

**ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Groupe de Recherche sur l'Énergétique des Milieux Ionisés

THÈSE présentée par :

Mariam El Mokh Halloumi

Soutenue le : **21 décembre 2016**

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

Discipline/ Spécialité : **Physique des plasmas**

**Etude des transferts d'énergie
plasma/surface dans différents régimes de
pulvérisation magnétron**

Thèse dirigée par :

Anne-Lise THOMANN

Directrice de recherche, CNRS, GREMI, université d'Orléans, Directrice de thèse

Amaël CAILLARD

Chargé de recherche, CNRS, GREMI, université d'Orléans, Co-encadrant

Rapporteurs :

Marie-Christine HUGON

Maître de conférences, LPGP Université de Paris Sud, rapporteur

Pierre-Yves JOUAN

Professeur, IMN, université de Nantes, rapporteur

JURY :

Marie-Christine HUGON

Maître de conférences, LPGP Université de Paris Sud, rapporteur

Pierre-Yves JOUAN

Professeur, IMN, université de Nantes, rapporteur

Caroline ANDREAZZA

Professeure, ICMN, université d'Orléans, examinateur

Stéphanos KONSTANTINIDIS

Enseignant-Chercheur, Université de Mons, examinateur

Anne-Lise THOMANN

Directrice de recherche, CNRS, GREMI, université d'Orléans, Directrice de thèse

Amaël CAILLARD

Chargé de recherche, CNRS, GREMI, université d'Orléans, Co-encadrant

Table des matières

Introduction générale	1
Premier chapitre : Contexte général de l'étude	5
1. <i>La technique de dépôt : La pulvérisation magnétron</i>	7
1.1. Le principe de la pulvérisation plasma	7
1.2. L'interaction ion-surface	8
1.3. L'effet magnétron	10
1.4. L'Ejection de la matière de la cible	14
1.5. Le transport des espèces de la cible au substrat	15
1.6. La formation du dépôt : l'importance de l'énergie transférée	16
2. <i>La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive :</i>	22
2.1. L'instabilité du régime de pulvérisation : le phénomène d'hystérésis	23
2.2. Transferts d'énergie en pulvérisation réactive en présence d'oxygène.	25
3. <i>La pulvérisation magnétron d'une cible magnétique :</i>	28
3.1. La problématique: la cible et les lignes de champs	28
3.2. La transition ferro-paramagnétique	30
4. <i>La pulvérisation d'une cible chaude</i>	34
Deuxième chapitre : Dispositifs expérimentaux et outils de diagnostic	51
1. <i>Le réacteur de pulvérisation</i>	53
1.1. La chambre à vide	53
1.2. Le générateur	54
1.3. Le porte substrat	54
1.4. Les cathodes magnétrons	54
2. <i>Outils de diagnostic in situ du procédé</i>	57
2.1. La fluxmètrie	57
2.1.1. Fonctionnement du fluxmètre	57
2.1.1.1. Description et principe général	57
2.1.1.2. Calibration	61
2.1.2. Convection des atomes du gaz	64
2.1.3. Détection des instabilités de la décharge par le HFM	68
2.1.4. Echauffement de la cible : La contribution infra rouge	69
2.1.5. Détection de changement de la nature de surface du substrat	70
2.1.6. Détection d'une réaction chimique	73
2.2. La spectrométrie de masse (SM)	74
2.3. Le capteur magnétique	77
2.4. La caméra infrarouge	78
3. <i>Synthèse</i>	80
Troisième chapitre : Etude de la pulvérisation magnétron réactivé: Possibilité de contrôle du procédé	85
1. <i>Etude des réactions chimiques (oxydation)</i>	87
1.1. Détection d'une réaction d'oxydation avec le HFM	88
1.2. Etude de la cinétique d'oxydation	89
2. <i>Etude des transitions: métal oxyde, oxyde métal</i>	96

2.1.	Les différents types d'hystérésis	96
2.2.	Etude du Ti	97
2.3.	Etude de l'Al	101
3.	<i>Synthèse</i>	107
Quatrième chapitre : Etude de la pulvérisation magnétron d'une cible magnétique		111
1.	<i>Estimation de la température de la cible de Ni</i>	113
1.1.	À partir de l'incandescence de la cible et la loi de Wien	113
1.2.	À partir de la mesure de flux d'énergie	114
2.	<i>Etude de la transition ferro-paramagnétique</i>	118
2.1.	Evolution du champ magnétique au-dessus de la cible de Ni en mode HCM (Hot Cathode Magnétron) et en mode CCM (Cold Cathode Magnetron)	119
2.2.	Etude des dépôts synthétisés avant et après la transition	123
2.3.	Spectrométrie de masse en mode HCM	125
3.	<i>Synthèse</i>	127
Cinquième chapitre : Etude de la pulvérisation magnétron d'une cible chaude		129
1.	<i>Estimation de la température et de l'émissivité de la cible</i>	131
1.1.	A partir de thermocouples	131
1.2.	A partir de la caméra infrarouge	133
1.3.	A partir de la mesure de la densité de flux d'énergie	136
2.	<i>Influence de la température sur les dépôts</i>	138
2.1.	Définition des conditions de dépôt	138
2.2.	Mesure de la densité de flux d'énergie et de la tension de la cathode	139
2.3.	Estimation de la température de la cible	144
2.4.	Caractérisation des films d'aluminium	148
3.	<i>Synthèse</i>	155
Conclusion générale		159
Annexe : Techniques de caractérisation des dépôts		163
1.	<i>La profilométrie</i>	163
2.	<i>La microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	163
3.	<i>La diffraction des rayons X (DRX)</i>	Erreur ! Signet non défini.
4.	<i>La spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)</i>	164

Liste des figures et des tableaux

Premier chapitre

Figure I. 1. Étapes de dépôt par pulvérisation plasma	8
Figure I. 2. Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion et d'une surface : (1) réflexion élastique de l'ion, (2) émission d'un électron secondaire, (3) implantation de l'ion. (4) L'ion déplace un atome provoquant son éjection, (5) l'ion heurte un atome qui lui entre en collision avec un autre atome de surface et cause son éjection, (6) l'ion s'implante en profondeur et entraîne l'éjection d'un atome par une cascade de collisions.....	8
Figure I. 3. Représentation schématique de la cible et de la structure des lignes de champ magnétique dans une décharge magnétron plane circulaire (section transverse). Usure inhomogène d'une cible circulaire : formation du racetrack.....	11
Figure I. 4. Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron avec aimant central pivotant [Iseki, 2008].....	12
Figure I. 5. Schéma de la cathode magnétron cylindrique et son principe de fonctionnement [X.Y. Li, 2008].....	12
Figure I. 6. Représentation schématique du confinement du plasma selon les différentes configurations magnétiques [Kelly, 2000].	14
Figure I. 7. a) Effet de la tension de décharge sur la distribution des atomes pulvérisés d'une cible de titane à 0.5 Pa b) Représentation schématique de l'influence de la distribution des atomes pulvérisés sur l'homogénéité en épaisseur des revêtements [Billard 2005].....	15
Figure I. 8. Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îlots [Mattox, 2010].....	17
Figure I. 9. La microstructure d'une couche mince par le modèle Mochvan-Demchishin et Thornton [Thornton, 1974].....	18
Figure I. 10. Evolution de la structure cristalline et de l'épaisseur du film en fonction de l'énergie des particules incidentes et de la température du substrat [Anders 2010].....	19
Figure I. 11. Les différents transferts d'énergie au substrat lors de la pulvérisation magnétron d'une cible métallique	20
Figure I. 12. Représentation schématique de l'évolution de (a) la pression partielle d'oxygène (b) la tension de la cathode et (c) la vitesse de dépôt en fonction du débit du gaz réactif introduit (avec régulation du courant I) [Audisio 1998]	23
Figure I. 13. Évolution de l'état de la cible et du dépôt au cours des différentes conditions d'oxydation (Me : métal, O : oxygène, MeO _x : oxyde, V _D : vitesse de dépôt, Γ: taux de pulvérisation, γ : coefficient d'émission secondaire).....	25
Figure I. 14. Schéma représentatif du comportement des lignes de champs dans un système magnétron (vue en coupe): (a) équipé d'une cible non magnétique (b) équipé d'une cible magnétique [Jouanny, 2005]	28
Figure I. 15. Schéma du magnétron modifié. Champ magnétique produit par un supraconducteur [Mizutani, 2005].....	29
Figure I. 16. La transition de phase entre les états ferromagnétique et paramagnétique : Pour T < T _c : il existe un ordre magnétique : le matériau est ferromagnétique. Pour T > T _c , l'agitation thermique est telle qu'il n'existe plus d'ordre. Le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.....	30
Figure I. 17. Magnétisation de nickel en présence de divers champs magnétiques au voisinage de sa température de Curie [Arajs, 1965].	31
Figure I. 18. Taux de pulvérisation magnétron Y d'une cible de nickel (1) dans l'état ferromagnétique (T= 200°C=473°K) et (2) dans l'état paramagnétique (T= 380°C=653°K)	

pour différents angles d'incidence α (la cible a été bombardée par des ions de néon avec une énergie de 10 keV) [Konov, 2002].	33
Figure I. 19. (a) densité de flux magnétique pour trois types d'aimants en fonction de la température, (b) cible fondue de cuivre [Anders, 2011]	34
Figure I. 20. (a) Vitesse de dépôt de Zr-SiO ₂ mesurée expérimentalement en fonction de la puissance appliqué au magnétron [Musil, 2010] ; (b) vitesse de dépôt de SiO ₂ mesurée et calculée [Chau, 1996] à partir d'une estimation de la température (pertes uniquement radiative) et d'une loi d'évaporation issue de données expérimentales [Dimitri, 2016] (HTRS : hot target reactive sputtering ; CTRS : cold target reactive sputtering) et (c) Vitesse de dépôt de films de Cr en configuration cible froide (ct) et chaude (ht)	36
Figure I. 21. Configuration expérimentale et taille de grains, microstructure d'oxydes de zinc dopés à l'aluminium ; résistivité, concentration de porteurs et mobilité Hall en fonction de l'épaisseur avec ou non l'emploi d'une cible conventionnelle (a) et d'une cible chaude (b) [Yang, 2013].	37
Figure I. 22. Thermogramme d'une cible de Ti obtenu après l'extinction du plasma pour plusieurs courants appliqués sur la cathode en mode pulsé (1kHz) et (b) évolution de la température de la cible pendant et après le plasma à différents courants de décharge [Tesar, 2011]	39

Tableau I. 1. Taux de pulvérisation de différents éléments par des ions d'argon à 400 eV (en grisé, les métaux dont les taux de pulvérisation sont les plus élevés) [Billard, 2005]	9
Tableau I. 2. Gaz réactifs employés pour la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives	22
Tableau I. 3. Trois matériaux ferromagnétiques et leurs températures de curie T_c et de fusion T_f (à 1 atm en Kelvin)	30

Deuxième chapitre

Figure II. 1. Schémas de l'enceinte de pulvérisation utilisée (coupe et vue 3D).	54
Figure II. 2. Schéma 3D d'une cathode magnétron 2 pouce (à gauche) et du tri-magnétron monté sur le réacteur (à droite) : chaque magnétron supporte une cible de 1 pouce et est incliné de 30° par rapport à l'axe de la bride ISO-K 200 (horizontal sur ce schéma).	55
Figure II. 3. Schémas des différents clampages de la cible utilisés durant ses travaux.	56
Figure II. 4. Schéma 3D du magnétron utilisé équipé de thermocouples	56
Figure II. 5. Schéma du HFM (b): Photo de la surface active du HFM (c): Illustration de l'effet Seebeck	58
Figure II. 6. Schéma 3D du fluxmètre	59
Figure II. 7. Procédure de positionnement de la pastille de cuivre avec la patte thermique sur le capteur	60
Figure II. 8. Réacteur utilisé au GREMI pour l'étalonnage du fluxmètre	61
Figure II. 9. Deux disques coaxiaux et parallèles de diamètres différents	63
Figure II. 10. Courbe d'étalonnage du HFM	63
Figure II. 11. Schéma 3D du dispositif expérimental quand le HFM est utilisé	64
Figure II. 12. Densité de flux d'énergie en fonction du temps pour différentes pressions d'Ar : illustration de la sensibilité du HFM pour la mesure de la convection des atomes d'Ar	64
Figure II. 13. . Densité de flux d'énergie théorique (trait plein et pointillés) due à la convection des atomes de gaz (à 25°C) en fonction de la pression en régimes moléculaire et collisionnel pour l'argon et l'hélium. Densité de flux d'énergie mesurée (▲ et ●) avec le HFM	66
Figure II. 14. Densité de flux d'énergie théorique (lignes en pointillé) dû à la conduction des atomes d'argon en fonction de la pression à deux températures différentes ($T_g = 20^\circ\text{C}$ ou	

25°C) et deux coefficients d'accommodation différents ($\alpha = 1$ ou 0.86) ainsi que les mesures de conduction d'argon effectuées avec le HFM (■ et ●) sur deux pastilles collées le même jour (à la même température).	67
Figure II. 15. Densité de flux d'énergie en fonction du temps : test de conduction et signal plasma typique obtenu avec le HFM (avec une cible de cuivre et une puissance plasma égale à 30 W, 20 μ bar).....	68
Figure II. 16. Corrélation entre l'évolution de la densité de flux d'énergie (axe principal, ligne continue) et celle du courant (mA) de la décharge (axe secondaire, symboles carrés) en fonction du temps pour deux décharges à deux puissances différentes en régime DC avec une cible de cuivre à 20 μ bar.	69
Figure II. 17. Evolution de la densité de flux d'énergie pour une condition plasma : mise en évidence du flux radiatif détecté par le HFM (cible de cuivre).....	70
Figure II. 18. Densité de flux d'énergie en fonction du temps pour différentes conditions plasma : mise en évidence de l'effet de changement de matériaux sur la surface du capteur sur le flux mesuré (Cible de chrome, DC, 200W, 6,5 μ bar).....	72
Figure II. 19. Densité de flux d'énergie en fonction du temps : détection d'une réaction exothermique entre l'oxygène et le film de titane déposé sur la pastille de cuivre du HFM ...	73
Figure II. 20. Densité de flux en fonction du temps pour différentes pression d'O ₂ : différentes cinétiques d'oxydation mesurées avec le fluxmètre sur un film de titane	74
Figure II. 21. Vue en coupe du spectromètre de masse EQP-1000 HIGH ENERGY commercialisé par Hiden Analytical montrant les quatre composantes importantes ; l'ioniseur, le filtre en énergie, le filtre en masse et le détecteur. (Tiré de [Hiden, 2014]).....	75
Figure II. 22. Schéma 3D du dispositif expérimental quand le SM est utilisé	75
Figure II. 23. (a) Spectres de masse obtenus en mode RGA avec une énergie de 3V pour deux plasmas à 50 W / 5 μ bar (un plasma en mode métallique avec 40 sccm d'Ar et un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 2.5 sccm d'O ₂). (b) Fonction de distribution en énergies des O ⁻ (16 amu) dans trois conditions plasma (un plasma métallique avec 40 sccm d'Ar, un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 1.5 sccm d'O ₂ et un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 2 sccm d'O ₂).....	76
Figure II. 24. Tension délivrée par le capteur magnétique en fonction du champ magnétique B (tiré de : http://www.diodes.com/_files/datasheets/AH49F.pdf).....	77
Figure II. 25. Photographie de la caméra Therma Cam SC3000 et réponse spectrale en fonction de la longueur d'onde [Flir – Therma Cam]	78
Figure II. 26. Courbe de transmission de ZnSe (%) en fonction de la longueur d'onde (μ m) (tiré de : https://www.thorlabs.com/Object/ZnSe).....	79

Troisième chapitre

Figure III. 1. Mesure du flux d'énergie en fonction de la pression avec une sonde calorimétrique dans un plasma Ar ou Ar/H ₂ [Bornholdt, 2013]	87
Figure III. 2. (a) Evolution de la densité de flux mesurée avec le HFM en fonction du temps en plasma d'Ar et plasma de SF ₆ pour différentes puissances, un substrat de Si est ici fixé sur le HFM. (b) Evolution de la densité de flux d'énergie (valeur maximale) en fonction de la puissance pour différentes conditions plasma et différents substrats (condition de gravure: SF ₆ / Si; conditions non-réactives: SF ₆ / SiO ₂ , Ar / SiO ₂ et Ar / Si) [Dussart, 2008]	88
Figure III. 3. Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps, ① dépôt d'une couche de Ti en Ar pur pendant 10 min à 170 mA et à 20 μ bar, la distance entre la cible et le HFM est de 12cm. ② Interaction de O ₂ avec le Ti à deux pressions.....	89
Figure III. 4. Etude de la cinétique d'oxydation d'un film de titane fraîchement déposé suivant le protocole A. (a) : Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps tout au	

long de l'expérience. (b), (c) et (d) : Evolution de la densité de flux d'énergie due à l'oxydation du film de titane en fonction du temps pour différentes pressions d'O ₂ (1, 2, 4, 6, 8, 11, 13, 15, 16, 18 et 20 µbar).	90
Figure III. 5. Evolution de la densité de flux d'énergie due à la réaction d'oxydation du film de titane en fonction de la pression d'O ₂ (suivant le protocole A). ▲ et ● sont deux séries de tests de réactivité faites avec deux pastilles de cuivres différentes.....	91
Figure III. 6. Etude de la cinétique d'oxydation d'un film de titane fraîchement déposé suivant le protocole B. (a) Mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour l'étude de la cinétique à 16µbar. (b) Evolution de la densité de flux d'énergie due à l'oxydation en fonction du temps pour 16 µbar et différentes épaisseurs de Ti. (c) Mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour l'étude de la cinétique à 2 µbar. (b) Evolution de la densité de flux due à l'oxydation en fonction du temps pour 2 µbar et différentes épaisseurs de Ti.	94
Figure III. 7. Evolution de l'énergie d'oxydation théorique est mesurée en fonction du temps	95
Figure III. 8. (a) Mesure de la tension de la décharge pour différents métaux pendant un plasma pur métallique (V _{Ar}) un plasma d'oxygène (V _{O₂}) et un plasma Ar/O ₂ (V _{Ox Ar}). (b) Les deux types d'hystérésis obtenues avec le Ti (métal catégorie 1) et l'Al (métal catégorie 1) [Depla, 2007]	97
Figure III. 9. Axe principal (à gauche): mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour un débit d'O ₂ croissant puis décroissant. Axe secondaire (à droite) : évolution de la tension de décharge en fonction du temps et du pourcentage d'O ₂ (conditions expérimentales : 20 µbar, régulation à 170 mA, distance cible-HFM= 13 cm)	98
Figure III. 10. (a) Evolution de la tension de la décharge en fonction du % d'O ₂ . (b) Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du % d'O ₂ (hystérésis de transfert d'énergie).	98
Figure III. 11. (a) Mesure des transferts d'énergie en fonction du temps lors de la transition Met-Ox à partir d'une cible métallique et d'un film métallique. (b) à partir d'une cible métallique et d'un film oxydé (conditions expérimentales : 20 µbar, régulation à 170 mA, distance cible-HFM= 13 cm).....	100
Figure III. 12. Spectre RBS expérimental et simulé d'un dépôt de TiO ₂ /Si	101
Figure III. 13. Mesure de la tension de la décharge en fonction du temps pour des débits d'oxygène (courbe violette) croissants puis décroissants (cible d'Al, puissance= 100W)	102
Figure III. 14. (a) Densité de flux d'énergie et tension de décharge en fonction du temps pour trois conditions différentes (10 µbar d'argon et 100 W pendant 11 min, 100 W avec 4 sccm d'O ₂ et 10 sccm d'Ar à 12 µbar pendant 20 min et 100 W avec 10µbar d'argon pendant 48 min). (b) Densité de flux d'énergie et tension de la décharge en fonction du temps pendant les étapes d'augmentation puis de diminution du débit de O ₂ (100W-10µbar).	103
Figure III. 15. Fonctions de distribution en énergie des ions O ⁻ (16 amu) pour différents débits d'O ₂ (a) entre -400 et -200 V, (b) entre -200 et 0 V	105
Figure III. 16. a) Distribution en énergie cinétique des ions négatifs O ⁻ en fonction du temps (la courbe rouge correspond à l'évolution de la tension en fonction du temps). b) L'intégrale pondérée en fonction du débit d'oxygène.	106

Quatrième chapitre

Figure IV. 1. Photos de la cible de nickel (1") à différentes puissances plasma et après extinction à 50 W	113
--	-----

Figure IV. 2. Représentation schématique de l'intensité lumineuse émise par une surface en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures [tiré de https://en.wikipedia.org/wiki/Incandescence]	114
Figure IV. 3. Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps au-dessus d'une cible de nickel d'un pouce pour trois puissances (à gauche) et un zoom sur la condition à 50 W (à droite).	115
Figure IV. 4. Densité du flux d'énergie en fonction du temps pour une cible de nickel d'un pouce à 50 et 55 W.	116
Figure IV. 5. Cible de nickel sur la cathode magnétron 1 pouce refroidie. A gauche : avant d'atteindre T_c . A droite : après T_c (connexion thermique détériorée).	117
Figure IV. 6. Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour 50 W et 55 W : Evaluation de la part de l'émission IR due à l'échauffement de la cible de Ni.	117
Figure IV. 7. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode HCM pour une condition plasma (cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, 50 W, distance capteur-cible : 8 mm environ, 2.6 V = 0 gauss)	120
Figure IV. 8. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode HCM pour trois conditions plasma (50, 100 et 200 W, cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, distance capteur-cible : 8 mm, 2.6 V = 0 gauss). b): zoom sur la transition ferromagnétique paramagnétique de la cible. c) zoom sur la transition paramagnétique ferromagnétique de la cible	121
Figure IV. 9. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode CCM pour deux conditions plasma (50 et 100 W, cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, distance capteur-cible : 8 mm, 2.6 V = 0 gauss).	122
Figure IV. 10. Densité de flux d'énergie mesuré pendant deux pulvérisations à puissance identique et à deux températures de cibles différentes : HCM (avec une cible chaude), CCM (avec une cible froide) (cible de Ni de 2", distance cible-HFM ou porte substrat=7 cm, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm).	123
Figure IV. 11. Images MEB de deux dépôts de nickel de 15 min chacun réalisés à 30 W et à 7 cm de la cible	124
Figure IV. 12. Quantité d'atomes de Ni (10^{17} at/cm ²) pour différentes puissances pour les deux régimes de dépôt (CCM : dépôt à partir d'une cible froide, HCM : dépôt à partir d'une cible chaude)	125
Figure IV. 13. Évolution de la distribution en énergie en fonction du temps (temps croissant = température de la cible croissante) pour une seule condition plasma (le spectromètre est placé à 20 cm de la cible de nickel de 2 pouces, mode HCM, pression : 1 μ bar, Ar : 10 sccm, puissance plasma : 100 W)	126

Cinquième chapitre

Figure V. 1. Evolution de la température à l'arrière de la cible de cuivre (mesurée avec le thermocouple du centre) en fonction du temps pour une condition plasma (340 V - 20 μ bar)	131
Figure V. 2. Evolution de la température à l'arrière de la cible (centre) en fonction du temps à différentes conditions plasma	132
Figure V. 3. (Axe principal : courbe avec des marqueurs) : Evolution de la température à l'arrière de la cible en fonction du temps pour quatre conditions différentes (Axe secondaire : ligne orange) : Evolution du courant en fonction du temps pour les mêmes conditions.	133

Figure V. 4. A droite : distribution spatiale de l'émissivité de la surface de cible de cuivre à température homogène égale à 600°C (mesurée avec les thermocouples). A gauche : schéma indiquant les différentes zones à la surface de la cible.	134
Figure V. 5. Distribution spatiale et évolution temporelle de l'émissivité de la surface de la cible d'Al à des températures homogènes et constantes, a) la distribution de l'émissivité suivant le diamètre de la cible, b) la distribution de l'émissivité pour la moitié de la cible.	135
Figure V. 6. Axe principal: évolution de la densité de flux d'énergie (mW/cm ²) en fonction du temps pour différentes conditions. Axe secondaire: comparaison de l'évolution de la température (°C) de la cible calculée à partir des mesures HFM et mesurée à l'arrière de la cible par le thermocouple central.	137
Figure V. 7: Densité de flux d'énergie transférée lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium sous 10 µbar d'Ar à 5 cm et pour différentes puissances en configuration CCM (a) et HCM (b). La flèche pleine (noir) indique la contribution énergétique due au plasma, la flèche pointillée (rouge) celle due à l'émission IR de la cible.	139
Figure V. 8. Evolution de la densité de flux d'énergie (ligne continue) et de la tension de cathode (carrés ouverts oranges) lors de la pulvérisation d'une cible d'Al dans 10 µbar d'argon à 52 W pendant 10 min: (a) cible froide, (b) cible chaude. Les flèches repèrent la contribution énergétique due au plasma.	140
Figure V. 9. Contributions plasma et IR (dans le cas de la cible chaude) en fonction de la puissance. Les symboles ouverts ont été obtenus au cours d'une deuxième série d'expériences et montrent la reproductibilité des mesures.	143
Figure V. 10. a) Evolution de la densité de flux d'énergie pendant la série de mesures réalisées avec des coupures courtes (5 s) du plasma à trois puissances. b) un zoom sur la mesure faite à 65 W.	144
Figure V. 11. Contribution IR et température de la surface de la cible estimée pour 65 W selon plusieurs hypothèses sur les émissivités. Emissivité de la cible et du film sur le capteur de 0.2 (carrés) et émissivité de la cible égale à 0.2 et du film égale à 0.06 (croix).	145
Figure V. 12. Evolution de la température estimée de la cible d'aluminium pendant et après l'étape de pulvérisation avec l'hypothèse d'une émissivité moyenne de la cible de 0.2 et de 0.06 du film en croissance sur la pastille de Cu.	147
Figure V. 13. Spectres expérimentaux et simulés d'un des échantillons Al/Si La contribution de chacun des éléments détectés : Si, Al, O, Fe et Cu est reportée. Le pic très net visible au niveau du canal 800 provient de la superposition du signal de l'aluminium (film déposé) et de celui du silicium (substrat).	148
Figure V. 14. Nombre d'atomes d'Al mesurés en RBS en fonction de la puissance en configuration cible froide et cible chaude pour des dépôts de 10 min. Les carrés noirs et gris correspondent aux films synthétisés à 65 W à des intervalles variables entre le début de la pulvérisation et le début de dépôt.	150
Figure V. 15. Evolution de la tension de cathode pendant l'étape de pré-pulvérisation à 65 W puis de dépôt de films d'Al à 65W. En noir, tension pour dépôt Al_07 (T ₀ =3 min), en bleu la tension pour le dépôt Al_05 (T ₀ =9 min et en rouge la tension pour le Al_06 (T ₀ =15 min). Les rectangles définissent la gamme de tensions de cathode atteintes pendant la phase de dépôt.	151
Tableau V. 1. Liste des échantillons Al/Si synthétisés en configuration cible froide (CCM) et cible chaude (HCM).	139
Tableau V. 2. Liste des échantillons Al/Si synthétisés en configuration CCM et HCM avec les densités de flux d'énergie et les températures de la cible correspondantes.	147

Tableau V. 3: Résultats de la simulation des spectres RBS. Dans la dernière colonne du tableau, l'épaisseur est estimée à partir du nombre d'atomes d'aluminium détectés et de la densité de l'aluminium pur, soit 2.7 g/cm^3	148
Tableau V. 4. Images MEB en section transverse (deux grossissement 50 et 100 K) pour les dépôts Al_04, Al_08, Al_02 et al_09.....	152
Tableau V. 5. . Images MEB en section transverse (deux grossissement 50 et 100 K) pour les dépôts Al_05, Al_07 et al_06.	153

Introduction générale

Le procédé de dépôt par pulvérisation plasma magnétron est connu depuis les années 80 et largement utilisé dans l'industrie, notamment en microélectronique. Faisant partie de la famille PVD (Physical Vapor Deposition), ce procédé est basé sur l'éjection des atomes d'une surface, appelée cible, sous l'effet d'un bombardement ionique. L'emploi de cette technique permet d'obtenir des couches minces dont la composition, la structure, l'adhérence ou encore l'uniformité sont contrôlables. Cependant, elle présente un nombre important de limitations. Par exemple, l'usure non uniforme de la cible induit un coût économique extrêmement élevé. Son remplacement régulier et la nécessité de travailler à de très basses pressions sont des contraintes qui pénalisent les industriels. Ainsi, l'optimisation de ces procédés représente toujours un domaine d'intérêt. Il s'agit de rendre le procédé moins coûteux, d'accéder à des matériaux difficilement pulvérisables, d'élargir la gamme de conditions de dépôt et d'améliorer la qualité des couches. Pour cela, une meilleure connaissance des processus de pulvérisation d'une part, et de dépôt d'autre part, est nécessaire.

Une façon d'étudier à la fois le régime de pulvérisation de la cible et le mode de croissance du film, consiste à faire des mesures de transferts d'énergie en temps réel pendant le procédé. En effet l'énergie transférée au cours d'un processus physico-chimique d'interaction entre un plasma et une surface constitue une sorte d'empreinte, de signature. Son étude peut permettre de le mettre en évidence, ou au moins de déterminer les espèces jouant un rôle majeur dans la croissance du film ou la modification du matériau. De plus, tout changement de régime dans le procédé de pulvérisation de la cible, en influant sur les espèces interagissant avec le substrat, mènera à une modification de l'énergie déposée.

Plusieurs capteurs ont été développés pour réaliser ce type de mesures, notamment des sondes calorimétriques, sans doute les plus utilisées dans les procédés plasmas. Une version très robuste et simple a été conçue par l'équipe de H. Kersten à l'université de Kiel. Elle est constituée d'une plaque de tungstène de 50 μm d'épaisseur à l'arrière de laquelle, un thermocouple de type K, et un fil de cuivre sont soudés, permettant respectivement la mesure de la température, et la polarisation de

la sonde. Kersten a montré la fiabilité de mesure de sa sonde dans de nombreux procédés plasma (plasma jet, faisceau d'ions, décharge...). Elle constitue un outil pratique et peu onéreux ; néanmoins elle est volumineuse (quelque cm^2) et nécessite l'acquisition de données (Thermogramme) pendant plusieurs minutes (phase de chauffage puis de refroidissement) qui doivent ensuite être traitées pour pouvoir déduire a posteriori le flux d'énergie. Elle ne permet donc pas de mesures directes en temps réel et n'est pas adaptée pour détecter des phénomènes rapides.

Au GREMI, un outil de diagnostic, appelé "fluxmètre" ou HFM (Heat Flux Microsensor), a été mis au point depuis une dizaine d'années qui permet d'effectuer ce type de mesures. Il est basé sur l'insertion d'une thermopile dans un système adapté aux enceintes plasma. La densité de flux d'énergie globale est directement mesurée avec un faible temps de réponse (ms) et une grande sensibilité (inférieure au mW.cm^{-2}) ce qui permet de détecter des phénomènes rapides et/ou de faible intensité. L'optimisation de cet outil pour son utilisation dans différents plasmas basse pression et notamment en pulvérisation magnétron a fait l'objet du travail de thèse de Pierre-Antoine Cormier (2009 à 2012). Cette première étude a montré les potentialités de ce diagnostic et l'intérêt de réaliser ce genre de mesures pour mieux comprendre les mécanismes impliqués lors du dépôt de couches minces par pulvérisation magnétron.

L'objectif de ma thèse est d'aller au-delà en réalisant des mesures de transferts d'énergie avec le HFM, couplées à d'autres techniques de caractérisation de la phase gazeuse et des films synthétisés, dans trois régimes particuliers de pulvérisation magnétron en mode DC (courant continu) : la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, la pulvérisation d'une cible magnétique et la pulvérisation d'une cible chaude.

La pulvérisation réactive au sens large est définie comme la pulvérisation d'une cible métallique dans un environnement réactif. Cette technique est fréquemment utilisée pour déposer des oxydes, des nitrures ou des fluorures. Sous l'effet du gaz réactif, la cible métallique peut se couvrir d'une couche d'oxyde ou de nitrure (passivation). Cependant la maîtrise de la pulvérisation réactive se révèle ardue car il s'agit d'un procédé complexe, instable et difficile à contrôler avec précision. L'objectif de mon travail est d'évaluer si l'étude de transferts d'énergie dans les différents modes rencontrés en pulvérisation réactive (mode métallique, mode oxyde ainsi que lors

des transitions entre les deux) peut aider à la compréhension des mécanismes complexes intervenant au niveau du substrat (implication ou non d'une réaction chimique ?) mais également au niveau de la cible, où le processus de pulvérisation est modifié lors de l'introduction du gaz réactif. Pour ce faire des mesures ont été réalisées sur deux métaux pouvant être considérés comme des cas d'école, car largement étudiés, et présentant une affinité différente avec l'oxygène : le titane et l'aluminium.

L'utilisation de cibles en matériaux magnétiques peut court-circuiter les lignes de champ magnétique, affecter le confinement du plasma et donc réduire le rendement de pulvérisation c'est à dire la vitesse de dépôt. Cependant, à partir de sa température de Curie un matériau devient paramagnétique ce qui peut permettre de contourner cette limitation. Une étude des transferts d'énergie au substrat, couplée à la mesure de l'évolution du champ magnétique au-dessus de la cible avant et après la transition ferro-paramagnétique, est réalisée afin de mieux comprendre le changement de régime de pulvérisation entre ces deux états. Des films élaborés à partir d'une cible dans un état ferromagnétique ou paramagnétique sont également comparés afin d'évaluer l'influence du régime de pulvérisation, ferro ou para, sur leurs caractéristiques.

Lors du processus de pulvérisation, la température de surface d'une cible peut augmenter, induisant l'émission d'un rayonnement infrarouge. Ce rayonnement peut cependant être absorbé avec plus ou moins d'efficacité par le film en cours de croissance. Cet apport énergétique, différent de celui transmis via les processus collisionnels (condensation des atomes pulvérisés, interaction avec les ions, électrons etc.), est donc susceptible de jouer un rôle qui n'est actuellement pas bien connu. Outre l'aspect compréhension de ces mécanismes, ce régime de pulvérisation assisté par rayonnement infrarouge pourrait être, à terme, développé pour être mis à profit sur certains matériaux (matériaux absorbants). De plus la température de la cible peut être évaluée à partir de son rayonnement infrarouge émis ce qui aide au contrôle du procédé en cible chaude.

* * * * *

Ce manuscrit est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre décrit succinctement le principe de la pulvérisation plasma magnétron. Par la suite, une courte bibliographie sur les trois régimes de pulvérisation magnétron étudiés dans ce travail est présentée.

Dans le second chapitre, le réacteur et les outils de diagnostics utilisés dans l'étude des trois régimes de pulvérisation magnétron sont décrits. Une attention particulière est portée à l'outil de diagnostic de flux principalement utilisé dans cette étude. Son principe de fonctionnement ainsi que des exemples de résultats obtenus sont donnés afin de mieux comprendre les possibilités d'un tel outil.

Le chapitre 3 est entièrement dédié à l'étude de pulvérisation magnétron en condition réactive. Dans un premier temps, la faisabilité de la détection d'une réaction d'oxydation à la surface d'un film métallique à l'aide du fluxmètre est étudiée. La cinétique d'oxydation est également explorée. Dans un deuxième temps, le fluxmètre est utilisé pour l'étude des transitions métal-oxyde et oxyde-métal. Nous nous sommes intéressés au rôle éventuel des ions négatifs d'oxygène dans les transferts d'énergie plasma/surface. Pour cela une série de mesures a été réalisée avec le spectromètre de masse en mode métallique, en mode oxyde et pendant les étapes de transition.

Le chapitre 4 traite de la pulvérisation magnétron d'une cible magnétique. Tout d'abord, le HFM a été utilisé pour repérer la transition de la cible au-delà de sa température de Curie. Ensuite, des mesures de champs magnétiques et des dépôts ont été réalisés dans différentes conditions autour de la transition. Les résultats obtenus sont comparés à la littérature.

Enfin, le chapitre 5, présente les premiers résultats obtenus sur la pulvérisation d'une cible chaude. L'accent est mis notamment sur la possibilité de mettre au point un protocole de mesures permettant de déterminer la température de surface de la cible pendant le processus de pulvérisation. L'influence de la température de la cible sur les caractéristiques des films élaborés est explorée. Pour cela, des dépôts en mode CCM (Cold Cathode Magnetron) et en mode HCM (Hot Cathode Magnetron) sont réalisés et comparés.

Les conclusions et les perspectives de ce travail de thèse terminent ce manuscrit.

Premier chapitre : Contexte général de l'étude

1. La technique de dépôt : La pulvérisation magnétron	7
1.1. Le principe de la pulvérisation plasma	7
1.2. L'interaction ion-surface	8
1.3. L'effet magnétron	10
1.4. L'Ejection de la matière de la cible	14
1.5. Le transport des espèces de la cible au substrat	15
1.6. La formation du dépôt : l'importance de l'énergie transférée	16
2. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive	22
2.1. L'instabilité du régime de pulvérisation : le phénomène d'hystérésis	23
3. La pulvérisation magnétron d'une cible magnétique	28
3.1. La problématique: la cible et les lignes de champs	28
3.2. La transition ferro-paramagnétique	30
4. La pulvérisation d'une cible chaude	34

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter le contexte et l'état de l'art sur les sujets abordés dans mon travail de thèse, ainsi que leur intérêt d'un point de vue scientifique et technologique. Le principe de la technique de dépôt par pulvérisation plasma et les mécanismes physico-chimiques induits sont présentés ainsi que les principaux enjeux et une courte étude bibliographique sur la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, à partir d'une cible magnétique et en configuration « cible chaude ».

1. La technique de dépôt : La pulvérisation magnétron

1.1. Le principe de la pulvérisation plasma

La technique de dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation est très utilisée dans les laboratoires et les industries pour le dépôt de couches minces afin de conférer à un objet des caractéristiques et des fonctionnalités nouvelles. Le système expérimental se présente sous la forme d'une enceinte reliée à un système de pompage qui permet de faire le vide. Dans cette enceinte, le matériau à pulvériser (appelé cible) est positionné sur une cathode polarisée négativement. Un système de refroidissement en continu est installé à l'arrière de cette cible pour éviter son échauffement pendant sa pulvérisation. Le substrat à revêtir est fixé sur un porte échantillon qui est généralement connecté électriquement à la masse de l'enceinte. Un gaz neutre (le plus souvent de l'argon) est introduit dans l'enceinte. Une décharge est amorcée entre la cathode portée à un potentiel négatif, et l'anode (les parois de l'enceinte et le porte échantillon), connectée à la masse. Un plasma localisé entre les deux électrodes est créé [Carter, 1968]. La cible étant polarisée négativement, elle attire les ions positifs formés dans le plasma. Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie cinétique à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible. Les liaisons chimiques sont rompues et les atomes arrachés après transport dans l'enceinte se condensent sur le substrat et les parois de l'enceinte [Harison, 1956]. Les différents mécanismes d'éjection de la matière, de transport dans la phase gazeuse et de formation du dépôt sont schématisés sur la figure I.1 et décrits brièvement dans la suite du chapitre.

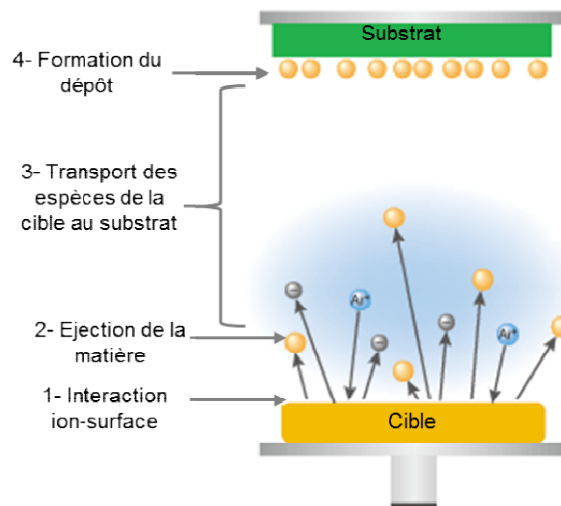


Figure I. 1. Étapes de dépôt par pulvérisation plasma

1.2. L'interaction ion-surface

La collision d'un ion avec un atome de la cible peut conduire à différents mécanismes selon son énergie et son angle d'incidence (cf. Figure I.2). L'ion peut être réfléchi (cas n°1), provoquer l'émission d'électrons secondaires de la cible (cas n°2) ou s'implanter en profondeur (cas n°3).

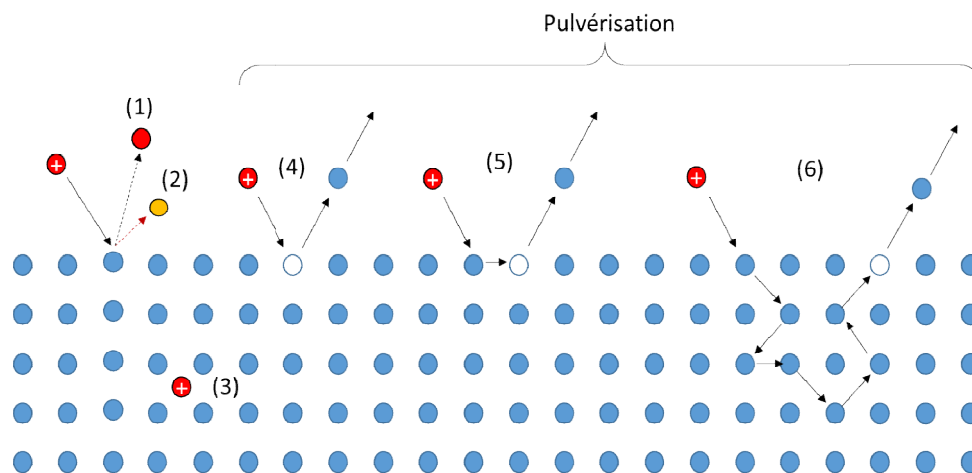


Figure I. 2. Principaux mécanismes issus de l'interaction d'un ion et d'une surface : (1) réflexion élastique de l'ion, (2) émission d'un électron secondaire, (3) implantation de l'ion. (4) L'ion déplace un atome provoquant son éjection, (5) l'ion heurte un atome qui lui entre en collision avec un autre atome de surface et cause son éjection, (6) l'ion s'implante en profondeur et entraîne l'éjection d'un atome par une cascade de collisions.

L'ion peut également provoquer l'éjection d'un atome de la surface. Cette éjection peut se faire directement (cas n°4) ou suite à une cascade de collisions entre cet ion et des atomes situés près de la surface. C'est le phénomène de pulvérisation. Il

n'intervient que si l'énergie cinétique de l'ion incident excède une valeur critique, appelée seuil de pulvérisation, comprise entre 5 et 40 eV pour la plupart des métaux. Ce seuil correspond à l'énergie minimum nécessaire à l'ion pour expulser un atome de la cible. Il dépend de la nature de l'ion incident ainsi que du matériau composant la cible [Harison, 1956].

Le taux de pulvérisation noté « Γ » se définit comme le rapport du nombre d'atomes pulvérisés sur le nombre d'ions incidents. Il est proportionnel à l'énergie cinétique de l'ion [Chapman, 1980] [Cracken, 1969] [Yamamura, 1996]. Pour des ions d'énergie comprise entre 0.1 et 1 keV, pour un matériau donné et à incidence normale, l'équation I.1 permet d'estimer Γ .

$$\Gamma = \frac{4 m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{E}{U_0} \quad \text{Équation I.1}$$

Avec :

α : Grandeur sans dimension, dépendant du rapport de masse m_1/m_2 .

m_1 : Masse de l'ion incident.

m_2 : Masse de l'atome pulvérisé.

