métal-oxyde est progressive au point de vue du transfert d'énergie, ce qui peut s'expliquer par la compétition entre l'oxydation de la cible et sa pulvérisation. Au contraire, aucune modification de la microstructure n'a été détectée, cette transition semble abrupte au point de vue matériaux. En effet, l'oxyde se

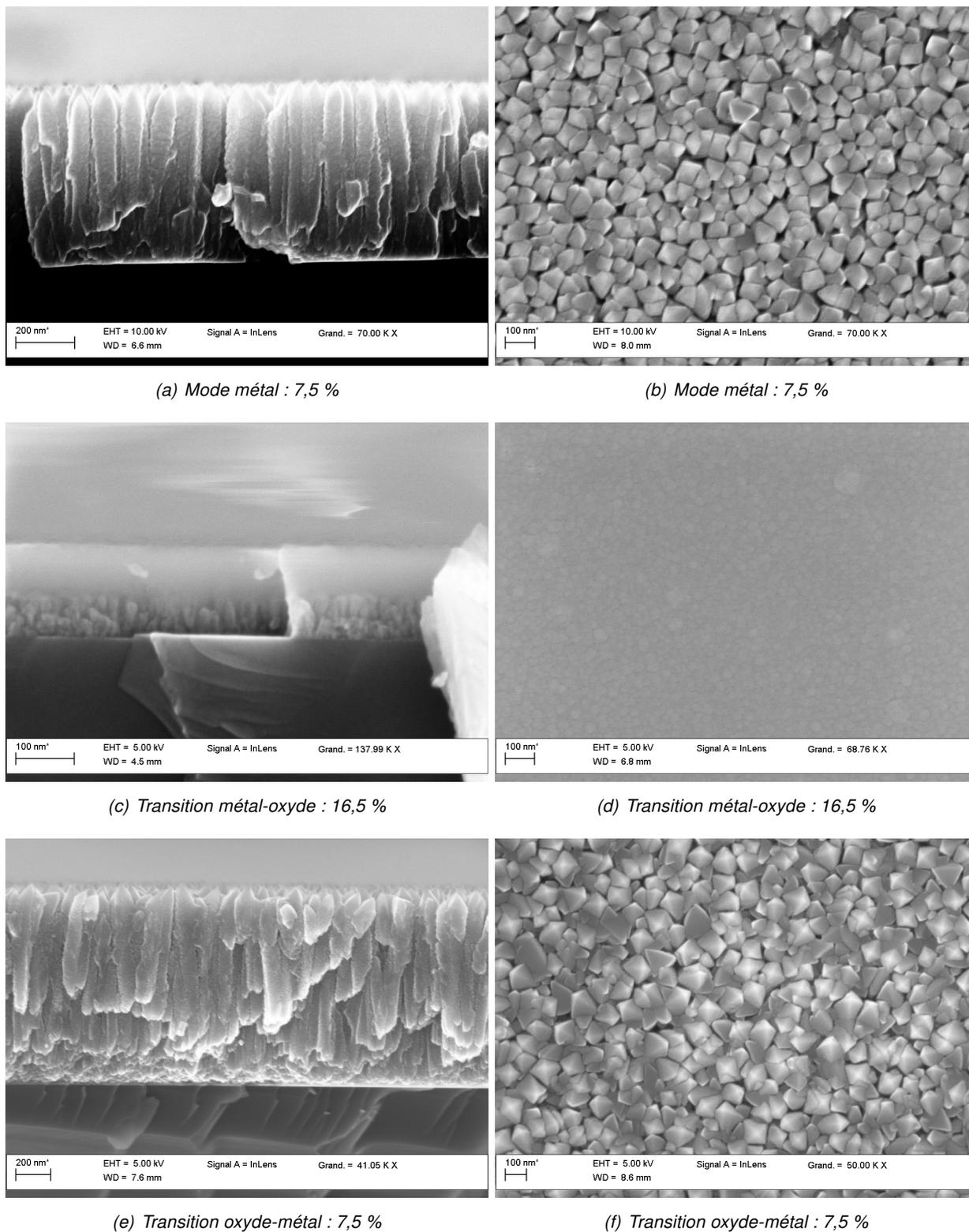


Figure 4.29 – Images MEB en section transverse des dépôts réalisés pendant la pulvérisation réactive DCMS d'une cible d'aluminium.

forme lorsque la quantité d'oxygène dans la structure est suffisante pour former Al_2O_3 .

La transition oxyde-métal est abrupte. Elle donne lieu à la décomposition des molécules de Al_2O_3 induisant aux libérations d'atomes d'aluminium et d'ions O^- . La vitesse de dépôt et l'énergie transférée augmente donc durant cette transition.

4.2.8 Synthèse sur le dépôt de TiO_2 et de Al_2O_3

Les mesures de transferts d'énergie permettent d'étudier les mécanismes qui ont lieu à la surface du film et ce, pendant les transitions vers les différents régimes de pulvérisation. Des phénomènes différents ont été mis en évidence : selon l'augmentation et la diminution du pourcentage de gaz réactif et selon le métal qui compose la cible.

En effet, lorsqu'on augmente la proportion de O_2 , une variation de la densité de flux d'énergie est mesurée. Une augmentation progressive est mesurée pour le titane. Elle a lieu juste avant la transition et est attribuée à l'oxydation du film métallique. Au contraire, l'augmentation mesurée pour l'aluminium est abrupte et a lieu au début de la transition. Dans ce cas elle serait due à l'oxydation du film d'aluminium. Ces différentes cinétiques s'expliquent par le fait que le titane s'oxyde progressivement, ce qui indique que le processus d'oxydation partielle du titane au niveau du substrat (formation de TiO_x) débute pour de faibles pourcentages de O_2 , contrairement à l'aluminium qui ne peut former qu'un seul oxyde Al_2O_3 [112] et dont l'oxydation est plus tardive (à la transition) au moment où le pourcentage de O_2 est suffisant pour former Al_2O_3 .

Lorsqu'on diminue la quantité de O_2 , une forte et brusque augmentation de l'énergie transférée au film est mesurée dans le cas de l'aluminium. Étant donné que le film est complètement passivé, et que l'oxyde Al_2O_3 doit être pulvérisé rapidement quand V_D augmente, les ions O^- peuvent être la cause de cette augmentation de φ .

Dans le cas du titane, aucun pic de densité de flux d'énergie n'est détecté. D'une part, il n'y a pas d'éjection massive des atomes d'oxygène à la transition car l'oxygène est progressivement libéré lors de la réduction du TiO_2 . D'autre part, même s'il existe des ions O^- éjectés, leur énergie cinétique est moindre que pendant le mode oxyde car la vitesse de dépôt diminue.