E : Énergie de l'ion incident.

U_0 : Énergie de liaison des atomes à la surface du solide.

Le tableau I 1. Illustre les taux de pulvérisation pour des matériaux usuels par des ions d'argon à 400 eV [Billard, 2005]. Selon le matériau, le taux de pulvérisation peut varier d'un facteur 20. Des métaux comme le cuivre ou l'argent se pulvérisent efficacement dans ces conditions alors que d'autres, comme le carbone, qui est un élément léger, présentent un taux de pulvérisation très faible.

Tableau I. 1. Taux de pulvérisation de différents éléments par des ions d'argon à 400 eV (en grisé, les métaux dont les taux de pulvérisation sont les plus élevés) [Billard, 2005]

Élément	Γ	Élément	Γ	Élément	Γ	Élément	Γ	Élément	Γ
C	0.12	Ti	0.51	Cu	2.3	Pd	2.08	W	0.57
Al	1.05	Cr	1.18	Zr	0.65	Ag	3.12	Pt	1.4
Si	0.5	Fe	1.1	Ni	0.9	Ta	0.57	Au	2.4

Le coefficient d'émission électronique secondaire est défini comme le nombre d'électrons émis lors de l'impact par ion incident. Sa valeur est voisine de 0,1 pour la

plupart des métaux, mais atteint des valeurs très supérieures dans le cas de nombreux oxydes ou nitrures. L'émission des électrons secondaires dépend de la nature et de l'énergie cinétique des ions incidents, ainsi que du matériau composant la cible [Liebermann, 1994] [Cracken, 1969]. C'est un phénomène primordial en pulvérisation cathodique. En effet, ce sont les électrons secondaires qui garantissent le maintien de la décharge en ionisant les atomes du gaz présents dans l'enceinte. Une variante de la pulvérisation cathodique qui est très utilisée est la pulvérisation magnétron. L'avantage principal de cette technique est qu'un plasma dense peut être formé près de la cathode à basse pression grâce à l'ajout d'un champ magnétique.

1.3. L'effet magnétron

La technique dite de pulvérisation magnétron consiste à confiner les électrons à l'aide d'un champ magnétique près de la surface de la cible. Cette technique permet d'allonger la trajectoire des électrons et, par la suite, la probabilité d'ionisation du gaz près de la surface de la cible. Il en résulte un plasma confiné près de la cible, un flux d'ions plus élevé et donc une pulvérisation plus efficace. De plus, la limite basse de la pression est repoussée à 0.1 Pa pour la pulvérisation magnétron au lieu de 5 à 150 Pa pour la pulvérisation classique [Rossnagel, 1999].

Une des géométries la plus couramment rencontrées dans les laboratoires de recherche est la géométrie plane circulaire, qui est représentée schématiquement sur la figure I.3 en section transverse. C'est aussi la géométrie utilisée dans cette thèse. La cible est un disque en métal constitué du matériau qu'on veut pulvériser. La configuration du champ magnétique nécessaire est obtenue à l'aide de deux aimants permanents (un cylindrique au centre et l'autre annulaire) coaxiaux, placés derrière la cathode et refroidis en continu pour éviter leur échauffement [Briois 2005] [Chapman 1980].

Bien que très utilisé dans l'industrie du fait de sa flexibilité, sa facilité de mise en œuvre et la qualité des dépôts synthétisés, ce type de décharge présente un désavantage majeur: l'inhomogénéité du plasma, et par conséquent de la forme du profil d'érosion de la cible, qui est fortement liée à la configuration du champ magnétique. L'érosion maximale est localisée là où les champs magnétique et électrique sont perpendiculaires (zone de création des ions d'argon et

éventuellement métalliques). Cette érosion non uniforme constitue un élément limitatif du procédé industriel exigeant le remplacement de la cible avant que la profondeur de la piste d'érosion soit comparable à son épaisseur. La partie de la cible qui n'est pas érodée, ou très peu érodée, n'est pas utile pour le procédé et constitue une perte de matière. Dans le cas de cibles circulaires, la localisation du plasma dans l'entrefer des deux aimants mène à une zone d'érosion en forme d'anneau: c'est la zone de racetrack (cf. Figure I.3).

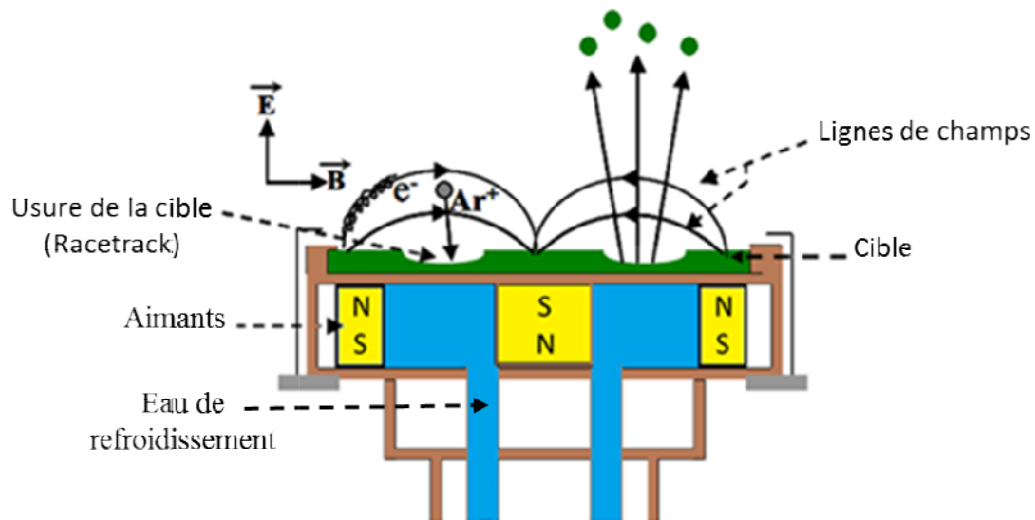


Figure I. 3. Représentation schématique de la cible et de la structure des lignes de champ magnétique dans une décharge magnétron plane circulaire (section transversale). Usure inhomogène d'une cible circulaire : formation du racetrack

Afin de limiter le gaspillage lié à l'usure inhomogène de la cible, de nouvelles configurations de magnétrons ont été conçues permettant de réduire le taux de matière inutilisée lors de la pulvérisation. Parmi les différentes solutions envisagées, Iseki et al ont développé un magnétron pivotant à aimant central excentré (cf. Figure I.4). Dans ces conditions le taux d'usure de la cible avant son changement est de 40%, alors qu'il est d'environ 6% dans le cas classique avec une cible circulaire en Fe [Iseki, 2008].

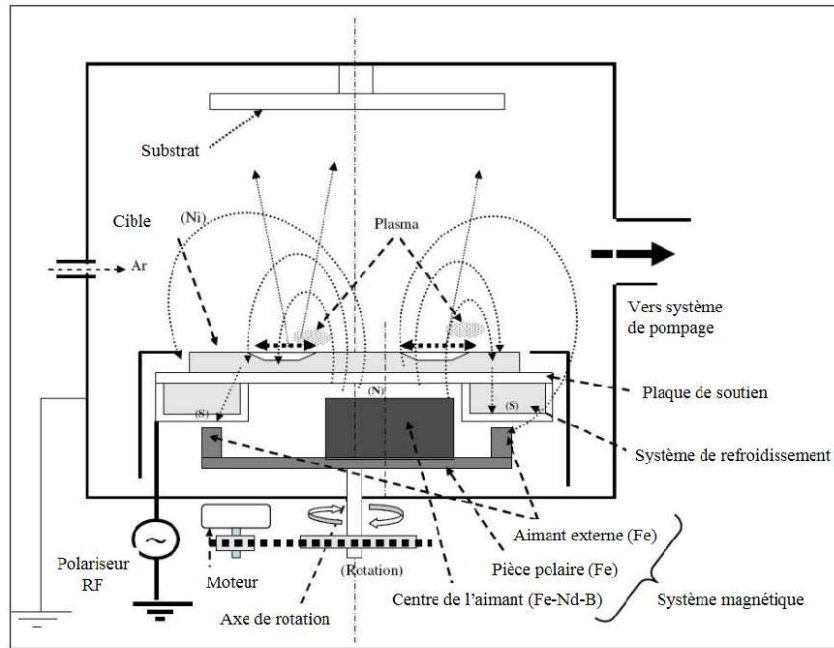


Figure I. 4. Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron avec aimant central pivotant [Iseki, 2008]

Une autre configuration possible de cathode magnétron qui permet d'augmenter le taux d'utilisation de la cible est la géométrie « cylindrique » [X.Y. Li, 2008]. Cette géométrie de cathode a été développée essentiellement pour remplir deux fonctions. D'une part, limiter l'échauffement du matériau de la cible lors du bombardement ionique à la surface puisque la zone d'érosion se déplace et, d'autre part, obtenir une usure étendue et régulière du matériau de la cible, ce qui n'est pas possible avec les magnétrons de type « planaire ». La géométrie de cette cathode ainsi que son principe de fonctionnement sont représentés sur la figure I.5.

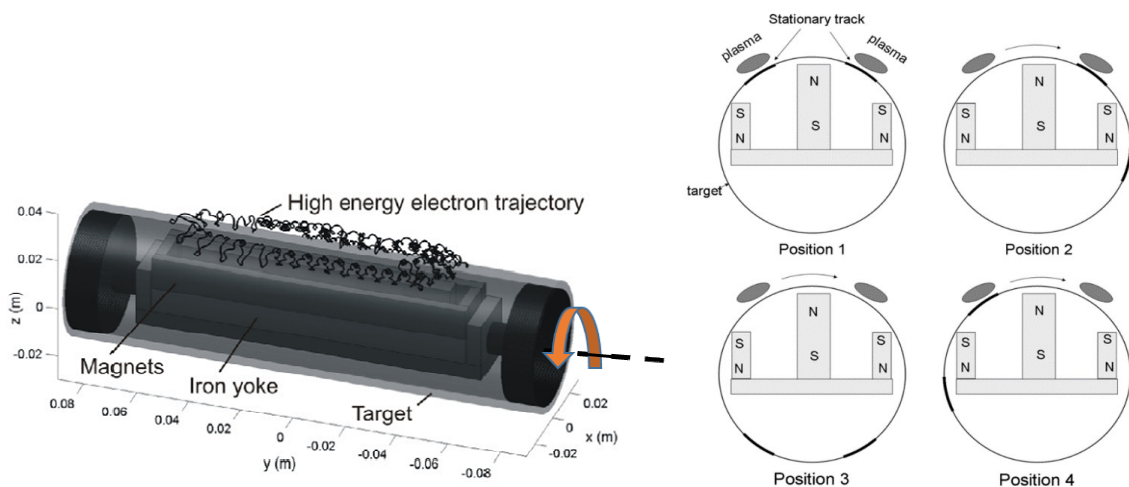


Figure I. 5. Schéma de la cathode magnétron cylindrique et son principe de fonctionnement [X.Y. Li, 2008]

Ces procédés répondent aux exigences de certaines applications technologiques dans l'industrie mais sont moins utilisés dans les laboratoires de recherche pour l'étude des processus fondamentaux.

La configuration magnétique dans un système magnétron influence le processus de pulvérisation ainsi que les conditions de dépôt. Des travaux ont étudié l'effet de cette configuration sur le confinement du plasma et donc sur le flux des espèces chargées vers le substrat lors de la pulvérisation magnétron [Window, 1986] [Kelly, 2000] [Cormier, 2014]. Deux types de configurations magnétiques dans le cas de la géométrie plane circulaire peuvent être distingués (cf. Figure I.6) :

- Une configuration conventionnelle dite équilibrée: lorsque les aimants interne et externe ont des flux magnétiques égaux [Bendavid 2000]. Les lignes de champ se referment sur elle mêmes et forment un anneau ; toutes les lignes de champ magnétiques issues de l'aimant interne sont captées par l'aimant externe. Cette configuration permet un piégeage optimum des électrons et une localisation du plasma près de la cathode donc une pulvérisation efficace et un échauffement éventuel de la surface de la cible sous l'effet du bombardement ionique.
- Une configuration déséquilibrée: l'aimant central produit un champ magnétique d'intensité différente de l'aimant extérieur. Les lignes de champ de l'aimant le plus puissant se dirigent vers le substrat. Une partie des électrons n'est plus confinée au niveau de la cathode, mais susceptible d'atteindre le substrat. Cette configuration permet de délocaliser une partie des ions du plasma dans la région du substrat, et ainsi de transférer de l'énergie cinétique aux atomes de la couche durant la croissance du revêtement. Le plasma est moins confiné sur la cible dans ce cas [Cormier, 2013].

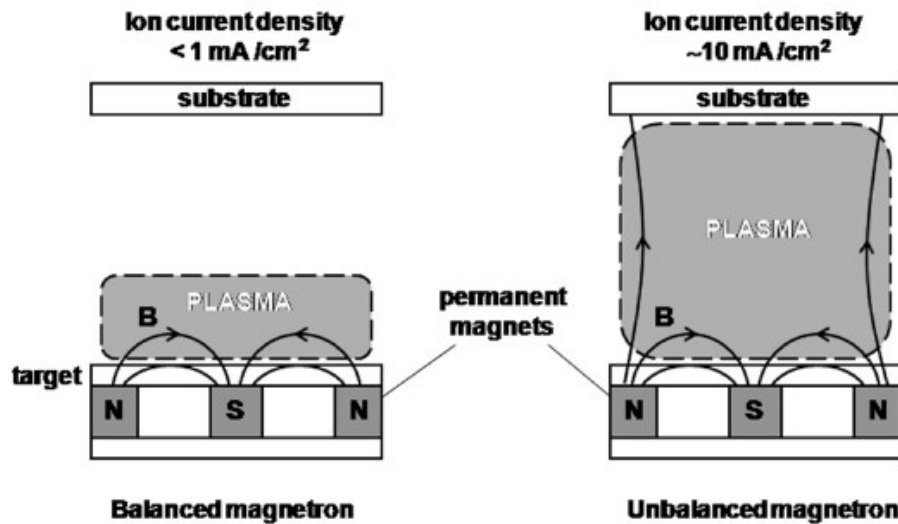


Figure I. 6. Représentation schématique du confinement du plasma selon les différentes configurations magnétiques [Kelly, 2000].

1.4. L'Ejection de la matière de la cible

Lors d'une pulvérisation, les atomes sont éjectés suivant une direction préférentielle. En première approximation, pour un poly cristal et suivant une incidence normale de l'ion, la distribution spatiale des espèces pulvérisées peut être représentée par un ellipsoïde. La figure I.7.a) représente la distribution des atomes pulvérisés d'une cible de titane à 0.5 Pa pour différentes tensions de la cathode. Plus on augmente la tension, plus le nombre d'atomes éjectés est élevé ; la forme de la distribution est également différente. L'augmentation de l'énergie de l'ion incident et la diminution de la masse molaire de l'élément à pulvériser conduisent généralement à une moindre dispersion de la vapeur métallique (plus directif) se traduisant par un gradient radial ou latéral d'épaisseur des couches plus important (cf. Figure I.7.b). Les atomes métalliques émis par la surface de la cible possèdent une énergie cinétique moyenne de l'ordre de 5 à 10 eV [Billard 2005], généralement décrit par une distribution de Thompson.

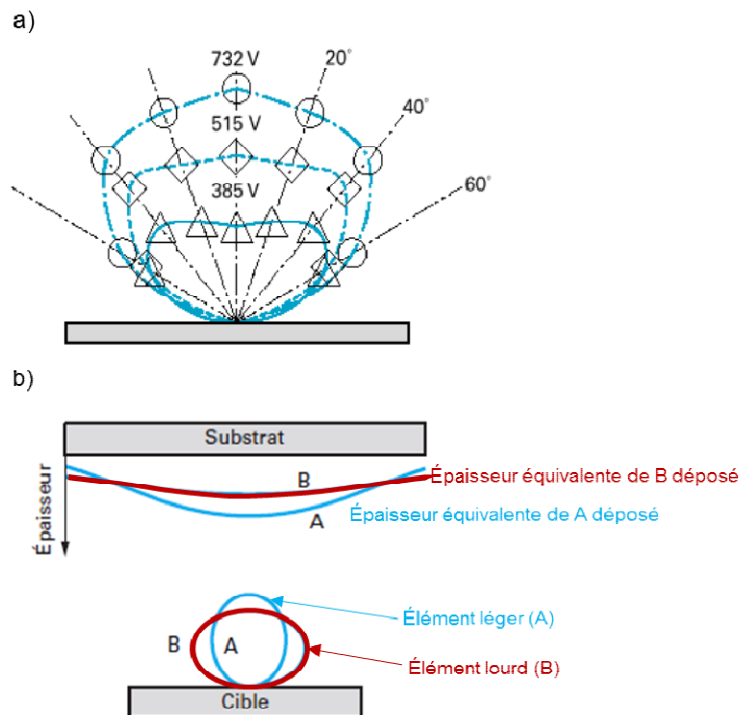


Figure I. 7. a) Effet de la tension de décharge sur la distribution des atomes pulvérisés d'une cible de titane à 0.5 Pa b) Représentation schématique de l'influence de la distribution des atomes pulvérisés sur l'homogénéité en épaisseur des revêtements [Billard 2005]

1.5. Le transport des espèces de la cible au substrat

Après l'éjection, les atomes « diffusent » de la cible au substrat ce qui modifie leurs distributions spatiale et énergétique [Somekh, 1984] [Meyer, 1981]. Ce transport des espèces de la cible vers le substrat est conditionné par le nombre de collisions élastiques qui auront lieu le long du trajet et éventuellement par des collisions inélastiques (ionisation, attachements ou dissociations).

Le nombre de collisions est notamment fonction de la distance totale cible-substrat et de la pression de travail. Le Libre Parcours Moyen (LPM) des atomes pulvérisés est défini comme la distance entre deux collisions successives avec des atomes du plasma (principalement d'argon). Ainsi, pour une décharge d'argon à la pression de 1 Pa, le LPM est d'environ un centimètre. Quand la distance entre la cible et le substrat est assez importante (>10 cm), les atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des différentes collisions élastiques et atteignent donc le substrat avec une énergie cinétique très faible ($\sim 0.1\text{eV}$) [Billard 2005]. Un abaissement de la pression de travail permet de diminuer le nombre de collision dans le plasma et d'augmenter le LPM. Les atomes pulvérisés arrivent ainsi au substrat

avec une énergie plus élevée. Ceci influence directement les caractéristiques du revêtement en croissance (morphologie et structure). En pulvérisation cathodique magnétron, le flux des espèces qui se déposent est directif et pour un matériau donné, la vitesse de dépôt dépend principalement de la distance entre la cible et le substrat, de la pression dans l'enceinte et de la puissance injectée dans le plasma. Nous verrons plus tard dans le manuscrit que cette vitesse peut être influencée par d'autres paramètres tels que la nature du gaz (mélange Ar/O₂ par exemple) et la température de surface de la cible.

Quand on utilise une cible multi-élémentaire, le mode de transport influe directement sur la composition du film en croissance. Puisque la perte d'énergie lors de collisions élastique dépend du rapport de masse entre l'élément de la cible et le gaz, les distributions spatiale et en énergie de chacun des éléments sont différentes ce qui peut provoquer des inhomogénéités de dépôt (cf. Figure I.7.b).

Enfin, les particules pulvérisées peuvent subir des collisions inélastiques avant de se condenser sur le substrat. Ainsi, les atomes provenant d'une cible métallique peuvent être ionisés par impact électronique ce qui permet d'améliorer les propriétés des revêtements. Lorsque ce mécanisme devient important, on parle de « Ionized Physical Vapor Deposition » (IPVD) [[Helmersson, 2006](#)] [[Hopwood, 1999](#)]. Ceci peut être obtenu en utilisant un régime pulsé haute puissance (High Power Impulse Magnetron Sputtering, HiPIMS [[Kouznetsov, 1999](#)]) ou par la présence d'un plasma secondaire (créé par une boucle radiofréquence par exemple). De plus, comme nous le verrons à la fin de chapitre 3, certaines espèces peuvent se dissocier ou se recombiner, notamment en plasma réactif.

1.6. La formation du dépôt : l'importance de l'énergie transférée

La construction d'un film mince commence par la condensation des espèces pulvérisées sur le substrat. Par la suite les espèces adsorbées migrent vers des sites de nucléation et forment des clusters [[Mattox, 2010](#)]. Les clusters ainsi créés croissent jusqu'à se transformer en îlots qui peuvent entrer en contact et coalescer jusqu'à recouvrir la surface du substrat et former un film continu (cf. Figure I.8).

Les particules nouvellement pulvérisées peuvent à présent trouver leur place sur la couche mince déjà formée et s'arrangent dans une structure cristalline qui minimise l'énergie de l'édifice (si l'énergie cinétique ou thermique est suffisante).

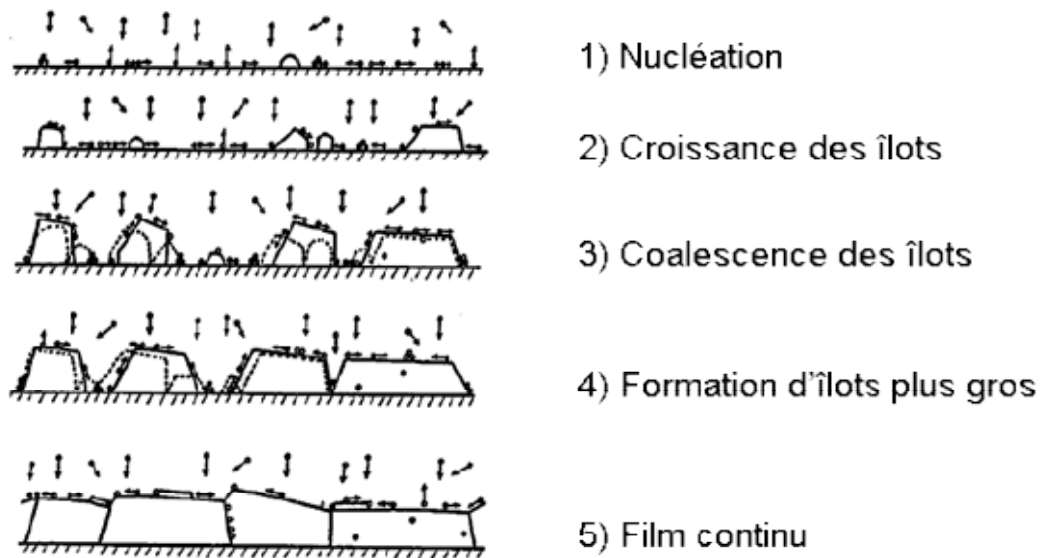


Figure I. 8. Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îlots [Matox, 2010]

Les conditions de dépôt (température du substrat, nature du substrat, énergie des espèces qui se condensent et leur nature, énergie provenant du bombardement ionique, etc.) influent sur le mode de croissance des couches. Selon le mode de croissance, la densité d'îlots, leurs orientations cristallographiques peuvent être modifiées.

Dans l'optique de modifier la morphologie du revêtement in situ, il est possible de fournir aux particules pulvérisées plus ou moins d'énergie lors de leur condensation sur le substrat. L'apport d'énergie permet un arrangement optimal des atomes dans la structure en formation et donc une densification du revêtement, tandis qu'une diminution de cette énergie mène à moins de mobilité des atomes en surface et donc à une structure colonnaire plus poreuse.

Plusieurs modèles basés sur la mobilité des atomes adsorbés ont été développés pour étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure des couches. Un premier modèle a été présenté par Movchan et Demchishin en 1969 [Matox, 2003] qui permet de corréler les propriétés de la couche avec la température du substrat. Ce modèle a été complété par Thornton en prenant en compte la pression d'argon dans la pulvérisation cathodique [Thornton, 1974] (cf. Figure I.9). Ce diagramme est divisé en quatre zones.

- Zone 1 : La faible mobilité de surface des adatoms lors de la formation de la couche ainsi que le phénomène d'ombrage expliquent la forme colonnaire et la porosité élevée des structures obtenues dans ces conditions.
- Zone T : Cette zone est caractérisée par des grains colonnaires et la réduction de l'espace séparant deux colonnes voisines. L'énergie croissante des adatoms permet cet arrangement.
- Zone 2: L'énergie des adatoms est plus élevée que dans la zone de transition et leur diffusion latérale est suffisante pour que les colonnes soient accolées entre elles. La surface des dépôts présentent un profil anguleux. Cela est dû à l'existence de plans cristallographiques bien déterminés.
- Zone 3: La température élevée permet aux atomes de diffuser dans toutes les directions et ainsi de former des grains équi-axiaux caractéristiques des matériaux massifs. De plus, les grains peuvent recristalliser dans cette zone jusqu' à former un monocristal.

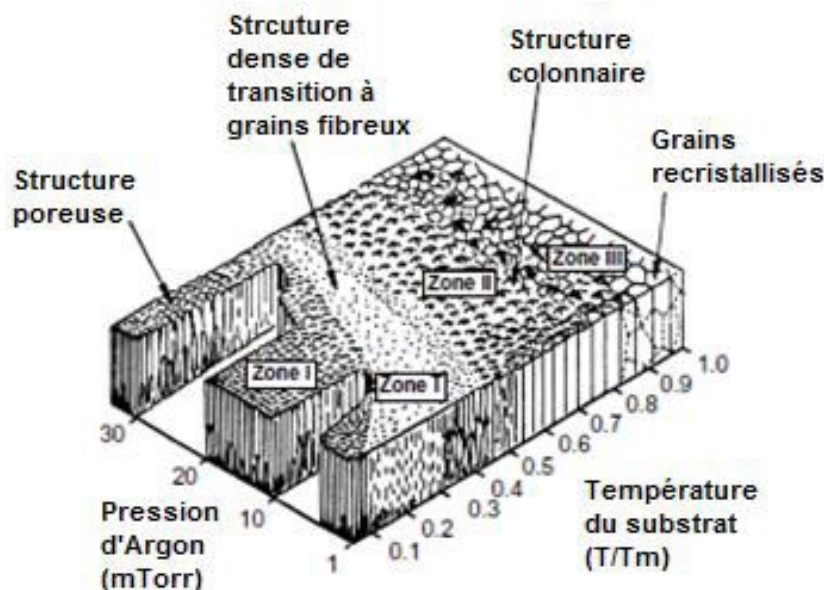


Figure I. 9. La microstructure d'une couche mince par le modèle Mochvan-Demchishin et Thornton [Thornton, 1974].

Les frontières entre les zones se décalent vers des températures plus élevées quand la pression augmente. A une pression importante, les particules subissent plus de collisions et arrivent au substrat avec moins d'énergie cinétique. Il faut une température supérieure pour donner de la mobilité aux adatoms et atteindre la même cristallinité qu'à basse pression.

Le diagramme de Thornton a été complété par la suite par Anders [Anders 2010] et est présenté en figure I.10. A l'influence de la température du substrat et la pression du gaz sur la microstructure, il ajoute notamment celle du bombardement des espèces énergétiques. L'extension du diagramme de Thornton proposée par Anders consiste donc dans la modification des axes initiaux, qui étaient :

- 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.

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 particules arrivant sur le film. Il remplace la pression par une énergie (E^*) qui prend en compte l'énergie cinétique de ces particules. Puis il remplace l'axe z par l'épaisseur du film qui évolue selon le processus qui a lieu en surface du film : densification ou pulvérisation. L'augmentation de T^* permet d'étendre le domaine cristallin (grains) sans changement apparent d'épaisseur ; alors que l'augmentation de E^* permet de densifier le film et induit donc une diminution de cette épaisseur.

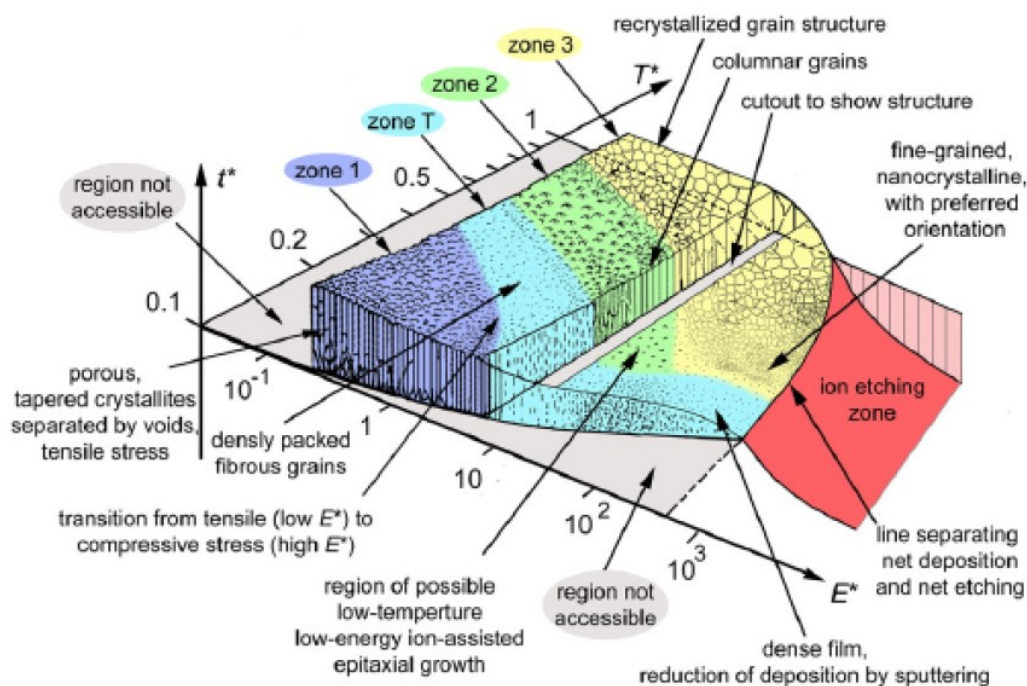


Figure I. 10. Evolution de la structure cristalline et de l'épaisseur du film en fonction de l'énergie des particules incidentes et de la température du substrat [Anders 2010]

La quantité d'énergie transférée par le bombardement ainsi que la température du substrat influencent donc la microstructure des films. De plus, toutes les espèces provenant du plasma, interagissant avec la surface du film et pouvant induire un

transfert d'énergie ont une influence sur le revêtement. Ces espèces peuvent être des ions, des électrons, des neutres rapides ou des métastables.

Le schéma de la figure I.11 suivant représente les différentes espèces et contributions en interaction avec la surface du film et pouvant induire un transfert d'énergie en pulvérisation classique.

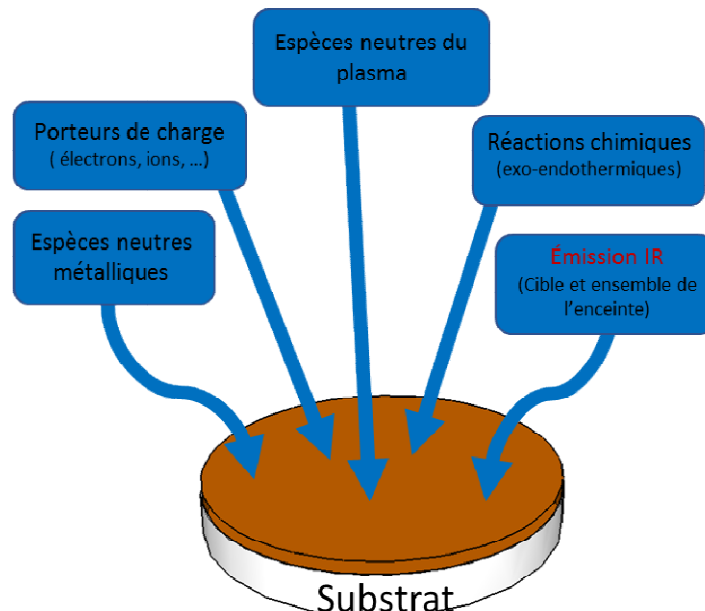


Figure I. 11. Les différents transferts d'énergie au substrat lors de la pulvérisation magnétron d'une cible métallique

Les 5 principales contributions proviennent respectivement:

- o Des porteurs de charge : Cette contribution énergétique regroupe les contributions des électrons ainsi que celles des ions (énergie cinétique et recombinaison). Dans le cas de l'IPVD par exemple, où les atomes pulvérisés sont partiellement ionisés, le transfert d'énergie par les porteurs de charge constitue la majeure partie de l'énergie totale transférée. En pulvérisation classique, les porteurs de charges sont majoritairement les électrons et les ions de gaz [Kersten, 2001].
- o Des espèces neutres du plasma : ce sont les atomes neutres. Lors de leur impact sur la surface, ils transfèrent de l'énergie au substrat par simple convection. Par ailleurs, plusieurs métastables peuvent être créées dans le plasma et transférer leur énergie « interne » (vibrationnelle ou rotationnelle) lors de leur impact sur la surface [Piejak, 1998].

- o Des espèces neutres métalliques: ce sont les atomes pulvérisés participant à la croissance du film et qui transfèrent leur énergie cinétique.
- o De l'émission infrarouge (IR): comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre, la cible soumise à l'action du plasma de pulvérisation chauffe, malgré le système de refroidissement. Cela a été mis en évidence et étudié dans différents travaux de recherche [Kersten, 2001] [Tesar, 2011] [Cormier, 2013] [Bauer, 2010] [Mercs, 2007] [Yang, 2013] et dépend des conditions expérimentales (puissance plasma, pression de travail, configuration magnétique...) et de l'efficacité de refroidissement de la cathode.
- o Des réactions chimiques : des réactions endothermiques ou exothermiques peuvent avoir lieu à la surface du substrat. Dans la suite du manuscrit, des réactions exothermiques dues à l'oxydation du film en croissance vont être étudiées.

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). (Equation I.2.)

$$P_{\text{in}} = \int \varphi_{\text{tot}} \cdot dS = \int (\varphi_{\text{film}} + \varphi_{\text{ch}} + \varphi_{\text{n}} + \varphi_{\text{react}} + \varphi_{\text{rad}}) \cdot dS \quad \text{Equation I.2}$$

Les différentes contributions 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 pulvérisées;
- ❖ φ_{react} : l'énergie transférée par les réactions chimiques ayant lieu à la surface du substrat.

Il existe deux façons de déterminer l'énergie totale transférée au substrat : en calculant chacune des contributions à partir de la connaissance fine des espèces présentes au-dessus de la surface et des propriétés du substrat [Konstantinidis, 2004] [Ricard, 2002] [Ralchenko, 2011] [Meyer, 1981] [Kersten, 2001] ou bien en la mesurant avec un outil adapté [Kersten, 2000] [Wiese, 2015] [Welzel, 2013] [Jouhara, 2012] [Thomann, 2006].

2. La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive :

Pour déposer des composés (du type oxydes, nitrures, sulfures...) à partir d'une cible métallique, des gaz chimiquement actifs sont introduits dans l'enceinte en plus du gaz plasmagène (argon en général). Les gaz réactifs les plus souvent employés sont reportés dans le tableau I.2 pour déposer des films d'oxydes, de sulfures et de nitrures.

Tableau I. 2. Gaz réactifs employés pour la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives

Gaz réactifs	Les films
Azote (N_2)	Nitrures : CrN, TiN ...
Oxygène (O_2)	Oxydes : TiO_2 ...
Hydrogène sulfuré (H_2S)	Sulfures : $CuInS_2$, ZnS

L'oxygène, une fois dans l'enceinte, réagit avec la cible, le substrat, le dépôt en cours de croissance et tout le reste de l'enceinte. A fort débit d'oxygène, la contamination de la cible est souvent la source de problèmes qui ont longtemps nuit au développement de la pulvérisation magnétron en mode réactif. D'une part, le taux de pulvérisation d'une céramique est souvent inférieur à celui du métal constituant la cible, ce qui conduit à une chute drastique de la vitesse de dépôt. D'autre part, la formation de zones de contamination diélectriques ou isolantes sur la cible dans le cas de nombreuses céramiques conduit à des instabilités électriques qui perturbent le plasma, et peuvent influencer le film en croissance. Il est possible de rencontrer deux phénomènes d'instabilité dans ces conditions : des instabilités de nature électrique et du régime de pulvérisation [Lapostolle, 2001] [Billard, 1996].

L'interaction entre le gaz réactif et la cible métallique conduit à la formation d'une couche de contamination qui se fait préférentiellement au périphérique de la cible et dans la zone centrale là où le phénomène de pulvérisation est le moins marqué. Cette couche de contamination est souvent isolante électroniquement. Par conséquent, lors du bombardement de la cible avec les ions positifs du gaz, il se produit une accumulation de charges positives. Ces charges ne pouvant pas se dissiper seules, elles s'évacuent par rupture de diélectrique et par l'apparition de

micro-arcs. Ces arcs peuvent entraîner l'éjection d'agrégats qui viennent se déposer sur le substrat et dans le pire des cas être la cause de défauts de croissance.

2.1. L'instabilité du régime de pulvérisation : le phénomène d'hystérésis

En l'absence de décharge électrique, l'ajout du gaz réactif dans une enceinte sous vide se traduit par une évolution linéaire de la pression P en fonction du débit introduit D (cf. Figure I.12.a). Cette pression diminue lors de l'application d'une décharge. Cette différence traduit la réactivité du gaz avec le film métallique en cours de croissance connue sous l'appellation « effet-getter » [Schiller, 1989] [Yamamoto, 2002] [Snyders, 2003]. Les conditions instables engendrées par la pulvérisation en conditions réactives se caractérisent alors par l'apparition d'une boucle d'hystérésis dans l'évolution des paramètres de la décharge en fonction du débit ou du pourcentage de gaz réactif dans l'enceinte [Berg, 2005] [Depla, 2013].

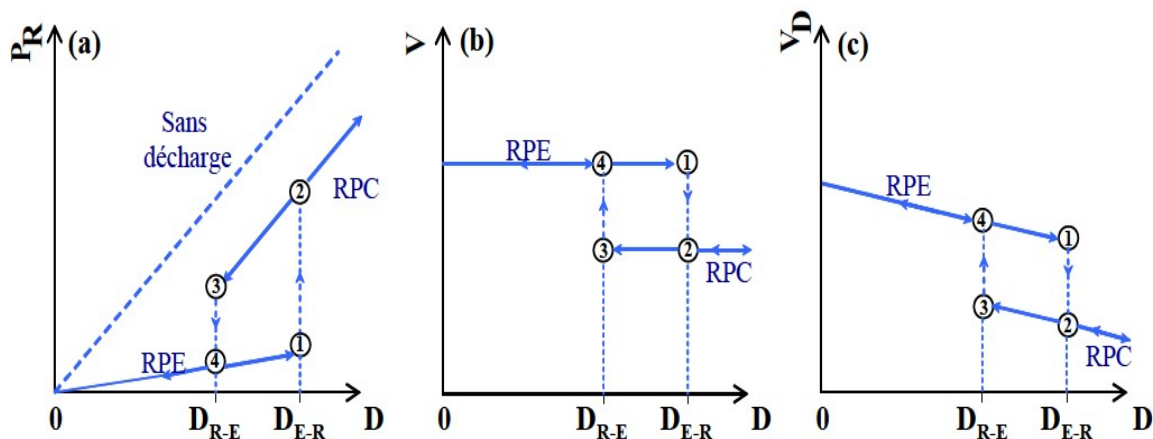


Figure I. 12. Représentation schématique de l'évolution de (a) la pression partielle d'oxygène (b) la tension de la cathode et (c) la vitesse de dépôt en fonction du débit du gaz réactif introduit (avec régulation du courant I) [Audisio 1998]

La figure I.12 met en évidence le phénomène d'hystérésis sur la pression partielle de gaz réactif (P_R), la tension de décharge (V) et la vitesse de dépôt (V_D) en fonction du débit de gaz réactif introduit (D).

- Pour D croissant et inférieur D_{E-R} : les films déposés sont purement métalliques à une vitesse de dépôt élevée. Si on introduit une petite quantité d'un gaz réactif comme l'oxygène dans la chambre, ce gaz est majoritairement consommé par effet getter au niveau des parois du réacteur, avec une faible interaction avec la surface de la cible jusqu'au point 1 (cf. Figure I.12). Le système se trouve dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) appelé

régime métallique dans la suite du manuscrit. La vitesse de dépôt reste élevée, la tension de décharge de la cathode ne change pas ou peu et il en est de même pour la pression dans la chambre de dépôt. Ce régime ne permet généralement pas de réaliser des revêtements saturés en oxygène.

Pour D croissant et supérieur à D_{E-R} : la cible de plus en plus contaminée par le gaz réactif, est saturée au-delà du point 2 et on peut voir une augmentation de la pression partielle, une baisse de la vitesse de dépôt et une évolution importante de la tension de décharge (point 2). Le système se trouve maintenant dans le régime de pulvérisation de composé (RPC), appelé aussi régime oxyde dans la suite du manuscrit. La pression partielle de gaz réactif est suffisamment élevée pour former un composé isolant à la surface de la cible qui possède un coefficient d'émission secondaire γ différent de celui de métal et donc la tension de la décharge change. Une diminution du taux de pulvérisation Γ (pulvérisation d'un oxyde) est observée, donc de la vitesse de dépôt, et une augmentation de la pression totale. Par exemple pour la synthèse d'un revêtement stœchiométrique d'oxyde de zirconium, la vitesse de dépôt en mode composé est dix fois inférieure à celle obtenue en mode élémentaire pour les mêmes conditions expérimentales. L'ensemble du réacteur étant passivé, l'oxygène introduit ne réagit plus avec les surfaces et se comporte comme un gaz normal. La figure I.13 explique le changement de mode de pulvérisation lors du passage du régime RPE au régime RPC.

- Pour D décroissant : Une réduction du débit de gaz réactif ne conduit pas immédiatement au retour vers le RPE. Cette différence de point de basculement entre le RPC vers le RPE provient du fait que la cible est encore entièrement saturée en oxygène avec un taux de pulvérisation relativement faible et qu'il est nécessaire de la décontaminer entièrement pour redescendre en RPE [[Audisio, 1998](#)] [[Briois, 2005](#)] [[Billard, 2005](#)].

Pour garder une bonne vitesse de dépôt, la pulvérisation doit rester en régime RPE. Pour cela, il existe des systèmes de régulation basés sur la mesure de la tension par exemple et qui jouent sur le débit d'oxygène. Cependant, le film élaboré dans ces

conditions n'est souvent pas cristallisé, est en général sous stœchiométrique en oxygène ce qui impose un recuit sous air ou O_2 .

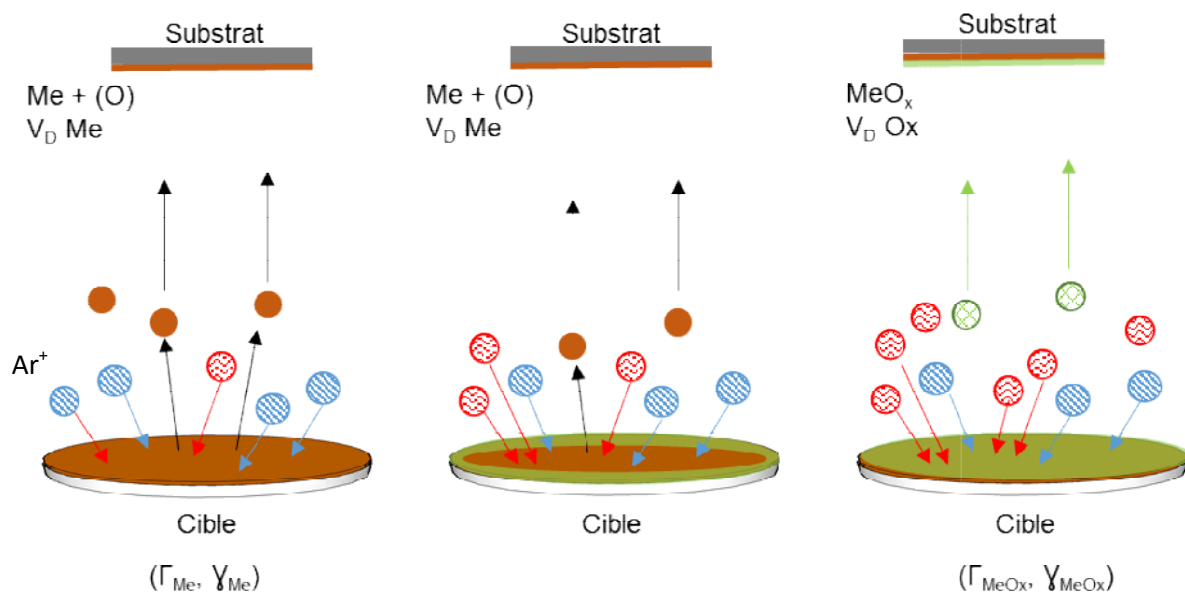


Figure I. 13. Évolution de l'état de la cible et du dépôt au cours des différentes conditions d'oxydation (Me : métal, O : oxygène, MeO_x : oxyde, V_D : vitesse de dépôt, Γ : taux de pulvérisation, Y : coefficient d'émission secondaire)

Même si les mécanismes physico-chimiques se produisant sur la cible en mode réactif sont relativement bien identifiés dans les deux régimes de pulvérisation (métal et oxyde) et lors des transitions, la densité de flux d'énergie arrivant sur le substrat est peu étudiée. Le chapitre 3 donnera l'occasion d'observer ces mécanismes via l'énergie qu'ils sont susceptibles de déposer en surface du film en croissance, dans le cas particulier de la pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

2.2. Transferts d'énergie en pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

Quelques auteurs [Mraz, 2011] [Abadias, 2013] se sont intéressés à l'énergie transférée lors de l'élaboration de films d'oxydes en régime métal ou oxyde dans le cas de différents métaux : Ti, Al Zr etc. Dans tous les cas l'énergie globale transférée par atome de métal se condensant a été trouvée plus élevée en mode oxyde, où elle peut atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs keV. La plupart des mesures ont été réalisées à l'aide de sondes de type calorimétrique, c'est-à-dire ne permettant pas de séparer les contributions de cinétiques différentes (contributions thermiques, transferts collisionnels, réactions chimiques etc.) ou de suivre en temps réel, pendant

les transitions par exemple, l'évolution de la densité de flux. Par contre des travaux reportent les espèces interagissant avec le substrat dans les différents régimes. Certaines d'entre elles sont supposées porter une grande énergie cinétique et donc seraient susceptibles de jouer un rôle majeur sur la croissance du film.

Ainsi il a été montré par de nombreux auteurs que des ions (autre que Ar^+ et Me^+ où Me désigne le métal pulvérisé) étaient produits au-dessus d'une cible métallique en pulvérisation réactive en mode oxyde (ou RPC). Différentes espèces chargées ont été détectées : O^{2+} , O^+ , MeO^+ , O^- , O^{2-} et MeO_x^- etc. Les ions négatifs, s'ils sont créés près de la cathode, acquièrent une grande énergie cinétique dans la gaine cathodique. Compte tenu de la faible pression utilisée en pulvérisation magnétron réactive, ces ions ne sont pas thermalisés (au contraire des ions Ar^+ en général) lorsqu'ils atteignent le substrat [ELLMER, 2012] [DODD, 2010] et peuvent franchir la barrière de potentiel entre le plasma (à V_p) et le substrat (à V_f ou conventionnellement polarisé négativement). Ils forment donc un « faisceau » d'ions rapides bombardant le substrat [SCRIBBINS, 2013] [MAHIEU, 2009] dont il faut considérer l'effet sur les caractéristiques des films.

Lors de la dissociation d'ions négatifs l'énergie cinétique étant partagée entre les fragments selon le rapport des masses, la distribution en énergie des ions O^- reflète leurs modes de formation [MAHIEU, 2009] [ZUENER, 1998]. Elle est composée le plus souvent de trois composantes énergétiques [YOU, 2010] :

- une à haute énergie ($E=eV_c$ où V_c est la tension appliquée à la cathode) provenant des ions créés à la cathode [DODD, 2010],
- une à énergie moyenne ($\approx 1/2eV_c$), correspondant à la dissociation de O_2^- créés à la cathode et qui se dissocient pour former O et O^- en se répartissant l'énergie cinétique [MRAZ, 2006-1],
- une de faible énergie correspondant à des O^- ayant été créée dans le plasma.
- D'autres pics peuvent également apparaître provenant de la dissociation de MeO_x^- [ZUENER, 1998] [DODD, 2010].

Le mécanisme de formation des O^- « haute énergie » à la cible n'est pas bien connu. Il a été clairement montré que leur présence dépendait du coefficient d'émission secondaire des électrons et était lié à l'efficacité de pulvérisation de la cible [MAHIEU, 2009]. Une étude sur la pulvérisation d'aluminium en régime réactif (Ar/O_2)

a cependant montré que les ions O^- de haute énergie (eV_c) provenaient plutôt de la désorption d' O^- ou O et que les ions d'énergie moyenne provenaient plutôt de l'attachement électronique sur des espèces pulvérisés MeO_x [MRAZ, 2006-2]. En résumé, deux processus sont évoqués pour la formation d'ions O^- : la désorption d'ions négatifs [MAHIEU, 2009] ou l'attachement électronique proche de la cible. La proportion d'ions O^- dépend du coefficient d'émission secondaire des électrons mais également du paramètre $\Delta E = E_i - EA_e$, avec E_i énergie d'ionisation du métal et EA_e l'affinité électronique de l'élément réactif (O pour les oxydes) [ELLMER, 2012]. La concentration des O^- ($[O^-]$) a été suivie par plusieurs auteurs en fonction du débit d'oxygène. En mode métal, $[O^-]$ est faible car la cible n'est que partiellement oxydée [TOMINAGA, 2002]. Durant la transition, cette concentration augmente [ZUENER, 1998] puis se stabilise en mode oxyde [ANDERSSON, 2006] [MRAZ, 2006-1]. Lors de la transition, il a été vu que parallèlement à l'augmentation de la concentration d'ions, la densité électronique diminuait, le plasma devenant ainsi plus électronégatif [DODD, 2010].

Souvent ces ions très énergétiques peuvent être responsables d'une détérioration des films (pulvérisation, diminution de la qualité cristalline, stress etc.). Il est clair qu'ils déterminent les caractéristiques des films en induisant par exemple de la mobilité atomique à la surface [MRAZ, 2006-1] [NGARUIYA, 2004]. Par exemple, un passage de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lorsque les O^- augmentent a été mis en évidence [ANDERSSON, 2006]. Il a été prouvé que les O^- de haute énergie favorisaient la croissance de la phase rutile de TiO_2 , et perturbaient la cristallinité de la phase anastase, apparaissant plutôt pour des O^- d'énergie moyenne [AMIN, 2010].

Ces ions jouant un rôle important sur les caractéristiques des couches synthétisées, leur étude est donc cruciale pour le contrôle des propriétés finales. C'est la raison pour laquelle, cette espèce a été particulièrement étudiée par spectrométrie de masse dans ce travail. L'évolution de la concentration en ions O^- en fonction du débit d'oxygène est comparée à celle de la densité de flux, afin de déterminer si cette espèce joue bien un rôle prépondérant dans les transferts d'énergie.

3. La pulvérisation magnétron d'une cible magnétique :

3.1. La problématique: la cible et les lignes de champs

La pulvérisation par procédé magnétron de cibles ferromagnétiques (comme Ni, Co, Fe...) pose un certain nombre de difficultés techniques.

D'abord, il est difficile d'amorcer et de maintenir la décharge. En effet, les lignes de champs issues des aimants sont majoritairement absorbées par la cible, et le piégeage électronique ne suffit plus à entretenir la décharge [Arajs, 1965]. Il en résulte des vitesses de dépôt plus faibles que pour la plupart des autres matériaux (cf. Figure I.14) [Jouanny, 2005]. Une façon de limiter la perturbation magnétique consiste à utiliser une cible fine (moins de 1 mm). Cette cible est par contre très vite consommée et doit être souvent remplacée.

Une autre difficulté est le contrôle des paramètres de dépôt au cours de la pulvérisation. Supposons qu'une cible ferromagnétique est alimentée en DC avec une régulation en puissance. L'usure graduelle de la cible, en limitant l'écrantage du champ magnétique, renforce progressivement le piégeage des électrons. Ainsi, le taux d'ionisation du gaz plasmagène augmente. Ceci implique une augmentation de la densité de courant ionique sur la cible. Cette augmentation sera compensée par une baisse de la tension afin de maintenir une puissance injectée constante. Le procédé de pulvérisation évolue au cours du temps.

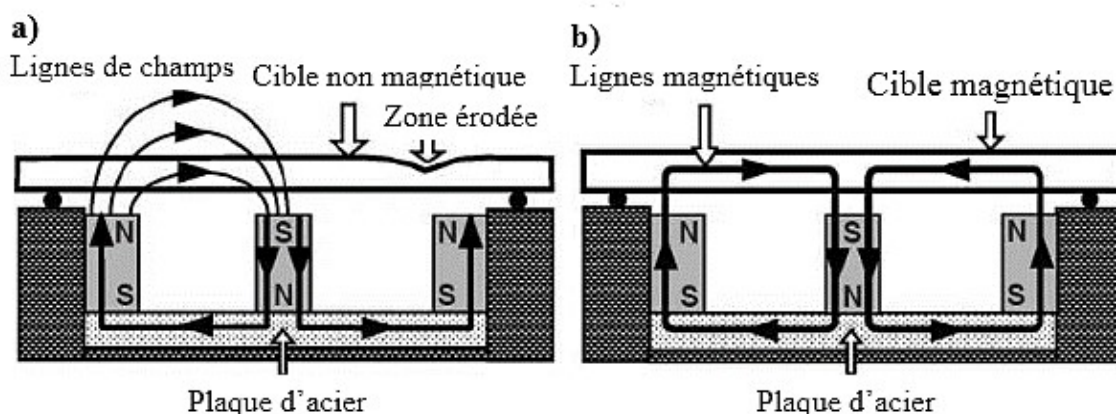


Figure I. 14. Schéma représentatif du comportement des lignes de champs dans un système magnétron (vue en coupe): (a) équipé d'une cible non magnétique (b) équipé d'une cible magnétique [Jouanny, 2005]

De nombreuses équipes de recherche se sont intéressées au développement de magnétrons qui permettent de pulvériser des cibles ferromagnétiques de manière

plus efficace. Par exemple, Weidong et al. [Weidong, 2002] ont étudié l'influence d'aimants supplémentaires disposés au-dessus d'un magnétron classique et d'une cible de fer. Ils ont montré qu'il était possible de produire un champ magnétique suffisamment intense pour obtenir des vitesses de croissance plus importantes qu'avec un magnétron classique. Cependant, le magnétron amélioré, décrit par les auteurs, présente l'inconvénient de faire baigner le substrat dans un fort champ magnétique non contrôlé. Il est probable que la couche obtenue présente une forte dispersion de l'orientation magnétique due aux fortes variations du champ magnétique au niveau du substrat.

Mizutani et al. [Mizutani, 2005] ont proposé un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron à fort champ magnétique (cf. Figure I.15). Le champ magnétique est produit par un supraconducteur au lieu des aimants classiques, il est environ 10 fois supérieur.

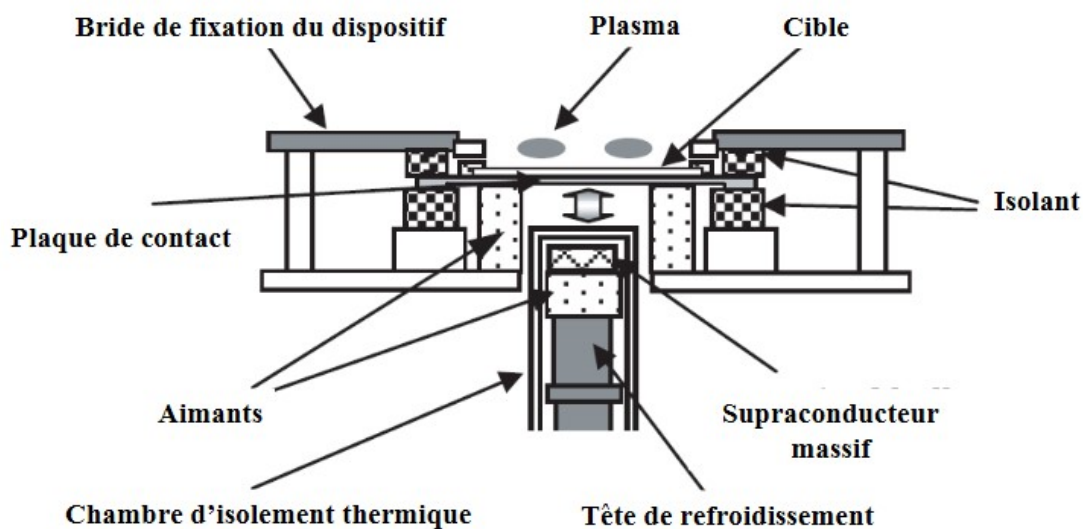


Figure I. 15. Schéma du magnétron modifié. Champ magnétique produit par un supraconducteur [Mizutani, 2005]

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible par ce procédé de pulvériser des cibles de fer de 3 mm d'épaisseur. La mise en place d'un tel procédé nécessite d'équiper le magnétron d'un système de refroidissement à très basse température (40 K) afin de maintenir la propriété supraconductrice. Il est beaucoup plus compliqué à mettre en œuvre qu'un procédé pulvérisation cathodique magnétron classique et très contraignant pour les industriels.

Une façon pour s'affranchir de la perturbation des lignes de champ pourrait être de travailler au-dessus de la température de curie, lorsque cela est possible.

3.2. La transition ferro-paramagnétique

La température influence fortement l'ordre magnétique établi dans un matériau. On définit la température de Curie T_c comme étant la température critique à partir de laquelle le matériau n'est plus ferromagnétique mais paramagnétique.

A cette température, l'aimantation macroscopique d'un matériau ferromagnétique devient nulle. Il en résulte une distribution aléatoire des moments magnétiques atomiques. Le matériau ferromagnétique se comporte alors comme un matériau paramagnétique (cf. Figure I.16).

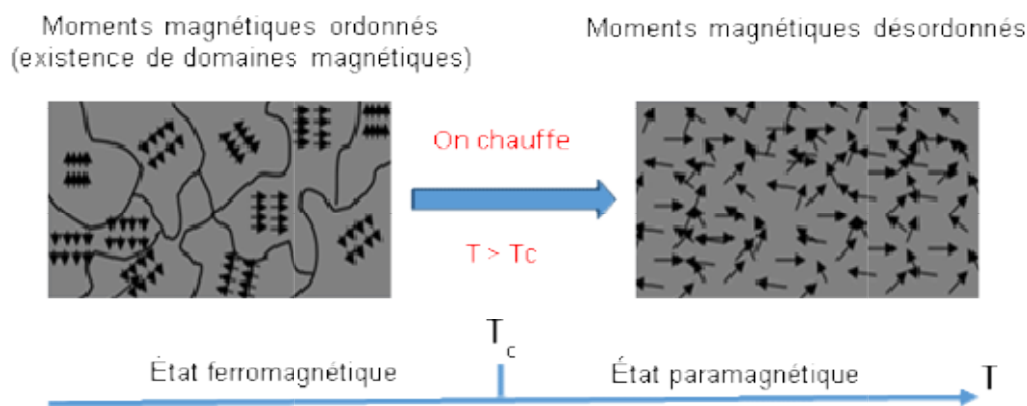


Figure I. 16. La transition de phase entre les états ferromagnétique et paramagnétique : Pour $T < T_c$: il existe un ordre magnétique : le matériau est ferromagnétique. Pour $T > T_c$, l'agitation thermique est telle qu'il n'existe plus d'ordre. Le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.

Des éléments mécaniques usuels dont on a souvent besoin sont magnétiques. Le fer, le nickel et le cobalt sont des éléments magnétiques qui interviennent dans beaucoup d'alliages. Ces trois matériaux possèdent des températures de Curie différentes (tableau I.3).

Tableau I. 3. Trois matériaux ferromagnétiques et leurs températures de curie T_c et de fusion T_f (à 1 atm en Kelvin)

Matériau	T_c en K	T_f en K
Nickel (Ni)	631	1728
Fer (Fe)	1043	1811
Cobalt (Co)	1388	1768

Des études ont été réalisées sur l'aimantation de ces matériaux selon la température et plus précisément sur la pulvérisation magnétron au-delà de leurs températures de curie dans le but d'améliorer leurs vitesses de dépôt. Arajs et al ont mesuré l'aimantation d'une cible circulaire de nickel en présence de divers champs magnétiques H_a appliqués pour différentes températures. Sur la figure I.17, on peut voir qu'en dessous du point de Curie du nickel qui correspond à 627 K, le caractère magnétique ' σ ' du matériau ne dépend pas de la température pour les différents H_a appliqués. Quand on atteint la température de Curie, l'aimantation du nickel chute fortement. Ce résultat a également été trouvé pour le cobalt [Arajs, 1965].

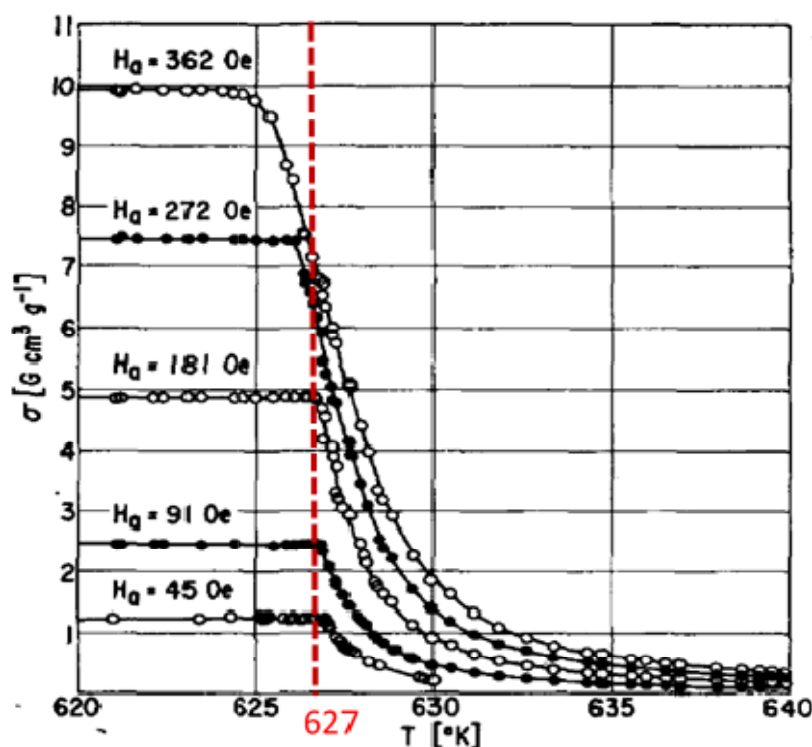


Figure I. 17. Magnétisation de nickel en présence de divers champs magnétiques au voisinage de sa température de Curie [Arajs, 1965].

Yurasova et al [Yurasova, 1975] ont montré que la vitesse de pulvérisation d'une cible de nickel et l'émission d'électrons secondaires augmentent remarquablement quand on atteint sa température de Curie. L'origine de ce phénomène a été expliquée par un changement dans le potentiel d'interaction des atomes dans le cristal. En effet, l'orientation des spins dans le cristal change de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique ce qui affecte à la fois la propagation des cascades de collision et l'énergie de liaison des atomes de surface, et, par

conséquent, modifie le processus de pulvérisation. Un tel résultat a été également démontré expérimentalement par Soszka et Stepien [[Soszka, 1981](#)].

Eltekov et al ont étudié par simulation numérique les interactions ioniques entre l'Ar⁺ (200 eV) et un monocristal de nickel (001) dans les états ferromagnétique et paramagnétique [[Eltekov, 1986](#)]. La distribution spatiale et énergétique des atomes pulvérisés ainsi que le rendement des ions réfléchis sont obtenus. Les données pour l'état ferro et l'état paramagnétique sont comparées. Une augmentation du taux de pulvérisation de 27% environ est trouvée après la transition ferro-paramagnétique. Cette augmentation est attribuée à la variation des cascades de collision dans le monocristal (~21 %). et à la variation des énergies de liaisons (~5 %).

Shakirov et al, en 1992, ont étudié les distributions angulaires des particules pulvérisées d'un poly cristal (001) et un monocristal (001) de nickel pour des températures de cible 50 à 430 ° C [[Shakirov, 1992](#)]. Des variations importantes ont été trouvées à la température de Curie. La répartition angulaire des particules pulvérisées est trouvée plus étendue à T_c. En 1996, Yurasova et al [[Yurasova, 1996](#)] ont étudié également la répartition spatiale des particules pulvérisées d'un monocristal de Ni (001) en fonction de la température. Une augmentation significative de l'intensité de pulvérisation à la fois dans les directions (011) et dans des directions aléatoires a été trouvée à proximité du point de Curie.

Konov. D a étudié expérimentalement et par simulation l'effet de l'angle d'incidence α des ions pendant la pulvérisation cathodique magnétron pour le nickel dans la plage de températures de 320 K à 670 K, et a comparé la pulvérisation avant et après la transition de phase. La pulvérisation du nickel en régimes ferromagnétique et paramagnétique se révèle dépendre de α . Cependant, pour tous les angles d'incidence (entre 0 et 65°), la quantité de nickel pulvérisée est plus élevée dans l'état paramagnétique que dans l'état ferromagnétique (cf. Figure I.18) [[Konov, 2002](#)].

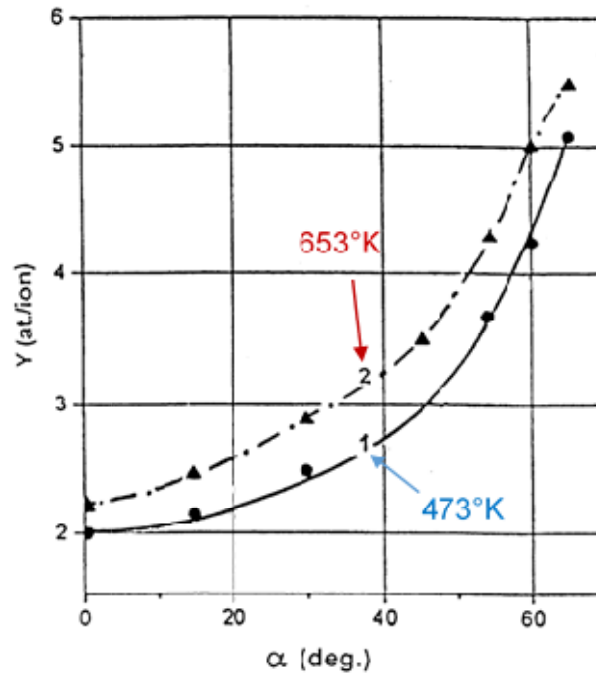


Figure I. 18. Taux de pulvérisation magnétron Y d'une cible de nickel (1) dans l'état ferromagnétique ($T = 200^\circ\text{C} = 473^\circ\text{K}$) et (2) dans l'état paramagnétique ($T = 380^\circ\text{C} = 653^\circ\text{K}$) pour différents angles d'incidence α (la cible a été bombardée par des ions de néon avec une énergie de 10 keV) [Konov, 2002].

En dehors de ces travaux sur la pulvérisation du nickel au voisinage de sa température de Curie, aucune étude du flux d'énergie émanant de la cible n'a jamais été réalisée à notre connaissance. L'objectif de cette partie de mon travail consiste à étudier la transition de phase magnétique lors de la pulvérisation magnétron en régime DC d'une cible de Ni. Pour cela, la densité de flux d'énergie provenant de la cible à proximité de la température de Curie a été mesurée avec le fluxmètre [Thomann, 2006]. La vitesse de dépôt a été étudiée pour différentes températures de cible (en dessous et au-delà de T_c). L'évolution du champ magnétique du magnétron au-dessus de la cible a été mesurée avec un capteur magnétique dans différentes conditions. Cette étude a été complétée par des mesures de spectrométrie de masse. Le Nickel a été choisi pour cette étude en raison de sa basse température de Curie.

4. La pulvérisation d'une cible chaude

Pulvériser une cible chaude a longtemps été indésirable car cela impliquait un risque d'échauffement des magnétons et donc un danger de perdre leurs propriétés magnétiques. La figure I.19.a) montre la densité de flux magnétique pour les trois types d'aimants majoritairement utilisés dans les magnétons. Bien que leur température de Curie soit assez élevée ($>300^{\circ}\text{C}$) et difficilement atteignable en condition de fonctionnement d'un magnétron, la densité de flux magnétique (exprimée en gauss) des trois types d'aimants standards diminue entre 0 et 100°C . Une légère augmentation de température pourrait avoir pour conséquence de diminuer le confinement du plasma et donc le degré d'ionisation du plasma. Outre le problème dû aux aimants, augmenter la température de la cible peut induire sa fusion (cf. Figure I.19.b). Ce phénomène a été régulièrement observé en utilisant le procédé HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering).

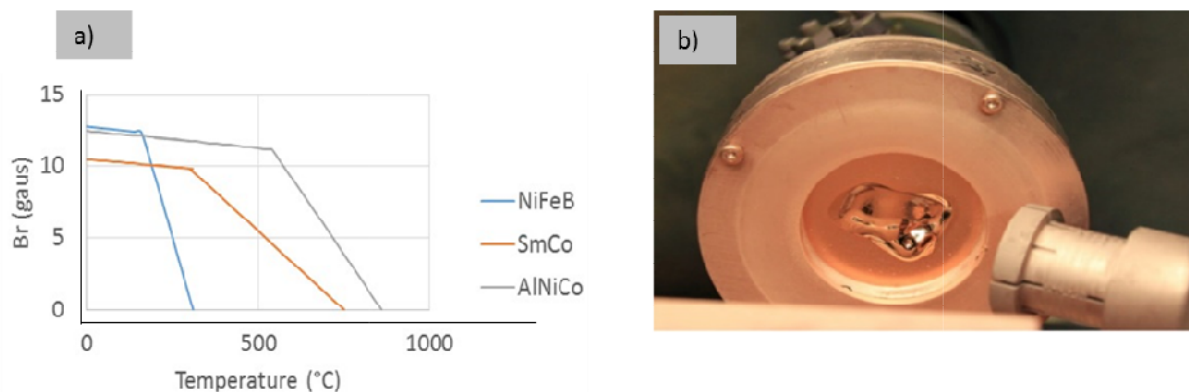


Figure I. 19. (a) densité de flux magnétique pour trois types d'aimants en fonction de la température, (b) cible fondue de cuivre [Anders, 2011]

Cependant, augmenter la température des cibles peut aussi avoir de multiples avantages. Tout d'abord, il a été démontré que pulvériser une cible chaude en mode réactif pouvait permettre d'augmenter la vitesse de dépôt (généralement faible en mode réactif). La figure I.20 (a) obtenue par Musil et al [Musil, 2010] montre clairement que la vitesse de dépôt n'est plus directement proportionnelle à la puissance surfacique appliquée sur le magnétron (puissance injectée rapportée à la surface de la cible) au-delà d'une certaine valeur seuil (dans ce cas, autour de 50 W cm^{-2}). Cette non linéarité se traduit par une augmentation de la vitesse de dépôt attribuée à une évaporation de la cible. Cependant, l'augmentation entre 40 et 70 W

cm^{-2} n'est pas bien comprise à ce jour : s'agit-il d'une augmentation du taux de pulvérisation sous l'effet de l'échauffement de la cible ou bien d'un phénomène d'évaporation sous bombardement ionique ? Une telle augmentation de la vitesse de dépôt avait déjà été observée bien plus tôt. En 1989, Santaniello et al [[Santaniello, 1989](#)] l'ont observé indirectement en réalisant des mesures de fluorescence induite par laser de la vapeur métallique émise d'une cible bombardée par des ions légers (He^+ et D^+). Par ailleurs, Chau et al [[Chau, 1996](#)] avaient trouvé expérimentalement une augmentation de la vitesse de dépôt d'un facteur 7 et 3 pour la synthèse d'oxyde de niobium et silicium respectivement. L'influence de l'évaporation de la cible combinée à la pulvérisation a été calculée en supposant que la puissance appliquée au plasma était entièrement rayonnée par la cible (et son clamping) et corrobore leurs observations expérimentales (cf. Figure I.20.b). Au cours de cette étude, l'absence d'instabilité et la réduction de l'hystérésis en employant une cible chaude avaient également été observées. Enfin, Dimitri et al ont montré très récemment [[Sidelev, 2016](#)] qu'une augmentation de la vitesse de dépôt ($\times 20$ pour le Cr et $\times 5$ pour le Ti) en argon pur pouvait être obtenue grâce à une évaporation et une sublimation de la cible au-delà de 7 W.cm^{-2} . Leur résultat montre que l'emploi d'une cible chaude permet l'augmentation de la vitesse de dépôt en régime HiPIMS, connu pour induire des vitesses de dépôt assez faibles dans le cas classique d'une cible froide. Ce phénomène est attribué notamment à l'éjection de matière entre chaque pulse qui ne retourne pas vers la cathode. Ce même groupe de Tomsk a observé que l'emploi d'une cible chaude diminuait la dureté du film et ses contraintes ce qui permettait d'améliorer son adhérence sur le support (chrome sur acier et verre) (cf. Figure I.20.c).

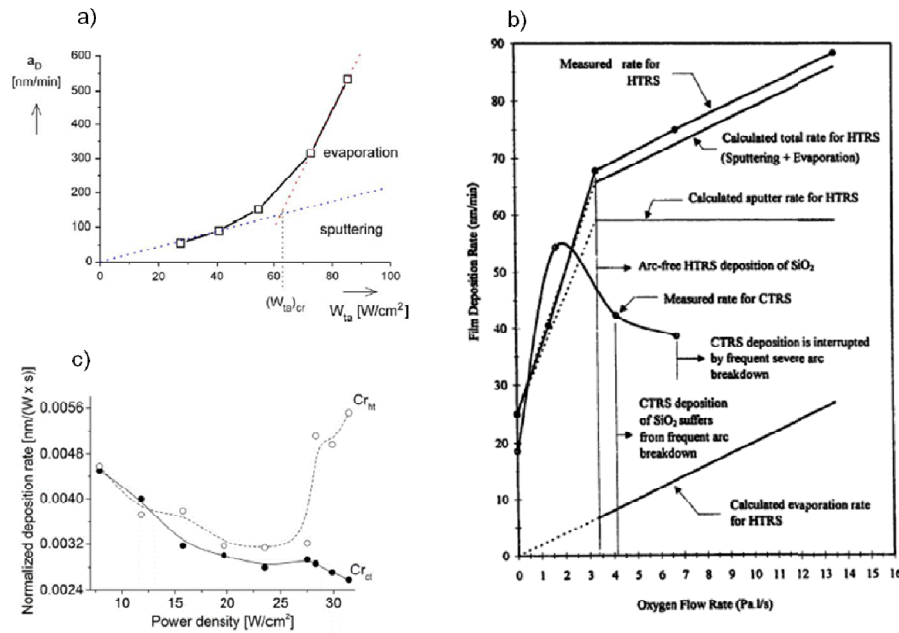


Figure I. 20. (a) Vitesse de dépôt de Zr-SiO₂ mesurée expérimentalement en fonction de la puissance appliquée au magnétron [Musil, 2010] ; (b) vitesse de dépôt de SiO₂ mesurée et calculée [Chau, 1996] à partir d'une estimation de la température (pertes uniquement radiative) et d'une loi d'évaporation issue de données expérimentales [Dimitri, 2016] (HTRS : hot target reactive sputtering ; CTRS : cold target reactive sputtering) et (c) Vitesse de dépôt de films de Cr en configuration cible froide (ct) et chaude (ht)

Outre une augmentation de la vitesse de dépôt, la pulvérisation d'une cible chaude peut donc aussi induire une amélioration de la qualité de couches minces déposées comme indiqué dans l'étude citée précédemment de Sidelev et al. Dans une plus ancienne étude, Yang et al [Yang, 2013] ont ainsi montré qu'une cible chaude induisait une augmentation de la qualité cristalline (Figure I.21) tout en réduisant les défauts de films d'oxydes de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Ces différentes propriétés avaient pour conséquence de rendre le film d'AZO plus transparent et conducteur lorsque la cible était chaude. La figure I.21 montre l'évolution de la concentration, de la mobilité des porteurs, et de la résistivité de la couche d'AZO en fonction de son épaisseur avec une cible conventionnelle/froide (a) et une cible chaude (b). L'amélioration de la qualité d'oxydes de zirconium ou d'yttrium a également été observée par Laurikaitis et al [Laurikaitis, 2005] en employant une cible chaude en mélange Ar/O₂. Des films de ZrO₂ monocliniques (orientation 111) ont ainsi été synthétisés avec une grande vitesse de dépôt, alors que l'emploi d'une cible froide mène à une structure complexe mêlant ZrO₂ monoclinique, cubique et tétragonal. Kawamata et al [Kawamata, 2003] ont également montré que l'emploi d'une cible chaude menait à la formation de MgF₂ stœchiométrique, alors que

l'emploi de la pulvérisation magnétron conventionnelle induit une sous stœchiométrie en fluor. Ils émettent l'hypothèse d'une pulvérisation moléculaire à haute température et non d'une pulvérisation atomique conventionnelle pour expliquer ce résultat. Cependant, aucune justification expérimentale n'est apportée. Enfin, un groupe polonais de Wroclaw a étudié il y a une dizaine d'années la synthèse de couches minces par pulvérisation magnétron en employant une cible chaude [Domaradzki, 2006] [J. Domaradzki, 2006]. [Prociow, 2007]. Leurs nombreuses études portant majoritairement sur la synthèse d'oxydes de titane dopés montrent l'importance de la température de la cible sur les propriétés des films déposés.

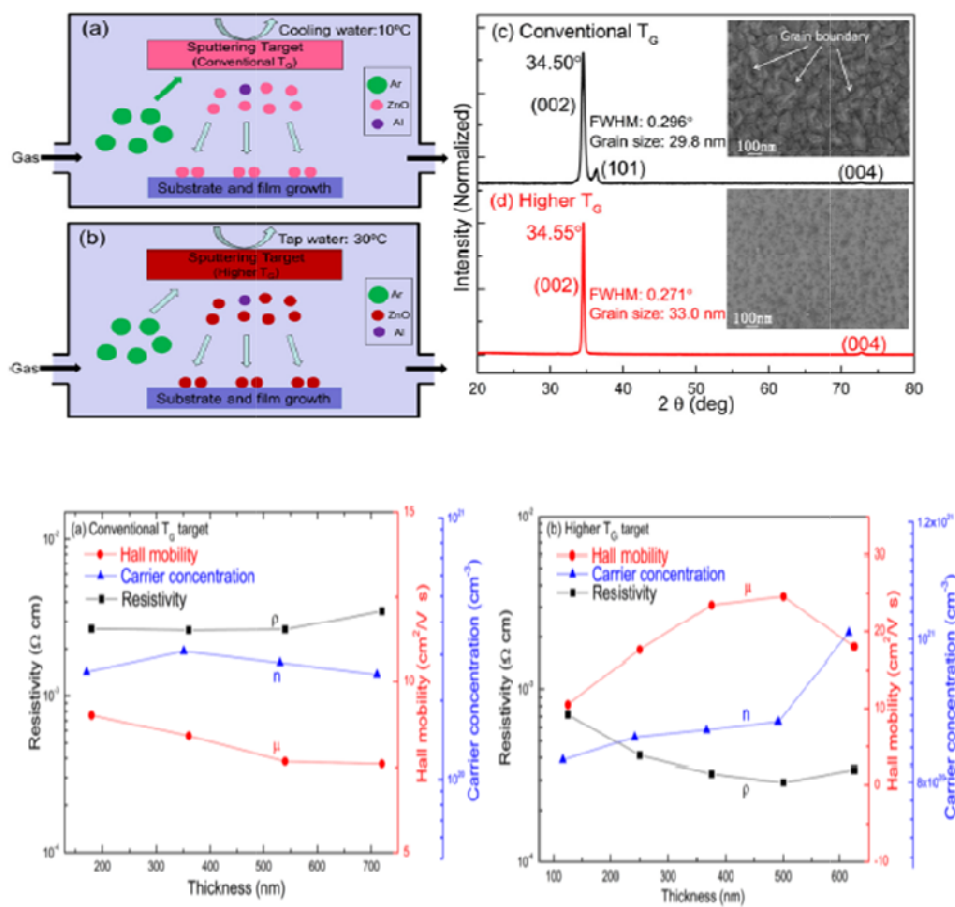


Figure I. 21. Configuration expérimentale et taille de grains, microstructure d'oxydes de zinc dopés à l'aluminium ; résistivité, concentration de porteurs et mobilité Hall en fonction de l'épaisseur avec ou non l'emploi d'une cible conventionnelle (a) et d'une cible chaude (b) [Yang, 2013].

Outre l'augmentation de la vitesse de dépôt et de la qualité des couches minces, l'emploi d'une cible chaude peut aussi aider à la stabilité du procédé de dépôt en mode réactif comme montré dans l'étude de Chau et al citée précédemment [Chau, 1996].

Bien que l'emploi d'une cible chaude en pulvérisation magnétron semble avoir de nombreux avantages, surtout en mode réactif (vitesse de dépôt, qualité des couches minces), un tel procédé est difficile à contrôler puisque la température de la cible est difficilement mesurable avec précision. L'emploi de thermocouples insérés dans la cible ne donne pas la température de surface de la cible. Nous le verrons dans la suite du manuscrit. De plus, ce type de capteur nécessite la modification du magnétron (ou du moins de la cible) et le remplacement régulier de celui-ci. Tesar et al [Tesar, 2011] ont employé une méthode sans contact (sur la cible) en utilisant une caméra IR afin pour mesurer sa température pendant le procédé. La difficulté consiste dans ce cas à connaître avec exactitude l'émissivité du matériau. Dans leur étude, le changement de phase de la cible de titane (de la phase β à α) induit un plateau sur la courbe d'évolution du flux radiatif collecté par la caméra, comme montré sur la figure I.22. Connaissant avec précision la température de changement de phase (882°C), il est possible de calculer l'émissivité de la cible, soit 0.28 dans cette étude. Cependant, il a été admis que cette émissivité n'était pas dépendante de la température de la cible. Par ailleurs, cette méthode de « calibration » ne tient pas compte des inhomogénéités de l'état de surface de la cible (rugosité, composition chimique) qui influent également sur l'émissivité. De plus, il est très rare d'avoir un changement de phase détectable à la caméra pour un matériau donné. Outre une caméra IR, un simple pyromètre peut être employé mais l'émissivité du matériau sera toujours inconnue et les inhomogénéités de température/émissivité ne pourront être observées. De plus, l'emploi d'une caméra IR ou d'un pyromètre nécessite en général l'extinction du plasma si la mesure est perturbée par l'émission du plasma. Très récemment, Gerasimov et al [Gerasimov, 2016] ont développé une méthode d'analyse par spectroscopie d'émission pouvant permettre de dissocier les deux contributions spectrales (émission du plasma: raies discrètes et de la cible: fond continu). La méthode consiste à recueillir le spectre d'émission de la cible à travers le plasma et de simuler la partie thermique du spectre (fond continu) par la formule de Planck.

Comme le montre tous ces exemples, la mesure précise de la température de la cible peut être relativement compliquée. Cependant, elle peut être approximée. Certains auteurs [Laurikaitis, 2005] considèrent que la puissance appliquée au niveau de magnétron est (presque) totalement évacuée par perte radiative de la

cible. Ainsi, en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann et connaissant l'émissivité moyenne de la cible, il est possible d'avoir un ordre de grandeur de la température maximale de la cible. Une autre approche pour maîtriser ce procédé est de simuler le fonctionnement du magnétron. Le groupe de Sidelev et al ont développé une telle approche pour mieux comprendre l'augmentation de la vitesse de dépôt pour le titane et le chrome reportée plus haut [Bleykher, 2016].

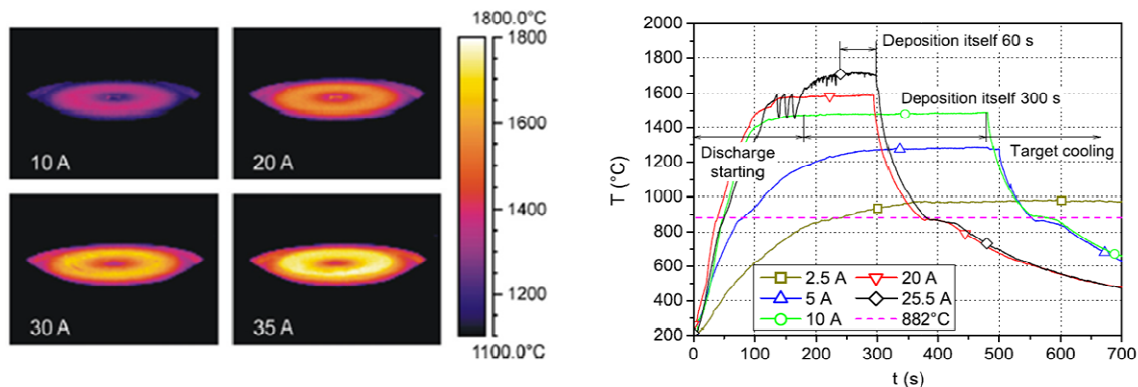


Figure I. 22. Thermogramme d'une cible de Ti obtenu après l'extinction du plasma pour plusieurs courants appliqués sur la cathode en mode pulsé (1kHz) et (b) évolution de la température de la cible pendant et après le plasma à différents courants de décharge [Tesar, 2011]

Le contrôle du procédé devient aussi compliqué à maîtriser du fait de l'apparition d'une phase liquide à la surface de la cible. Ainsi, il est en général nécessaire de mettre la cible dans un creuset. Ceci est crucial lors de l'emploi de cibles à très faible température de fusion comme le gallium [Junaid, 2011] [Junaid, 2015].