5 Conclusion sur la pulvérisation magnétron

Dans cette partie on a mesuré l'énergie transférée à la surface d'un film en croissance, déposé par pulvérisation magnétron. On a donc pu étudier l'influence de divers paramètres, telle que la composition de la cible, la configuration magnétique de la cathode, le type de décharge, la montée en température de la cible et l'ajout d'un gaz réactif sur cette énergie.

On a tout d'abord montré que la configuration magnétique de la cathode joue un rôle prépondérant sur les conditions énergétiques à la surface du substrat. En effet, lorsque qu'elle est déséquilibrée, le transport des espèces chargées vers le substrat est promu, provoquant ainsi une augmentation importante de l'énergie transférée.

De plus, pour deux configurations dites équilibrées, on a relevé des différences d'énergie transférée lors de la comparaison de résultats issus de la littérature. Ces différences se sont révélées très importantes lorsque nos résultats ont été comparés à ceux issus de la littérature. Pour obtenir une comparaison pertinente, il est donc nécessaire d'avoir la cartographie magnétique des cathodes.

Bien que la résolution temporelle du système n'ait été que de 0,5 s, l'utilisation du fluxmètre dans une décharge HiPIMS a été très utile pour mettre en évidence la mise en place de l'auto-pulvérisation de la cible. En effet, en corrélant ces résultats avec la caractérisation des dépôts, on a pu déterminer les conditions expérimentales pour lesquelles ce phénomène apparaissait, et donc déterminer le régime d'interaction entre la cible et le plasma.

La comparaison des pulvérisations magnétron DCMS, pDCMS et HiPIMS a démontré que dans nos conditions les vitesses de dépôt étaient approximativement constantes quel que soit le type de décharge, alors que l'énergie déposée par atome était la plus faible dans le cas de la décharge HiPIMS. Deux phénomènes permettent d'expliquer ces résultats :

- un taux d'ionisation faible des atomes de titane pulvérisés implique une meilleure érosion de la cible dans notre cas, si l'on compare aux décharges HiPIMS conventionnelles ;
- une configuration magnétique "extrêmement déséquilibrée" et un substrat laissé au potentiel flottant induisant un bombardement ionique faible à sa surface.

On a de plus montré que l'utilisation du fluxmètre permettait la détection de l'échauffement des cibles magnétron ainsi que la quantification de la part énergétique supplémentaire au niveau du substrat. On a d'ailleurs montré que l'énergie transférée par l'émission radiative IR de la cible n'était pas négligeable par rapport à celle du plasma, et qu'elle peut avoir une influence sur le film en croissance. Cependant, il est important de noter que les mesures ont été réalisées avec un substrat dont la température est maintenue à 5°C, ce qui est bien inférieur à la température du substrat en conditions réelles de dépôt. Cette contribution devrait diminuer lorsque la température du substrat augmente.

De plus, il a été possible d'estimer la température de la cible à partir de mesures de densité de flux d'énergie.

L'étude de la pulvérisation réactive du titane et de l'aluminium, deux métaux aux caractéristiques physiques différentes, a mis en évidence les différences de mécanismes ayant lieu lors des transitions. On a de plus montré que ces mécanismes étaient très différents durant les transitions métal-oxyde et oxyde-métal. Les mesures de transferts d'énergie nous ont partiellement permis de dé-corréler les mécanismes ayant lieu au niveau de la cible et ceux ayant lieu à la surface du substrat. Afin de mieux comprendre tous les mécanismes mis en jeu, il serait nécessaire de corrélérer les mesures de transferts d'énergie avec des analyses du plasma et des couches.

Partie IV

Conclusion

Ma thèse s'est inscrite dans un thème de recherche étudié depuis une dizaine d'année au GREMI, qui est l'étude des transferts d'énergie plasma/surface. Afin de quantifier les transferts d'énergie et de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des interactions plasma/surface, l'équipe de recherche dont j'ai fait partie pendant trois ans, a développé un outil de diagnostic. Ils ont eu l'idée d'utiliser un capteur composé d'une thermopile (HFM ou micro-fluxmètre), initialement dédié aux mesures de transferts d'énergie à pression atmosphérique, pour effectuer des mesures dans les plasmas basse pression. Avant mon arrivée en thèse, ils ont donc développé un système mécanique pour pouvoir insérer ce capteur dans des enceintes sous-vide, ainsi qu'un protocole d'étalonnage et de mesure. De par sa partie sensible (micro-fluxmètre), l'outil de diagnostic a pris le nom de fluxmètre. Quand je suis arrivé, les mesures en milieu plasma, ainsi que les différents étalonnages étaient réalisés dans la même enceinte. Dans un premier temps, mon travail a consisté en l'installation d'un nouveau réacteur spécialement dédié à l'étalonnage, ainsi qu'à la mise au point d'un nouveau système d'acquisition informatique des données, sous Labview.

Après avoir réalisé ces deux travaux préliminaires, j'ai pu me consacrer au développement du fluxmètre, à l'exploration de ses limites de fonctionnement et à son utilisation pour la caractérisation de différents procédés plasmas, et notamment les procédés de pulvérisation magnétron.

Étude du fluxmètre, outil de diagnostic de l'énergie transférée aux surfaces par un plasma basse pression

La première partie de mon travail a donc été de mettre l'accent sur différents points essentiels caractérisant le bon fonctionnement du fluxmètre : sa sensibilité, la possibilité ou non de mesures résolues en temps, en face arrière d'un substrat ou non, la faisabilité de mesures en face arrière d'un substrat polarisé et bien sur la fiabilité des résultats obtenus.

L'utilisation du fluxmètre dans un plasma TCP d'argon a permis de mesurer l'énergie transférée par la conduction des atomes d'argon, montrant ainsi que sa sensibilité de mesure était suffisante pour détecter des contributions énergétiques très faible : de quelques $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$. L'énergie libérée lors d'une réaction chimique de surface (oxydation de l'aluminium) a d'autre part pu être détectée.

L'étude de la résolution temporelle des mesures de transferts d'énergie est un aspect qui intéresse non seulement notre équipe de recherche, mais aussi beaucoup d'autres groupes. En effet, la possibilité de réaliser ce type de mesure sur des temps très courts (inférieurs à quelques dizaines de micro-seconde), notamment dans le domaine des procédés PVD où des sources pulsées à haute énergie sont utilisés, permettrait de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au niveau du substrat qui donnent lieu à des films mieux cristallisés. Les protocoles expérimentaux mis en place, mesures dans un plasma TCP pulsé et en face d'un faisceau laser haché, ainsi que des simulations de transfert de chaleur ont donné lieu à trois résultats importants :

- les mesures résolues en temps n'ont pas été possibles en présence d'une source RF pulsées car les radiofréquences perturbe le signal de la thermopile ; ceci ne semble pas être le cas lorsque V_{HFM} est mesurée à l'aide du nanovoltmètre qui procure une valeur moyenne de tension ;
- le temps de résolution du HFM recouvert de zynolite est donnée égale à $300 \mu\text{s}$, ce qui a été vérifié par la réalisation de mesures en face d'un faisceau laser argon continu haché ;
- les mesures résolues en temps et en face arrière d'un substrat de cuivre ne sont pas possible pour des fréquences supérieures à 2 Hz.

Les simulations de transfert thermique dans l'épaisseur ont montré que le substrat semble être le facteur limitant des mesures résolues en temps. En effet, la pastille de cuivre utilisée est laminée, ce qui réduit considérablement sa conductivité thermique ($50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) par rapport à celle du cuivre non laminé ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). De plus, la pastille étant très fine et découpée par un poinçon, elle n'est pas parfaitement plane. Pour ces deux raisons, le transfert d'énergie dans la pastille est rendu difficile. Il serait intéressant, de réaliser les mêmes mesures en face d'un substrat de silicium, dont la conductivité thermique est bien connue et bien supérieurs ($150 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

On a aussi pu montrer que des mesures en face arrière d'un substrat de cuivre, en présence d'un dépôt éventuel de matériaux diverses caractéristiques thermiques était possible en utilisant le système d'acquisition nanovoltmètre-labview. Il était très important de montrer que ni la pastille, ni le dépôt n'avaient d'influence sur la valeur finale de densité de flux d'énergie mesurée, en utilisant ce système d'acquisition.

la faisabilité de mesures en face arrière d'un substrat polarisé a été mise en évidence, ce qui permet la discrimination de l'énergie transférée par les espèces chargées. Bien que le dispositif utilisé (soudure d'un fil polarisé sur une pastille de cuivre) fonctionne, il est nécessaire de l'améliorer. En effet, la soudure à réaliser pour chaque nouvelle pastille rend difficile son remplacement, ce qui peut être un handicap lors de mesures dans des plasmas de dépôt dans lesquels elle doit être remplacée régulièrement. De plus, la force exercé par le fil sur la pastille rend difficile son positionnement. Le maintien de l'échantillon par un système de pattes montées sur ressort est une idée à approfondir. Le système analogue proposé dans le manuscrit (cf. figure 2.12(b)) peut être amélioré en diminuant considérablement la taille de la pièce sur laquelle la patte de polarisation est fixée et en l'isolant électriquement.

Différents moyens ont été mis en œuvre afin de démontrer la fiabilité des mesures réalisées avec le fluxmètre. A chaque fois que cela a été possible, les résultats obtenus ont été comparés avec des estimations, comme on l'a fait lors des mesures en face arrière d'un substrat polarisé ; ou bien avec ceux trouvés dans la littérature et obtenus avec d'autres diagnostics.

De plus, on a pu mettre en exergue l'usage pluridisciplinaire du fluxmètre, en utilisant cet outil dans des procédés très différents, comme par exemple en face d'un propulseur spatial, dans un plasma poudreux, en face d'une cible magnétron, ou encore en face d'une torche plasma (résultats non présentés dans le manuscrit).

Cependant, une des grandes satisfactions de ce travail a été d'utiliser le fluxmètre et la sonde calorimétrique développée à Kiel (en Allemagne) dans les mêmes conditions expérimentale, afin de pouvoir les comparer. En effet, cette sonde calorimétrique constitue l'outil de diagnostic des transferts d'énergie le plus utilisé dans les procédés plasma basse pression. Elle est donc considérée comme l'outil de référence. Cette sonde a d'ailleurs montré sa fiabilité dans une grande diversité de procédés dans lesquels elle a été utilisé. Le bon accord trouvé entre les résultats obtenus avec la sonde et le fluxmètre ont mis en évidence la fiabilité de mesures réalisées avec le fluxmètre. Les avantages et inconvénients des deux outils ont pu être comparés. La sonde calorimétrique est robuste et son coût de fabrication est faible. Cependant, elle nécessite un temps d'acquisition de quelques minutes, est peu sensible au faibles densité de flux d'énergie (inférieures à 10 mW.cm^{-2}) et l'incertitude de la mesure est importante (10%). La conception en couche mince du HFM fait du fluxmètre un outil très cher. Cependant, il est très sensible (inférieur à 1 mW.cm^{-2}) et sa résolution temporelle ($300 \mu\text{s}$) est très bonne (0,5 s en utilisant le nanovoltmètre).

Utilisation du fluxmètre dans les procédés de pulvérisation magnétron

Les différentes campagnes d'expériences réalisées dans les décharges magnétron ont permis de montrer

que l'utilisation du fluxmètre permettait d'obtenir à la fois des informations sur les conditions au niveau du substrat, et sur des phénomènes qui ont lieu au niveau de la cible. Ceci a été mis en évidence lors du dépôt de métaux et d'oxydes métalliques.

Les études corrélées de l'influence du type de décharge et de la configuration magnétique ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de la configuration magnétique.

Des valeurs très élevées de densité de flux d'énergie ont été obtenues en face d'une cathode déséquilibrée. Ces valeurs étaient bien supérieures à celles obtenues en face d'une cathode équilibrée. Ces écarts, selon la configuration magnétique, sont dus à la géométrie des lignes de champ magnétique, qui sont ouvertes vers le substrat en déséquilibré, ce qui favorise le transport des espèces chargées vers la surface du film.

La comparaison des configuration magnétique a mis en évidence deux évolutions de l'énergie transférée différentes, en fonction de la pression. Elles ont été expliquées en faisant l'hypothèse de la création d'une seconde zone de décharge à proximité du substrat. Bien que cette hypothèse ait déjà été évoquée par d'autres groupes de recherche, il est nécessaire de la vérifier. Il serait donc utile de compléter cette étude par la simulation du transport des espèces entre la cible et le substrat. Ceci permettrait de pouvoir conclure sur la présence ou non d'une seconde décharge près du substrat et d'expliquer les deux évolutions différentes de la densité de flux d'énergie. Une première approche a été réalisée à la fin de ma thèse en utilisant un code Monte-Carlo. De plus, une collaboration avec le LPGP a été initiée afin d'effectuer ces simulation en utilisant un code PIC.

On a rencontré de grandes difficultés lors de la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature. En effet, on a pu remarqué qu'il était extrêmement difficile de comparer des cathodes de mêmes types (équilibrée ou déséquilibrée) sans connaître précisément les valeurs du champ magnétique.

On a montré que l'association de l'HiPIMS avec une cathode déséquilibrée pouvait être la cause de densités de flux d'énergie inférieures à celle mesurées en DCMS-déséquilibrée. La formation d'une charge d'espace négative, au niveau du substrat et à l'origine de cet écart a été suspectée comme étant favorisée par la configuration magnétique très déséquilibrée.