Une partie de mon travail de thèse porte sur l'étude de la pulvérisation magnétron avec une cible chaude, et notamment sur la contribution IR exacerbée par rapport à la configuration conventionnelle en cible « froide ». Deux matériaux « référence » ont notamment été choisis du fait de leur grande différence de température de fusion : une haute température de fusion pour le cuivre (1085°C) et une plus faible pour l'aluminium (650°C). Le chapitre 5 présentera donc les principaux résultats de cette étude. La moitié de ce chapitre sera consacrée à la mesure de la température de la cible, étape relativement délicate comme l'a montré cette courte étude bibliographique. Pour cela, trois dispositifs ont été couplés : des thermocouples, une caméra IR et un capteur de flux d'énergie. Ces 3 dispositifs seront présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques pour le premier chapitre

- [Anders, 2010] A. Anders. **"A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching"**. Thin Solid Films, 518(15):4087–4090, (2010), p8, 17, 84, 91, 92.
- [Anders, 2011] André Anders. **"Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering"**. Surface and Coatings Technology, 205, Supplement 2 July (2011), S1–S9.
- [Audisio, 1998] S. Audisio, M. caillet, A. Galerie, H.mazille, **"Revêtements et traitement de surface"**, ISBN 2-88074-405-9, (1998), p355-379.
- [Arajs, 1965] Arajs, S. **"Paramagnetic Behavior of Nickel just above the ferromagnetic Curie temperature"**. Journal of Applied Physics, 36(3), (1965), p1136.
- [Bräuer, 2010] Bräuer, G, Szyszka, B, Vergöhl, M, & Bandorf, R. **"Magnetron sputtering-Milestones of 30 years"**. Vacuum, 84(12), (2010), p1354–1359.
- [ANDERSSON, 2006] Andersson, J. M, Wallin, E, Münger, E. P, & Helmersson, U. **"Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O₂ mixtures"**. Journal of Applied Physics, 100(3), (2006), p2–7.
- [AMIN, 2010] Amin, A., Köhl, D, & Wuttig, M. **"The role of energetic ion bombardment during growth of TiO₂ thin films by reactive sputtering"**. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(40), (2010), 405303.
- [Abadias, 2013] Abadias, G., Leroy, W. P., Mahieu, S., & Depla, D. **"Influence of particle and energy flux on stress and texture development in magnetron sputtered TiN films"**. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(5), (2012), 055301.
- [Andritschky, 1993] Andritschky, M., Guimaraes, F., & Teixeira, V. **"Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering"**. Vacuum, 44(8), (1993), 809-813.
- [Bendavid, 2000] 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), p81.

- [Briois, 2005] P. Briois. "**Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes en couches minces pour piles à combustible à oxyde solides (SOFC) fonctionnant à température intermédiaire**", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005).
- [Billard, 2005] A. Billard and F. Perry. "**Pulvérisation cathodique magnétron**". Dossier techniques de l'ingénieur, (2005), m1654. p75.
- [Billard, 1996]. A. Billard, C. Frantz, "**Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process**". Surface and Coating technology, 86-87, (1996), p722-727
- [Bleykher, 2016] G.A. Bleykher, A.O. Borduleva, V.P. Krivobokov, D.V. Sidelev, "**Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems**", Vacuum 132 (2016) 62e69
- [Berg, 2005] Berg, S & Nyberg, T. "**Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes**". Thin Solid Films, 476(2), (2005), p15–230.
- [Carter, 1968] G. Carter, J.S. Colligan: "**The Ion Bombardment of Solids**" (Heinemann, London 1968)
- [Chapman, 1980] B. Chapman, "**Glow Discharge Processes**", ISBN 0-471-07828-X, (1980), p178-179, p268-270.
- [Cracken, 1969] G.M. McCracken, "**The behaviour of surfaces under ion bombardment**". Reports Prog. Phys, 38, (2001), p241–327
- [Cormier, 2013] Cormier, P. A., Thomann, A. L., Dolique, V., Balhamri, A., Dussart, R., Semmar, N, Konstantinidis, S. "**IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition**". Thin Solid Films, 545, (2013), p44–49.
- [Cormier, 2014] P.-A. Cormier, A. Balhamri, A.-L. Thomann, R. Dussart, N. Semmar, T. Lecas, R. Snyders, S. Konstantinidis. "**Titanium oxide thin film growth by magnetron sputtering: Total energy flux and its relationship with the phase constitution**". Surface and Coating technology volume 254, 15 September (2014), p291-297.
- [Chau, 1996] Raymond Y. Chau, W-S Ho, J.C. Wolfe, Darian L. Licon. « **Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides** », Thin Solid Films 287 (1996), p57-64

- [[Cormier, 2014](#)] Cormier, P. A., Balhamri, A., Thomann, A. L., Dussart, R., Semmar, N., Lecas, T & Konstantinidis, S. « ***Titanium oxide thin film growth by magnetron sputtering: Total energy flux and its relationship with the phase constitution*** ». Surface and Coatings Technology, 254, (2014), p291-297.
- [[Depla, 2013](#)] Depla, D., Haemers, J., & De Gryse, R. "***Influencing the hysteresis during reactive magnetron sputtering by gas separation***". Surface and Coatings Technology, 235, (2013), p62–67.
- [[DODD, 2010](#)] Dodd, R., You, S., Bryant, P. M., & Bradley, J. W. "***Negative ion density measurements in reactive magnetron sputtering***". Plasma Processes and Polymers, 6(SUPPL. 1) (2009).
- [[Domaradzki, 2006](#)] Jaroslaw Domaradzki, Agnieszka Borkowska, Danuta Kaczmarek, Eugeniusz Prociow, "***Transparent oxide semiconductors based on TiO₂ doped with V, Co and Pd elements***", Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006), p2324–2327
- [[Drüsedau, 2002](#)] Drüsedau, T. P., & Koppenhagen, K. « ***Substrate heating by sputter-deposition of AlN: the effects of dc and rf discharges in nitrogen atmosphere*** ». Surface and Coatings Technology, 153(2), (2002), 155-159.
- [[ELLMER, 2012](#)] Ellmer, K., & Welzel, T. "***Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment***". Journal of Materials Research, 27(05), (2012), 765-779.
- [[Eltekov, 1986](#)] Eltekov, V. A., Samoylov, V. N., Yurasova, V. E., & Motaweh, H. A. « ***Computer calculations of secondary particle emission near the Curie point of nickel*** ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 13(1-3), (1986), p443-448.
- [[Gerasimov, 2016](#)] V A Gerasimov, D K Kostrin, L M Selivanov, A A Uhov, A E Komlev and E S Shutova, "***Method of magnetron target temperature evaluation by analysis of thermal radiation spectrum***", 23rd International Conference on Vacuum Technique and Technology, Journal of Physics: Conference Series 729 (2016) 012019
- [[Harison, 1956](#)] Don E. Harrison, "***Theory of the Sputtering Process***", Phys. Rev, 102, (1956), p1473

- [[Helmersson, 2006](#)] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian, et J. T. Gudmundsson, **"Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications"**, Thin Solid Films, vol. 513, (2006)., p1.
- [[Hopwood, 1999](#)] J. A. Hopwood, **"Thin Films: Ionized Physical Vapor Deposition"**. San Diego: Academic Press, (1999).
- [[Iseki, 2008](#)] T. Iseki, H. Maeda and T. Itoh, **"Improved wide erosion nickel magnetron sputtering using an eccentrically rotating tilted center magnet"**. Vacuum, 82 (2008), p1162-1167
- [[Junaid, 2011](#)] M. Junaid, C.-L. Hsiao, J. Palisaitis, J. Jensen, P. O. Å. Persson et al, **"Electronic-grade GaN(0001)/Al₂O₃(0001) grown by reactive DC magnetron sputter epitaxy using a liquid Ga target"**, Appl. Phys. Lett. 98, 141915 (2011)
- [[Junaid, 2015](#)] M. Junaid, Y.-T. Chen, J. Palisaitis, M. Garbrecht, C.-L. Hsiao, P.O.Å. Persson, L. Hultman, J. Birch, **"Liquid-target reactive magnetron sputter epitaxy of High quality GaN (0001) nanorods on Si (111)"**, Materials Science in Semiconductor Processing 39 (2015) 702–710
- [[Jouhara, 2012](#)] Jouhara, H., Saloum, S., & Alsous, M. B. **"A novel thermal probe design for the measurement of energy in flux in RF remote plasma"**. Vacuum, 86(12), (2012), p1898–1904.
- [[Jouanny, 2005](#)] I. Jouanny, A. Billard, T.H. Loi, V. Demange, and E. Bauer-Grosse, **"Sputtered Fe_{1-x}(N_{1-y}Cy)_x films obtained in various (Ar-N₂-CH₄) reactive plasmas"**. Surface and Coatings Technology, vol. 200, Nov. (2005), p1690-1695.
- [[J. Domaradzki, 2006](#)] J. Domaradzki, D. Kaczmarek, E.L. Prociow, A. Borkowska, D. Schmeisser, G. Beuckert, **"TiO₂ Microstructure and optical properties of TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target reactive magnetron sputtering"**, Thin Solid Films 513 (2006), p269–274 ;
- [[Kelly, 2000](#)] P.J Kelly and R.D Arnell. **"Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications"**. Vacuum, 56(3):159 – 172, (2000), p8, 75, 79, 80, 82, 83, 108.
- [[Kouznetsov, 1999](#)] Vladimir Kouznetsov, Karol Macák, Jochen M. Schneider, Ulf Helmersson, and Ivan Petrov. **"A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities"**. Surface and Coatings Technology, 122(2-3), December (1999), p290–293.

- [Kersten, 2001] Kersten, H., Deutsch, H., Steffen, H., Kroesen, G. M. W., & Hippler, R. "The energy balance at substrate surfaces during plasma processing". Vacuum, 63(3), (2001), p385–431.
- [Kersten, 2000] Kersten, H., Rohde, D., Deutsch, H., Hippler, R., Stoffels, W. W., Stoffels, E & Berndt, J. "**Investigations on the Energy Influx at Plasma Surface Processes by means of a simple thermal probe**". Thin Solid Films 377-378 (2000) p585-591
- [Konstantinidis, 2004] 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), p100, 101.
- [Knov, 2002] Konov, D. A., Mosunov, A. S., Adamov, G. V., Shelyakin, L. B., & Yurasova, V. E. « **Angular dependence of sputtering for nickel in ferro and paramagnetic states** ». Vacuum, 64(1), (2001), p47-53.
- [Liebermann, 1994] M. A. Liebermann and A. J. Lichtenberg. "**Principles of plasma discharges and material processing**", (1994), p44-78.
- [Lapostolle, 2001] F. Lapostolle, "**Caractérisation de revêtements de TiO_x ($0 \leq x \leq 2$) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive**", thèse doctorale de l'INPL, (2001), Nancy
- [Laurikaitis, 2005] Laurikaitis, M., & Dudonis, J. « **Deposition of Zr–ZrOX and Y–YXOY films by reactive magnetron sputtering** ». Vacuum, 78(2), (2005), p395-399. [Kawamata, 2003] Kawamata K, Deguchi T, J Vac Soc Jpn (2003); 46, 624–7
- [Leroy, 2011] Leroy, W. P., Konstantinidis, S., Mahieu, S., Snyders, R., & Depla, D.. « **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), (2011) 115201.
- [Lundin, 2009] Lundin, D., Stahl, M., Kersten, H., & Helmersson, U. « **Energy flux measurements in high power impulse magnetron sputtering** ». Journal of Physics D: Applied Physics, 42(18), (2009), 185202.
- [Meyer, 1981] K. Meyer, I. K. Schuller, and C. M. Falco. "**Thermalization of sputtered atoms**". Journal of Applied Physics, 52(9):5803–5805, (1981). p100, 101.

- [[Matox, 2010](#)]. Donald M. Matox, "**Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties**", Handbook of physical vapor deposition, (2010), p366-398.
- [[Matox, 2003](#)] Donald M. Matox, "**The foundations of vacuum film technology**". William Andrew publishing, (2003).
- [[Merces, 2007](#)] Merces, D, Petitot, C, Duranteau, A, Demange, V & Coddet, C. "**High rate deposition of Al₂O₃ coatings reactively sputter deposited**". Plasma Processes and Polymers, 4(SUPPL.1) (2007), p175–180.
- [[MAHIEU, 2009](#)] Mahieu, S., Leroy, W. P., Van Aeken, K., & Depla, D. "**Modeling the flux of high energy negative ions during reactive magnetron sputtering**". Journal of Applied Physics, 106(9) (2009).
- [[MRAZ, 2006-1](#)] Mráz, S., & Schneider, J. M. "**Influence of the negative oxygen ions on the structure evolution of transition metal oxide thin films**". Journal of Applied Physics, 100(2), (2006).
- [[MRAZ, 2006-2](#)] Mráz, S., & Schneider, J. M. "**Energy distribution of O⁻ ions during reactive magnetron sputtering**". Applied Physics Letters, 89(5) (2006).
- [[Mizutani, 2005](#)] Mizutani, U., Hazama, H., Matsuda, T., Yanagi, Y., Itoh, Y., Ikuta, H., Imai, A.. "**Magnetron sputtering activated by a 60 mm diameter superconducting bulk magnet**". Superconductor Science and Technology, 18(2), (2005), S30–S33.
- [[Musil, 2010](#)] Jindrich Musil, Vaclav Satava, Pavel Baroch. "**High-rate reactive deposition of transparent SiO₂ films containing low amount of Zr from molten magnetron target**", Thin Solid Film (2010)
- [[Mraz, 2011](#)] Mraz, S., & Schneider, J. M. « **Structure evolution of magnetron sputtered TiO₂ thin films** ». Journal of Applied Physics, 109(2), (2011) 023512.
- [[NGARUIYA, 2004](#)] Ngaruiya, J. M., Kappertz, O., Mohamed, S. H., & Wuttig, M.. "**Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films**". Applied Physics Letters, 85(5), (2004), p748–750.
- [[Piejak, 1998](#)] Piejak, R., Godyak, V., Alexandrovich, B. & Tishchenko, N. "**Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma**". Plasma Sources Science and Technology, 7, (1998), p590–598.

[Prociow, 2007] E.L. Prociow a, J. Domaradzki, A. Podhorodecki, A. Borkowska, D. Kaczmarek, J. Misiewicz, "**Photoluminescence of Eu-doped TiO₂ thin films prepared by low pressure hot target magnetron sputtering**", Thin Solid Films 515 (2007), p6344–6346.

[Rossnagel, 1999] P.A. Rossnagel, "**PVD for microelectronics: Sputter deposition applied to semiconductors manufacturing**". Thin films, A, (1999), San Diego.

[Ricard, 2002] 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), p100-101.

[Ralchenko, 2011] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, J. Reader, and NIST ASD Team (2010). NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/asd>, 2011, May 12. p100, 101.

[Somekh, 1984] Somekh R E "**The thermalization of energetic atoms during the sputtering process**", J. Vac. Sci Technol, A 2, (1984), p1285

[Schiller 1989] S. SCHILLER, U. HEISIG, CHR. KORNDORFER, J. STROMPFEL and P. FRACH. "**The effect of target-substrate coupling on reactive direct current magnetron sputtering**". Surface and Coatings Technology, 39/40 (1989) 549- 564

[Snyders, 2003] Snyders, R., Wautelet, M., Gouttebaron, R, Dauchot, J. P & Hecq, M. "**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 film, 423, (2003), p125–130.

[SCRIBBINS, 2013] Scribbins, S., Bowes, M., & Bradley, J. W. "**The spatial distribution of negative oxygen ion densities in a dc reactive magnetron discharge**". Journal of Physics D: Applied Physics, 46(4), (2013), 045203.

[Soszka, 1981] Soszka, W & Seępień, T. « **Bulk and surface ion-electron emission at the Curie point from nickel** ». Nuclear Instruments and Methods, 182, (1981), p163-165.

[Shaikinov, 1992] Shakirov, R., Shelyakin, L., Yurasova, V., & Kuzmin, Y. « **Angular distribution of particles sputtered from nickel single-and polycrystalline targets**

in the vicinity of the Curie point ». Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 67(1), (1992) p540-543.

[[SANTANIELLO, 1989](#)] Santaniello, A., Appelt, J., Bohdanský, J., & Roth, J. « **Light-ion sputtering yield measurements of Ti AND TiC under O₂ exposure at high temperature** ». Journal of Nuclear Materials, 162, (1989), p951-956.

[[Sidelev, 2016](#)] Dmitrii V. Sidelev, Galina A. Bleykher, Valeriy P. Krivobokov, Zhanumgyl Koishybayeva. « **High-rate magnetron sputtering with hot target** ». Surface & Coatings Technology xxx (2016) xxx–xxx

[[Thornton, 1974](#)] J.A. Thornton. "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of Thick sputtered Coating". Journal of Vacuum Science and Technology, 11(4):666–670, (1974), p17, 91.

[[Tesař, 2011](#)] Tesař, J., Martan, J., & Rezek, J. "On surface temperatures during high power pulsed magnetron sputtering using a hot target". Surface and Coatings Technology, 206 (6), (2011), p1155 – 1159.

[[Thomann, 2006](#)] Thomann, A. L., Semmar, N., Dussart, R., Mathias, J., & Lang, V. "Diagnostic system for plasma/surface energy transfer characterization". Review of Scientific Instruments, 77(3), (2006), p1–6.

[[TOMINAGA, 2002](#)] Tominaga, K., Ito, D., & Miyamoto, Y. "Energetic negative ions in titanium oxide deposition by reactive sputtering in Ar/O₂". Vacuum, 80(7 SPEC. ISS.), (2006), p654–657.

[[Thomann, 2006](#)] 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, (2006), 033501

[[Window, 1986](#)] B. Window and N. Savvides. "Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes". Journal of Vacuum Science Technology, 4:453–456, May (1986), p80.

[[Wiese, 2015](#)] Wiese, R., Kersten, H., Wiese, G & Bartsch, R. "Energy influx measurements with an active thermal probe in plasma-technological processes". EPJ Techniques and Instrumentation, 2(1), (2015), p2.

[[Welzel, 2013](#)] Welzel, T., Kellermeier, M., Harbauer, K., & Ellmer, K. "**Development of a compact combined plasma sensor for plasma surface engineering processes**". Applied Physics Letters, 102(21), (2013), p15–19.

[[Weidong, 2002](#)] Weidong, W., Zhimei, C., Dangzhong, G., Yong, H., Yongming, Z., & Yongjian, T. "**The production of Fe film targets using enhanced magnetron sputtering**". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 480(1), (2002), p98–103.

[[Westwood, 1988](#)] Westwood, W. D. « **Sputter deposition processes** ». MRS bulletin, 13(12), (1988), 46-51.

[[X. Y. Li, 2008](#)] X.Y. Li, D. Depla, W.P. Leroy, J. Haemers, R. De Gryse, "**Influence of deposition on the reactive sputter behaviour during rotating cylindrical magnetron sputtering**", Journal of Physics D: Applied Physics, 41, (2008), 035203

[[Yamamura, 1996](#)] Y. Yamamura, H. Tawara, "**Energy Dependence of Ion-Induced Sputtering Yields From Monatomic Solids at Normal Incidence**". Atomic Data and Nuclear Data Tables, 62 (1996), p149–253

[[Yang, 2013](#)] Yang, W. F., Liu, Z. G., Wu, Z. Y., Hong, M. H., Wang, C. F., & Lee, A. Y. S. "**Low substrate temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film by magnetron sputtering with target self-heating**". Appl. Phys. Lett. 102, 111901, (2013).

[[Yamamoto, 2002](#)] Yamamoto, A., Abe, Y., Kawamura, M., & Sasaki, K. "**Effects of oxygen gettering and target mode change in the formation process of reactively RF sputtered WO_x thin films**". Vacuum, 66(3-4), (2002), p269–273.

[[YOU, 2010](#)] You, S. D., Dodd, R., Edwards, A., & Bradley, J. W. "**A study of the plasma electronegativity in an argon–oxygen pulsed-dc sputter magnetron**". Journal of Physics D: Applied Physics, 43(50), (2010), 505205.

[[Yurasova, 1975](#)] Yurasova, V. E., Chernysh, V. S., Kuvakin, M. V., & Shelyakin, L. B. « **Change in the sputtering of single-crystal nickel on going through the Curie point** ». Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters, 21, (1975), p88.

[[Yurasova, 1996](#)] Yurasova, V. E., Shelyakin, L. B., Akimov, D. Y., Mosunov, A. S., & Colligon, J. S. « **Anomalous sputtering of single crystal ni in close-packed directions at the curie point** ». Radiation effects and defects in solids, 140(2), (1997), p111-118.

[[ZUENER, 1998](#)] Zeuner, M., Neumann, H., Zalman, J., & Biederman, H. "**Sputter process diagnostics by negative ions**". Journal of Applied Physics, 83(10), (1998), p5083.

Deuxième chapitre : Dispositifs expérimentaux et outils de diagnostic

1. Le réacteur de pulvérisation	53
1.1. La chambre à vide	53
1.2. Le générateur	54
1.3. Le porte substrat	54
1.4. Les cathodes magnétrons	54
2. Outils de diagnostic in situ du procédé	57
2.1. La fluxmètrie	57
2.1.1. Fonctionnement du fluxmètre	57
2.1.1.2. Description et principe général	57
2.1.1.2. Calibration	61
2.1.2. Convection des atomes du gaz	64
2.1.3. Détection des instabilités de la décharge par le HFM	68
2.1.4. Echauffement de la cible : La contribution infra rouge	69
2.1.5. Détection de changement de la nature de surface du substrat	70
2.1.6. Détection d'une réaction chimique	73
2.2. La spectrométrie de masse (SM)	74
2.3. Le capteur magnétique	77
2.4. La caméra infrarouge	78
3. Synthèse	80

L'objectif de ce chapitre est de présenter le réacteur plasma ainsi que les outils de diagnostic utilisés pour l'étude des trois régimes de pulvérisation magnétron. Pour chaque série d'expériences, des modifications ont été apportées au réacteur. Des moyens de caractérisation de la phase gazeuse ainsi que des moyens usuels d'analyse des matériaux ont été mis en œuvre au cours de cette étude et sont décrits dans cette partie.

1. Le réacteur de pulvérisation

1.1. La chambre à vide

L'étude a été réalisée dans un réacteur en acier inoxydable de 16 litres. Un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar est assuré par la mise en série de deux pompes : une pompe primaire Adixen ACP15 ($15 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) et une pompe turbo moléculaire Adixen ATH500M (500 l.s^{-1} en gaz d'azote). La pression est mesurée par une jauge combinée (cathode froide/pirani, Pfeiffer) dans la gamme de $10^{-6} - 10^3$ mbar et une jauge capacitive (Pfeiffer) pour la gamme $10^{-3} - 1$ mbar. Le contrôle de l'introduction des gaz dans le réacteur est assuré au moyen de débitmètres massiques (EL-FLOW®, Bronkhorst) dont les débits maxima varient entre 9 et 100 centimètres cubes par minute dans les conditions normales de température et de pression (sccm). Dans l'étude du mode transitoire en pulvérisation réactive, un débitmètre piloté par un ordinateur a été utilisé pour l'introduction d'oxygène. Le passage d'un mode à un autre dans ce cas est progressif et mieux contrôlé. La rampe d'oxygène est pilotée par le logiciel « flowplot » (Bronkhorst).

La forme en croix du réacteur lui permet d'accueillir jusqu'à cinq équipements montés sur des brides de 200 mm de diamètre (ISO-K 200), la sixième entrée étant réservée au système de pompage. Ainsi le réacteur est un dispositif très versatile (cf. figure II.1).

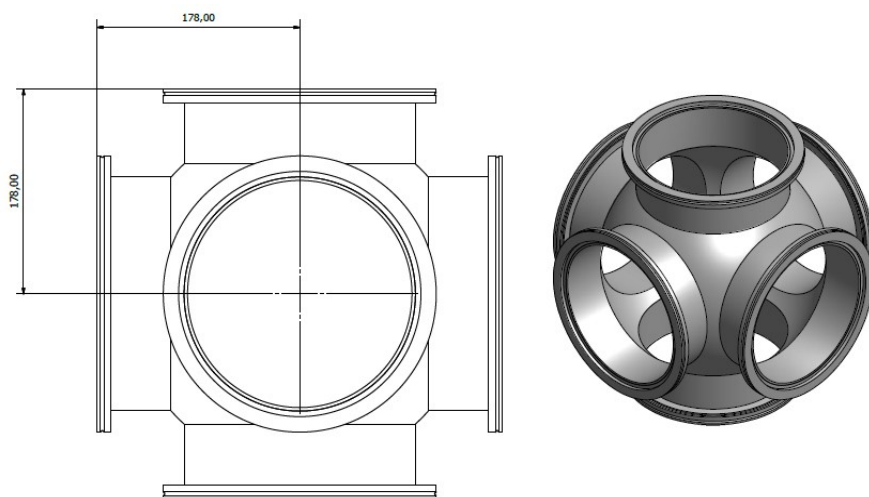


Figure II. 1. Schémas de l'enceinte de pulvérisation utilisée (coupe et vue 3D).

1.2. Le générateur

Deux générateurs ont été utilisés lors de ces travaux. Le premier est un générateur Pinnacle® Plus+ (Advanced Energy®, 5kW) qui permet la polarisation des cibles (jusqu'à -650 V) en régime continu (DC) ou pulsé (5-350 kHz) avec une régulation en courant, en tension ou en puissance. Le second provient de la société Technix (SR0.7-N-1200) et permet d'atteindre des tensions continues de -700V et un courant de 1.2A. Dans l'étude de la pulvérisation réactive, un enregistreur numérique SEFRAM DAS600, relié au générateur et permettant de mesurer et d'enregistrer en temps réel la tension à la cathode, a été installé.

1.3. Le porte substrat

Un porte substrat sur lequel sont disposés les substrats à revêtir est relié à la masse et est monté sur la bride en face de la cathode magnétron. La distance entre la cible et le porte substrat peut être réglée (entre 4 et 20 cm). Sa rotation est assurée manuellement (par quart de tour à intervalle régulier).

1.4. Les cathodes magnétrons

Trois dispositifs magnétrons ont été utilisés au cours de ma thèse. Le premier provient de la société Kurt J. Lesker et permet d'accueillir une cible d'un pouce de diamètre. Les deux autres dispositifs sont basés sur des magnétrons commerciaux de 2 pouces (sociétés Angstrom science Kurt J. Lesker), mais ont été modifiés de

façon à être utilisés dans les chapitres 4 et 5 notamment où l'emploi d'une cible chaude était requis. Ces magnétrons sont montés sur l'une des brides ISO-K 200 de l'enceinte (cf. Figure II.2).

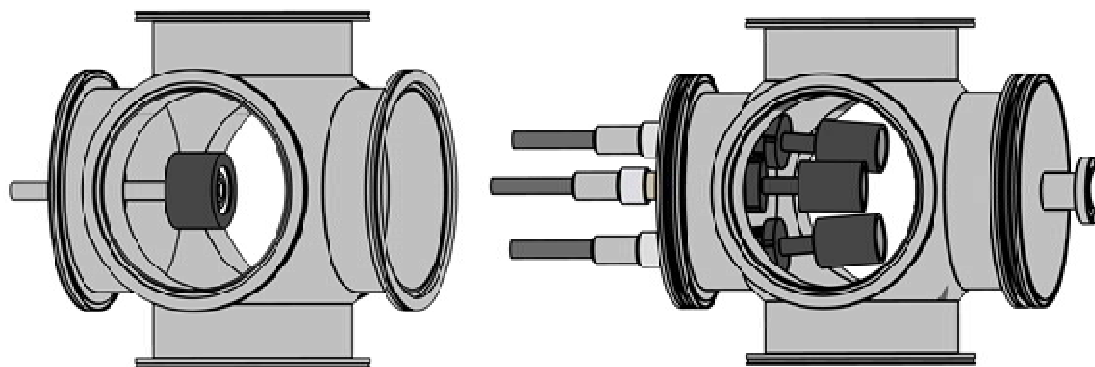


Figure II. 2. Schéma 3D d'une cathode magnétron 2 pouce (à gauche) et du tri-magnétron monté sur le réacteur (à droite) : chaque magnétron supporte une cible de 1 pouce et est incliné de 30° par rapport à l'axe de la bride ISO-K 200 (horizontal sur ce schéma).

Le magnétron de 1 pouce de diamètre avec une cible de nickel clampée magnétiquement a été utilisé dans le chapitre 4 portant sur la pulvérisation d'une cible magnétique. La cible est en position verticale et est maintenue à la cathode grâce à ses propriétés magnétiques (pas de maintien mécanique). Ainsi, la perte du caractère magnétique de la cible aura un rôle sur le maintien de la cible et par la suite sur les conditions de pulvérisation.

Le second magnétron (sociétés Angstrom) a été utilisé dans les chapitres 4 et 5 avec une cible de 2 pouces de diamètre maintenue mécaniquement par les vis et l'anneau de serrage. La déconnection thermique, lorsqu'elle est requise en configuration « cible chaude », est réalisée au moyen d'une rondelle d'alumine de 30 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur placée entre la cible et le magnétron refroidi. Dans ces conditions, la connexion électrique et le refroidissement de la cible sont uniquement assurés par l'anneau de serrage et les vis (cf. Figure II.3).

Le troisième magnétron (Kurt J. Lesker) est équipé de thermocouples et a été utilisé dans le chapitre 5, portant sur l'emploi de cible chaude. La cible repose dans un creuset (en inox et cuivre) de 27,5 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (cf. Figure II.4). Deux trous ont été réalisés dans la base du creuset de façon à y glisser deux thermocouples. Ces derniers, de type K et isolés électriquement, permettent de mesurer des températures de 1000 °C. L'un est placé au centre du creuset et le

deuxième à 10 mm du centre (soit environ la position du 'racetrack'). Ce creuset est positionné sur le magnétron avec un espacement réglé à 1 mm grâce à l'emploi de 4 ergots. Le contact électrique est dans ce cas assuré par les vis périphériques de clampage.

Pour les chapitres 3 et 4, l'emploi d'un magnétron conventionnel parfaitement refroidi était nécessaire. Les 2 magnétrons de 2 pouces ont donc été utilisés également dans leur version commerciale (sans creuset ou sans rondelle d'alumine).

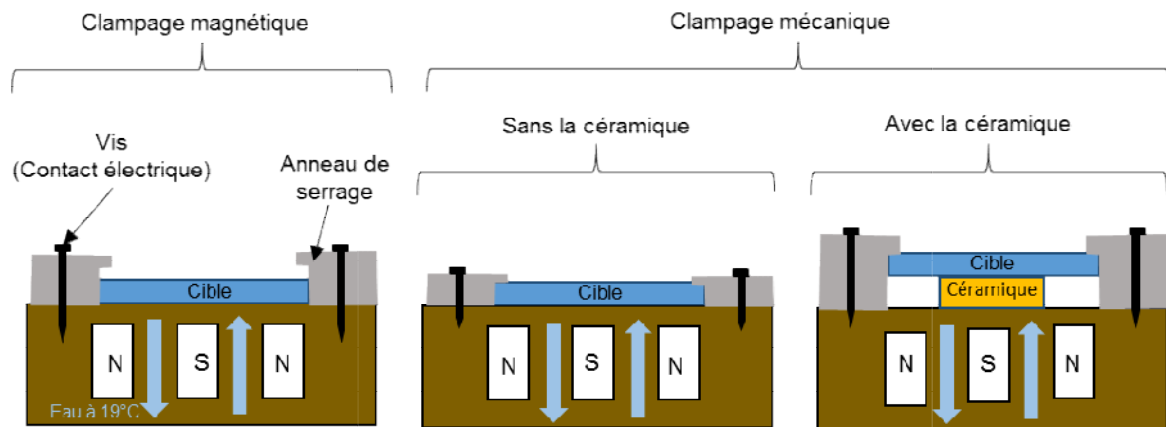


Figure II. 3. Schémas des différents clampages de la cible utilisés durant ses travaux

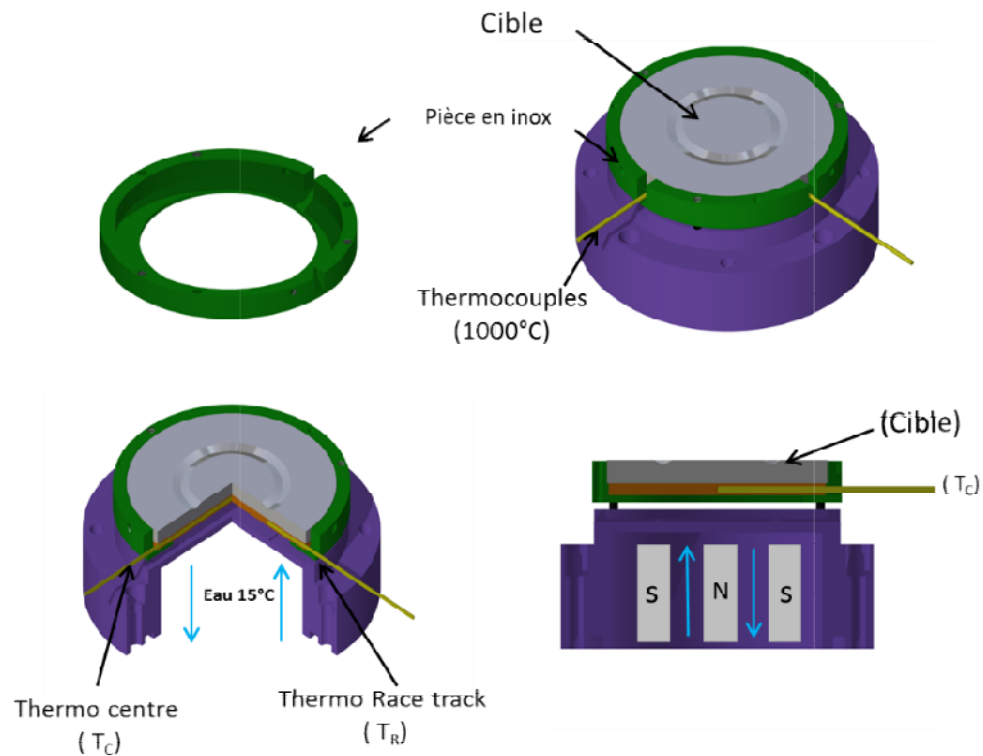


Figure II. 4. Schéma 3D du magnétron utilisé équipé de thermocouples

2. Outils de diagnostic in situ du procédé

Dans ce travail de thèse, quatre moyens de diagnostic in situ ont été utilisés et sont présentés dans cette partie : un capteur (fluxmètre) pour la mesure de la densité de flux d'énergie transférée au substrat, un spectromètre de masse permettant de connaître la composition de la phase gazeuse et les distributions en énergie des espèces (notamment les ions O^+), un capteur à effet Hall pour la mesure de propriétés magnétiques et une caméra IR pour la mesure du flux radiatif émis par la cible.

2.1. La fluxmètrie

L'outil de diagnostic, appelé fluxmètre, principalement utilisé pendant mon travail de thèse est présenté en détail dans cette sous partie. Cet outil permet d'étudier les interactions plasma/substrat en mesurant les densités de flux d'énergie arrivant sur le substrat. Ce diagnostic a été développé au GREMI [Thomann, 2006] [Bedra, 2010] et testé en pulvérisation magnétron [Thomann, 2013] [Cormier, 2013] et dans d'autres plasmas basse pression [Dussart, 2007] [Dussart, 2008] [Cormier, 2010] [Abolmasov, 2012]. Bien que les principaux résultats relatifs aux trois différents régimes de pulvérisation magnétron soient présentés dans les prochains chapitres, plusieurs exemples de résultats sont donnés dans ce chapitre afin de mieux comprendre les possibilités d'un tel outil.

2.1.1. Fonctionnement du fluxmètre

2.1.1.1. Description et principe général

Le capteur utilisé au GREMI dénommé Heat Flux Microsensor (HFM7-Vatell®) est développé par la société Vattel et est schématisé sur la figure II.5. (a). Il est composé, d'une thermopile permettant une mesure directe de la densité de flux d'énergie totale, et d'une résistance Pt100 autorisant une mesure de la température de sa surface active de 17 mm² (cf. figure II.5 (b)). La surface du HFM est recouverte par une peinture noire (zynolite) pour capter le flux radiatif. La thermopile consiste en un circuit série de thermocouples en couches minces. Les thermocouples sont formés par des jonctions nichrome-constantan empilées les unes sur les autres. On compte 1600 jonctions par cm² pour ce HFM, déposées en couche mince, ce qui assure une bonne sensibilité de mesure ($\leq 1\text{mW/cm}^2$), avec une résolution temporelle de l'ordre de 300 μs [Vattel Corporation, 2015].

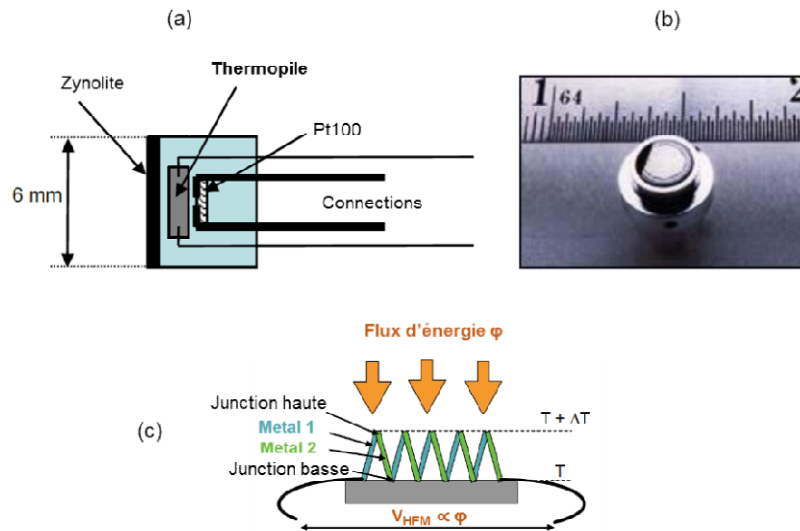


Figure II. 5. Schéma du HFM (b): Photo de la surface active du HFM (c): Illustration de l'effet Seebeck

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 obtenue par effet Seebeck : lorsque les jonctions hautes sont soumises à une source de chaleur, une différence de température apparaît par rapport aux jonctions basses qui sont encrées à une basse température de référence (typiquement 5°C). Ceci induit une variation de tension aux bornes de la thermopile. La tension délivrée par la thermopile est la somme de toutes les tensions des jonctions et est directement proportionnelle à la densité de flux d'énergie. Le schéma de la figure II.5. (c) illustre ce principe de fonctionnement. La tension recueillie aux bornes du capteur est mesurée à l'aide d'un nano-voltmètre (Keithley 2182) toutes les 500 ms. La valeur de la résistance Pt100 est mesurée au moyen d'un multimètre (Keithley 2700).

Dans des études précédentes, il a été montré que l'utilisation de la Pt100 menait à des erreurs de mesures pour les faibles valeurs de flux [Cormier, 2012]. En effet, le courant qui passe dans la résistance induit un échauffement par effet Joule. Par conséquent, la Pt100 a été désactivée pour toutes les mesures présentées dans ce manuscrit. Une interface réalisée sous Labview a été utilisée pour l'acquisition des données du HFM.

Le HFM est inséré dans un bloc de cuivre creux dans lequel un mélange d'eau et de liquide de refroidissement circule. La température au niveau de la thermopile est

ainsi fixée et maintenue en permanence à 5°C pendant les expériences à l'aide d'un bain thermostaté. Fixer la température du HFM permet de garder une température de référence, d'éviter l'échauffement de sa surface et par la suite d'éviter l'équilibre thermique qui mènerait à un flux mesuré nul.

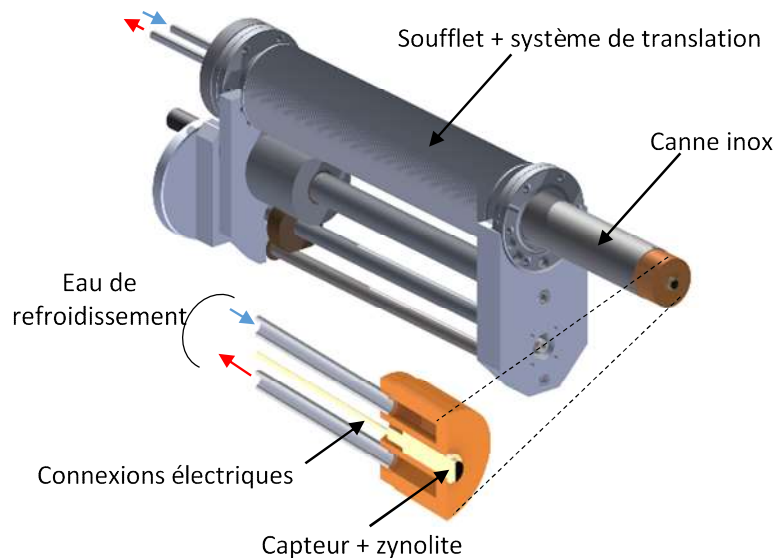


Figure II. 6. Schéma 3D du fluxmètre

Le bloc de cuivre est inséré dans un cylindre creux en acier inoxydable. Cette canne mesure environ 40 cm de long 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. La canne est montée sur un ensemble constitué d'une bride CF de 40 mm de diamètre pour faciliter son adaptation sur des enceintes sous-vide et d'un système de translation permettant d'effectuer des mesures de densité d'énergie à différentes distances (cf. figure II.6).

La thermopile constitue une partie très fragile du fluxmètre, qui peut être endommagée par des dépôts ou des impuretés. Afin de la protéger, une pastille de cuivre de 6 mm de diamètre et de 0.5 mm d'épaisseur, est placée sur la surface active du fluxmètre. Pour son maintien, une pâte thermique à base d'oxydes métalliques et d'huile polydiméthylsiloxanique a été utilisée (JELT COMPOUND SILICONE <http://www.farnell.com/datasheets/389388.pdf>) (cf. Figure II.7).



Figure II. 7. Procédure de positionnement de la pastille de cuivre avec la patte thermique sur le capteur

Présentant de bonnes propriétés de conductivité thermique ($0.9 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), la COMPOUND SILICONE convient idéalement comme pâte d'évacuation thermique ; elle facilite les transferts de chaleur d'un élément à l'autre tout en étant isolante électriquement. En présence de la pastille de cuivre, la résolution temporelle du capteur est moins bonne : elle passe de $300 \mu\text{s}$ à 500 ms [Cormier, 2012].

Lorsqu'une pastille de cuivre est positionnée sur le capteur et lorsqu'un film est déposé sur cette pastille, le flux incident doit traverser différentes épaisseurs avant d'être collecté par la thermopile. Cela induit une résistance thermique supplémentaire (R_{th} en $\text{m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$) qui a été estimée dans le travail de thèse de P.A. Cormier [Cormier, 2012]. Pour ce 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 ont été prises en considération. Les résistances thermiques déterminées pour différents dépôts (Ti, Al, TiO_2 , Al_2O_3), étaient seulement de l'ordre de quelques $10^{-5} \text{ m}^2.\text{K}.\text{W}^{-1}$. Ceci montre donc que le positionnement d'une pastille de cuivre sur le HFM influence sa résolution temporelle mais pas la valeur de la densité de flux d'énergie mesurée. Pour pouvoir utiliser le fluxmètre dans notre étude, c'est à dire dans un plasma à basse pression, une procédure de calibration a été adoptée.

2.1.1.2. Calibration

Le HFM est étalonné selon un protocole NIST (National Institute of Standards and Technology) [Murthy, 2000] à l'aide d'un corps noir.

Le capteur à étalonner est placé en face d'un corps noir (BB : Black Body) porté à différentes températures sous vide afin de collecter le rayonnement émis. Pour collecter le maximum de rayonnement émis, la distance entre le capteur et le BB doit être faible. Dans notre cas elle est égale à 1 millimètre [Thomann, 2006].