Même si la résolution temporelle du système d'acquisition (nanovoltmètre-labview) n'a permis qu'une mesure de la densité de flux d'énergie moyenne en HiPIMS, on a pu étudier son évolution en fonction de la durée de l'impulsion. En corrélant les valeurs d'énergies transférées avec les vitesses de dépôts, les conditions expérimentales, relatives à notre étude et pour lesquelles un phénomène d'auto-pulvérisation de la cible de titane apparaissait, ont été déterminées.

L'utilisation du fluxmètre a permis la détection de l'échauffement de la cible, qui a lieu durant les procédés de pulvérisation magnétron. La contribution énergétique directement induite par cet échauffement a pu être quantifiée et déterminée comme étant non négligeable par rapport à l'énergie totale transférée au film. Elle était même la contribution majoritaire dans le cas d'une décharge HiPIMS. Il est cependant important de préciser que dans des conditions réelles de dépôt, où la température du substrat est bien supérieure à 5°C (celle du HFM), cette contribution énergétique devrait être plus faible que celle estimée dans le manuscrit. Ce résultat sont toute fois très important car c'est un phénomène qui affecte l'état de la cible, les conditions de dépôt, et qui est souvent négligé.

Dans les procédés de dépôt d'oxyde de titane et d'oxyde d'aluminium, on a montré que l'évolution de l'énergie transférée décrivait une hystérésis, de même que les autres paramètres de décharges (tension et vitesse de dépôt).

Des sauts d'énergie transférée ont été détectés à des instants différents selon le métal pulvérisé. Dans le cas du titane, une augmentation progressive a été mesurée avant la transition métal-oxyde, tandis que pour l'aluminium elle était rapide et a eu lieu dans les premiers instants de la transition métal-oxyde. Ces deux évolutions semblent être dues à l'oxydation des films métalliques déposés sur le substrat. Le fait qu'elles aient lieu à des positions différentes de l'hystérésis s'explique par les caractéristiques très différentes de ces deux métaux.

D'autre part, dans le cas du de l'aluminium, ces mesures ont mis en évidence un pic intense d'énergie transférée

pendant la transition oxyde-métal, attribué à des ions négatifs d'oxygène éjectés lors de la pulvérisation de la couche de passivation présente en surface de la cible.

Au cours de mes trois ans, j'ai donc pu réaliser différentes expériences qui ont montré que le fluxmètre est un diagnostic très utile pour les plasmas basse pression. Cependant, il constitue un outil nécessaire mais pas suffisant. Les mesures doivent absolument être corrélées avec des caractérisations du plasma ou des dépôts afin de pouvoir comprendre tous les mécanismes mis en jeu.

Enfin, la conception du fluxmètre peut être améliorée. Il serait intéressant de réaliser une canne permettant la mesure de la densité de flux d'énergie dans plusieurs directions. Il faudrait fabriquer une canne avec un embout coudé, démontable (pour passer au travers de n'importe quelle bride), et pouvant pivoter. Le montage de la canne sur un joint torique permettrait de la tourner autour de son axe. Cela permettrait de réaliser des cartographie de densité de flux d'énergie et ainsi de déterminer les positions où elle est maximale.

Références

- [1] A. W. Kleyn, N. J. Lopes Cardozo, and U. Samm. Plasma-surface interaction in the context of iter. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 :1761–1774, 2006. (page 17).
- [2] 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. (pages 17, 91).
- [3] A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*, 518(15) :4087 – 4090, 2010. (pages 8, 17, 84, 91, 92).
- [4] S. Mahieu, G. Buyle, D. Depla, S. Heirwegh, P. Ghekiere, and R. De Gryse. Monte carlo simulation of the transport of atoms in dc magnetron sputtering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 243(2) :313 – 319, 2006. (page 19).
- [5] R. Piejak, V. Godyak, B. Alexandrovich, and N. Tishchenko. Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 7(4) :590, 1998. (pages 20, 22).
- [6] C. Paturaud, G. Farges, M.C. Sainte Catherine, and J. Machet. Influence of particle energies on the properties of magnetron sputtered tungsten films. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3) :1257 – 1261, 1998. Papers presented at the Fifth International Conference on Plasma Surface Engineering. (pages 20, 22).
- [7] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G. M. W. Kroesen, and R. Hippler. The energy balance at substrate surfaces during plasma processing. *Vacuum*, 63(3) :385 – 431, 2001. (pages 20, 22, 25, 102).
- [8] David R.Lide, editor. *Handbook of chemistry and physics, 73rd edition*. CRC Press, INC., 1992 - 1993. (pages 20, 46, 55, 117).
- [9] H. Kersten, E. Stoffels, W. W. Stoffels, M. Otte, C. Csambal, H. Deutsch, and R. Hippler. Energy influx from an rf plasma to a substrate during plasma processing. *J. Appl. Phys.*, 87 :3637–3645, 2000. (pages 21, 25).
- [10] A.-L. Thomann, N. Semmar, R. Dussart, J. Mathias, and V. Lang. Diagnostic system for plasma/surface energy transfer characterization. *Review of Scientific Instruments*, 77(3) :033501, 2006. (pages 5, 21, 29, 39, 40, 59).
- [11] M. Wolter, M. Stahl, and H. Kersten. Spatially resolved thermal probe measurement for the investigation of the energy influx in an rf-plasma. *Vacuum*, 83 :768–772, 2008. (pages 21, 25, 71).
- [12] B.G. Dickins. The effect of accomodation on heat conduction through gases. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 143 :517–540, 1934. (page 22).
- [13] R. Dussart, A.-L. Thomann, N. Semmar, L. E. Pichon, J.-F. Lagrange, J. Mathias, and S. Mazouffre. Global evaluation and direct measurement of the energy transfer between an icp argon plasma and a surface. In *18th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2007. (pages 5, 22, 29, 30).