La figure II.8 présente le réacteur utilisé dans cette étude pour l'étalonnage du fluxmètre. Ce réacteur a été conçu au GREMI et a permis d'avoir une installation spécialement dédiée à l'étalonnage

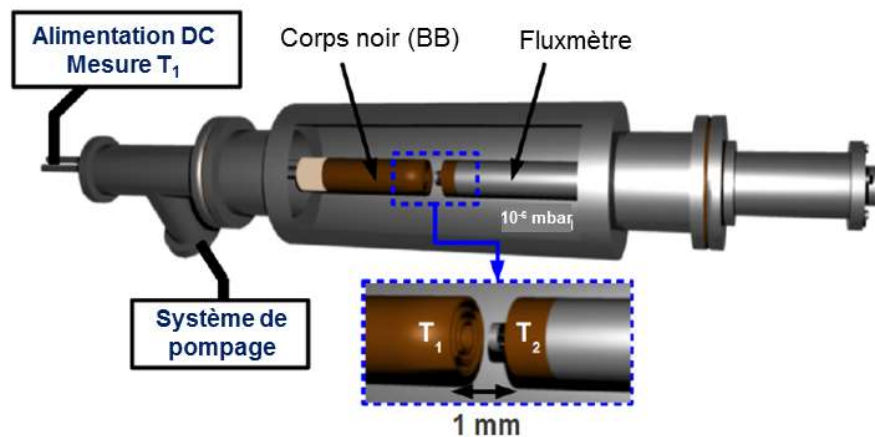


Figure II. 8. Réacteur utilisé au GREMI pour l'étalonnage du fluxmètre

Le corps noir est composé de trois cylindres concentriques de cuivre. La surface interne du premier cylindre est recouverte de peinture noire haute température. Il représente la cavité du corps noir. Les deux cylindres externes permettent de réaliser un blindage thermique.

Un générateur de tension DC est relié au BB pour faire varier sa température. La tension maximale est de 12 V, ce qui correspond à une température maximale du BB égale à 300 °C et à une densité de flux d'énergie mesurée par le HFM égale à 570 mW/cm².

Les deux extrémités du BB sont reliées à des thermocouples pour s'assurer que sa température est homogène. Cette condition est nécessaire pour que cette géométrie de BB soit considérée comme un vrai corps noir ayant une émissivité égale à 1. La température du BB mesurée avec les thermocouples permet de calculer le

rayonnement infrarouge émis. Pendant l'étalonnage, le HFM est sans la pastille de cuivre. Sa température est maintenue à 5°C à l'aide d'un bain thermostaté pour se mettre dans les conditions de mesure.

Étant donné que le fluxmètre est recouvert de peinture noire, il est considéré comme un corps noir, son émissivité est proche de 1. 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 [Dussart, 2007 et 2008].

Le logiciel d'acquisition sous Labview enregistre les températures T_1 et T_2 du BB et la tension du HFM toutes les 0.5 secondes. Le flux d'énergie net échangé entre le BB et la surface du HFM est calculé en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann (cf. équation II.1).

$$\varphi_{BB \rightarrow HFM} = \sigma f_{1/2} (\varepsilon_1 T_1^4 - \varepsilon_2 T_2^4) \quad \text{Equation II.1}$$

Avec :

$\Phi_{BB \rightarrow HFM}$: le flux radiatif émis par le BB et absorbé par le HFM

σ : la constante de Stefan Boltzmann = $5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

ε_1 : l'émissivité du BB =1

ε_2 : l'émissivité de la surface du HFM =1

T_1 : la température de BB

T_2 : la température du HFM (5°C)

$f_{1/2}$: le facteur de forme de la surface du BB sur celle du HFM =1

$(f_{1 \rightarrow 2})$ traduit le fait que seulement une portion de l'émission radiative d'une surface 1 peut être collectée par la surface 2. Ce facteur dépend de la forme et de la taille des deux surfaces, émettrice et collectrice (a_1 , a_2) et de la distance entre les deux (h). Dans la littérature, les formules pour calculer le facteur de forme sont données pour différentes géométries [HOTTEL, 1967] [KREITH, 1976] [SACADURA, 1980]. Dans le cas de deux axes coaxiaux et parallèles (cf. Figure II.9), le facteur de forme est calculé suivant l'équation II.2.

$$f_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{2} \left[Z - \sqrt{Z^2 - 4X^2Y^2} \right] \quad \text{Equation II.2}$$

Avec : $X = \frac{a_1}{h}$; $Y = \frac{h}{a_2}$; $Z = 1 + (1 + X^2) Y^2$

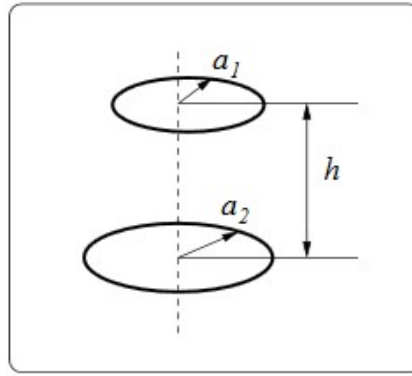


Figure II. 9. Deux disques coaxiaux et parallèles de diamètres différents

Cette correction est importante lors de l'étude de transfert d'énergie pendant la pulvérisation magnétron et sera calculée pour différentes géométries (taille de la cible, distance cible substrat...). Le cylindre interne du BB étant de la même dimension que la surface active du HFM et la distance entre les deux pendant la calibration étant très faible, le facteur de forme utilisé dans le calcul est égal à 1.

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant la fonction $\varphi_{BB \rightarrow HFM} = f(V_{HFM})$. Cette fonction est interpolée et on obtient l'équation de la courbe d'étalonnage de la forme $y = ax + b$. Cette calibration est réalisée à chaque fois qu'un nouveau HFM est acheté et entre chaque campagne d'expérience pour le même HFM. Un exemple de courbe d'étalonnage est montré sur la Figure II.10.

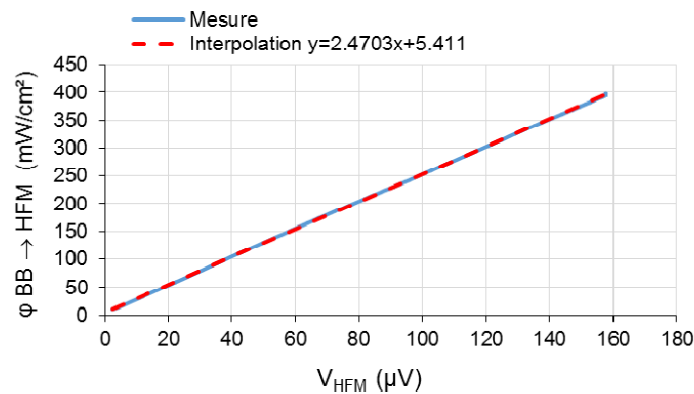


Figure II. 10. Courbe d'étalonnage du HFM

Une fois calibré, le HFM est monté dans le réacteur avec une bride adaptée. La figure II.11 représente le réacteur de pulvérisation où une cathode magnétron de 2 pouces et le fluxmètre à la position du substrat ont été installés. La distance $\langle d \rangle$ entre la cible et le HFM est modifiable suivant les besoins de l'étude. La température au niveau de la thermopile est fixée et maintenue en permanence à 5°C pendant les

expériences à l'aide d'un bain thermostaté. Pour l'acquisition des données du HFM, une interface Labview est utilisée

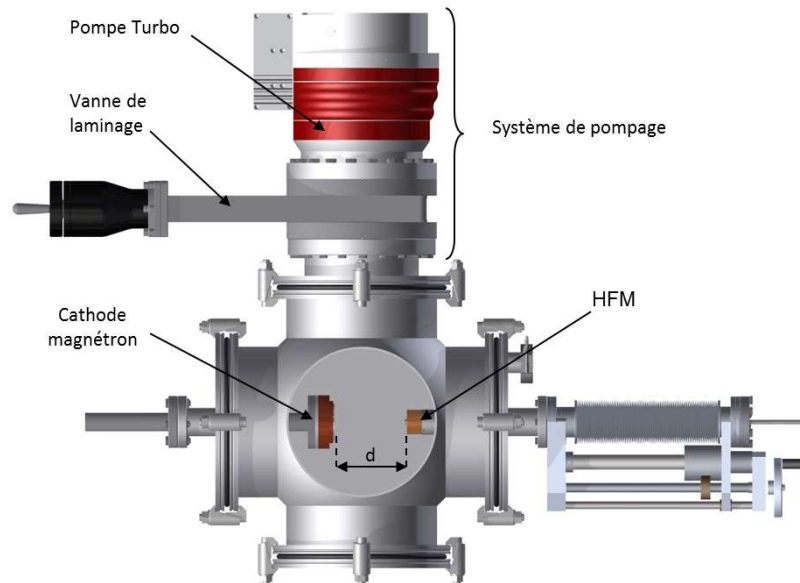


Figure II. 11. Schéma 3D du dispositif expérimental quand le HFM est utilisé

2.1.2. Convection des atomes du gaz

Une fois le HFM sous vide, son système de refroidissement pour maintenir sa température à 5°C est déclenché. Avant d'allumer le plasma ou d'introduire le gaz dans l'enceinte, le HFM détecte une densité de faible intensité de l'ordre de 3 mW/cm². Cette valeur (ligne de base sur la figure ci-dessous) correspond au transfert radiatif entre le HFM refroidi et le reste de l'enceinte qui est à température ambiante.

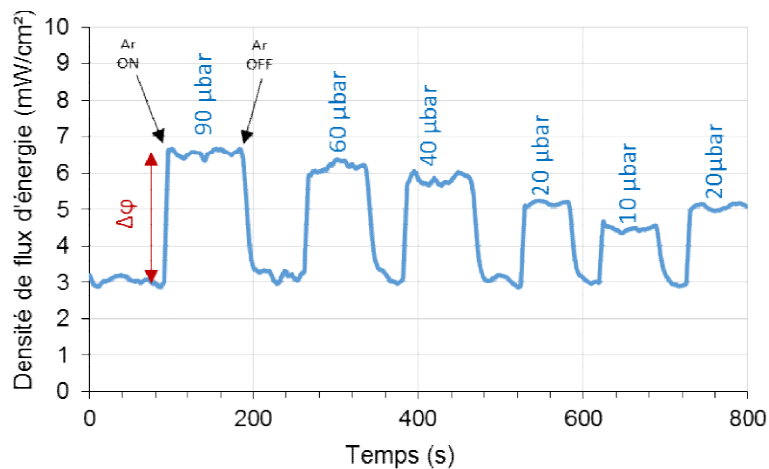


Figure II. 12. Densité de flux d'énergie en fonction du temps pour différentes pressions d'Ar : illustration de la sensibilité du HFM pour la mesure de la convection des atomes d'Ar

Quand on introduit de l'argon dans l'enceinte, la surface du capteur refroidie détecte un transfert d'énergie due à la convection des atomes de gaz. R. Piejak et al [Piejak, 1998] ont étudié l'évolution de cette contribution en fonction de la pression d'argon. Ils ont identifié deux régimes de transfert d'énergie de gaz. Le premier à basse pression est le régime moléculaire. Le libre parcours moyen (LPM) des atomes de gaz est grand par rapport à la surface active du capteur. Le flux d'énergie détecté varie linéairement avec la température du gaz et le débit ou la pression du gaz introduit. Le flux d'énergie dû à la convection d'atomes de gaz (φ_{conv}) peut être calculé suivant l'équation II.3 :

$$\varphi_{\text{conv}} = \alpha \times p \left(\frac{273}{T_g} \right)^{\frac{1}{2}} (T_s - T_g) \quad \text{Equation II.3}$$

Avec :

α : Le coefficient d'accommodation (égale à 0,86 pour l'Ar et 0.55 pour l'He) [Piejak, 1998]

x : La conductivité thermique moléculaire (égale à $9,26 \cdot 10^{-6} \text{ W cm}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mTorr}^{-1}$ pour l'argon)

p : La pression du gaz en Torr

T_g : La température du gaz en Kelvin

T_s : La température de surface du capteur en Kelvin

Le deuxième régime à plus haute pression est le régime collisionnel. Dans ce cas, les atomes subissent beaucoup de collisions et le gaz se comporte comme un fluide. L'énergie transférée par le gaz est indépendante de la pression et peut être écrite comme suit (cf. Equation II.4) :

$$\varphi_{\text{cond}} = N_u k \frac{T_s - T_g}{2a} \quad \text{Equation II.4}$$

Avec :

N_u : Le coefficient de transfert thermique, qui peut changer suivant la nature de la surface. Il est considéré égal à 1 pour Ar et He [Piejak, 1998]

k : La conductivité thermique du gaz ($0.018 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour l'Ar et $0.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour l'He)

$2a$: Le diamètre du capteur

T_g : La température du gaz en K

T_s : La température de surface du capteur en K

La figure II.13 illustre l'évolution théorique et mesurée par le HFM du flux d'énergie dû à la convection des atomes de gaz à température ambiante en fonction de la pression pour l'argon et l'hélium. Les deux régimes attendus sont clairement visibles pour les deux gaz. Un régime moléculaire qui évolue avec la pression et un régime collisionnel indépendant de la pression. Cependant une différence de comportement entre les deux gaz dû à leurs propriétés thermiques et leurs différentes tailles d'atomes est constatée. En effet, la transition d'un régime à l'autre et la saturation n'apparaissent pas pour la même pression d'Ar et He, pour ce dernier le régime collisionnel ne semble pas complètement établi à 350 μbar .

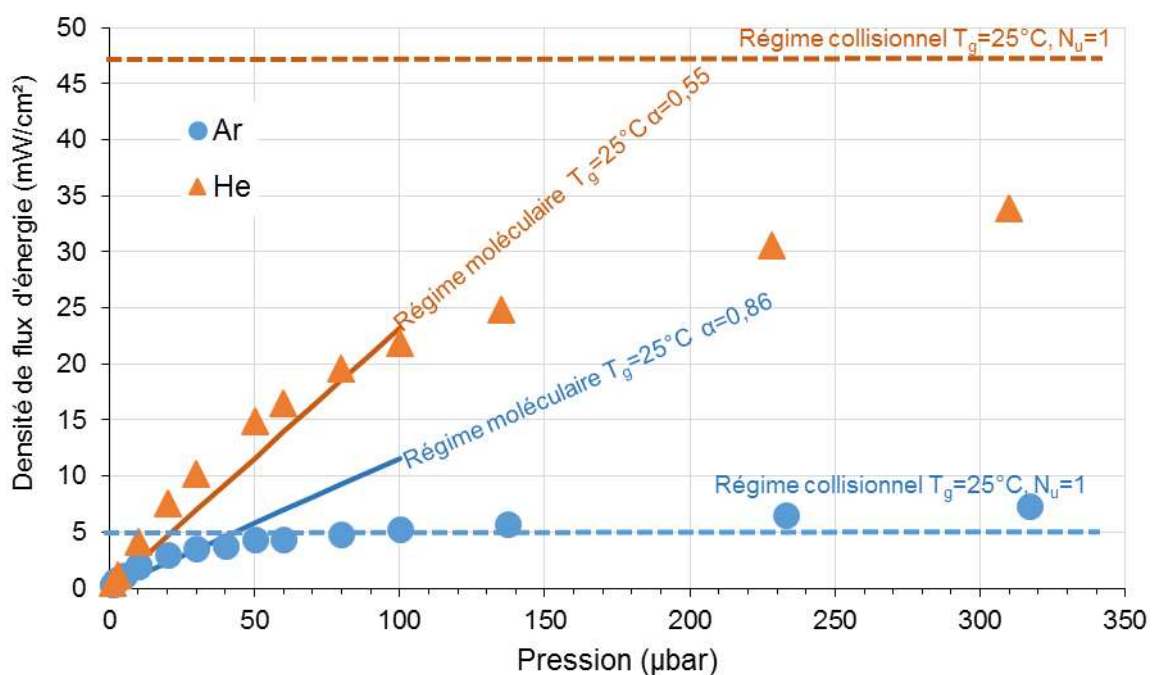


Figure II. 13. . Densité de flux d'énergie théorique (trait plein et pointillés) due à la convection des atomes de gaz (à 25°C) en fonction de la pression en régimes moléculaire et collisionnel pour l'argon et l'hélium. Densité de flux d'énergie mesurée ($\blacktriangle$ et $\bullet$) avec le HFM

Il faut noter qu'il existe une incertitude sur les valeurs calculées pour les deux régimes de transfert d'énergie de gaz. Cette incertitude vient du fait que les coefficients d'accommodation α et de transfert thermique N_u dépendent de la nature et l'état de surface du capteur. De plus, la température du gaz n'est pas connue avec précision et peut varier d'un jour à l'autre. Prenant en compte ces limitations, il apparaît que les ordres de grandeurs calculés sont en bon accord avec les valeurs mesurées.

Le test de convection est effectué le même jour (à la même température de la salle) avec deux pastilles de cuivre (cf. Figure II.14) pour mettre en évidence la

reproductibilité de notre outil de diagnostic et sa sensibilité. L'écart visible entre les deux séries de mesures peut donc être attribué au collage des pastilles de cuivre. Il reste cependant de l'ordre de grandeur de l'incertitude induit par la méconnaissance de certaines données expérimentales ou théoriques, et concerne des faibles contributions, proches de la limite de sensibilité de HFM.

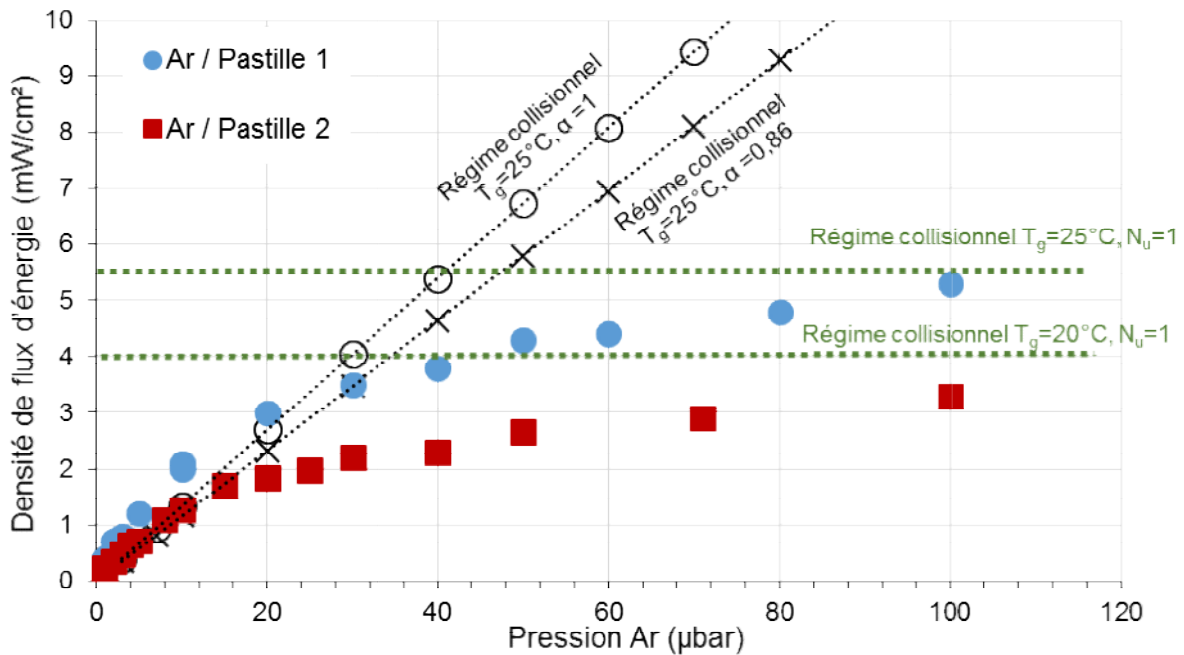


Figure II. 14. Densité de flux d'énergie théorique (lignes en pointillé) dû à la conduction des atomes d'argon en fonction de la pression à deux températures différentes ($T_g = 20^\circ\text{C}$ ou 25°C) et deux coefficients d'accommodation différents ($\alpha = 1$ ou 0.86) ainsi que les mesures de conduction d'argon effectuées avec le HFM (■ et ●) sur deux pastilles collées le même jour (à la même température).

La fiabilité du HFM est mise en évidence également quand un plasma magnétron est allumé. Sur la figure II.15, à $t \approx 1100\text{s}$, le plasma est allumé avec une puissance DC égale à 30 W appliquée à la cathode et à $20\text{ }\mu\text{bar}$. Le signal de la densité de flux d'énergie augmente très rapidement ($< 0,5\text{ s}$) pour atteindre une valeur stable (ici 50 mW/cm^2). Ensuite, quand le plasma est éteint (à $t \approx 1400\text{s}$), il diminue aussi rapidement pour retrouver la valeur de 5 mW.cm^{-2} qui correspond à la convection des atomes d'argon et au fond radiatif. Ce saut d'environ 45 mW.cm^{-2} correspond à l'énergie transférée par les espèces énergétiques du plasma à la surface du HFM. Cette mesure illustre les signaux typiques obtenus avec le HFM dans un cas simple lorsque le plasma est stable et qu'on a uniquement des transferts collisionnels. Cependant, on peut avoir des créneaux plus complexes à interpréter.

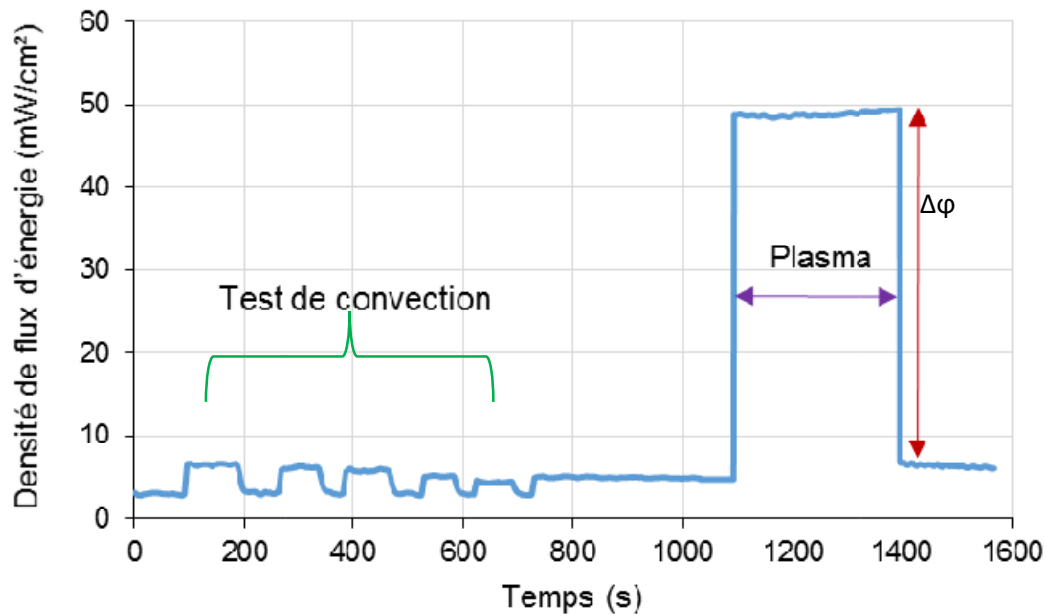


Figure II. 15. Densité de flux d'énergie en fonction du temps : test de conduction et signal plasma typique obtenu avec le HFM (avec une cible de cuivre et une puissance plasma égale à 30 W, 20 μ bar)

2.1.3. Détection des instabilités de la décharge par le HFM

Sur la figure II.16, d'autres exemples de signaux typiques obtenus avec le HFM sont montrés. Dans ce cas, on voit un pic au moment de l'allumage du plasma. Pour étudier cela, l'évolution de la densité de flux d'énergie a été corrélée à celle des paramètres de la décharge (courant ou tension suivant la régulation effectuée).

Le premier pic correspond à une diminution du courant de décharge, il est donc attribué à une instabilité de la décharge. Il est relié à une évolution du plasma. Quand les paramètres de la décharge se stabilisent, le flux détecté par le HFM est stable. S'il ne l'est pas, cela veut dire que d'autres phénomènes indépendants du plasma de pulvérisation entrent en jeu. Grâce à sa sensibilité à l'instabilité de la décharge, le HFM représente un outil de contrôle du plasma particulièrement utile.

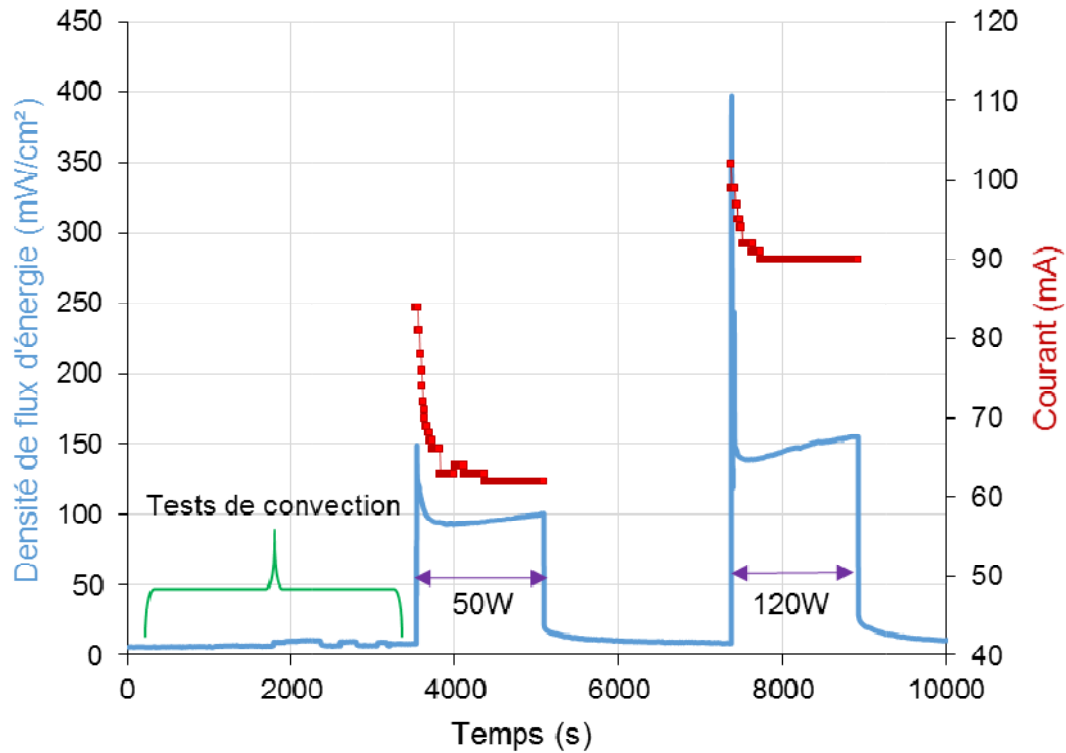


Figure II. 16. Corrélation entre l'évolution de la densité de flux d'énergie (axe principal, ligne continue) et celle du courant (mA) de la décharge (axe secondaire, symboles carrés) en fonction du temps pour deux décharges à deux puissances différentes en régime DC avec une cible de cuivre à 20 μ bar.

2.1.4. Echauffement de la cible : La contribution infra rouge

Les créneaux montant au cours du temps malgré des paramètres de décharge stables peuvent correspondre à l'effet de l'échauffement de la cible et du reste de l'enceinte. Vu la géométrie de l'ensemble du réacteur, c'est surtout l'échauffement de la cible qui est détecté. En effet, quand le plasma est allumé, la cathode est bombardée par un flux ionique en continu. Ce bombardement induit l'échauffement de la surface de la cible et donc des pertes par radiation IR qui seront détectées par le HFM (cf. Figure II.17). Pendant le créneau ci-dessous, on peut identifier une augmentation rapide de la valeur de la densité de flux d'énergie quand on allume le plasma suivie de la stabilisation de la décharge, puis une lente augmentation de flux qui correspond à l'énergie transférée par rayonnement infrarouge.

Une fois le plasma éteint, la contribution correspondante chute rapidement jusqu'à environ 40 mW/cm² mais est suivie par une diminution progressive. Cette lente décroissance correspond au refroidissement de la cible. Une fois la valeur de flux

initiale retrouvée (sans plasma), on peut dire que la cible et l'ensemble de l'enceinte sont revenus à la température ambiante.

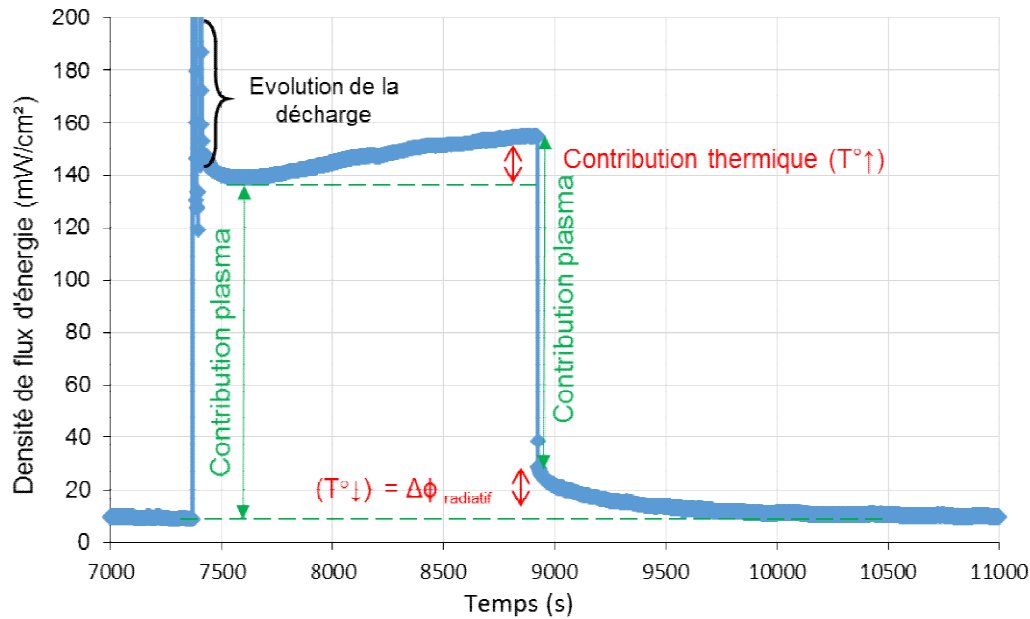


Figure II. 17. Evolution de la densité de flux d'énergie pour une condition plasma : mise en évidence du flux radiatif détecté par le HFM (cible de cuivre)

Le HFM est à la position du substrat pendant les expériences. Il est important de noter que les mesures sont réalisées avec la surface du HFM maintenue à 5 °C. En conditions réelles de dépôt, cette température est de 20 °C et peut augmenter au cours du dépôt. La contribution infrarouge mesurée par le HFM est donc surestimée. Cependant, en partant de la mesure de flux radiatif dans une condition expérimentale, on peut déduire la température de la cible. Puis en supposant que la température de surface du substrat est égale à 20 °C, on peut estimer le flux radiatif réel reçu par le substrat (cf. Équation 1), tout cela en faisant des hypothèses fortes sur les émissivités des surfaces impliquées.

2.1.5. Détection de changement de la nature de surface du substrat

Lors des mesures de la contribution radiative, l'état de surface de la pastille de cuivre est important et influence les mesures. Quand elle est neuve, son émissivité correspond à celle de cuivre ou de l'oxyde de cuivre. Par contre, quand on réalise un dépôt à partir d'une cible métallique, la surface de la pastille de cuivre se recouvre du matériau de la cible et son émissivité change. Ce changement de nature de surface

est détectable par le HFM. La figure II.18 montre deux exemples de mesures de transfert d'énergie qui illustrent ce phénomène.

Au départ, une densité de flux d'énergie de 3 mW/cm^2 est détectée ce qui correspond à la convection du gaz et au flux radiatif entre la pastille de cuivre (sans doute oxydée) et la cible de Cr (cf. Figure II.18.a). Le créneau qui correspond au premier dépôt métallique de chrome présente une évolution croissante due à priori à la contribution IR de la cible. Or, après l'extinction du plasma et la stabilisation du flux, le flux détecté est plus haut qu'initialement (6 mW/cm^2 au lieu de 3 mW/cm^2). Cette valeur d'énergie correspond au flux radiatif entre la cible et le dépôt de Cr qui recouvre maintenant la pastille de cuivre. Le 1^{er} créneau est donc montant à cause de ce changement de matériau en plus de l'effet thermique. La densité de flux maximale du 2nd créneau évolue aussi, mais juste à cause de l'échauffement de la cible. Après l'extinction du plasma et la stabilisation du flux, le flux reste inchangé (6 mW/cm^2).

Dans le cas de la figure II.18.b), le substrat commence à être revêtu d'une couche d'oxyde de chrome (signal 1). L'émissivité à cette condition correspond à celle de CrO_x (ϵ'). Un dépôt métallique de chrome est réalisé par la suite (signal 2) et l'émissivité du substrat devient celle du métal (ϵ''). Cela est traduit par une chute du fond. De façon assez générale, l'émissivité d'une surface métallique oxydée est supérieure à celle du métal non oxydé [Dubrovinsky, 1999]. Le deuxième créneau métallique (signal 3) est également descendant car l'émissivité passe progressivement à celle du métal (ϵ'''). Quand de l'oxygène est injecté dans l'enceinte à 20200 s, le HFM détecte un transfert d'énergie.

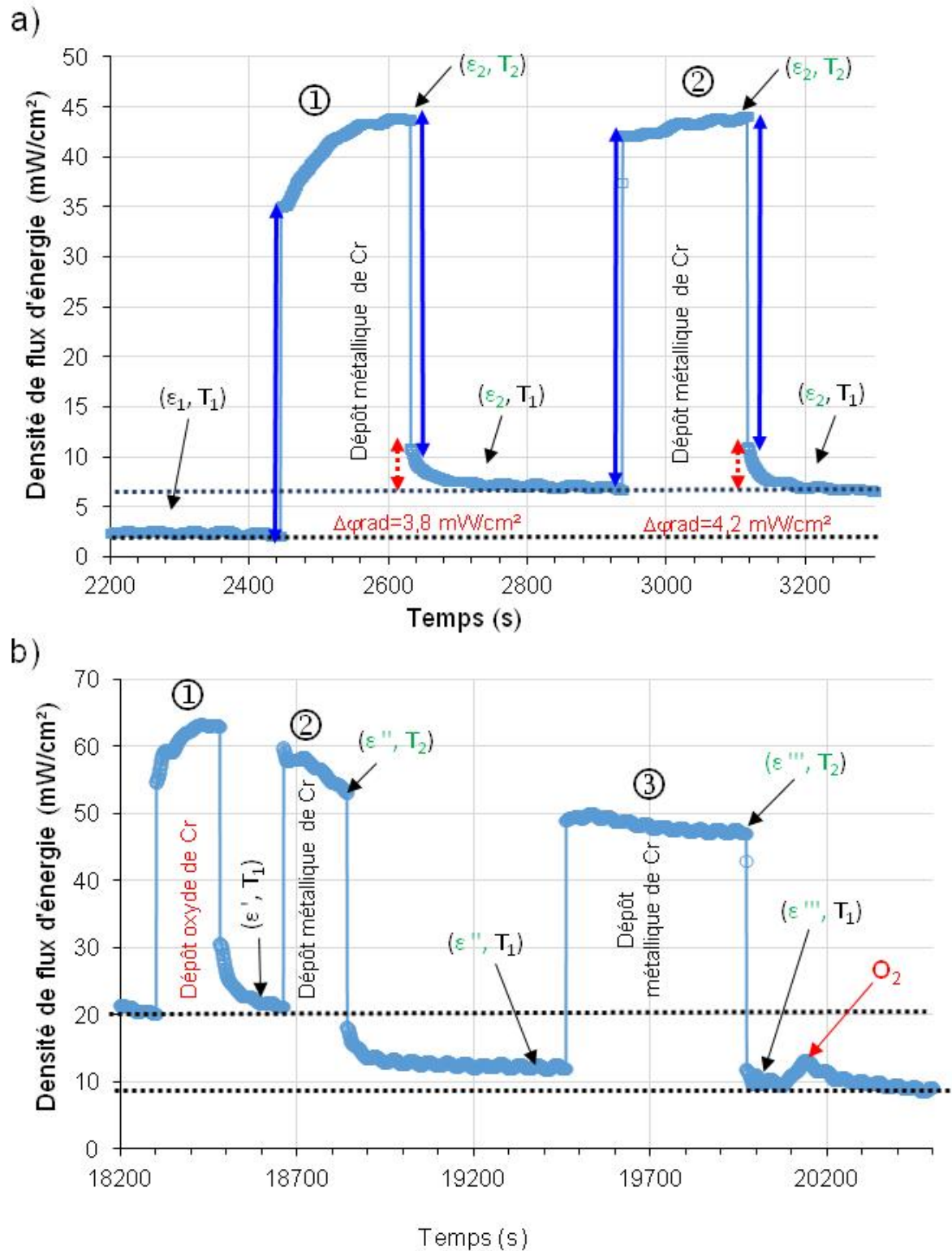


Figure II. 18. Densité de flux d'énergie en fonction du temps pour différentes conditions plasma : mise en évidence de l'effet de changement de matériaux sur la surface du capteur sur le flux mesuré (Cible de chrome, DC, 200W, 6,5 μ bar)

2.1.6. Détection d'une réaction chimique

Pendant les procédés de dépôt d'oxydes métalliques, et lors de l'introduction de l'oxygène dans l'enceinte, des réactions peuvent avoir lieu à la surface du substrat. Lors d'une réaction chimique exothermique de surface telle que l'oxydation du métal (pastille de cuivre ou dépôt métallique sur la pastille), de l'énergie est libérée et peut être détectée par le HFM.

Pour mettre ce phénomène en évidence puis l'étudier, un protocole expérimental avec une cible de titane de 2 pouces a été suivi :

- Un dépôt métallique est réalisé sur une pastille de cuivre préalablement collée sur le HFM. Pour cela la cible de Ti est pulvérisée en DC pendant 10 min, à une puissance de 45 W et une pression d'argon de 20 μbar ;
- Le plasma est éteint et le débit d'argon est coupé puis le dioxygène est injecté dans l'enceinte (13 μbar).

Le signal du fluxmètre obtenu pour ces conditions expérimentales est représenté sur la figure II.19.

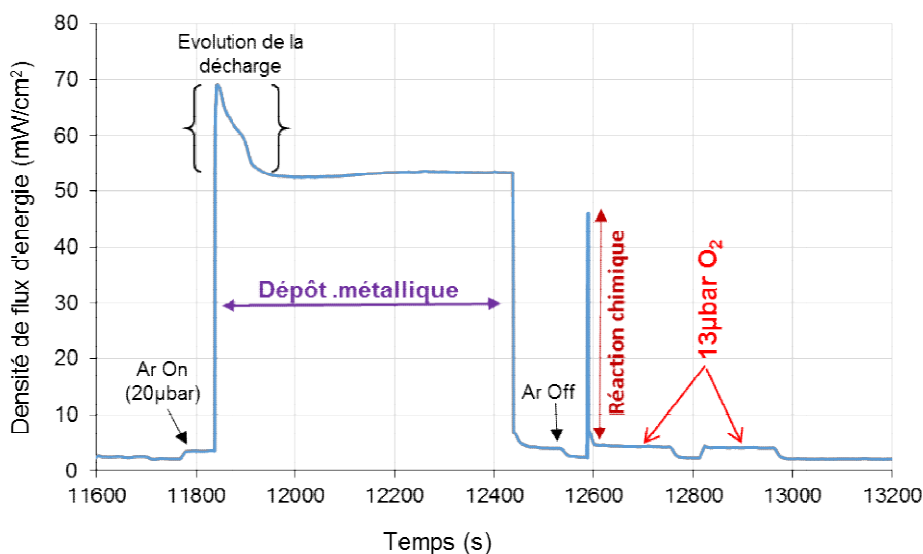


Figure II. 19. Densité de flux d'énergie en fonction du temps : détection d'une réaction exothermique entre l'oxygène et le film de titane déposé sur la pastille de cuivre du HFM

Lors de la première injection d'O₂ vers 12600 s, on détecte un pic de densité de flux qui ensuite se stabilise. Lors de la réintroduction d'O₂ à 12800 s, la densité de flux mesurée par le HFM est stable. Le premier pic ($\sim 40 \text{ mW/cm}^2$) est attribué à l'oxydation du film de titane métallique qui est un processus fortement exothermique.

Une fois que le film est complètement passivé, la densité de flux diminue pour atteindre une valeur constante qui correspond à la convection des atomes d'oxygène. Cela est confirmé par le fait que quand le même débit d'oxygène est réintroduit, aucun pic n'est observé.

Des cinétiques différentes d'oxydation du film ont été mises en évidence avec le HFM et vont être présentées dans le troisième chapitre dédié à l'étude de la pulvérisation magnétron en condition réactive. Un exemple de cette étude est présenté sur la figure II.20 et montre la différence de cinétique d'oxydation d'un film de titane en fonction de la pression d'oxygène injecté.

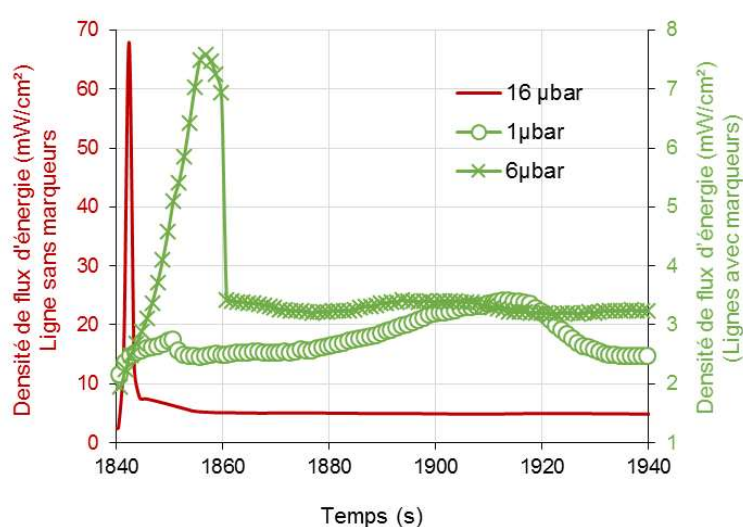


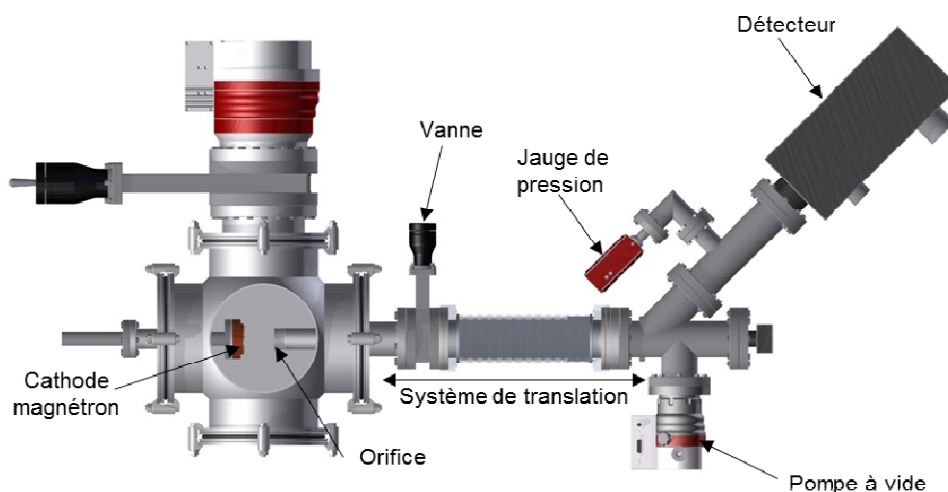
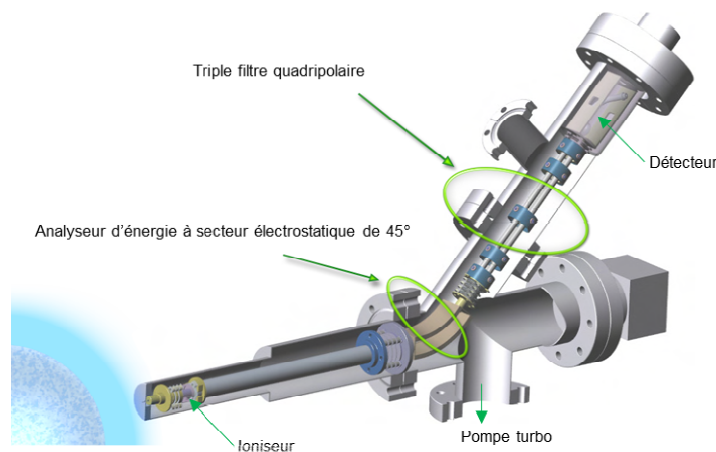
Figure II. 20. Densité de flux en fonction du temps pour différentes pression d'O₂ : différentes cinétiques d'oxydation mesurées avec le fluxmètre sur un film de titane

La fluxmètrie permet d'obtenir une information globale sur le transfert d'énergie (Réaction chimique, transfert radiatif, contribution plasma...) au niveau du substrat. La spectrométrie de masse permet de compléter cette information en identifiant les espèces présentes dans la phase gazeuse et en déterminant leur distribution en énergie.