- [14] R. Dussart, A. L. Thomann, L. E. Pichon, L. Bedra, N. Semmar, P. Lefaucheu, J. Mathias, and Y. Tessier. Direct measurements of the energy flux due to chemical reactions at the surface of a silicon sample interacting with a sf_6 plasma. *Applied Physics Letters*, 93(13) :131502, 2008. (pages 5, 22, 30, 115).
- [15] D. J. Ball. Plasma Diagnostics and Energy Transport of a dc Discharge Used for Sputtering. *Journal of Applied Physics*, 43 :3047–3057, July 1972. (page 23).
- [16] J. A. Thornton. Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, 54(1) :23 – 31, 1978. (pages 5, 24, 100, 101).
- [17] K. Ellmer and R. Mientus. Calorimetric measurements with a heat flux transducer of the total power influx onto a substrate during magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 116–119(0) :1102 – 1106, 1999. (pages 5, 24, 25, 103).
- [18] S. D. Ekpe and S. K. Dew. Investigation of thermal flux to the substrate during sputter deposition of aluminum. *Journal of Vacuum Science Technology*, 20 :1877–1885, November 2002. (page 24).
- [19] M. Cada, J. W. Bradley, G. C. B. Clarke, and P. J. Kelly. Measurement of energy transfer at an isolated substrate in a pulsed dc magnetron discharge. 102(6) :063301, 2007. (pages 9, 25, 86, 108, 109).
- [20] S. Wrehde, M. Quaas, R. Bogdanowicz, H. Steffen, H. Wulff, and R. Hippler. Reactive deposition of tin_x layers in a dc-magnetron discharge. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4) :790–793, 2008. (pages 25, 90, 103).
- [21] G. West, P. Kelly, P. Barker, A. Mishra, and J. Bradley. Measurements of deposition rate and substrate heating in a hipims discharge. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1) :S543–S547, 2009. (pages 9, 25, 108, 109).
- [22] D. Lundin, M. Stahl, H. Kersten, and U. Helmersson. Energy flux measurements in high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42, 2009. (pages 25, 110).
- [23] W.P. Leroy, S. Konstantinidis, S. Mahieu, R. Snyders, and D. Depla. Angular-resolved energy flux measurements of a dc- and hipims-powered rotating cylindrical magnetron in reactive and non-reactive atmosphere. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(11) :115201, 2011. (pages 25, 79, 86, 90, 92, 105, 111, 123).
- [24] S. Bornholdt, M. Wolter, and H. Kersten. Characterization of an atmospheric pressure plasma jet for surface modification and thin film deposition. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 60 :653–660, 2010. 10.1140/epjd/e2010-00245-x. (pages 25, 71).
- [25] M. Stahl, T. Trottenberg, and H. Kersten. A calorimetric probe for plasma diagnostics. *Review of Scientific Instruments*, 81(2) :023504, 2010. (pages 25, 28, 71).
- [26] P-A. Cormier, M. Stahl, A-L. Thomann, R. Dussart, M. Wolter, N. Semmar, J. Mathias, and H. Kersten. On the measurement of the energy fluxes in plasmas using calorimetric probe and thermopile sensor. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43, 2010. (pages 5, 27, 60).
- [27] L. Bedra, A-L. Thomann, N. Semmar, R. Dussart, and J. Mathias. Highly sensitive measurements of the energy transferred during plasma sputter deposition of metals. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(6) :065202, 2010. (pages 5, 31, 85).
- [28] Hume L. Peabody. *Evaluation of a heat flux microsensors in a transonic turbine cascade*. PhD thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 1997. (page 38).
- [29] J. Ballestrín and R. Monterreal. Hybrid heat flux measurement system for solar central receiver evaluation. *Energy*, 29(5–6) :915 – 924, 2004. <ce :title>SolarPACES 2002</ce :title>. (page 38).
- [30] Vatel. <http://www.vatell.com/articles.htm>. (pages 39, 46).

- [31] A.V. Murthy, B.K. Tsai, and R.D. Saunders. Radiative calibration of heat-flux sensors at nist : Facilities and techniques. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105 :293, 2000. (pages 5, 39, 40).
- [32] M. A. Liebermann and A. J. Lichtenberg. *Priciples of plasma discharges and material processing*. 1994. (pages 44, 78).
- [33] Francis F. Chen and Jane P. Chang. *PRINCIPLES OF PLASMA PROCESSING*. Plenum/Kluwer, 2002. (pages 44, 57).
- [34] Pierre Ranson. *Introduction à la physique des plasmas, cours de 4eme année de Polytech'Orléans*. 2008. (page 44).
- [35] Smartprobe automated langmuir probe plasma diagnostic. Technical report, Scientific Systems, 2002. (pages 5, 44).
- [36] Jelt. <http://fr.farnell.com/jelt/6018/pate-evacuation-therm-silicone/dp/3619539>. (pages 45, 46).
- [37] Jun. Xu. In plane effective thermal conductivity of plain-weave screen laminates /. 2001. (page 46).
- [38] D.J. Kim, D.S. Kim, S. Cho, S.W. Kim, S.H. Lee, and J.C. Kim. Measurement of thermal conductivity of tio2 thin films using 3 method. *International Journal of Thermophysics*, 25 :281–289, 2004. 10.1023/B :IJOT.0000022340.65615.22. (page 46).
- [39] <http://www.makeitfrom.com/material-data/?for=Alumina-Aluminum-Oxide-Al2O3>. (page 46).
- [40] L. Bedra, N. Semmar, A.L Thomann, R. Dussart, and J. Mathias. New Approach of Heat Transfer Characterization on Thin Si and Cu Solids.-Effects of Thermal Contact Resistance. In *Proceeding 5th European Thermal-Sciences Conference, Eurotherm 2008*, pages 101–106, Pays-Bas, May 2008. (page 46).
- [41] D.R. Bartz, P. M. Chung, F. M. Devienne, A. B. Metzner, and E. M. Sparrow. *Advances in heat transfer*. Academic Press, 1965. (page 52).
- [42] V. Zhukov, I. Popova, and Jr. J. T. Yates. Initial stages of al(111) oxidation by oxygen : Temperature and surface morphology effects. volume 17, pages 1727–1732. AVS, 1999. (page 55).
- [43] L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, and E.J. Mittemeijer. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *Journal of applied physics*, 92(3) :1649–1656, 2002. eng. (page 55).
- [44] W..H. Krueger and S.R. Pollack. The initial oxidation of aluminum thin films at room temperature. *Surface Science*, 30(2) :263 – 279, 1972. (page 55).
- [45] G. Dorey. Monolayer adsorption of oxygen on aluminium. *Surface Science*, 27(2) :311 – 320, 1971. (page 55).
- [46] L. Balika. *Etude des phénomènes d'érosion des céramiques des propulseurs à plasma dans l'espace*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2012. (pages 61, 64, 65).
- [47] S. Sriraman, S. Agarwal, E.S. Aydil, and D. Maroudas. Mechanism of hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon. *Nature*, 418 :62 – 65, 2002. (pages 7, 66, 67).
- [48] W. Futako, K. Yoshino, C.M. Fortmann, and I. Shimizu. Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing. *Journal of Applied Physics*, 85(2) :812–818, 1999. (page 66).
- [49] P. Roca i Cabarrocas. New approaches for the production of nano-, micro-, and polycrystalline silicon thin films. *physica status solidi (c)*, 1(5) :1115–1130, 2004. (pages 66, 67).
- [50] P. Roca i Cabarrocas. Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films for large area electronics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(5) :439 – 444, 2002. (pages 66, 68).