2.2. La spectrométrie de masse (SM)

Le fonctionnement du SM est basé sur une discrimination en masse et en énergie cinétique des particules neutres ou chargées incidentes au point de mesure [Botter]. Le spectromètre de masse utilisé pour cette étude est un EQP-1000 HIGH ENERGY commercialisé par Hiden Analytical (cf. Figure II.21). Il est caractérisé, entre autres, par un analyseur d'énergie à secteur électrostatique de 45 degrés (-100/+100eV)

d'un filtre quadripolaire qui permet une sélection en masse des ions pouvant aller jusqu'à 300 uma (unité de masse atomique). En modifiant la tension de référence de l'analyseur, il est possible d'étendre la gamme d'analyses à -1000/+1000 eV. La canne d'insertion du spectromètre de masse d'une longueur de 750 mm possède un filtre magnétique de 500 gauss. Les ions qui franchissent l'analyseur et le quadrupôle sont collectés sur le détecteur qui transfère à son tour l'information électrique au logiciel MASsoft Professional installé sur l'ordinateur [Hiden, 2014]. Le spectromètre de masse peut être utilisé pour l'analyse des neutres grâce à l'incorporation d'un ioniseur (à base de filament recouvert d'iridium) à l'entrée de l'appareil. Le prélèvement des espèces du plasma a été réalisé au moyen d'un orifice de 300 μm de diamètre au cours de ces travaux.



Cet appareil comporte donc deux modes d'analyse : le mode RGA (de l'anglais Residual Gas Analysis) pour l'analyse de la composition des particules neutres, et le mode SIMS- ou SIMS+ (de l'anglais Secondary Ion Mass Spectrometry) pour l'analyse des ions négatifs ou positifs. De plus, l'instrument permet d'effectuer des mesures résolues dans le temps pour évaluer la dynamique des espèces neutres et chargées.

Le spectre de masse obtenu en mode RGA permet de mesurer la masse d'une espèce et de déterminer son abondance sous forme d'un diagramme avec, en abscisse, le rapport m/z (s'exprime en amu) et en ordonnée, l'intensité correspondant à l'abondance relative des ions. Pour l'ensemble de nos mesures en mode RGA, nous avons fixé l'énergie des électrons émis par le filament à 30 eV.

À titre d'illustration, la figure II.23.a) présente un spectre de masse entre 0 et 45 amu obtenu en mode RGA pour deux types plasmas (pur Ar et mélange Ar/O₂) au-dessus d'une cible d'aluminium.

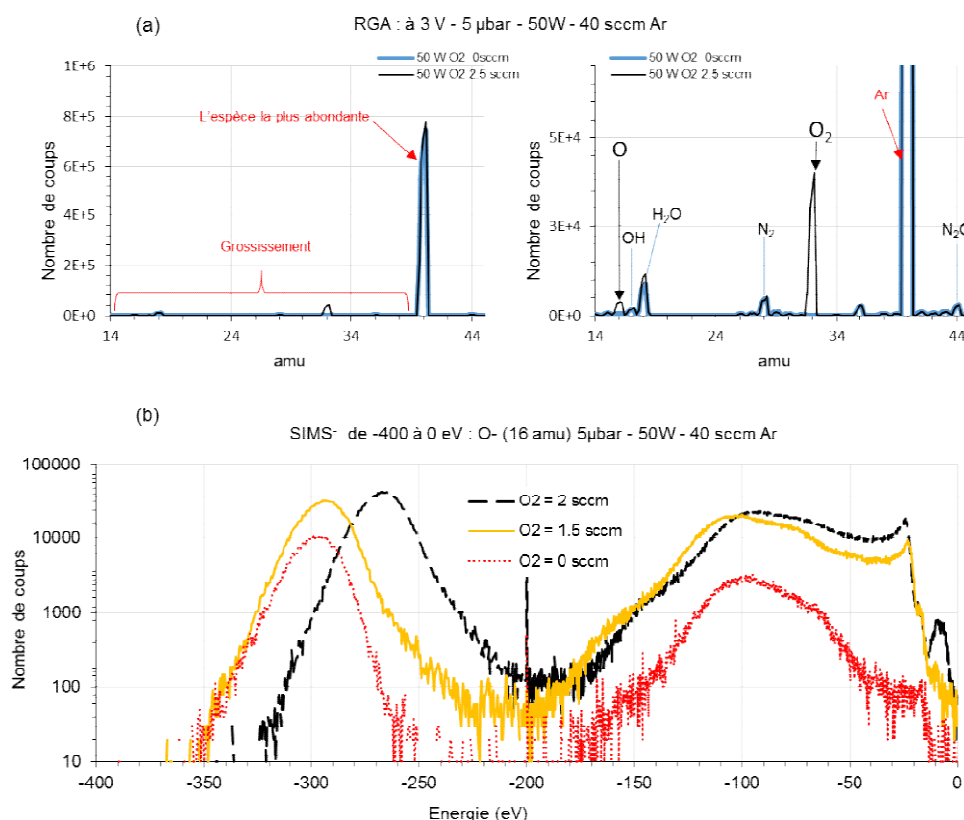


Figure II. 23. (a) Spectres de masse obtenus en mode RGA avec une énergie de 3V pour deux plasmas à 50 W / 5 μ bar (un plasma en mode métallique avec 40 sccm d'Ar et un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 2.5 sccm d'O₂). (b) Fonction de distribution en énergies des O⁻ (16 amu) dans trois conditions plasma (un plasma métallique avec 40 sccm d'Ar, un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 1.5 sccm d'O₂ et un plasma en mode oxyde avec 40 sccm d'Ar et 2 sccm d'O₂)

L'argon est l'espèce la plus abondante pendant les deux conditions plasma (40 amu). Les masses 16 et 32 amu qui correspondent à l'oxygène et le dioxygène n'apparaissent qu'en mode oxyde (mélange Ar/O₂). D'autres espèces comme OH à 17 amu, H₂O à 18 amu, N₂ à 28 amu ou N₂O à 44 amu sont détectées pendant les deux conditions plasma et sont des espèces résiduelles classiquement mesurées. Pour les deux conditions, la présence d'aluminium (27 amu) n'est pas détectée.

La figure II.23.b présente une fonction de distribution en énergies des ions O⁻ (M/z= 16 amu) mesurée dans un plasma en mode métallique et un plasma en mode oxyde avec différents débits d'oxygène (1.5 et 2 sccm d'O₂) au-dessus d'une cible d'Aluminium. Cette série de mesures fait apparaître deux principaux pics en énergie avec deux maxima : l'un autour de -250V et l'autre autour de -100V. Ces pics seront discutés dans la partie résultats.

2.3. Le capteur magnétique

Pour mesurer l'évolution du champ magnétique au-dessus de la cible, un capteur appelé à effet Hall a été installé (AH49F, DIODES INCORPORATION). Le capteur AH49F a été fixé sur une canne de transfert pour faire des mesures à différentes distances de la cible mais également pour pouvoir le retirer après chaque mesure et éviter ainsi son échauffement. La plage de température de fonctionnement de ce capteur à effet Hall est de -40 ° C à + 105 ° C. Le capteur a été relié électriquement à un voltmètre à travers une bride. La tension de sortie est réglée par la tension d'alimentation et varie proportionnellement à l'intensité du champ magnétique. Le capteur est alimenté en 5 V. Comme montré sur la figure II.24, il indique une tension proche de 2.5 V en l'absence de champ magnétique d'après les données du constructeur (2.6 V lors des expériences menées ici). Pour éviter sa contamination par le dépôt, le capteur est protégé par du kapton.

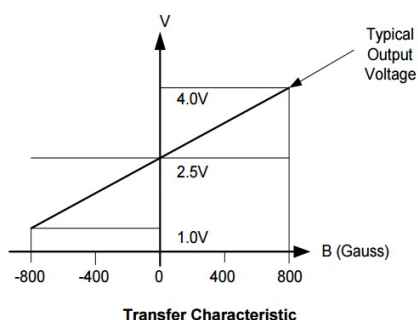
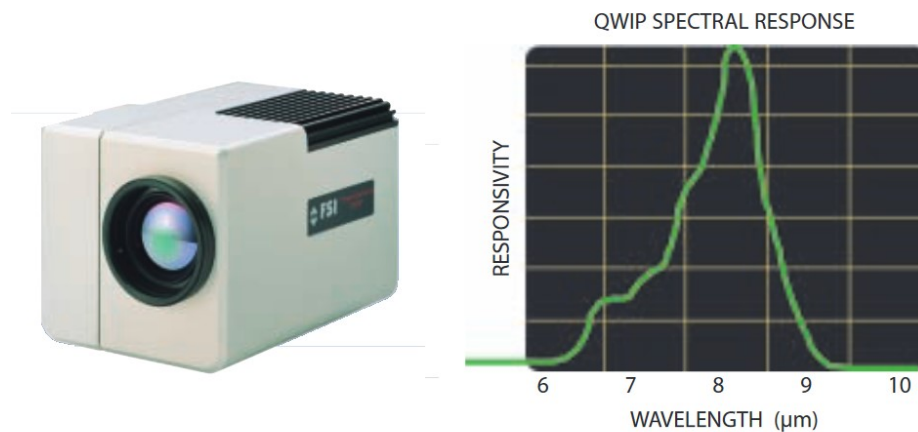


Figure II. 24. Tension délivrée par le capteur magnétique en fonction du champ magnétique B (tiré de : http://www.diodes.com/_files/datasheets/AH49F.pdf)

2.4. La caméra infrarouge

La caméra thermographique utilisée pour cette étude est une caméra matricielle FLIR Therma Cam SC 3000. Elle permet, à partir du rayonnement IR, de mesurer la température de matériau si on connaît son émissivité ou vice-versa. Son détecteur en AsGa est de type QWIP (de l'anglais Quantum Well Infrared Photodetector). Sa résolution d'image est de 320 x 240 pixels, sa sensibilité thermique est inférieure à 20 mK à 30 ° C, sa gamme spectrale va de 8 à 9 μm (cf. Figure II.25) et son refroidissement est effectué par effet Peltier. Elle permet de mesurer des températures jusqu'à 1500°C. Les images thermiques capturées peuvent être traitées avec une suite de logiciels FLIR ou être exportées sous format ASCII.



La caméra infrarouge a été placée à l'extérieur de la chambre à vide et directement en face de la cible. Pour réaliser ces mesures, un hublot de ZnSe de 5 mm d'épaisseur est utilisé. Contrairement au verre usuel, ce matériau n'est pas absorbant dans l'IR. Sa transmission en fonction de la longueur d'onde est présentée sur la figure II.26. Pour la gamme de longueur d'onde détectée par la caméra (de 8 à 9 μm), elle est égale à 70%. La température du corps sur lequel est focalisée la caméra peut être calculée par le logiciel FLIR lorsque l'émissivité de la cible et la transmission de la fenêtre sont connues.

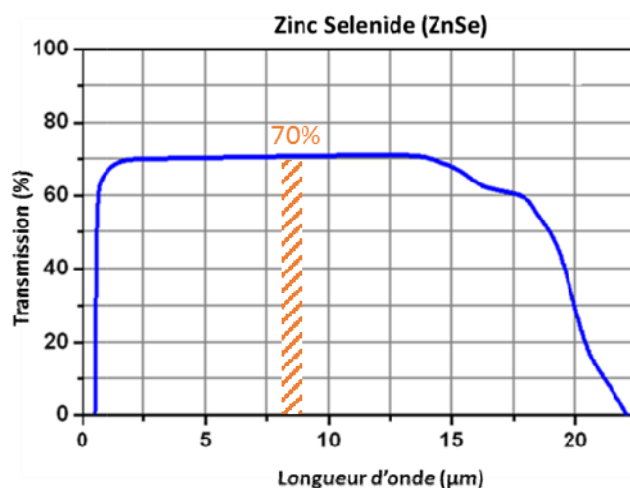


Figure II. 26. Courbe de transmission de ZnSe (%) en fonction de la longueur d'onde (μm)
(tiré de : <https://www.thorlabs.com/Object/ZnSe>)

Un cache placé en face de la cible permet d'éviter la contamination (dépôt) du hublot. De plus, la lumière émise par le plasma perturbe la mesure de l'émission radiative provenant de la cible. Pour cette raison, les mesures avec la caméra IR sont faites après l'extinction du plasma.

3. Synthèse

Ce chapitre a présenté le dispositif expérimental (réacteur de pulvérisation magnétron) et les outils de diagnostic in situ du procédé utilisés pour l'étude des trois régimes de pulvérisation. Tous les moyens de caractérisation des matériaux mis en œuvre sur les films synthétisés sont bien connus (MEB, RBS, DRX, Profilométrie), largement utilisés dans la littérature et sont donc présentés en annexe « A ». Parmi les outils de diagnostic in situ, seul le fluxmètre n'est pas un dispositif commercial. Dans les chapitres suivants, nous exposerons les différents résultats issus de ces mesures expérimentales.

Synthèse relative à la fluxmètrie :

L'outil de diagnostic plasma (appelé fluxmètre) principalement utilisé dans ma thèse pour l'étude de la pulvérisation cathodique magnétron est présenté. Cet outil est étalonné sous vide selon un protocole NIST et permet une mesure directe de l'énergie transférée aux surfaces. Par sa conception, il possède une bonne reproductibilité (de l'ordre du mW/cm^2) et une bonne résolution temporelle (500 ms). La sensibilité du fluxmètre permet de mesurer de faibles contributions énergétiques, telles que celles dues à la convection des atomes d'un gaz (de l'ordre de $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Il constitue un outil de contrôle performant, permettant de détecter toute instabilité au niveau de la décharge et tout changement dans le procédé de pulvérisation. Mais il est avant tout un diagnostic très utile des processus intervenant au court du dépôt. Les énergies transférées par une réaction d'oxydation ont pu être mesurées en face arrière d'un substrat de cuivre sur lequel un film de titane avait été préalablement déposé. La cinétique d'oxydation peut être également étudiée. L'utilisation du fluxmètre permet également de quantifier le flux radiatif émis par la cible et reçu par le film en croissance sur le substrat. Cette part d'énergie n'est pas négligeable par rapport à celle apportée par les espèces ionisées du plasma et peut avoir une influence sur le dépôt comme mentionné plus haut.

Tout cela fait du fluxmètre un outil bien adapté pour l'étude des transitions pendant la pulvérisation magnétron. Néanmoins, il faut coupler ces mesures à d'autres pour avoir une meilleure connaissance des processus étudiés.

Références bibliographiques pour le deuxième chapitre

- [[Abolmasov, 2012](#)] 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 (2012) 011601, p69
- [[Bedra, 2010](#)] 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, (2010), 065202
- [[Botter](#)] René BOTTER et Guy BOUCHOUX, G. (PE 2615.). Spectrométrie de masse.
- [[Cormier, 2013](#)] P.-A. Cormier, A. Balhamri, A.-L. Thomann, R. Dussart, N. Semmar, J. Mathias, R. Snyders and S. Konstantinidis. **"Measuring the energy flux at the substrate position during magnetron sputter deposition processes"**. J. Applied Phys. D PHYSICS, 113, (2013), 013305
- [[Cormier, 2010](#)] 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), p5, 27, 60
- [[Cormier, 2012](#)] Pierre-Antoine CORMIER **"Étude de transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface"** Ecole doctorale EMSTU, Orléans, (2012)
- [[Colorado](#)] Colorado School of Mines, ACSEL: Advanced Coatings and Surface Engineering Laboratory, Plasma diagnostics,
- [[Dussart, 2007](#)] 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), p5, 22, 29, 30
- [[Dussart, 2008](#)] R. Dussart, A. L. Thomann, L. E. Pichon, L. Bedra, N. Semmar, P. Lefauchaux, 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 sf6 plasma"**. Applied Physics Letters, 93, (2008), 131502

[Dubrovinsky, 1999] Dubrovinsky, L. S., & Saxena, S. K. **"Emissivity measurements on some metals and oxides using multiwavelength spectral radiometry. High"** Temperatures-High Pressures, 31(4), (1999), p393-399

[Flir – Therma Cam] FLIR Therma Cam SC3000- The Global Leader in Infrared Cameras.

[HOTTEL, 1967] HOTTEL, H. C. and SAROFIM, A. F. **"Radiative transfer"**. New York, (1967), p20-24

[Hidden, 2014] "Hiden EQP Systems" Warrington, England, 2014.

[KREITH, 1967] KREITH, F., **"Transmission de la chaleur Thermodynamique"**, Masson, (1967).

[Murthy, 2000] 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, (2000), p293

[Piejak, 1998] Piejak, R., Godyak, V., Alexandrovich, B. & Tishchenko, N. **"Surface temperature and thermal balance of probes immersed in high density plasma"**. Plasma Sources Science and Technology, 7, (1998), p590–598.

[SACADURA, 1980] SACADURA, J. F., **"Initiation aux transferts thermiques"** Technique et Documentation, vol(6), (1980).

[Sefram Das600]: http://www.locadif.fr/lib/files/produits/sefram_das600.pdf

[Thomann, 2006] 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, (2006), 033501

[Thomann, 2013] A.L. Thomann, P.A. Cormier, V. Dolique, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, B. Courtois, P. Brault. **"Energy transferred to the substrate surface during reactive magnetron sputtering of aluminum in Ar/O2 atmosphere"**. Thin Solid Films, 539, (2013), p88–95

[Vattel Corporation, 2015].Corporation, V. (2015). Hfm-6, hfm-7, & hfm-8, (540), 1–18.

Troisième chapitre :

Etude de la pulvérisation magnétron réactive: Possibilité de contrôle du procédé

1. Etude des réactions chimiques (oxydation)	87
1.1. Détection d'une réaction d'oxydation avec le HFM	88
1.2. Etude de la cinétique d'oxydation	89
2. Etude des transitions: métal oxyde, oxyde métal	96
2.1. Les différents types d'hystérésis	96
2.2. Etude du Ti	97
2.3. Etude de l'Al	101
3. Synthèse	107

Dans ce troisième chapitre, l'intérêt des mesures des transferts d'énergie pour l'étude des procédés en pulvérisation réactive est montré. Pour cela, deux matériaux dont la pulvérisation réactive est bien connue sont utilisés ; l'aluminium et le titane. Dans un premier temps, la faisabilité de la détection d'une réaction d'oxydation à la surface d'un film métallique à l'aide du fluxmètre est étudiée. La cinétique d'oxydation est également explorée. Dans un deuxième temps, le fluxmètre et le spectromètre de masse ont été couplés pour l'étude des transitions métal-oxyde et oxyde-métal des deux matériaux.

1. Etude des réactions chimiques (oxydation)

La détection d'une réaction chimique au niveau du substrat à l'aide des mesures de densité de flux a été mise en évidence lors de précédentes études. Par exemple, S. Bornholdt et al ont comparé le flux d'énergie reçu par le substrat durant la croissance de films de ZnO dans un plasma Ar et un plasma Ar/H₂ [Bornholdt, 2013]. Ces mesures ont été faites avec la sonde calorimétrique développée dans l'équipe de H. Kersten à Kiel [Stahl, 2010]. La figure III.1 montre l'évolution de la densité de flux d'énergie totale mesurée à différentes pressions dans les deux atmosphères. Il apparaît clairement que l'énergie déposée est toujours supérieure en présence d'hydrogène en phase gazeuse. Cela est attribué à la réaction exothermique de formation de la molécule H₂ à la surface du substrat.

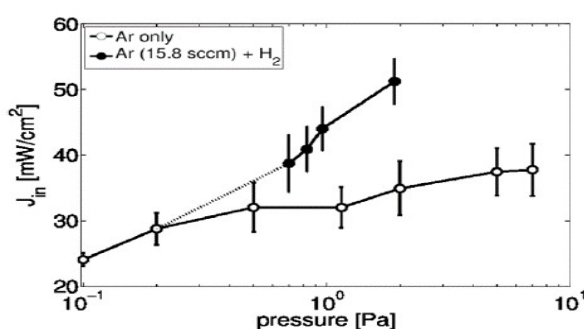
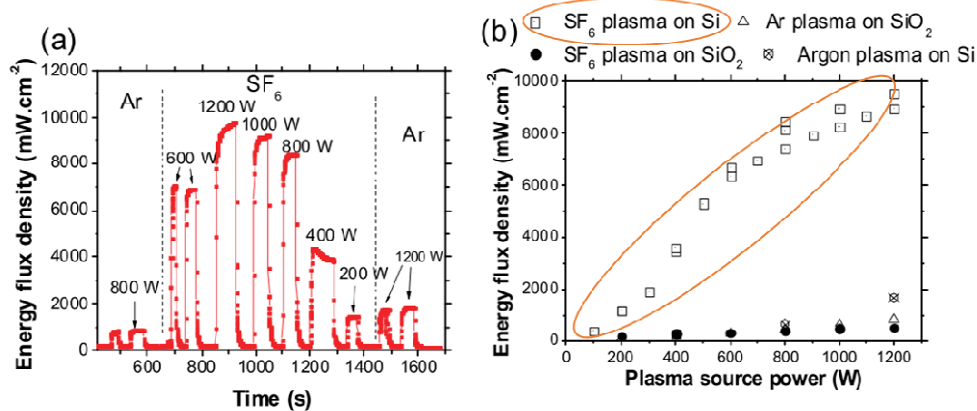


Figure III. 1. Mesure du flux d'énergie en fonction de la pression avec une sonde calorimétrique dans un plasma Ar ou Ar/H₂ [Bornholdt, 2013]

R. Dussart et al ont utilisé le fluxmètre pour mettre en évidence une réaction chimique au niveau du substrat dans un plasma de gravure [Dussart, 2008]. Pour cela un substrat de silicium a été fixé sur le HFM. La densité de flux d'énergie a été mesurée pour des plasmas initiés dans l'Ar ou le SF₆ (cf. Figure III.2.a). Quand l'atmosphère est non réactive (argon seul), seules les interactions physiques ont lieu : une faible densité de flux est mesurée. Dans le cas du plasma SF₆, des

densités de flux plus élevées dues à la formation de la molécule volatile SiF_4 (réaction menant à la gravure) sont mesurées pour différentes valeurs de la puissance. La figure III.2.b présente la densité de flux mesurée en fonction de la puissance dans différentes conditions plasma : conditions non réactives (Ar/SiO_2 , Ar/Si et SF_6/SiO_2) et une condition « gravante » (SF_6 sur Si). L'énergie libérée par la réaction exothermique de gravure est clairement mise en évidence aux différentes puissances. [Dussart, 2008]. Le HFM a été utilisé également pendant la pulvérisation réactive pour détecter des réactions d'oxydation [Thomann, 2013].



1.1. Détection d'une réaction d'oxydation avec le HFM

Comme décrit dans le deuxième chapitre, pour les procédés de dépôt d'oxydes métalliques, et lors de l'introduction de l'oxygène dans l'enceinte, des réactions peuvent avoir lieu à la surface du substrat. Les réactions d'oxydation étant exothermiques à cause de la formation des liaisons O-Métal, elles libèrent une énergie qui peut être détectée par le HFM [Thomann, 2013].

Pour ce type de mesures, le HFM (avec une pastille de cuivre) est placé dans l'enceinte en face de la cible (2 pouces) à pulvériser et le protocole expérimental suivant est suivi:

- ① : Dépôt d'une couche de métal en Ar pur
- ② : Interaction d' O_2 avec le métal fraîchement déposé sur la pastille

Un exemple de ces signaux est représenté sur la figure III.3. En plus des signaux correspondant aux transferts d'énergie pendant les étapes de dépôt du film métallique, deux pics apparaissent lors de l'introduction de l'oxygène. Ces pics mesurés pour les deux pressions d'O₂ (2 et 16 µbar) présentent des formes et des intensités différentes. Il semble donc que la cinétique d'oxydation du film de titane ne soit pas la même à ces deux pressions.

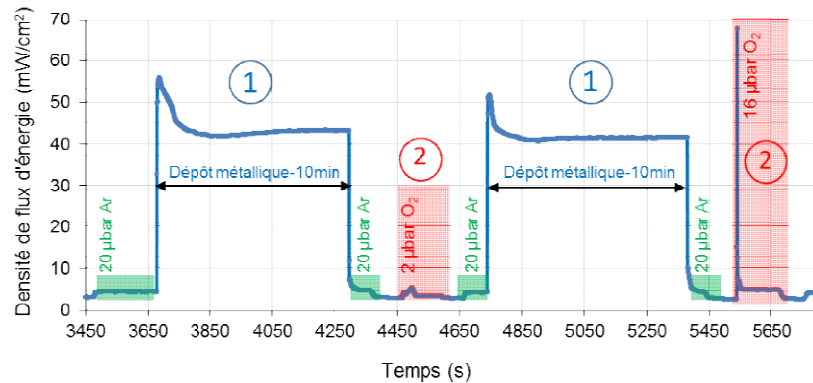


Figure III. 3. Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps, ① dépôt d'une couche de Ti en Ar pur pendant 10 min à 170 mA et à 20 µbar, la distance entre la cible et le HFM est de 12cm. ② Interaction de O₂ avec le Ti à deux pressions.

1.2. Etude de la cinétique d'oxydation

Pour étudier plus spécifiquement la cinétique d'oxydation du titane à partir de la mesure de la densité, deux protocoles expérimentaux avec une cible de titane de 2 pouces ont été suivis :

- **Protocole A** : l'oxygène est introduit à différentes pressions (de 1 à 20 µbar) et réagit sur un même film de titane préalablement déposé (10 min de dépôt).
- **Protocole B** : l'oxygène est introduit dans l'enceinte avec une pression fixe (2 ou 16 µbar) et réagit sur des films de titane d'épaisseur variable (1, 2, 5, 10 ou 20 min de dépôt).

Tous les dépôts métalliques de titane sont réalisés en régime DC pendant 10 min, régulé à 170 mA (environ 45 W) et à 20 µbar d'Ar pur. La distance cible-substrat est fixée à 12 cm. La vitesse de dépôt est égale à 2.2 nm/min dans ces conditions. Les différentes pressions d'oxygène sont obtenues en faisant varier le débit d'oxygène. La position de la vanne de laminage placée entre la pompe et l'enceinte est inchangée (sauf pour 18 et 20 µbar). Ainsi, les pressions de 2, 8 et 16 µbar d'oxygène sont obtenues avec des débits respectifs de 1, 4,5 et 9 sccm.

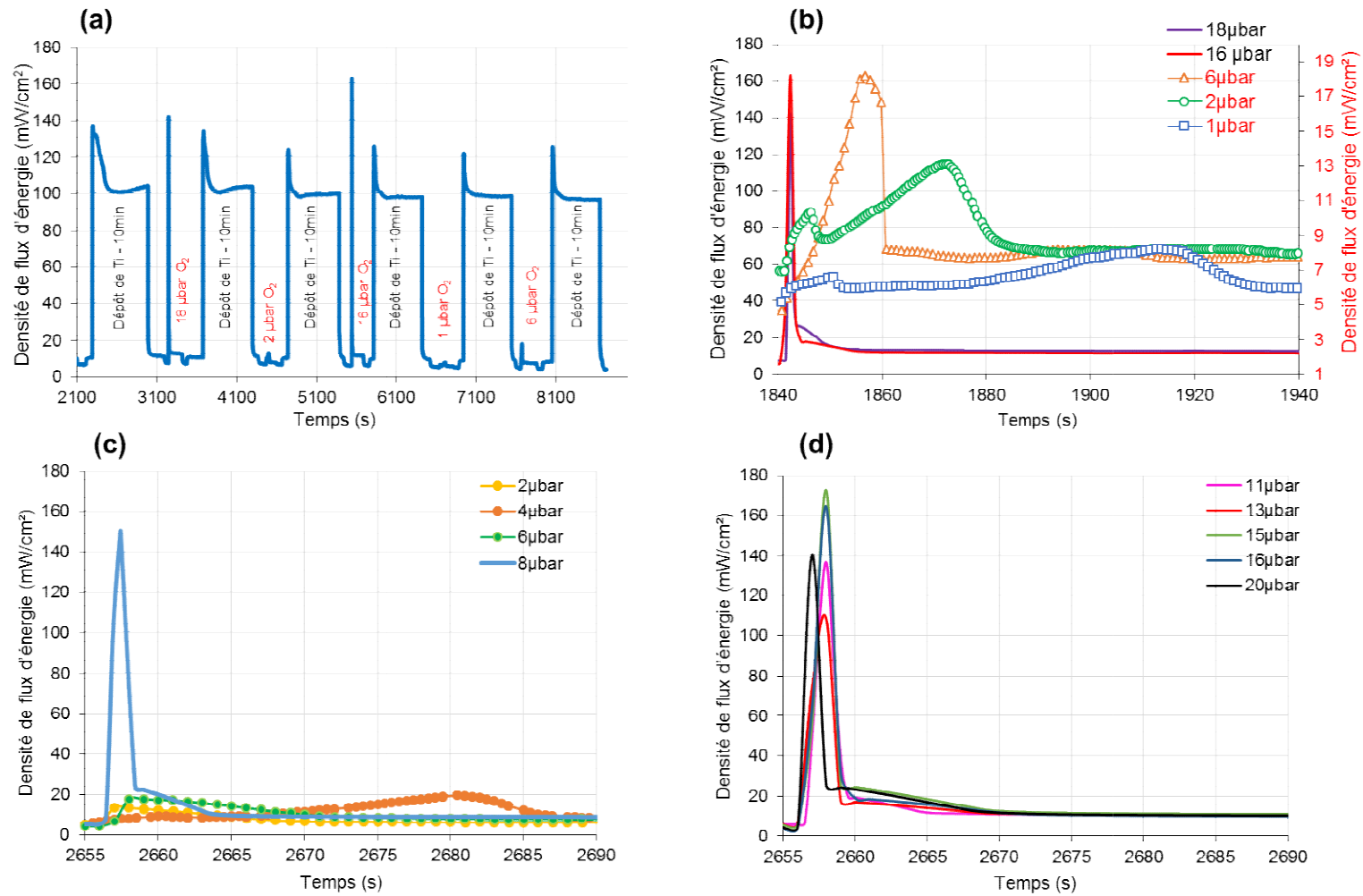


Figure III. 4. Etude de la cinétique d'oxydation d'un film de titane fraîchement déposé suivant le protocole A. (a) : Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps tout au long de l'expérience. (b), (c) et (d) : Evolution de la densité de flux d'énergie due à l'oxydation du film de titane en fonction du temps pour différentes pressions d'O₂ (1, 2, 4, 6, 8, 11, 13, 15, 16, 18 et 20 µbar).

La figure III.4 représente les résultats obtenus en suivant le protocole A. On remarque tout d'abord que les mesures réalisées pendant le dépôt des films métalliques sont reproductibles (a). Au-dessus de 8 μbar (d), les cinétiques d'oxydation sont semblables et présentent un pic intense et étroit (inférieur à 5 secondes). En dessous de cette pression d' O_2 , les pics sont moins intenses et plus larges (b et c). Il semble donc que quand le flux d'oxygène est faible par rapport à la quantité de titane déposée, le processus d'oxydation complet dure un certain temps (jusqu'à 2 min). A l'opposé quand le flux d' O_2 est élevé par rapport à la quantité de titane, l'oxydation du film est très rapide. On distingue ainsi deux zones ; une de transferts d'énergie lents et de faible intensité (inférieur à 20 mW/cm^2) et une de transferts d'énergie rapides et élevés (entre 100 et 180 mW/cm^2) (cf. Figure III.5).

Les cinétiques observées à basse ou haute pression de O_2 peuvent être régies par deux facteurs : soit le débit d'oxygène, qui s'il est trop faible, peut retarder l'oxydation du film métallique, soit la réaction d'oxydation elle-même, qui possède une vitesse de réaction intrinsèque.

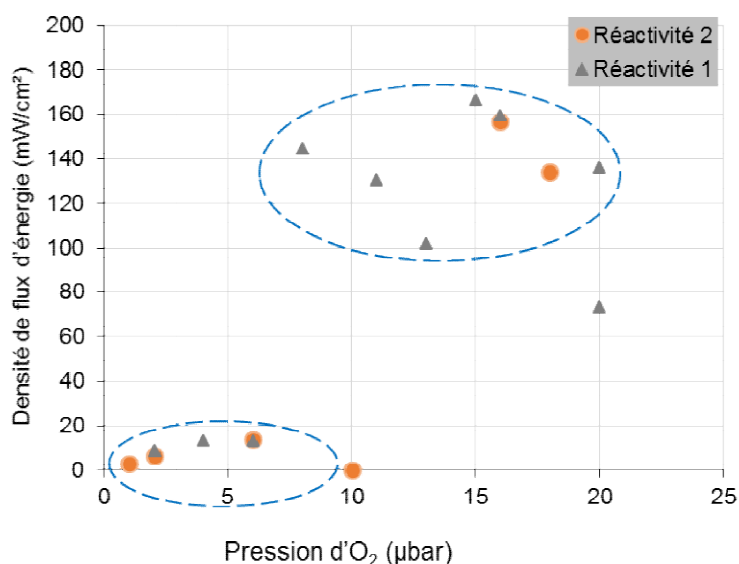


Figure III. 5. Evolution de la densité de flux d'énergie due à la réaction d'oxydation du film de titane en fonction de la pression d' O_2 (suivant le protocole A). $\blacktriangle$ et $\bullet$ sont deux séries de tests de réactivité faites avec deux pastilles de cuivres différentes.

Nous avons voulu comparer le nombre d'atomes de titane déposés (10 min sous 250 V et 170 mA) au nombre de molécules de dioxygène présentes dans l'enceinte.

Pour une pression de 20 μbar , les ions d'argon perdent leur énergie par collision dans la gaine et arrivent sur la cible avec une énergie moyenne bien inférieure à 250 eV. Compte tenu de la distribution en énergie obtenue dans [Caillard, 2006] [Goeckner, 1991] à 20 μbar sur une cible polarisée à -300 V, on peut légitimement estimer l'énergie moyenne des ions d'argon à environ 240 eV. Le taux de pulvérisation du Ti par des ions d'argon d'après Yamamura et al [Yamamura, 1996] est donc proche de 0,1. L'émission secondaire d'électrons est faible. Ainsi, pour un courant de 170 mA (soit 10^{18} ions/s), le nombre total d'atomes pulvérisés atteint 10^{17} atomes en une seconde et $6 \cdot 10^{19}$ atomes en dix minutes. Considérons maintenant que 30% des atomes de titane retournent sur la cible de titane à cette pression de 20 μbar [SIMTRA <http://vs08154.virtualserver.priorweb.be/index.php?p=153&m=137>], Environ $4 \cdot 10^{19}$ atomes de titane se condensent donc sur les parois de l'enceinte (et la pastille). Ceci correspond d'ailleurs à un film dense de Titane de 22 nm d'épaisseur sur une surface équivalente de 350 cm^2 .

Par ailleurs le volume de l'enceinte est de 16 litres. La densité de molécules de dioxygène dans l'enceinte à 8 μbar est de $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Le nombre total de molécules est de donc de $3 \cdot 10^{18}$. A 8 μbar d'oxygène, le débit d'entrée était de 4,5 sccm, soit de $3 \cdot 10^{18}$ molécules/s. Il faut donc une dizaine de secondes en tout pour que les $4 \cdot 10^{19}$ des atomes de titane interagissent avec le dioxygène et ait la possibilité de former du TiO_2 . Cette valeur est en bonne accord avec la durée totale du pic attribué à l'oxydation détecté sur la figure III.4 à 8 μbar (environ 13 s).

Si on diminue la pression d' O_2 à 2 μbar avec un débit de 1 sccm, $4 \cdot 10^{17}$ molécules sont introduites toutes les secondes. Pour atteindre $4 \cdot 10^{19}$ molécules d' O_2 nécessaire à l'oxydation totale des atomes de titane déposés en TiO_2 , il faudra donc attendre 100 s. Or, sur le graphique III.4 (b), il apparaît que la réaction exothermique se termine après 45s (courbe verte) lorsque la pression est de 2 μbar . Cette courbe montre l'apparition de deux pics : l'un apparaît 5/7 secondes après l'introduction de l'oxygène, tandis qu'un second pic plus intense est détecté à 30 s ; la réaction d'oxydation se termine après 45 s.

Vaquila et al ont étudié l'oxydation de titane et ont montré que lorsque l'épaisseur du film est faible par rapport à la quantité d' O_2 , le processus d'oxydation est rapide et mène à la formation de TiO_2 . Cependant, quand l'épaisseur de titane est importante

par rapport à la pression d'O₂, le processus est long et l'oxyde formé est sous-stœchiométrique. [Vaquila, 1997] [Vaquila, 1999]. Ces deux études apportent des informations complémentaires qui peuvent aider à comprendre les différences de cinétique d'oxydation observées.

En effet, si la nature de l'oxyde formé évolue en fonction du rapport (Ti déposé dans l'enceinte /O disponible dans enceinte), la densité d'énergie d'oxydation globale du film (aire sous le pic de la densité de flux) doit évoluer également. Le second protocole (B) a pour but de comparer l'évolution de la densité d'oxydation (exprimée en mJ/cm²) en fonction de la quantité de titane déposé (temps de dépôt) pour deux pressions d'oxygène.

Les résultats obtenus avec ce protocole B sont représentés sur la figure III.6. Tout d'abord, ils confirment l'existence de deux régimes différents d'oxydation. En effet, la cinétique de la densité de flux évolue avec l'épaisseur du dépôt métallique dans les deux cas de pression (2 et 16 µbar). Quand l'épaisseur de titane augmente, le pic dû à l'oxydation s'élargit et son maximum se décale dans le temps. Ces pics sont intenses et l'oxydation est instantanée quand la durée de dépôt, et donc la quantité de titane, est faible. La densité d'énergie totale due à l'oxydation peut être calculée à partir de l'aire sous chaque pic (cf. Figure III.7).

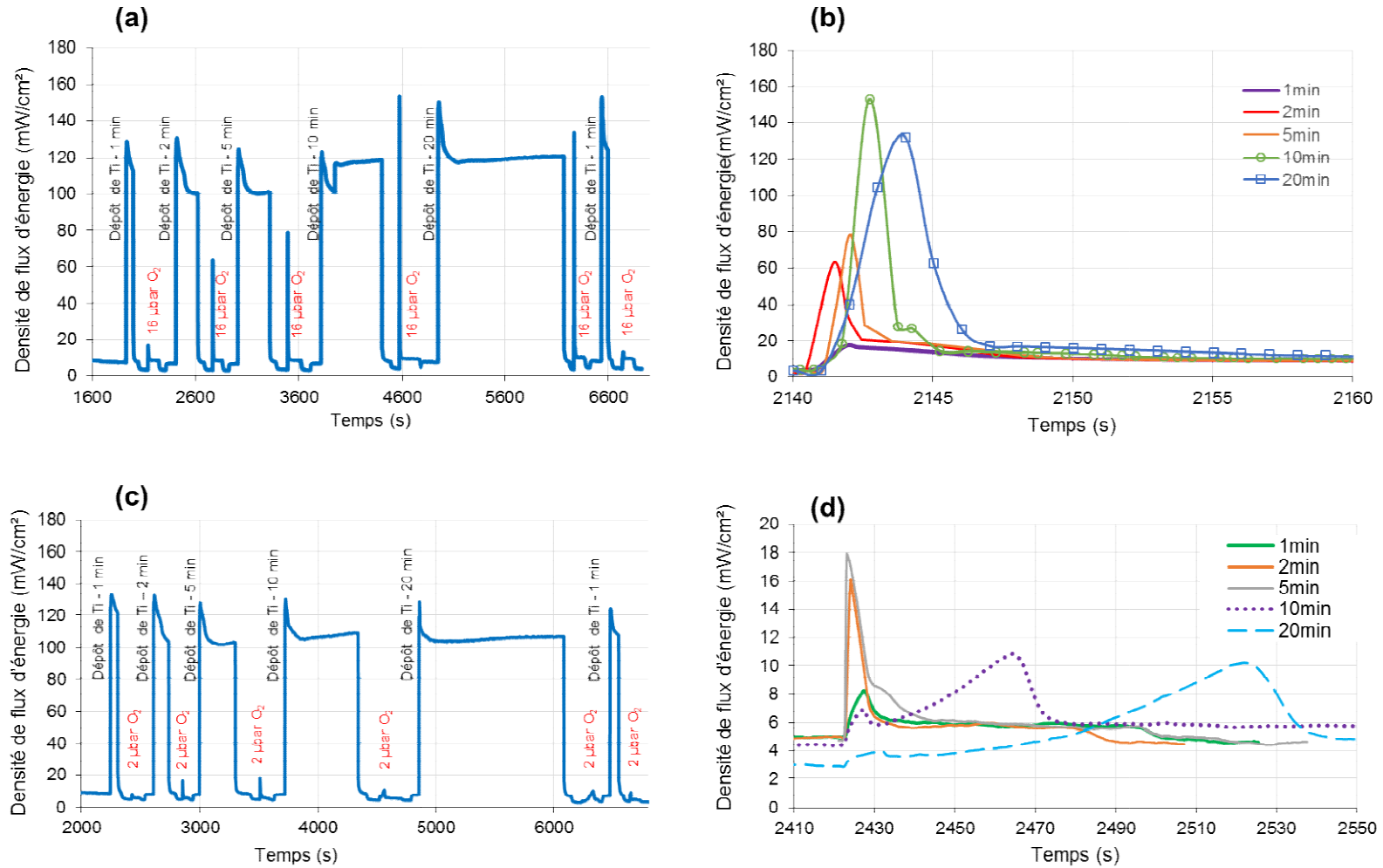


Figure III. 6. Etude de la cinétique d'oxydation d'un film de titane fraîchement déposé suivant le protocole B. (a) Mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour l'étude de la cinétique à 16 μbar . (b) Evolution de la densité de flux d'énergie due à l'oxydation en fonction du temps pour 16 μbar et différentes épaisseurs de Ti. (c) Mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour l'étude de la cinétique à 2 μbar . (d) Evolution de la densité de flux due à l'oxydation en fonction du temps pour 2 μbar et différentes épaisseurs de Ti.

Cette densité d'énergie d'oxydation mesurée pour 2 et 16 μbar en mJ/cm^2 selon l'épaisseur du dépôt de titane est comparée à l'évolution de l'énergie d'oxydation théorique (E_{ox}) calculée à partir de l'équation III.1.

$$E_{\text{ox}} = (d_{\text{Ti}} * \text{Thick}_{\text{Ti}} / M_{\text{mol}}(\text{Ti})) * \Delta H_{\text{ox}} \quad \text{Equation III.1}$$

Avec :

E_{ox} : l'énergie d'oxydation théorique exprimée en mJ/cm^2

d_{Ti} : la densité théorique du titane ($4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$)

Thick_{Ti} : l'épaisseur du Ti déposée : calculée pour chaque durée de dépôt à partir de la vitesse de dépôt préalablement mesurée ($V_d = 2,2 \text{ nm}/\text{min}$)

$M_{\text{mol}}(\text{Ti})$: la masse molaire de titane ($48 \text{ g}/\text{mol}$)

$\Delta H_{\text{ox}}(\text{TiO}_2)$: l'enthalpie d'oxydation ($=946 \text{ KJ mol}^{-1}$ pour le TiO_2 et 518 KJ mol^{-1} pour le TiO).

Pour ce calcul, la quantité de titane est considérée limitante, c'est-à-dire que les molécules de dioxygène sont en excès pour l'oxydation des atomes de titane. Les résultats sont représentés sur la figure III.7. L'énergie d'oxydation évolue linéairement avec le temps de dépôt (l'épaisseur de titane) pour les deux conditions de pression (2 μbar et 16 μbar). L'absence de plateau montre bien que tout le film de titane est oxydé par l' O_2 et que l'hypothèse faite plus haut est valable. La corrélation entre les valeurs mesurées et celles théoriques semble indiquer la formation de TiO_2 à 16 μbar et TiO à 2 μbar . Ceci semble en accord avec les résultats de Vaquila et al [Vaquila, 1997] [Vaquila, 1999].

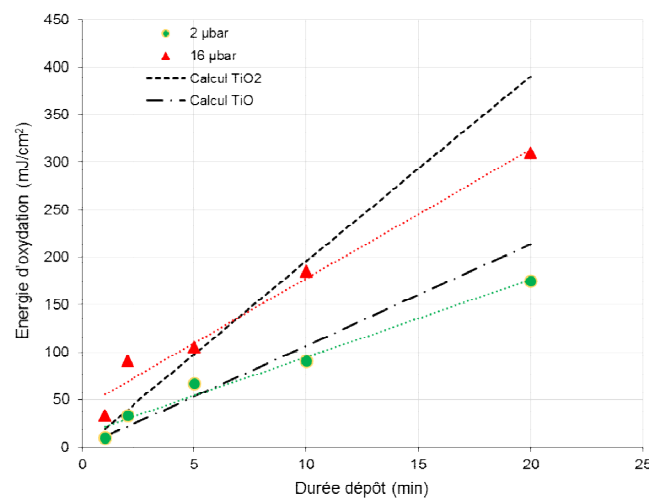


Figure III. 7. Evolution de l'énergie d'oxydation théorique et mesurée en fonction du temps

Ces mesures ont donc mis en évidence que le fluxmètre permet de détecter l'oxydation du titane et d'étudier sa cinétique d'oxydation. Ceci peut se révéler important pour la compréhension des procédés de formation ou de dépôt d'oxydes métalliques.

2. Etude des transitions: métal oxyde, oxyde métal

Les modifications induites par les réactions chimiques au niveau de la cible sont la cause des deux limitations de la pulvérisation magnétron réactive : l'apparition d'arcs et la présence du phénomène d'hystérésis comme évoqué dans le chapitre 1. L'apparition d'arcs due à la formation de diélectriques sur les différentes surfaces du réacteur peut être résolue en utilisant des systèmes pulsés, mais ne sera pas abordé dans cette étude. Le phénomène d'hystérésis a été largement étudié par le passé [Safi, 2000] [Snyders, 2003] [Musil, 2015] et a permis une meilleure compréhension des mécanismes induisant les évolutions de la tension de décharge et de la vitesse de dépôt en fonction de la quantité de gaz réactif injecté. Une diminution de la vitesse de dépôt entre le mode métal et le mode oxyde est toujours observée quel que soit le type de métal, l'évolution de la tension de décharge (augmentation ou diminution) peut, elle, être différente [Depla, 2007].

2.1. Les différents types d'hystérésis

L'évolution de la tension de la décharge 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}) décrit dans le chapitre 1. 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 [Depla, 2008].

La figure III.8.a illustre la variation de la tension de la décharge en mode métal et en mode oxyde pour différents métaux dont l'Al et le Ti. Le titane est caractérisé par un coefficient (γ_{ISEE}) plus faible et donc une tension de décharge plus élevée en mode oxyde qu'en mode métallique. L'aluminium a un comportement contraire. On peut ainsi classer les métaux en deux catégories donnant deux types différents d'hystérésis (cf. Figure III.8.b) [Depla, 2007] :

- ❖ Métaux catégorie 1 : $\gamma_{\text{ISEE}} (\text{Métal}) > \gamma_{\text{ISEE}} (\text{oxyde})$ dont le Ti
- ❖ Métaux catégorie 2 : $\gamma_{\text{ISEE}} (\text{Métal}) < \gamma_{\text{ISEE}} (\text{oxyde})$ dont l'Al

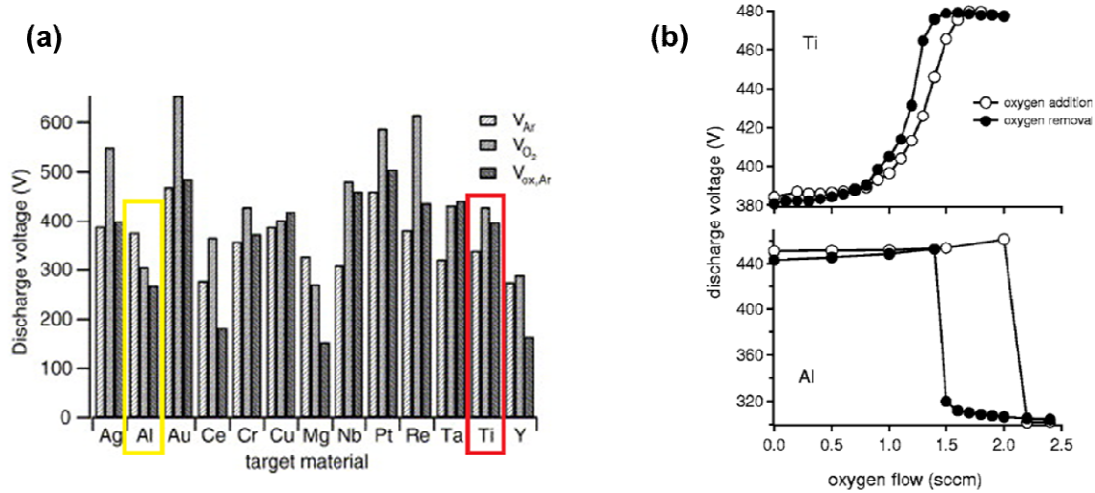


Figure III. 8. (a) Mesure de la tension de la décharge pour différents métaux pendant un plasma pur métallique (V_{Ar}) un plasma d'oxygène (V_{O_2}) et un plasma Ar/O_2 ($V_{\text{Ox,Ar}}$). (b) Les deux types d'hystérésis obtenues avec le Ti (métal catégorie 1) et l'Al (métal catégorie 1) [Depla, 2007]

2.2. Etude du Ti

Pour cette étude, le HFM a été placé dans l'enceinte en face de la cathode équilibrée à une distance de 13 cm, comme décrit dans le deuxième chapitre page 70. L'énergie transférée a été mesurée pour différents pourcentages d' O_2 injecté dans l'enceinte. Ce pourcentage est calculé à partir des débits d' O_2 et d'Ar :

$$\% \text{O}_2 = \frac{d_{\text{O}_2}}{d_{\text{O}_2} + d_{\text{Ar}}} \quad \text{Equation III.2.}$$

Avec: d_{O_2} est le débit d'oxygène injecté dans l'enceinte (en sccm)

d_{Ar} est le débit d'argon injecté dans l'enceinte (en sccm)

La vanne de pression a été à chaque fois ajustée pour avoir une pression constante de 20 μbar tout au long des mesures. La figure III.9 représente les mesures de densité de flux d'énergie en fonction du temps pour différents pourcentages d' O_2 . Les

mesures sont faites en augmentant puis diminuant le pourcentage d'oxygène. Chaque signal correspond à un plasma initié dans un pourcentage d'O₂/Ar. La durée de chaque créneau varie de 1 à 2 min, la tension de la décharge (cercles bleus) a été également relevée pour chaque pourcentage d'O₂.

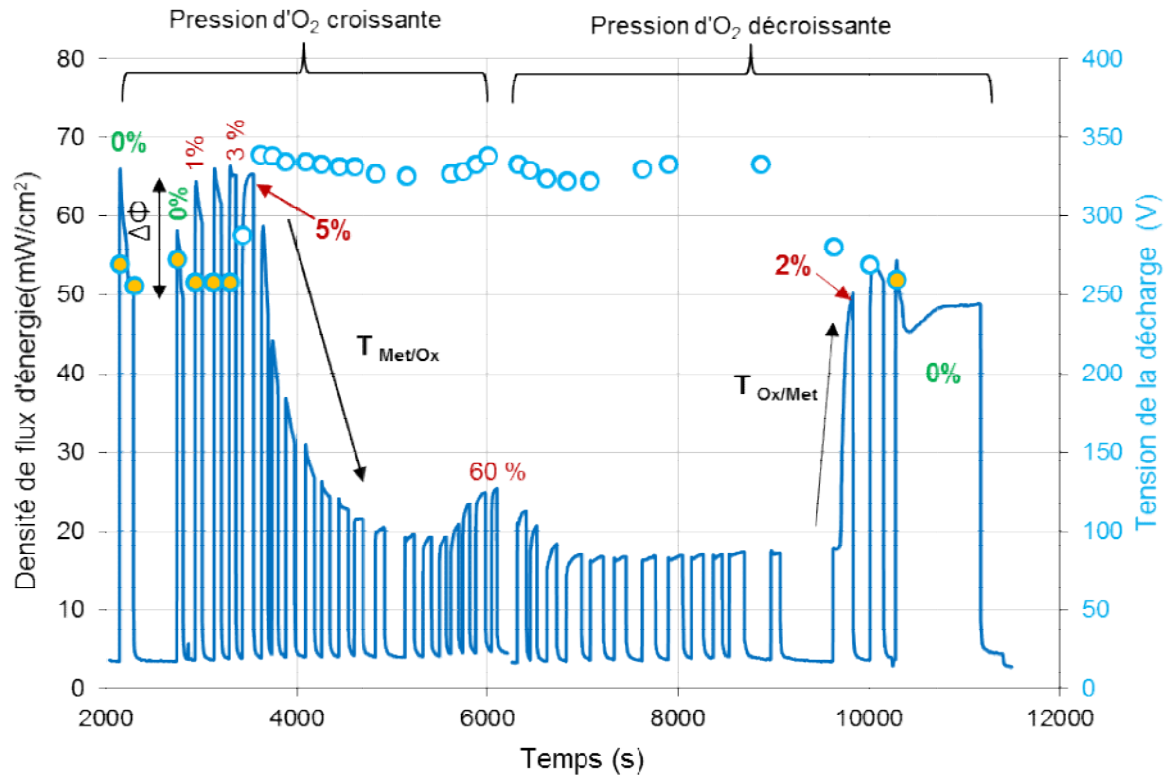


Figure III. 9. Axe principal (à gauche): mesure de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour un débit d'O₂ croissant puis décroissant. Axe secondaire (à droite) : évolution de la tension de décharge en fonction du temps et du pourcentage d'O₂ (conditions expérimentales : 20 µbar, régulation à 170 mA, distance cible-HFM= 13 cm)

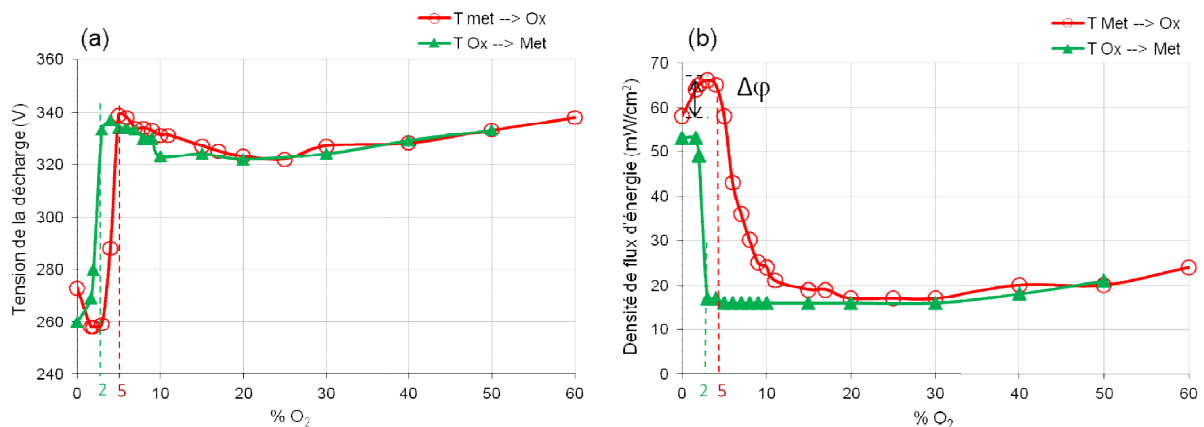


Figure III. 10. (a) Evolution de la tension de la décharge en fonction du % d'O₂. (b) Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du % d'O₂ (hystérésis de transfert d'énergie).

Comme le montre la figure III.9, la densité de flux d'énergie mesurée diminue fortement quand le pourcentage d'O₂ dépasse 5% puis réaugmente à 2%. La tension de la décharge évolue également à ces pourcentages, indiquant le passage du mode métal à oxyde puis du mode oxyde à métal (l'hystérésis de la tension de décharge est peu marquée comme vu par Depla et Mahieu [Depla, 2007]). Il apparaît donc que l'énergie transférée est différente dans les deux modes, comme cela avait déjà été mis en évidence dans le cas de l'Al [Thomann, 2013]. Les deux évolutions décrivent une hystérésis (cf. Figure III.10.a et b).

Il apparaît clairement sur la figure III.9 que la transition entre le mode métallique et le mode oxyde est relativement « lente » : elle a lieu sur plusieurs signaux (7), pour un temps « plasma » total d'environ 1000 s, alors que la transition vers le mode métallique est beaucoup plus « rapide » (environ 100 s). Cela avait déjà été observé précédemment dans les travaux de thèse de P.A. Cormier sur l'aluminium [Cormier, 2012]. La raison de cette différence de comportement est simple. Dans le 1^{er} cas deux mécanismes sont en compétition : l'augmentation du débit d'O₂ favorise l'oxydation de la cible, alors que la pulvérisation par le plasma tend à éliminer l'oxygène. A l'inverse, lors du passage du mode oxyde au mode métal, l'action du plasma et la diminution du débit d'O₂ induisent la dé-passivation de la cible.

Avant la transition métal oxyde, entre 0 et 4 % d'O₂, le transfert d'énergie mesuré semble atteindre une valeur maximale tandis que la tension de la décharge est stable. Ce transfert d'énergie ($\Delta\phi$) pourrait être expliqué par la détection de l'oxydation du film de titane métallique en cours de croissance sur la pastille de Cu qui couvre le capteur. Pour valider cette explication, dans un premier temps, deux types de mesure ont été réalisés pendant la transition Met-Ox. La première mesure a été réalisée en présence d'un film de titane métallique sur le Cu et à partir d'une cible métallique (une pré-pulvérisation a été effectuée en laissant le cache au-dessus de la cible ouvert). L'autre mesure à partir d'une cible de titane métallique et avec un film de titane oxydé sur le Cu (cf. Figure III.11). L'augmentation de la densité de flux avant la transition n'est observée qu'en présence d'un film métallique ce qui confirme qu'il est dû à la réaction chimique entre l'oxygène et le Ti. L'énergie libérée peut être estimée à $\Delta\phi = 18 \text{ mW/cm}^2$ qui est en bon accord avec ce qui a été obtenu précédemment à faible pression de O₂.

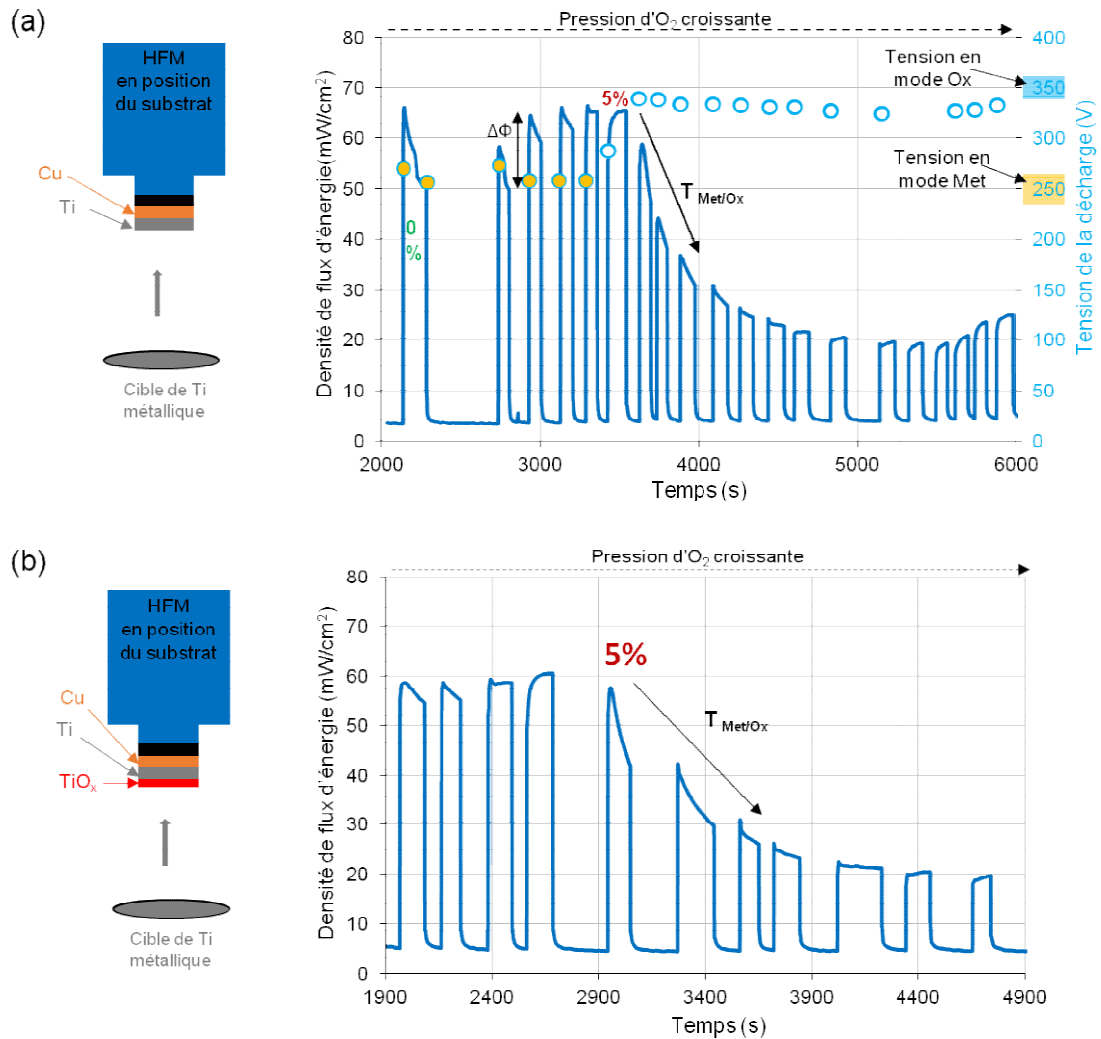


Figure III. 11. (a) Mesure des transferts d'énergie en fonction du temps lors de la transition Met-Ox à partir d'une cible métallique et d'un film métallique. (b) à partir d'une cible métallique et d'un film oxydé (conditions expérimentales : 20 μ bar, régulation à 170 mA, distance cible-HFM= 13 cm)

Sur la figure 9 et 11.a, en mode oxyde et pour des pourcentages d'O₂ dans l'intervalle de 15%-60%, la densité de flux d'énergie varie de 20 à 25 mW/cm² et la tension de décharge de 320 à 340V. Pour tenter de comprendre ce phénomène, des dépôts de 20 min d'oxyde de titane ont été réalisés à 15 et à 60 % d'O₂, respectivement, et ont été analysés par RBS (cf. Figure III.12). La composition trouvée pour ces deux films est la même : celle de TiO₂. Cela semble indiquer que cette évolution de la tension couplée à celle de la densité de flux n'est pas due à une évolution de l'oxyde formé aussi bien sur la cible que sur le dépôt, comme cela aurait pu être le cas. Une autre raison qui peut être invoquée pour ce changement de régime est la formation d'ions négatifs O⁻ énergétiques. Ces ions négatifs très énergétiques pourraient jouer un rôle non négligeable dans le transfert d'énergie au

substrat comme décrit dans le chapitre 1, et leur formation pourrait être favorisée à pourcentages d'O₂ élevés.

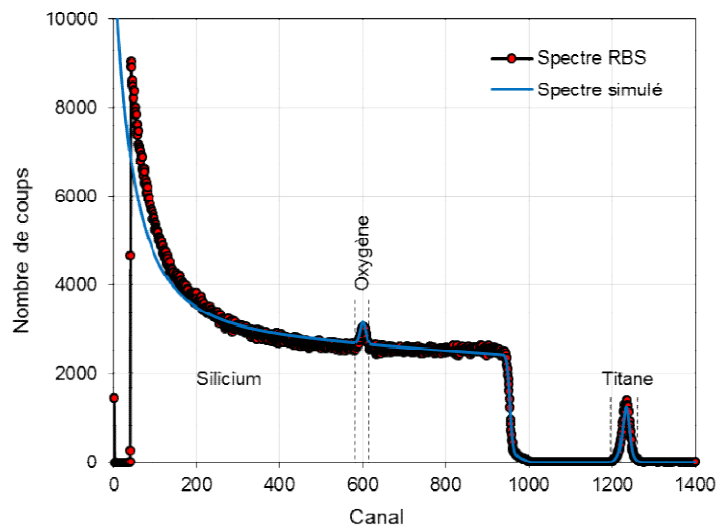


Figure III. 12. Spectre RBS expérimental et simulé d'un dépôt de TiO₂/Si

2.3. Etude de l'Al

Pour l'étude de la pulvérisation réactive d'Al, le fluxmètre a été placé comme dans le cas précédent (à 13 cm de la cathode). Dans certains cas, le débitmètre piloté par le logiciel flowplot (Bronkhorst) a été utilisé pour l'introduction d'oxygène. Le passage d'un mode à un autre est alors progressif et mieux contrôlé. L'évolution de la tension de la décharge est enregistrée en continu avec l'enregistreur DAS 600. La figure III.13 montre l'évolution de la tension de la cathode pour un débit d'O₂ croissant et décroissant (de 0 à 4 sccm puis de 4 à 0 sccm). Les deux transitions sont ainsi repérées à 1.75 sccm à l'aller et à 0,5 sccm au retour, ce qui témoigne à nouveau d'un phénomène d'hystérésis. Cette figure montre que juste avant la transition Mét-ox la tension augmente très légèrement (de 360 V à 370 V environ). Réciproquement, juste après la transition Ox-Mét, la tension atteint 370 V puis diminue progressivement à 360 V. Pendant, le mode oxyde, la tension reste globalement constante, proche de 275 V. Seule une légère augmentation (à 285 V environ) est perceptible avant la transition Ox-Mét.

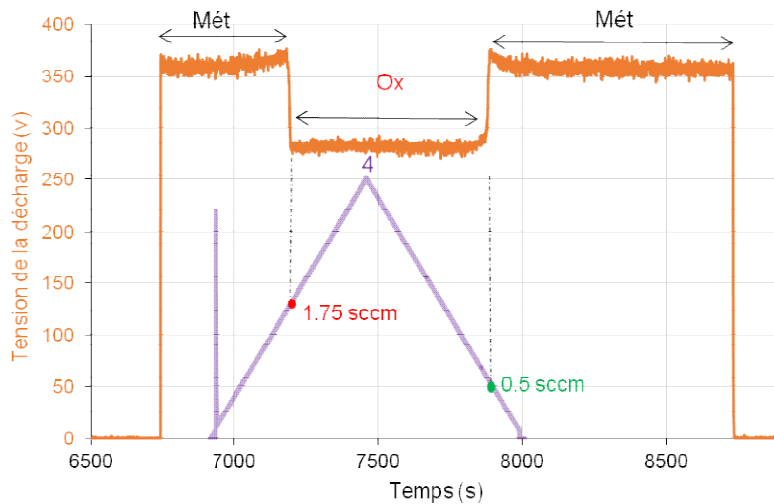


Figure III. 13. Mesure de la tension de la décharge en fonction du temps pour des débits d'oxygène (courbe violette) croissants puis décroissants (cible d'Al, puissance= 100W)

La densité de flux d'énergie a été mesurée en fonction du débit d'O₂. Deux méthodes d'introduction de l'oxygène ont été adoptées, correspondant respectivement à la figure III.14. a et III.14. b Pour les signaux représentés sur la figure III.14.a, le contrôle du débit d'O₂ est manuel, les modes oxyde et métallique ont été alternés. Un plasma à 10 μ bar d'Ar pur et à 100 W a été allumé pendant 11 min. L'énergie transférée au substrat est de 180 mW/cm². Le plasma est éteint lorsqu'une valeur stable de densité de flux est mesurée. Puis un plasma avec 4 sccm d'O₂ et 10 sccm d'Ar est allumé à 100 W pendant 20 min. Le transfert d'énergie mesuré à la position du substrat décroît en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur stable. Cette décroissance correspond à la transition vers le mode oxyde. Quand un deuxième plasma en Ar pur est allumé, la densité de flux d'énergie augmente à nouveau et présente un pic avant de retrouver la valeur caractéristique du mode métallique.

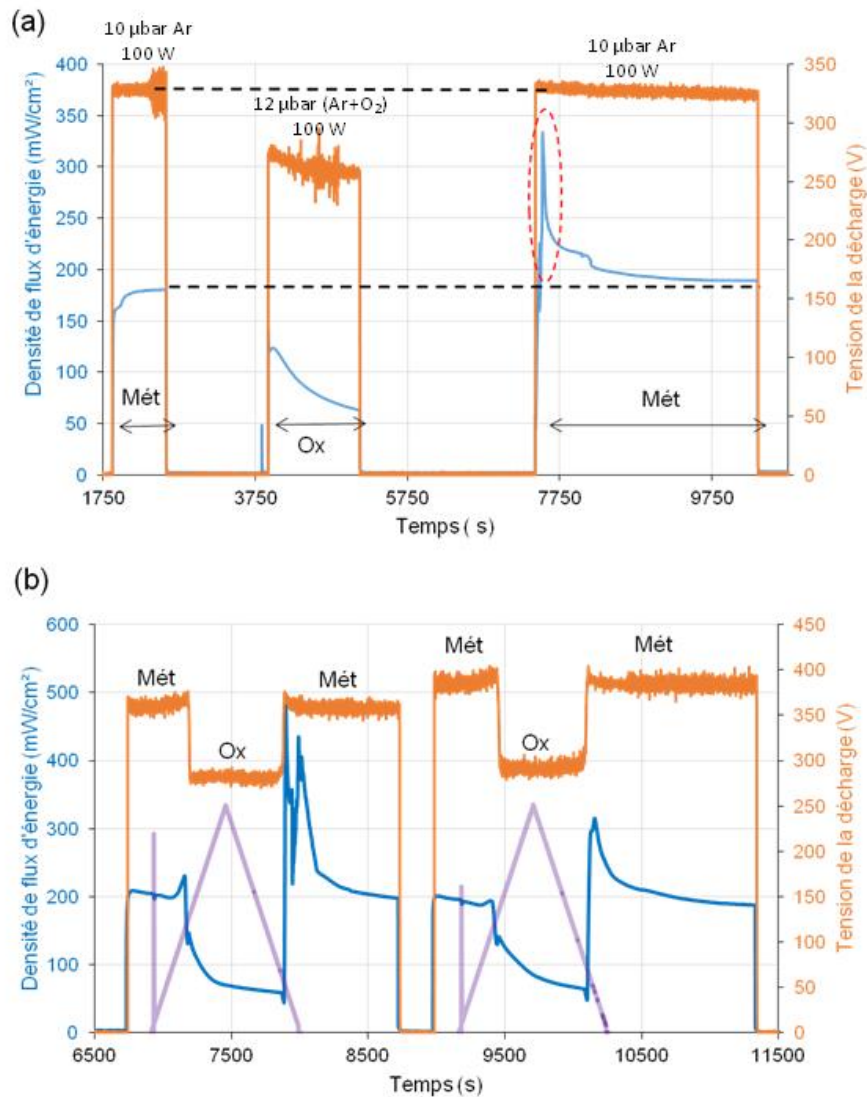


Figure III. 14. (a) Densité de flux d'énergie et tension de décharge en fonction du temps pour trois conditions différentes (10 µbar d'argon et 100 W pendant 11 min, 100 W avec 4 sccm d'O₂ et 10 sccm d'Ar à 12 µbar pendant 20 min et 100 W avec 10µbar d'argon pendant 48 min). (b) Densité de flux d'énergie et tension de la décharge en fonction du temps pendant les étapes d'augmentation puis de diminution du débit de O₂ (100W-10µbar).

Pour les signaux représentés sur la figure III.14.b, le débit d'oxygène augmente de 0 à 4.5 sccm puis diminue de 4,5 à 0 sccm (courbe violette), suivant la même procédure que celle utilisée sur la figure III.13. L'opération est renouvelée deux fois : pendant une décharge identique (100 W et 10 µbar). L'évolution de la densité de flux d'énergie et de la tension est mesurée en continu. Le pic de la densité de flux d'énergie visible lors de la transition Ox-Met d'Al indique des mécanismes différents de ceux observés lors de la transition Mét-Ox, pour laquelle aucun pic de cette ampleur (intensité et durée) n'est détecté. Lors des deux expériences une petite augmentation de la densité de flux d'environ 30 mW cm⁻² est visible juste avant la transition Mét-Ox. Elle peut être soit associée à l'augmentation de la tension soit,

comme dans le cas du titane elle peut être interprétée comme l'oxydation du film d'aluminium métallique en croissance. Dans des études précédentes nous avons néanmoins montré [Cormier, 2012] [Thomann, 2013] que l'oxydation du film d'aluminium était effectivement visible sur l'évolution de la densité de flux, mais avait lieu au moment de la transition. En effet, contrairement au Ti qui peut former plusieurs oxydes sous-stœchiométriques, l'aluminium ne stabilise qu'un seul oxyde Al_2O_3 . Il est donc nécessaire que la proportion en oxygène dans la phase gazeuse soit suffisante pour que la réaction exothermique de formation de ce composé ait lieu. Le pic peu intense visible au moment de la décroissance de la densité de flux dans la transition Mét-Ox est sans doute la signature de la formation des liaisons Al - O dans le film en croissance.

Pour essayer de comprendre l'origine de pic intense au passage Ox-Mét, des mesures avec le spectromètre de masse sont réalisées au cours des différentes étapes de la pulvérisation réactive d'Al. Comme mentionné dans le premier chapitre, les ions d'oxygène négatifs sont suspectés de jouer un rôle majeur dans le transfert énergétique, leur distribution énergétique a été spécialement suivie en fonction du débit d' O_2 . Les mesures obtenues entre -400 et 0 eV représentées sur la figure III. 15 font apparaître deux principaux pics en énergie ; l'un autour de -300 eV et l'autre autour de -100 eV. Le premier pic correspond aux O^- qui possèdent l'énergie de la gaine cathodique. Ces ions seraient donc créés à la surface de la cible. Le pic se décale vers les basses énergies quand la transition Mét-Ox se produit. Ce pic suit donc l'évolution de la tension de la décharge .Cependant, son intensité augmente quand le débit d' O_2 augmente ce qui indique que d'avantage d'ions sont formés. Sur la figure III.15. b, un pic apparaît autour de -130 eV uniquement en mode oxyde. Dans la littérature ce second pic est attribué à l'éjection de la cible d'ions O_2^- et leur dissociation en O et O^- . S. Mraz et al [Mraz, 2006] font mention également de la présence d'autres pics provenant de la dissociation d'ions MeO_x . Dans notre cas, AlO^- deviendrait Al^+ et O^{2-} . Si AlO^- acquière l'énergie maximale par accélération dans la gaine, soit 300 eV, O^- repart avec une énergie de 110 eV et Al une énergie 190 eV après dissociation. Ce mécanisme pourrait donc expliquer la présence du pic observé autour de 100 eV. D'autres ions O^- de faible énergie (entre -100 eV et 0 eV) sont détectés dont une partie pourrait provenir de la dissociation d'autres oxydes (AlO_2^- par exemple).

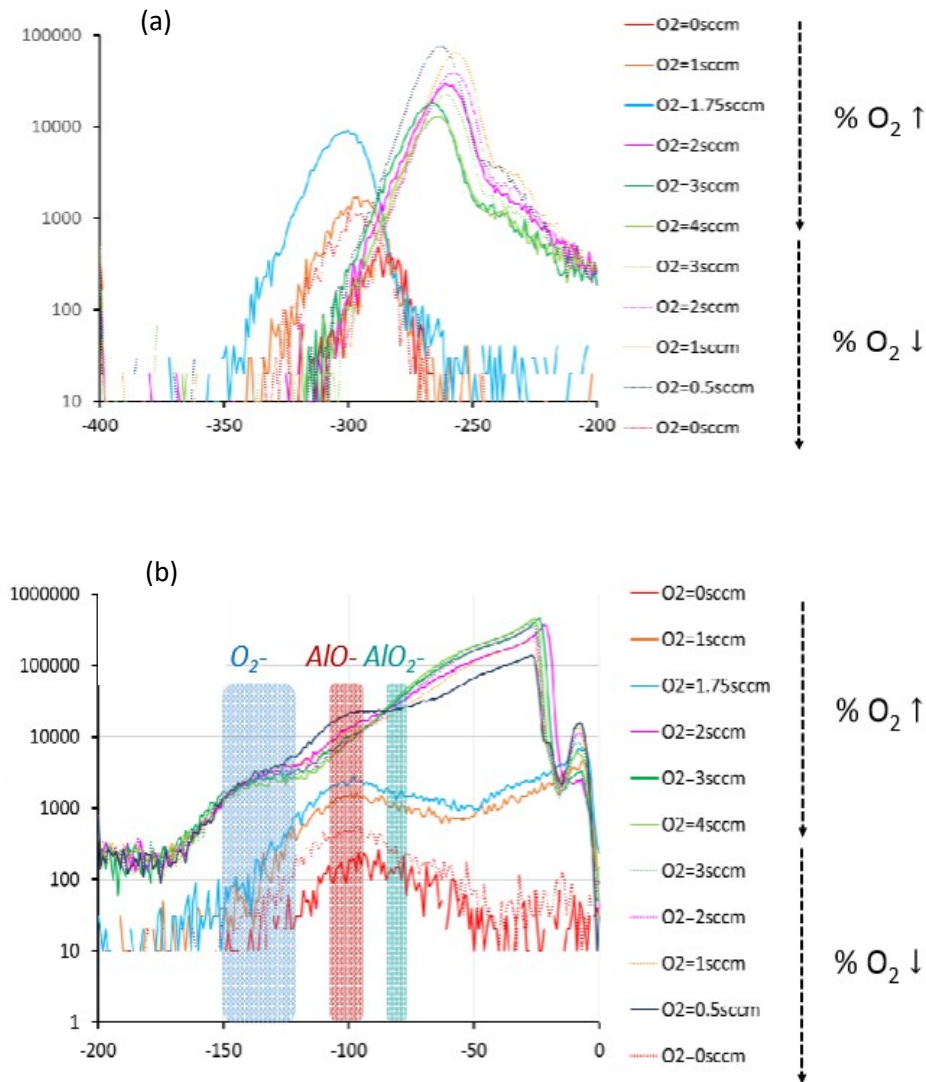


Figure III. 15. Fonctions de distribution en énergie des ions O^- (16 amu) pour différents débits d' O_2 (a) entre -400 et -200 V, (b) entre -200 et 0 V

Sur la figure III.16 on a représenté exactement les mêmes distributions d'énergie que la figure III.15, mais sous la forme d'une cartographie afin de faire mieux apparaitre les évolutions d'intensité et d'énergie. Il apparait clairement que la quantité d'ions négatifs est très importante avant la transition Ox-Mét. Juste après cette transition, elle chute très rapidement. Un petit gain d'énergie est alors visible au même titre qu'avant la transition Mét-Ox. Ce gain est dû à l'évolution de la tension décrite précédemment.

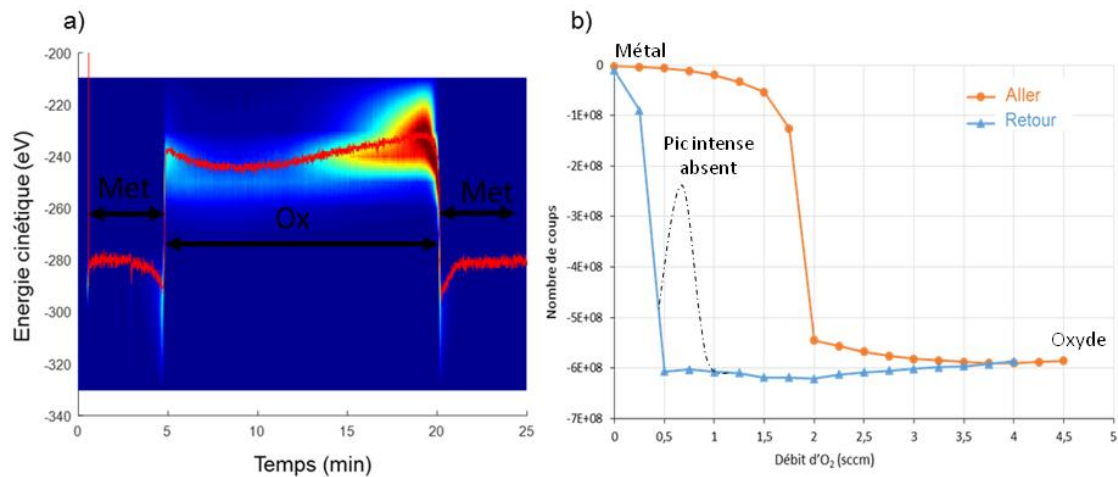


Figure III. 16. a) Distribution en énergie cinétique des ions négatifs O⁻ en fonction du temps (la courbe rouge correspond à l'évolution de la tension en fonction du temps). b) L'intégrale pondérée en fonction du débit d'oxygène.

Le flux d'énergie dû aux ions négatifs est calculé à partir de l'intégrale pondérée ($\Delta\phi_{O^-} = F_{O^-} \times E_{O^-}$) pour un débit d'oxygène croissant puis décroissant et représenté sur la figure III.16.b. Aucun pic n'est observé lors de la transition Ox-Mét, ce qui semble indiquer que l'augmentation de la densité de flux globale détectée avec le fluxmètre n'est pas liée aux ions négatifs O⁻ comme nous le supposions. Des mesures complémentaires sont nécessaires afin de trouver l'origine de ce transfert d'énergie intense. Elles n'ont malheureusement pas pu être réalisées dans le cadre de ce travail par manque de temps. Les évolutions d'autres espèces comme notamment les ions d'argon Ar⁺ (par spectrométrie de masse) et/ou les électrons secondaires (par sonde électrostatique) sont à étudier pour tenter de déterminer l'origine de ce pic de densité de flux d'énergie.

3. Synthèse

Dans ce chapitre l'énergie libérée lors de l'oxydation d'un film métallique sous O_2 a pu être mesurée à l'aide du fluxmètre. L'évolution temporelle de ce transfert a pu être reliée à l'alimentation en O_2 et/ou à la cinétique intrinsèque de la réaction selon les conditions d'exposition. Lors de la pulvérisation réactive d'une cible métallique en présence d' O_2 , les transitions Mét-Ox et Ox-Mét sont clairement détectée sur l'évolution du flux d'énergie.

Dans le cas du titane, différents phénomènes ont été mis en évidence. En effet, lorsqu'on augmente le pourcentage d' O_2 , un saut de densité de flux d'énergie avant la transition est mesurée tandis que la tension est stable. Cette augmentation a été attribuée à l'oxydation du film métallique en cours de croissance. Ce phénomène n'est pas observé pour des faibles % d' O_2 avec l'Al. Cela s'explique par le fait que le titane s'oxyde progressivement, et indique que le processus d'oxydation partiel du titane au niveau du substrat débute pour de faibles pourcentages d' O_2 (formation de TiO_x) contrairement à l'aluminium qui ne peut former qu'un seul oxyde [Chiba, 2009] et dont l'oxydation est plus tardive au moment où le pourcentage d' O_2 est suffisant pour former Al_2O_3 .

La transition Met-Ox est progressive pour les deux matériaux étudiés, car l'oxydation et le nettoyage de la cible par pulvérisation sont en compétition. Dans le cas d'Al, lors de la transition Ox-Mét, une brusque augmentation de l'énergie transférée est mesurée par le fluxmètre. La tension présente une évolution dans cette condition qui ne peut expliquer l'augmentation d'énergie. Dans le cas du titane, aucun pic n'est détecté. On suspectait au départ que ce pic était dû aux ions d'oxygène négatifs. Comme l'aluminium ne forme qu'un seul oxyde très stable, Al_2O_3 , quand le pourcentage d' O_2 diminue cet oxyde était supposé être violemment détruit ce qui pouvait mener à l'éjection massive d' O^- de forte énergie cinétique, la tension de décharge augmentant également lors de cette transition. Dans le cas de titane, on s'attend à une libération d'oxygène progressive lors de la réduction de TiO_2 en oxydes sous-stœchiométriques, et donc à l'absence d'un pic de forte intensité. Les analyses par spectrométrie de masse n'ont pas validé cette hypothèse et semblent indiquer que les ions d'oxygène négatifs, même s'ils portent une énergie cinétique élevée, ne peuvent pas à eux seuls expliquer le pic observé.