- [51] Laïfa Boufendi and André Bouchoule. Industrial developments of scientific insights in dusty plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 11(3A) :A211, 2002. (page 68).
- [52] S N Abolmasov, L Kroely, and P Roca i Cabarrocas. Negative corona discharge : application to nano-particle detection in rf reactors. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(1) :015005, 2009. (page 68).
- [53] S. Abolmasov, P-A. Cormier, A. Torres Rios, R. Dussart, N. Semmar, A-L. Thomann, and P. Roca i Cabarrocas. Probing dusty-plasma/surface interactions with a heat flux microsensor. *Applied Physics Letters*, 100 :011601, 2012. (page 69).
- [54] R. Wendt, K. Ellmer, and K. Wiesemann. Thermal power at a substrate during zno :al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system. *Journal of Applied Physics*, 82(5) :2115–2122, 1997. (pages 71, 86, 90).
- [55] S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, and M. Hecq. Titanium oxide thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(3) :1182 – 1186, 2006. Proceedings of the 33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2006. (pages 75, 83, 84, 108, 111).
- [56] E. Le Boulbar, E. Millon, J. Mathias, C. Boulmer-Leborgne, M. Nistor, F. Gherendi, N. Sba, and J.B. Quoirin. Pure and nb-doped tio_{1.5} films grown by pulsed-laser deposition for transparent p-n homojunctions. *Applied Surface Science*, 257(12) :5380 – 5383, 2011. E-MRS 2010 Spring Meeting Symposium R. (page 75).
- [57] W.G. Lee, S.I. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, and K.H. Oh. Preparation and properties of amorphous tio₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 237(1-2) :105 – 111, 1994. (page 75).
- [58] P.J Kelly and R.D Arnell. Magnetron sputtering : a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56(3) :159 – 172, 2000. (pages 8, 75, 79, 80, 82, 83, 108).
- [59] J.G. Han. Recent progress in thin film processing by magnetron sputtering with plasma diagnostics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(4) :043001, 2009. (pages 75, 83).
- [60] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, and J.T. Gudmundsson. Ionized physical vapor deposition (ipvd) : A review of technology and applications. *Thin Solid Films*, 513(1–2) :1 – 24, 2006. (pages 75, 83, 91, 106, 107, 110).
- [61] A. Billard and F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron. *Dossier techniques de l'ingénieur*, m1654. (page 75).
- [62] WD Sproul. High-rate reactive dc magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. *Vacuum*, 51(4) :641 – 646, 1998. (pages 75, 104).
- [63] R.V. Stuart and G.K. Wehner. Sputtering thresholds and displacement energies. *Phys. Rev. Lett.*, 4 :409–410, Apr 1960. (page 78).
- [64] D. E Harrison and G. D. Magnuson. Sputtering thresholds. *Phys. Rev.*, 122 :1421–1430, Jun 1961. (page 78).
- [65] J.J. Bessot. Dépôte par pulvérisation cathodique. *Techniques de l'ingénieur*, M 1657, 1985. (page 78).
- [66] N. Laegreid and G.K. Wehner. Sputtering yields of metals for ar[sup +] and ne[sup +] ions with energies from 50 to 600 ev. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :365–369, 1961. (page 78).
- [67] P. Sigmund. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys. Rev.*, 184 :383–416, Aug 1969. (page 78).
- [68] Karima Hammoum. *Emissions optiques des produits de pulvérisation de métaux et leurs oxydes*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri, tizi-ouzou. (page 78).

- [69] Y. Yamamura. Theory of sputtering and comparison to experimental data. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194(1–3) :515 – 522, 1982. (page 78).
- [70] Y. Yamamura and H. Tawara. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic data and nuclear data tables*, 62 :149–253, 1996. (page 78).
- [71] A. P. Ehasarian, R. New, W. D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and V. Kouznetsov. Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. *Vacuum*, 65(2) :147 – 154, 2002. (page 79).
- [72] B. Window and N. Savvides. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science Technology*, 4 :453–456, May 1986. (page 80).
- [73] B. Window and N. Savvides. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. *Journal of Vacuum Science Technology*, 4 :196–202, March 1986. (pages 8, 80, 104).
- [74] N. Savvides and B. Window. Unbalanced magnetron ion-assisted deposition and property modification of thin films. *Journal of Vacuum Science Technology*, 4 :504–508, May 1986. (page 80).
- [75] E. Shidoji, E. Ando, and T. Makabe. A comparative study of an unbalanced magnetron with dielectric substrate with a conventional magnetron through the use of hybrid modelling. *Plasma Sources Science and Technology*, 10(4) :621, 2001. (page 80).
- [76] L. de Poucques, J.-C. Imbert, C. Boisse-Laporte, J.B., M. Ganciu, L. Teulé-Gay, and M. Touzeau. Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high power pulsed magnetron sputtering device. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4) :661, 2006. (page 80).
- [77] I. V. Svadkovski, D. A. Golosov, and S. M. Zavatskiy. Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems. *Vacuum*, 68(4) :283 – 290, 2002. (page 81).
- [78] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, and U. Helmersson. The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge. *Thin Solid Films*, 515(4) :1522 – 1526, 2006. (pages 81, 84).
- [79] A. Bendavid, P.J. Martin, and H. Takikawa. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition. *Thin Solid Films*, 360(1–2) :241 – 249, 2000. (page 82).
- [80] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchhoff, S. Schneider, and F. Milde. Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61(1–3) :331 – 337, 1993. (page 82).
- [81] C. Mitterer, O. Heuzè, and V.-H. Derflinger. Substrate and coating damage by arcing during sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 89(3) :233 – 238, 1997. (page 82).
- [82] K Koski, J Hölsä, and P Juliet. Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films. *Surface and Coatings Technology*, 115(2–3) :163 – 171, 1999. (page 82).
- [83] M. Misina, J.W. Bradley, H. Bäcker, Y. Aranda-Gonzalvo, S.K. Karkari, and D. Forder. Investigation of the pulsed magnetron discharge by time- and energy-resolved mass spectrometry. *Vacuum*, 68(2) :171 – 181, 2002. (pages 82, 123).
- [84] D.C. Carter, W.D. Sproul, and D.J. Christie. Effective control for reactive sputtering processes. Technical report, Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, Colorado, 2006. (pages 8, 83).
- [85] K. Sarakinos, J. Alami, and S. Konstantinidis. High power pulsed magnetron sputtering : A review on scientific and engineering state of the art. *Surface and Coatings Technology*, 204(11) :1661 – 1684, 2010. (pages 83, 84, 106, 108).
- [86] V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and Coatings Technology*, 122(2–3) :290 – 293, 1999. (page 84).

- [87] A.P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and I. Petrov. High power pulsed magnetron sputtered Cr_x films. *Surface and Coatings Technology*, 163-164 :267–272, 2003. (page 84).
- [88] J. Andersson, A. P. Ehiasarian, and A. Anders. Observation of Ti^{4+} ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma. *Applied Physics Letters*, 93(7) :071504, 2008. (page 84).
- [89] J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, and U. Helmersson. High-power impulse magnetron sputtering of Ti-Si-C thin films from a Ti_3SiC_2 compound target. *Thin Solid Films*, 515(4) :1731 – 1736, 2006. (pages 8, 84, 108).
- [90] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J.T. Gudmundsson, and U. Helmersson. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 205(2) :591 – 596, 2010. (pages 84, 108).
- [91] J. Bohlmark, M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell, and U. Helmersson. Guiding the deposition flux in an ionized magnetron discharge. *Thin Solid Films*, 515(4) :1928 – 1931, 2006. (page 84).
- [92] M. Laurikaitis, J. Cyviene, and J. Dudonis. Deposition of Zr-Ox and Y-YxOy films by reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 78(2-4) :395 – 399, 2005. <ce :title>Proceedings of the fifth International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (ION 2004)</ce :title> <xocs :full-name>Proceedings of the fifth International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (ION 2004)</xocs :full-name>. (pages 85, 119).
- [93] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E.L. Prociow, A. Borkowska, D. Schmeisser, and G. Beuckert. Microstructure and optical properties of TiO_2 thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 513(1-2) :269 – 274, 2006. (pages 85, 119).
- [94] S.S. Lau, R.H. Mills, and D.G. Muth. Temperature rise during film deposition by rf and dc sputtering. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 9(4) :1196–1202, 1972. (page 85).
- [95] J. Musil, V. Satava, and P. Baroch. High-rate reactive deposition of transparent SiO_2 films containing low amount of Zr from molten magnetron target. *Thin Solid Films*, 519(2) :775 – 777, 2010. <ce :title>Special Section : Romanian Conference on Advanced Materials 2009</ce :title>. (page 85).
- [96] D. Mercks, F. Perry, and A. Billard. Hot target sputtering : A new way for high-rate deposition of stoichiometric ceramic films. *Surface and Coatings Technology*, 201(6) :2276 – 2281, 2006. (pages 85, 118).
- [97] J.A. Thornton and J.L. Lamb. Substrate heating rates for planar and cylindrical-post magnetron sputtering sources. *Thin Solid Films*, 119(1) :87 – 95, 1984. (page 86).
- [98] T.P. Drüsedau, M. Löhmann, F. Klabunde, and T.-M. John. Investigations on energy fluxes in magnetron sputter-deposition : implications for texturing and nanoporosity of metals. *Surface and Coatings Technology*, 133–134(0) :126 – 130, 2000. (page 86).
- [99] R. Snyders, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, and M. Hecq. Mass spectrometry diagnostic of dc magnetron reactive sputtering. *J. Anal. At. Spectrom.*, 18 :618–623, 2003. (pages 86, 87, 88, 90, 122, 123).
- [100] S. Berg, H.O. Blom, T. Larsson, and C. Nender. Modeling of reactive sputtering of compound materials. *Journal of Vacuum Science Technology*, 5 :202–207, March 1987. (pages 8, 87).
- [101] I. Safi. Recent aspects concerning dc reactive magnetron sputtering of thin films : a review. *Surface and Coatings Technology*, 127(2–3) :203 – 218, 2000. (pages 87, 88, 90).
- [102] R. Snyders, M. Wautelet, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot, and M. Hecq. Experimental and theoretical study of the role of the gas composition and plasma–surface interactions on the SnO_x films stoichiometry prepared by dc magnetron reactive sputtering. *Thin Solid Films*, 423(2) :125 – 130, 2003. (pages 88, 90).

- [103] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, and J.G. Han. Reactive magnetron sputtering of thin films : present status and trends. *Thin Solid Films*, 475(1–2) :208 – 218, 2005. <ce :title>Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2003 Proceedings of the 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering</ce :title>. (pages 88, 90).
- [104] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, and R. De Gryse. Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides. 101(1) :013301, 2007. (pages 8, 88, 89).
- [105] D. Depla and S. Mahieu. *Reactive sputter deposition*. 2008. (pages 88, 124).
- [106] O. Benka, J. Pürstinger, and A. Koyama. Kinetic electron emission from al, cu, and au surfaces exposed to oxygen. *Phys. Rev. A*, 58 :2978–2984, Oct 1998. (page 89).
- [107] D. Depla and R. De Gryse. Target voltage measurements during dc sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma. *Vacuum*, 69(4) :529 – 536, 2003. (pages 89, 90).
- [108] D. Depla and R. De Gryse. Target poisoning during reactive magnetron sputtering : Part i : the influence of ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 183(2–3) :184 – 189, 2004. (page 89).
- [109] E. Wallin and U. Helmersson. Hysteresis-free reactive high power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 516(18) :6398 – 6401, 2008. (pages 90, 108).
- [110] Montri Aiempanakit, Tomáš Kubart, Petter Larsson, Kostas Sarakinos, Jens Jensen, and Ulf Helmersson. Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides. *Thin Solid Films*, 519(22) :7779 – 7784, 2011. (page 90).
- [111] S. Berg and T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 476(2) :215 – 230, 2005. (pages 90, 121).
- [112] Y. Chiba, Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki. Effects of total gas flow rate and sputtering power on the critical condition for target mode transition in al–o₂ reactive sputtering. *Vacuum*, 84(5) :629 – 632, 2009. <ce :title>Proceedings of the 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4) - Sessions on Vacuum Science and its Application</ce :title>. (pages 90, 132).
- [113] J. Alami, S. Bolz, and K. Sarakinos. High power pulsed magnetron sputtering : Fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2) :530 – 534, 2009. 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM-2007). (page 91).
- [114] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene. Microstructural evolution during film growth. 21(5) :S117–S128, 2003. (page 92).
- [115] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Nano-structured high-entropy alloys with multiple principal elements : Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5) :299–303, 2004. (pages 92, 113).
- [116] S Ranganathan. Alloyed pleasures : Multimetalllic cocktails. 2003. (pages 92, 113).
- [117] P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, and S.-K. Chen. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(1-2) :74–78, 2004. (page 92).
- [118] J.-W. Yeh. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 31 :663, 2006. (page 92).
- [119] Francois Vivet. *Synthèse de particules submicroniques de type Si_xC_{1-x} :H et métallisation Palladium dans un réacteur plasma basse pression*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1997. (page 97).
- [120] Mustapha Elyaakoubi. *Diagnostic et modélisation d'un plasma basse pression gaz rares-fluor excité à 13 MHz*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1991. (page 97).
- [121] S. Konstantinidis. PhD thesis, University of Mons, Belgium, 2004. (pages 100, 101).

- [122] A. Ricard, C. Nouvellon, S. Konstantinidis, J. P. Dauchot, M. Wautelet, and M. Hecq. Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 20(4) :1488–1491, 2002. (pages 100, 101).
- [123] S. Konstantinidis, A. Ricard, M. Ganciu, J. P. Dauchot, C. Ranea, and M. Hecq. Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 95(5) :2900–2905, 2004. (pages 100, 101).
- [124] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team (2010). *NIST Atomic Spectra Database*, <http://physics.nist.gov/asd>, 2011, May 12. (pages 100, 101).
- [125] K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Falco. Thermalization of sputtered atoms. *Journal of Applied Physics*, 52(9) :5803–5805, 1981. (pages 100, 101).
- [126] C. Wang, P. Brault, C. Zaepffel, J. Thiault, A. Pineau, and T. Sauvage. Deposition and structure of w–cu multilayer coatings by magnetron sputtering. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(21) :2709, 2003. (page 104).
- [127] Ahmed Ziani. *Etude de nouveaux matériaux : Films minces perovskites oxynitrides, de la photocatalyse à la microélectronique*. PhD thesis, Université de rennes 1, 2009. (page 104).
- [128] Harish C. Barshilia, B. Deepthi, A.S. Arun Prabhu, and K.S. Rajam. Superhard nanocomposite coatings of tin/si₃n₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 201(1–2) :329 – 337, 2006. (page 104).
- [129] S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, and M. Hecq. Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. *Journal of Applied Physics*, 99(1) :013307, 2006. (pages 105, 106, 110).
- [130] A.D. Pajdarová, J. Vlček, P. Kudláček, and J. Lukáš. Electron energy distributions and plasma parameters in high-power pulsed magnetron sputtering discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 18(2) :025008, 2009. (page 111).
- [131] C.Y. Hsu, J.W. Yeh, S.K. Chen, and T.T. Shun. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35A :1465–1469, 2004. (page 113).
- [132] A. Anders. Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering : Physics and economics. volume 28, pages 783–790. AVS, 2010. (page 118).
- [133] J. Tesar, J. Martan, and J. Rezek. On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target. *Surface and Coatings Technology*, 206(6) :1155 – 1159, 2011. (page 118).
- [134] D. Mercks, C. Petitot, A. Duranteau, V. Demange, and C. Coddet. High rate deposition of al₂o₃ coatings reactively sputter deposited. *Plasma Processes and Polymers*, 4(S1) :S175–S180, 2007. (page 119).
- [135] A. Azoulay, N. Shamir, E. Fromm, and M.H. Mintz. The initial interactions of oxygen with polycrystalline titanium surfaces. *Surface Science*, 370(1) :1 – 16, 1997. (page 122).
- [136] Rony Snyders, Jean-Pierre Dauchot, and Michel Hecq. Synthesis of metal oxide thin films by reactive magnetron sputtering in ar/o₂ mixtures : An experimental study of the chemical mechanisms. *Plasma Processes and Polymers*, 4(2) :113–126, 2007. (page 122).
- [137] S. Mraz and J.M. Schneider. Energy distribution of o^[sup -] ions during reactive magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 89(5) :051502, 2006. (page 123).
- [138] Y. Chiba, Y. Abe, M. Kawamura, and K. Sasaki. Formation process of al₂o₃ thin film by reactive sputtering. *Vacuum*, 83(3) :483 – 485, 2009. Selected Papers revised from the Proceedings of the Ninth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2007), 6-8 June 2007, Kanazawa, JapanSSP 2007. (page 124).

- [139] J.M. Andersson, E. Wallin, E. P. Munger, and U. Helmersson. Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O₂ mixtures. *Journal of Applied Physics*, 100(3) :033305, 2006. (page 129).
- [140] S. Mraz and J.M. Schneider. Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 100(2) :023503, 2006. (page 129).
- [141] M. Zeuner, H. Neumann, J. Zalman, and H. Biederman. Sputter process diagnostics by negative ions. *Journal of Applied Physics*, 83(10) :5083–5086, 1998. (page 129).
- [142] O. Benka and M. Steinbatz. Oxidation of aluminum studied by secondary electron emission. *Surface Science*, 525(1–3) :207 – 214, 2003. (page 129).

Étude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface

Resume :

La connaissance de l'énergie transférée aux surfaces en contact avec un plasma basse pression est un paramètre clé pour le contrôle des procédés plasmas basse pression. Sa détermination permet une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du dépôt ou la gravure de couches minces. Elle dépend des espèces du plasma (les ions, les électrons et les neutres) ainsi que de nombreux mécanismes physiques ou chimiques (réaction, condensation, émission radiative...). Elle peut être déterminée par la simulation du transport des particules dans le plasma, par des estimations de chaque contribution à partir des paramètres plasma ou tout simplement mesurée. Les études dédiées à sa mesure sont principalement basées sur l'utilisation d'une sonde calorimétrique, dont le principe est basé sur l'interpolation du thermogramme mesuré. Ce type de méthode induit un long temps de mesure (2 min) et est source d'incertitudes. Un outil de diagnostic pour la mesure directe de l'énergie transférée a été développé au GREMI. Il est basé sur l'adaptation d'un capteur à thermopile initialement dédié à des mesures à pression atmosphérique. Cette thèse a donc été dédiée à son développement et son utilisation pour l'étude de différents procédés plasmas basse pression : un propulseur spatial à effet Hall, un plasma poudreux, mais surtout de décharges magnétron. Des mesures ont été réalisées lors du dépôt de titane, d'aluminium, de TiO_2 et de Al_2O_3 . Les influences de la configuration magnétique de la cathode, du type de décharge, de l'échauffement des cibles, sur les conditions énergétiques à la surface du film en croissance ont été étudiées.

Mots clés : Densité de flux d'énergie, Pulvérisation magnétron, Énergie transférée, interactions plasma/surface

Study of the energy flux during plasma/surface interaction

Resume :

The knowledge of the energy flux during plasma/surface interactions is a key parameter for the control of low pressure plasmas, as sputter deposition or etching processes. The energy flux density at a surface depends on plasma species (ions, electrons, neutrals...) elementary processes (condensation, chemical reaction, radiative transfer). It can be obtained by carrying out simulation of particule transport through the plasma, by the calculation of each energetic contribution from plasma parameters or by indirect or direct measurement. Most of works focused on the measurement of the energy flux is based on the using of a calorimetric probe. This method is based on the calculation of the temporal temperature evolution. The main disadvantages are that this methods can cause error of about 10 % and the acquisition time of the thermogram which is about 2 min. A diagnostic tool which provide a direct measurement of the energy flux, with a good sensitivity and a good time resolution was designed in the GREMI. The aim of this PhD thesis was to developped this tool and use for the study of different plasma processes as capacitiv RF discharge, Hall effect plasma thruster and especially magnetron sputter deposition process. In this last process, the influence of the cathode magnetic configuration, the reactive gas, the discharge type (HiPIMS, DCMS and pDCMS), the heating of the target was studied on the energy flux at the growing thin film during the sputtering of a titanium and an aluminum target.

Keywords : Energy flux density, magnetron sputtering, energy transfer, plasma/ surface interactions



GREMI, Université d'Orléans
14 rue d'Issoudun B.P. 6744
45067 ORLEANS Cedex 2