Références bibliographie pour le troisième chapitre

- [Bornholdt, 2013] Bornholdt, S, Itagaki, N, Kuwahara, K, Wulff, H, Shiratani, M, & Kersten, H. ***"Characterization of the energy flux toward the substrate during magnetron sputter deposition of ZnO thin films"***. Plasma Sources Science and Technology, 22(2), (2013), 025019.
- [Caillard, 2006] A. Caillard. ***"Elaboration d'électrodes de piles à combustible par plasma"***, Université d'Orléans, (2006), p46.
- [Cormier, 2012] Pierre-Antoine Cormier, ***"Étude des transferts d'énergie lors de l'interactions plasma/surface"***, Ecole doctorale EMSTU, Orléans, (2012).
- [Chiba, 2009] 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 AlO₂ reactive sputtering"***. Vacuum, 84(5): (2009), p629–632
- [Dussart, 2008]. Dussart, R, Thomann, A. L, Pichon, L. E, Bedra, L., Semmar, N, Lefauchaux, P & Tessier, Y. ***"Direct measurements of the energy flux due to chemical reactions at the surface of a silicon sample interacting with a SF₆ plasma"***, Appl. Phys, Lett 93, (2008), 131502.
- [Depla, 2007] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, and R. De Gryse. ***"Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides"***. J. Appl. Phys, 101(1):013301, (2007), p8, 88, 89.
- [Depla, 2008] D. Depla and S. Mahieu. ***"Reactive sputter deposition"***. Berlin, Springer, (2008), p88, 124.
- [Goeckner, 1991] M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan. ***"Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma"*** IEEE trans. Plasma science, 19 (2), (1991), p301-308.
- [Safi, 2000] I. Safi. ***"Recent aspects concerning dc reactive magnetron sputtering of thin films"***: Surface and Coatings Technology, 127(2–3):203 – 218, (2000). (Pages 87, 88, 89, 90).
- [Snyders, 2003] 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), p86, 87, 88, 90, 122, 123.
- [Stahl, 2010] Stahl, M., Trottenberg, T., & Kersten, H. ***"A calorimetric probe for plasma diagnostics"***. Review of Scientific Instruments, 81(2), (2010), p1–5.

- [[Thomann, 2013](#)] Thomann, A. L., Cormier, P. A., Dolique, V., Semmar, N., Dussart, R., Lecas, T., Brault, P. **"Energy transferred to the substrate surface during reactive magnetron sputtering of aluminum in Ar/O₂ atmosphere"**. Thin Solid Films, 539, (2013), 88–95.
- [[Vaquila, 1997](#)] Vaquila, I., Passeggi, M. C. G., & Ferrón, J. **"Oxidation process in titanium thin films"**. Physical Review B, 55(20), (1997), 13925.
- [[Vaquila, 1999](#)] Vaquila, I., Vergara, L. I., Passeggi, M. C. G., Vidal, R. A., & Ferron, J. **"Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation"**. Surface and Coatings Technology, 122(1), (1999), p67-71.
- [[Yamamura, 1996](#)] YAMAMURA, Y., & TAWARA, H. **"Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence"**. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 62(2), (1996), 149–253.

Quatrième chapitre :

Etude de la pulvérisation magnétron d'une cible magnétique

1. La technique de dépôt : La pulvérisation magnétron	113
1.1. <i>À partir de l'incandescence de la cible et la loi de Wien</i>	113
1.2. <i>À partir de la mesure de flux d'énergie</i>	114
2. La technique de dépôt : La pulvérisation magnétron	118
2.1. <i>Evolution du champ magnétique au-dessus de la cible de Ni en mode HCM (Hot Cathode Magnétron) et en mode CCM (Cold Cathode Magnetron)</i>	119
2.2. <i>Etude des dépôts synthétisés avant et après la transition</i>	123
2.3. <i>Spectrométrie de masse en mode HCM</i>	125
3. Synthèse	127

Pour ce quatrième chapitre, deux cibles de Nickel de 1 mm d'épaisseur ont été utilisées: l'une de 2 pouces pour le magnétron d'Angström science et l'une de 1 pouce pour le magnétron de K. J. Lesker. Les expériences ont été réalisées avec la bride magnétron en position verticale et dans de l'argon à un débit de 10 sccm et une pression égale à 10 μ bar. Le générateur DC Pinnacle plus a été utilisé pour cette étude. Un appareil photo a été placé en dehors de l'enceinte, orienté vers le magnétron à travers un hublot en quartz, pour suivre l'évolution de la surface de la cible pendant le procédé de pulvérisation. L'emploi du fluxmètre a permis d'estimer la température de la cible. L'évolution du champ magnétique traversant la cible a été étudiée en mode HCM (Hot Cathode Magnetron) et en mode CCM (Cold Cathode Magnetron) pour mettre en évidence la transition ferro-paramagnétique. Des dépôts ont été réalisés avant et après la transition et caractérisés.

1. Estimation de la température de la cible de Ni

1.1. À partir de l'incandescence de la cible et la loi de Wien

Les expériences avec la cible de nickel de 1 pouce clampée magnétiquement ont montré que la luminosité du plasma augmente lorsque la puissance augmente, ce qui était attendu, puisque le plasma devient plus dense. Cependant un autre phénomène a été mis en évidence ; à 50 W, la cible devient incandescente et le reste quelques secondes après l'extinction du plasma. Ce phénomène n'est pas observé à des puissances plus faibles. Cela indique qu'à cette condition, la cible atteint une température suffisamment élevée pour émettre dans le visible. La figure IV.1 montre des photos de la cible de nickel à trois puissances différentes (17, 30 et 50 W) et juste après l'extinction à 50W.

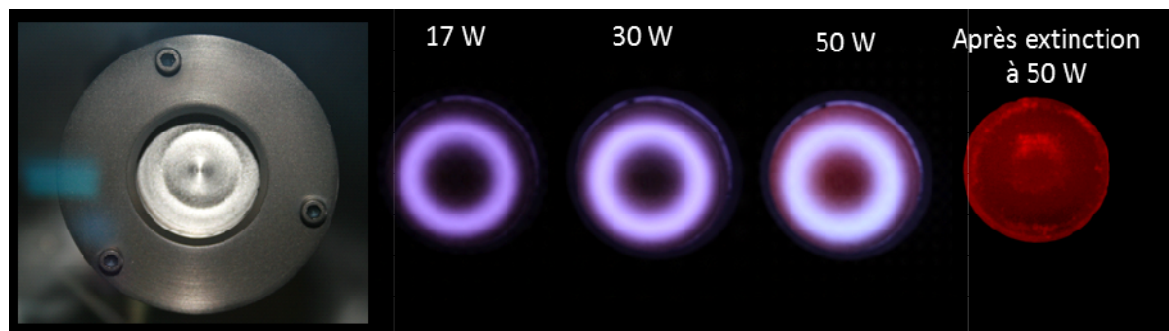


Figure IV. 1. Photos de la cible de nickel (1") à différentes puissances plasma et après extinction à 50 W

La couleur de la cible incandescente (à 50W) peut donner des indications sur sa température de surface. D'après la loi de Wien, à des températures inférieures à 1000 K, une surface émet dans l'IR. A 1000 K et à des températures plus élevées, cette surface émet également dans le visible, comme présenté sur la figure IV.2. L'utilisation de la couleur d'un métal incandescent pour estimer sa température est courante en métallurgie. La couleur rouge cerise foncée que nous avons observée est associée à une gamme de température allant de 650°C («rouge foncé ») à 750°C (« cerise foncé »). Pour des températures supérieures, la couleur s'éclaircit : « cerise clair » à 800°C, « orange » à 900°C et vire au blanc au-delà de 1000°C [tiré de <https://en.wikipedia.org/wiki/Incandescence>] Cette observation seule nous permet de supposer que la température du Curie (bien inférieure à 650°C) a été atteinte et dépassée durant la pulvérisation à 50 W. Pour la connaître plus précisément il est nécessaire de faire appel à une autre méthode.

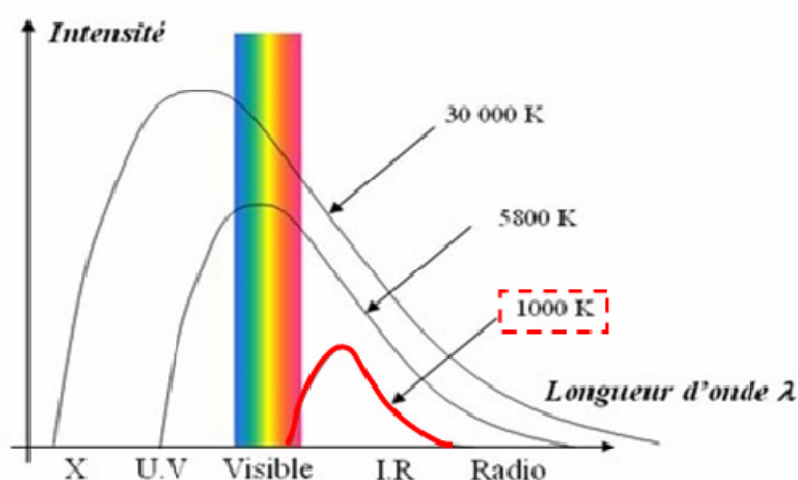
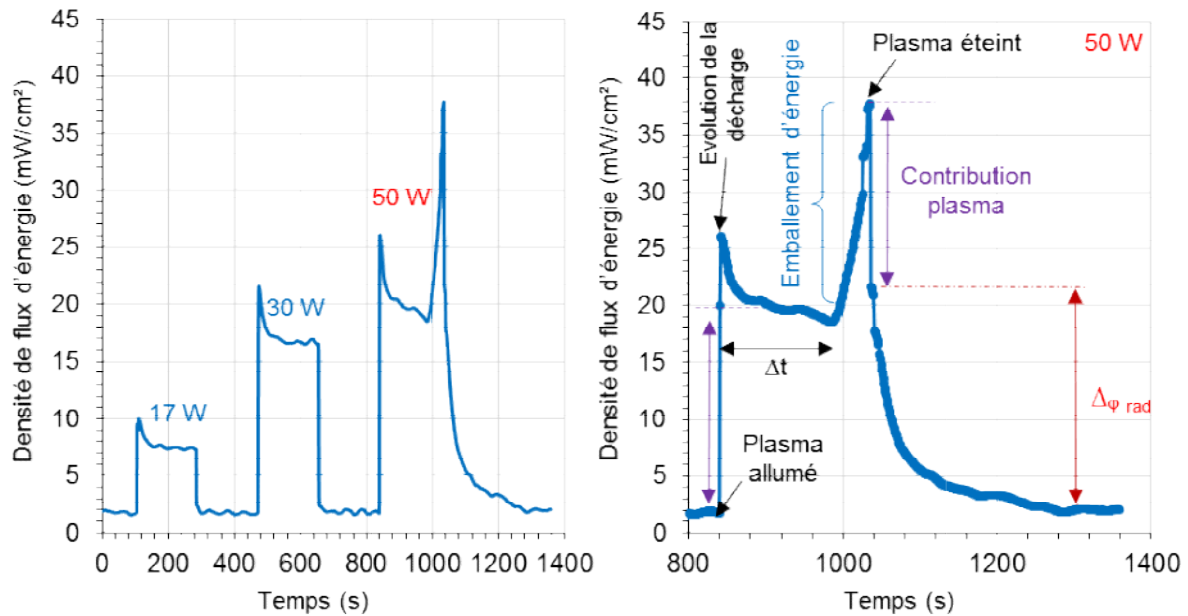


Figure IV. 2. Représentation schématique de l'intensité lumineuse émise par une surface en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures [tiré de <https://en.wikipedia.org/wiki/Incandescence>]

1.2. À partir de la mesure de flux d'énergie

Le rayonnement émis par la cible peut être détecté par le fluxmètre. Pour cela, il a été fixé à 7 cm de la même cathode magnétron (1 pouce). La figure IV.3 montre l'évolution du flux d'énergie collecté par le HFM à trois puissances plasma différentes (17, 30 et 50 W) et un zoom sur la dernière condition (50 W).



Comme vu dans le deuxième chapitre, le pic au début de chaque créneau est dû le plus souvent à l'évolution des paramètres électriques de la décharge (nettoyage de l'oxyde natif à la surface de la cible). La densité de flux d'énergie atteint ensuite un état stationnaire au bout d'une trentaine de secondes. Pour les faibles puissances (17 et 30 W), des créneaux presque carrés avec des plateaux sont ainsi observés. Cependant, à 50 W, le flux d'énergie augmente brusquement et significativement après 2 min de fonctionnement jusqu'à un flux égal à 38 mW/cm². Une fois le plasma éteint, une partie du flux diminue instantanément et une autre partie diminue lentement. Cette dernière correspond à la contribution IR provenant de la cible chaude dont la température décroît progressivement. Quand le flux commence à s'emballer, on note que la cible devient incandescente. On note également une augmentation de la tension de la cathode de 360 à 390 V pour 50W. Cette évolution est révélatrice d'une modification des conditions de la décharge et peut être attribuée à une évolution du champ magnétique des aimants du magnétron. En effet, une fois la température de Curie dépassée, comme suggéré par l'incandescence de la cible, pour la configuration 1 pouce, même si le contact thermique est détérioré, il n'y a pas d'écrantage entre la cible et le corps du magnétron. Ainsi l'augmentation de la température de la cible peut influencer l'efficacité du refroidissement des aimants. En

effet, les aimants utilisés en Néodyme-Fer-Bore perdent environ 0.1% de leur propriété magnétique par degré dans la gamme 0-100°C. Une perte du confinement magnétique induit une diminution du courant d'ions sur la cathode et donc une augmentation de la tension (en valeur absolue) pour maintenir la puissance de consigne.

On définit Δt comme le temps entre le début de la décharge et l'emballement de la densité de flux d'énergie. Comme le montre la figure IV.4, ce temps diminue quand la puissance augmente, indiquant que ce nouveau régime de pulvérisation est atteint plus tôt. Cela suggère une dépendance avec la température de la cible. Ainsi on attribue l'emballement d'énergie dans ce cas à la déconnexion magnétique/thermique de la cible quand elle atteint T_c comme schématisé sur la Figure IV.5. Son refroidissement est donc moins efficace et sa température augmente rapidement induisant une importante émission radiative.

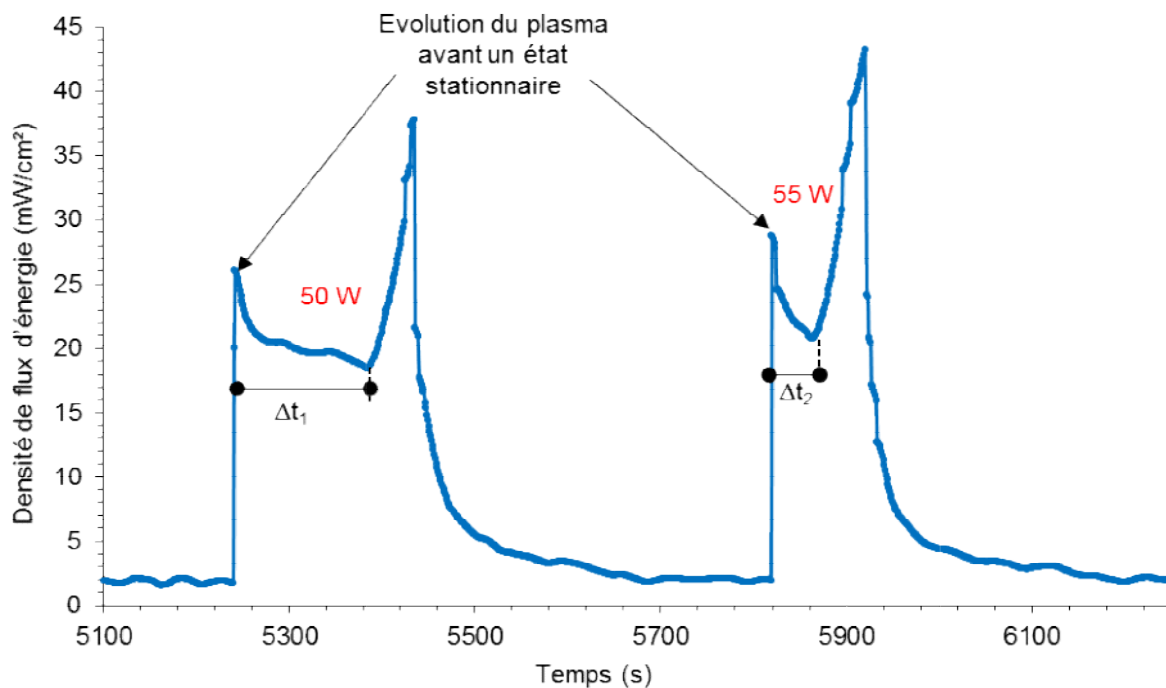


Figure IV. 4. Densité du flux d'énergie en fonction du temps pour une cible de nickel d'un pouce à 50 et 55 W.

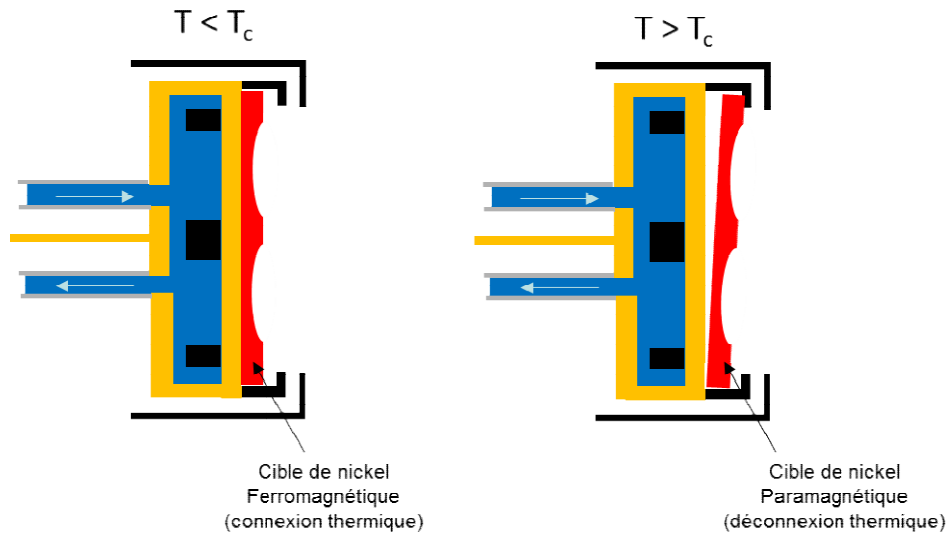


Figure IV. 5. Cible de nickel sur la cathode magnétron 1 pouce refroidie. A gauche : avant d'atteindre T_c . A droite : après T_c (connexion thermique détériorée).

Le flux radiatif ϕ_{rad} , détecté par le HFM après l'extinction du plasma, permet d'estimer la température de la surface de la cible à l'aide de la loi de Stefan-Boltzmann (cf. Equation IV.1). Etant donné que la pastille de cuivre fixée sur le HFM a été couverte précédemment par un dépôt de nickel, on peut en première approximation considérer que la surface émettrice et collectrice présentent la même émissivité : celle du Ni. Cela implique également de faire l'hypothèse que les états de surface sur la cible et la pastille sont identiques.

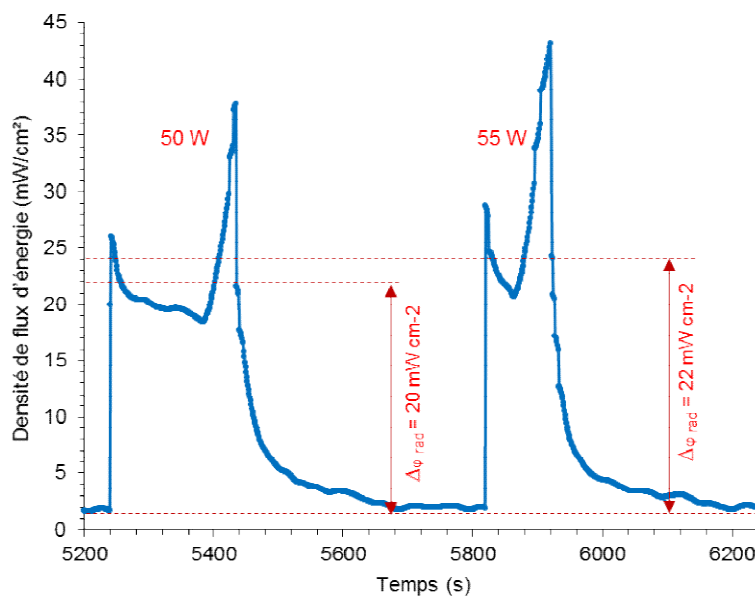


Figure IV. 6. Evolution de la densité de flux d'énergie en fonction du temps pour 50 W et 55 W : Evaluation de la part de l'émission IR due à l'échauffement de la cible de Ni.

$$\varphi_{\text{rad}} = f_{\text{Ni/Cu}} \sigma (\varepsilon_{\text{Ni}} T_{\text{Ni}}^4 - \varepsilon_{\text{Ni}} T_{\text{Cu}}^4) \quad \text{Equation IV.1}$$

Avec :

φ_{rad} : Le flux radiatif émis par la cible de Ni et absorbé par la pastille de Cu

σ : La constante de Stefan Boltzmann = $5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

ε_{Ni} : L'émissivité du nickel. Une valeur de 0.2 a été choisie ce qui correspond à une valeur médiane entre celles obtenues pour un nickel poli et rugueux

T_{Ni} : La température de la cible, T_{Cu} : La température du HFM (5°C)

$f_{\text{Ni/Cu}}$: Le facteur de forme entre la cible et la pastille de cuivre (0.03)

Le flux radiatif pour 50 W est de 20 mW/cm² d'après la Figure IV.6. La température de la surface de la cible calculée est de 700°C. Cette valeur est en accord avec l'estimation basée sur la couleur de la cible incandescente. Il faut garder à l'esprit que l'incertitude sur l'émissivité de la cible à utiliser dans ces calculs est élevée. Si on applique les valeurs extrêmes de 0.07 attendue pour le nickel poli et 0.7 attendu pour nickel rugueux, l'intervalle de température concerné est large de 500 et 900 °C. Dans le chapitre 5, lors de l'étude de la pulvérisation d'une cible « chaude » d'aluminium, nous verrons qu'une valeur moyenne de 0.2 permet d'avoir une estimation correcte de la température de surface de la cible. Les ordres de grandeurs des émissivités des métaux étant similaires pour les états de surface lisses, rugueux ou pour les oxydes, il paraît raisonnable d'utiliser cette même valeur pour le nickel. L'important ici est que nous avons la preuve que la température de Curie est dépassée. La cible n'est plus ferromagnétique et devient paramagnétique. Au-dessus de cette transition, le champ magnétique du magnétron n'est plus écrané, ce qui devrait permettre un meilleur confinement du plasma et conduire à un procédé de pulvérisation amélioré, si les aimants du magnétron ne sont pas affectés.

2. Etude de la transition ferro-paramagnétique

Afin de mettre clairement en évidence la transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique, l'évolution de l'intensité du champ magnétique au-dessus d'une cible de nickel a été mesurée avec le capteur à effet Hall dans différentes conditions expérimentales en mode HCM et en mode CCM. Les deux évolutions sont par la suite comparées.

2.1. Evolution du champ magnétique au-dessus de la cible de Ni en mode HCM (Hot Cathode Magnétron) et en mode CCM (Cold Cathode Magnetron)

Cette expérience a été réalisée avec une cible de nickel de 2 pouces déconnectée thermiquement avec la rondelle d'alumine placée entre la cible et le magnétron. Le capteur est placé approximativement au-dessus (8 mm) du racetrack de la cible et est positionné de façon à être sensible à la composante radiale du champ. La figure IV.7 représente l'évolution de la tension de la décharge et de la tension du capteur magnétique en fonction du temps pour une condition plasma (50 W). On rappelle qu'une tension de 2.6 V correspond à un champ nul.

Quatre zones différentes sont identifiées sur le graphe:

- ❖ Zone ①: Une chute de la tension de la décharge accompagnée par une augmentation du champ magnétique est observée. Ces évolutions sont attribuées à une augmentation de la température de la cible favorisée par sa déconnection jusqu'à sa température de Curie. Comme discuté juste avant, à cette température, la cible de nickel devient paramagnétique et les lignes de champ sont moins réduites. Il en résulte une diminution de la tension plasma pour maintenir la décharge à puissance constante. C'est la transition vers le mode paramagnétique. Etant donné la sensibilité du capteur (2 mV/gauss), le champ mesuré était de 185 gauss au démarrage du plasma et de 260 gauss après la transition.
- ❖ Zone ②: A des températures supérieures ou égale à T_c , la tension de la décharge est stable, ainsi que le champ magnétique qui reste important jusqu'à l'extinction du plasma. La cible est ici paramagnétique.
- ❖ Zone ③: Après l'extinction du plasma, la cible reste chaude pendant un certain temps, le champ magnétique reste important.
- ❖ Zone ④: La cible commence à refroidir et regagne progressivement son caractère ferromagnétique. Quand la cible redevient complètement ferromagnétique, on retrouve la valeur initiale de tension du capteur magnétique.

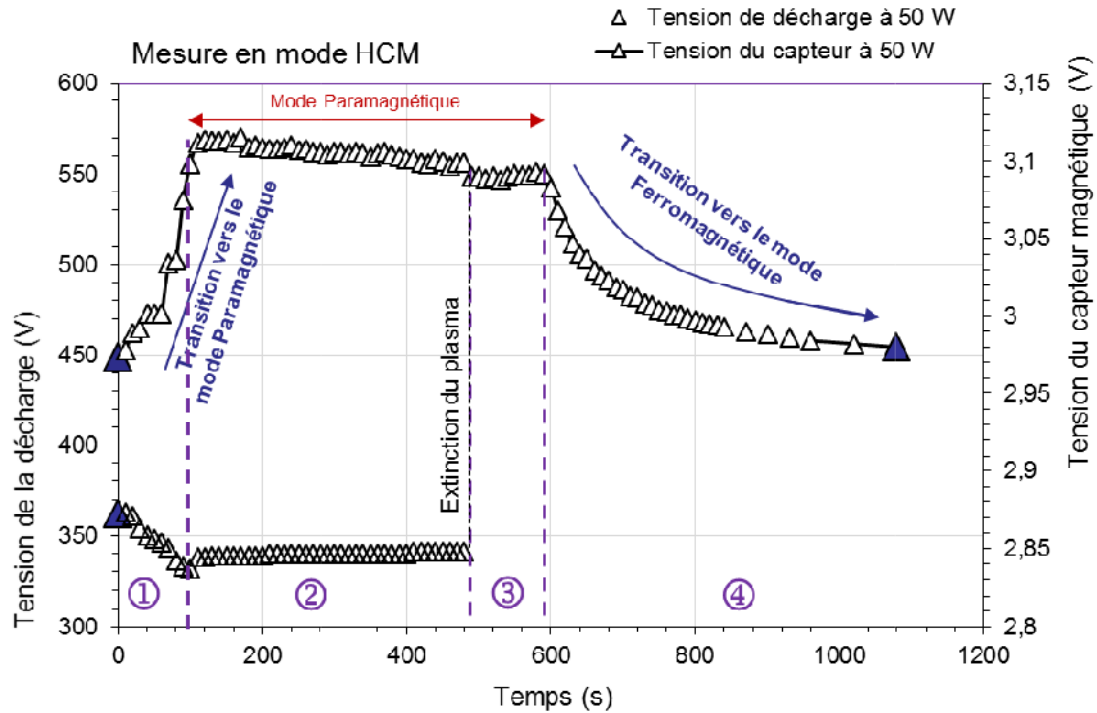


Figure IV. 7. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode HCM pour une condition plasma (cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, 50 W, distance capteur-cible : 8 mm environ, 2.6 V = 0 gauss)

D'autres puissances plasma sont appliquées sur le magnétron dans les mêmes conditions. Des mesures de tension et de champ magnétique sont réalisées pour chaque condition et représentées sur la figure IV.8. La cinétique dans la zone 1 est trouvée plus rapide quand la puissance est importante. Cela est à relier à l'intervalle de temps Δt défini plus haut et vient du fait que plus la puissance est élevée, plus tôt la température T_c est atteinte.

Dans la zone 2, Il est intéressant de remarquer que la tension est stable une fois la transition passée contrairement à ce qui a été observé dans le cas du magnétron 1 pouce. Cette différence de comportement est sûrement dû aux deux méthodes de clamping employées. Nous pensons qu'en présence d'une pièce d'alumine entre l'arrière de la cible et le magnétron, l'écrantage thermique est plus efficace et le système de refroidissement n'est pas ou peu affecté. La température des aimants n'est donc pas modifiée.

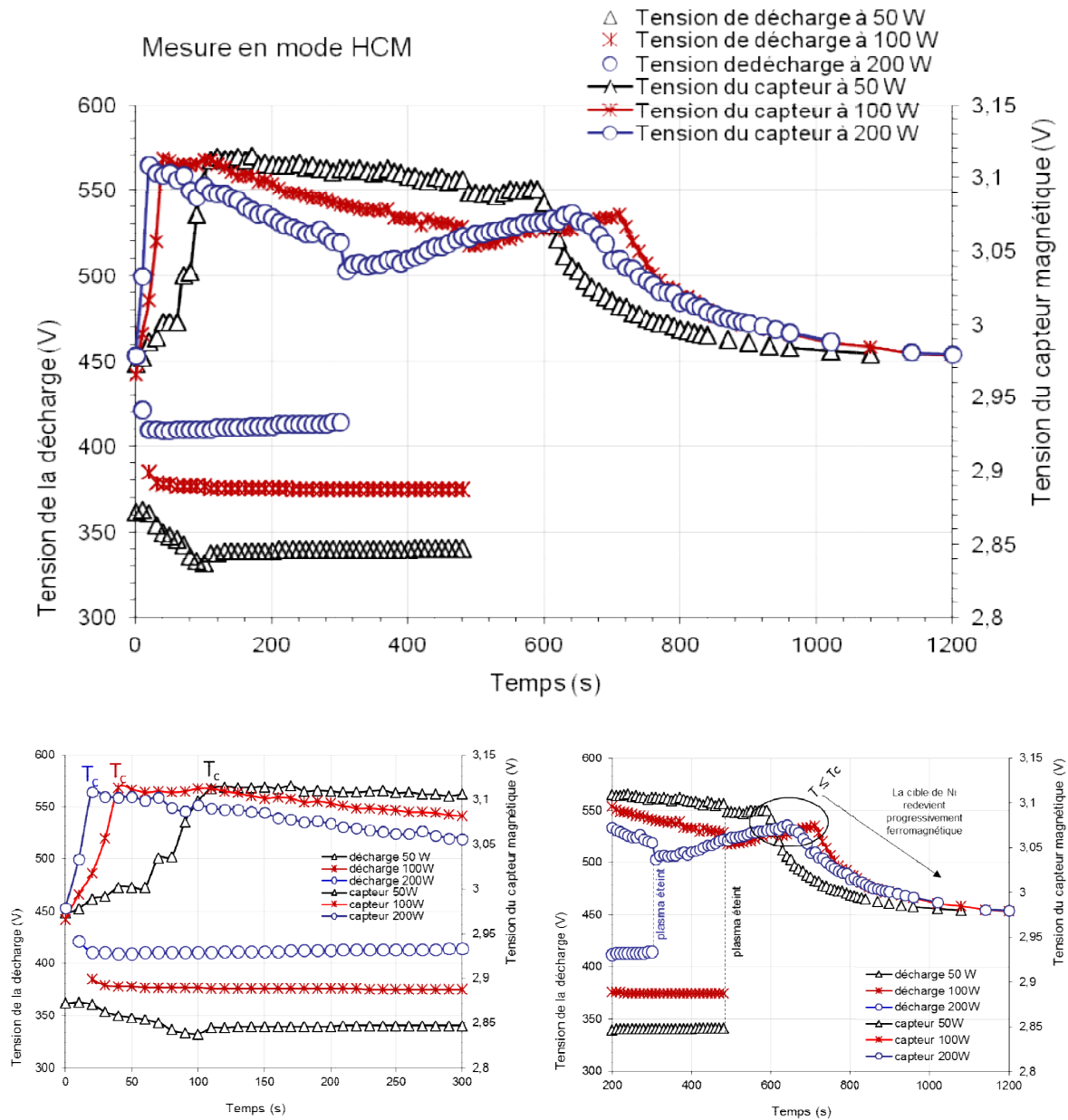


Figure IV. 8. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode HCM pour trois conditions plasma (50, 100 et 200 W, cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, distance capteur-cible : 8 mm, 2.6 V = 0 gauss). b): zoom sur la transition ferromagnétique paramagnétique de la cible. c): zoom sur la transition paramagnétique ferromagnétique de la cible

Néanmoins, le champ magnétique diminue légèrement avec le temps dans cette zone. Cette diminution est d'autant plus marquée que la puissance est importante. Cela peut être attribué dans ce cas plutôt au chauffage du capteur, placé très près de la cible chaude, pendant la mesure (température maximale d'utilisation d'après constructeur : 105°C).

Après l'extinction de la décharge, dans la zone 3, la cible reste chaude et paramagnétique quelques secondes avant de refroidir. Le retour à l'état ferromagnétique est plus long quand la puissance est importante vu la température plus élevée sans doute atteinte à cette condition.

Ces nettes évolutions de champ magnétique et de tension de décharge sont absentes en mode CCM. La figure IV.9 représente l'évolution de ces deux paramètres en fonction du temps pour deux conditions plasma. Sur cette figure, un nouveau capteur a été utilisé, le précédent ne fonctionnant plus. La tension est constante pendant toute la mesure pour les deux conditions. La tension sur le capteur qui correspond à l'intensité du champ magnétique au-dessus de la cible varie très peu par rapport au mode HCM. La diminution de la tension accompagnée par l'augmentation du champ magnétique n'est pas observée ici, preuve qu'elle est bien reliée à l'évolution de la température de la cible et au passage de la température de Curie.

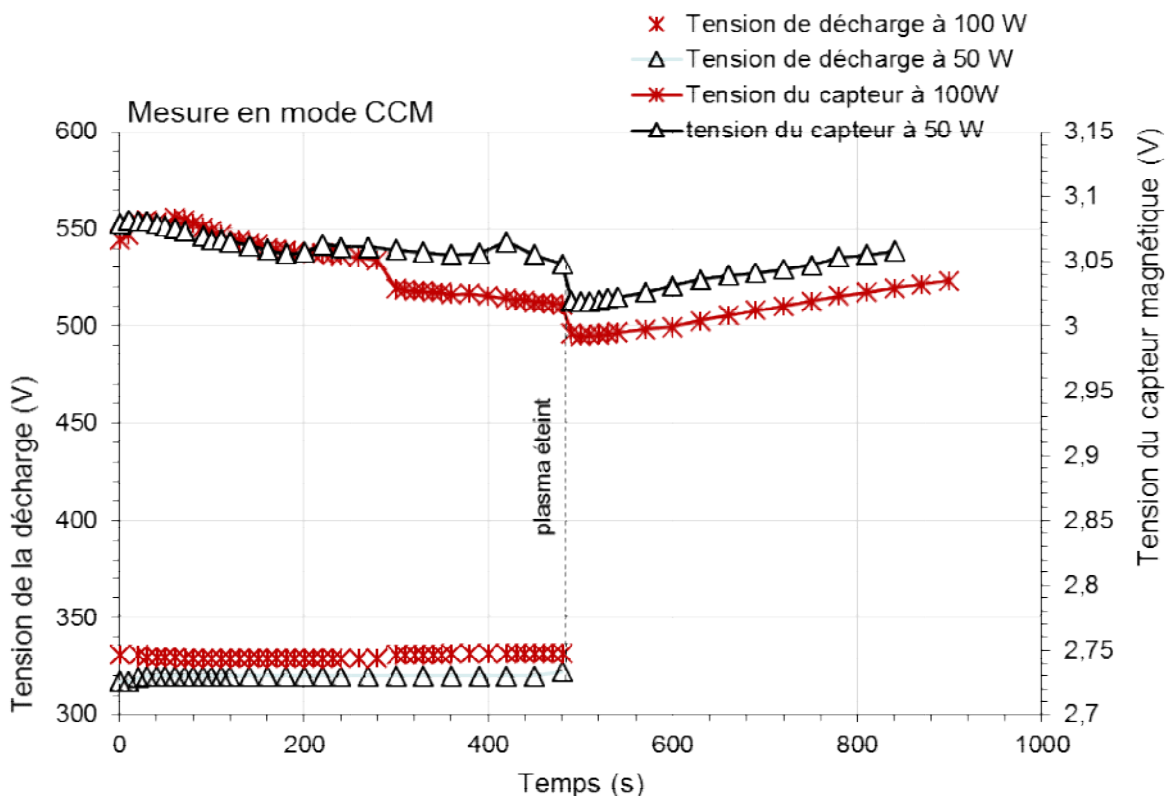


Figure IV. 9. Evolution de la tension de la décharge (axe principal) et de la tension sur le capteur magnétique (axe secondaire) en fonction du temps en mode CCM pour deux conditions plasma (50 et 100 W, cible de Ni de 2" et 1 mm d'épaisseur, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm, distance capteur-cible : 8 mm, 2,6 V = 0 gauss)

2.2. Etude des dépôts synthétisés avant et après la transition

Deux dépôts, un à chaud et un à froid, ont été réalisés avec la même cible de nickel (1 pouce et clamping magnétique) à la même puissance plasma et pour la même durée. Les films minces de Ni ont été déposés dans les deux conditions sur des wafers de silicium. Pour effectuer le dépôt à partir d'une cible froide, le plasma est directement allumé à 30 W. D'après les mesures faites préalablement avec le fluxmètre (cf. Figure IV.10), il apparaît que la densité de flux due au plasma dans ces conditions pendant le dépôt est de l'ordre de 15 mW/cm². Pour le dépôt à partir d'une cible chaude, le plasma est allumé à 55 W pour chauffer la cible tout en protégeant le substrat par un cache. Une fois l'augmentation de tension observée et l'emballement de flux d'énergie atteint, la puissance est réduite à 30 W et le substrat n'est plus protégé. La cible reste alors incandescente. Le dépôt est réalisé ainsi après la transition ferromagnétique paramagnétique de la cible. Dans ces conditions la densité de flux est stabilisée à 35 mW/cm² à partir de d'environ 300 s. Comme le montre la Figure IV.10, le dépôt est lancé lorsque cette stabilisation est atteinte, c'est-à-dire qu'il a été réalisé avec une contribution plasma du même ordre de grandeur qu'à froid et une contribution IR d'environ 20 mW/cm².

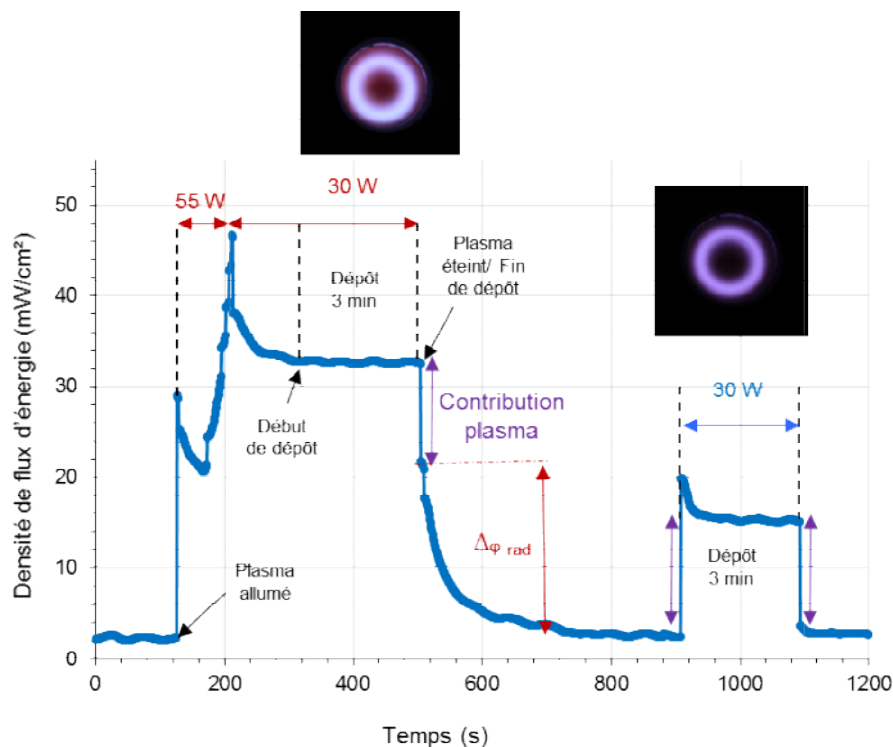


Figure IV. 10. Densité de flux d'énergie mesuré pendant deux pulvérisations à puissance identique et à deux températures de cibles différentes : HCM (avec une cible chaude), CCM

(avec une cible froide) (cible de Ni de 2", distance cible-HFM ou porte substrat=7 cm, pression : 10 μ bar, Ar : 10 sccm)

Après une pulvérisation pendant 15 min à 30 W, l'épaisseur du film de Nickel a été mesurée par MEB en section transverse ; elle est représentée sur la figure IV.11. La vitesse de dépôt a été trouvée environ 20% plus élevée avec la cible chaude. Tandis que la structure colonnaire ($\sim$ densité du film) est trouvée similaire pour les deux dépôts.

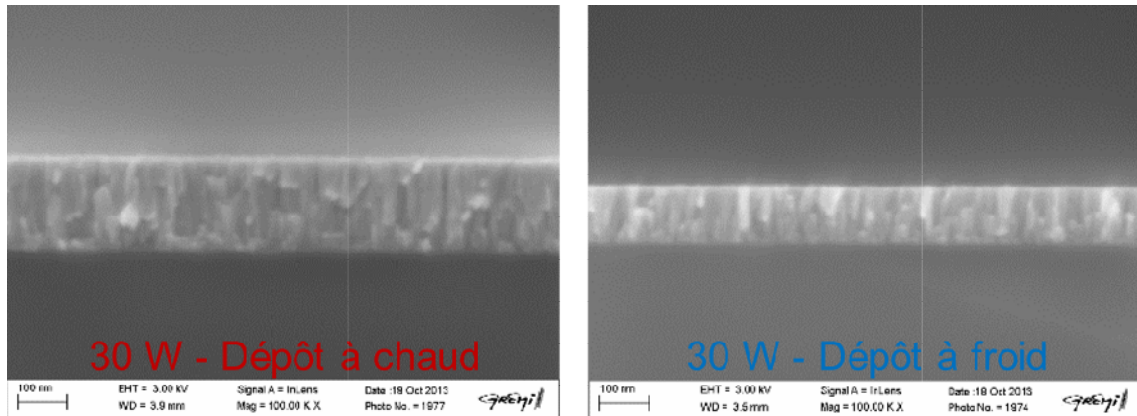


Figure IV. 11. Images MEB de deux dépôts de nickel de 15 min chacun réalisés à 30 W et à 7 cm de la cible

D'autres dépôts de nickel ont été réalisés à partir d'une cible de 2 pouces en mode CCM ou HCM sur des substrats de silicium. Les films obtenus sont analysés par profilométrie et par RBS pour mesurer respectivement l'épaisseur et le nombre d'atomes par cm^2 . Le temps de dépôt en mode HCM et CCM est le même pour une même puissance. Ce temps est diminué à mesure que la puissance augmente : 15, 7,5 et 5 min pour respectivement 50, 100 et 150W. Les nombres d'atomes déposés sont comparés à puissance identique sur la figure IV.12.

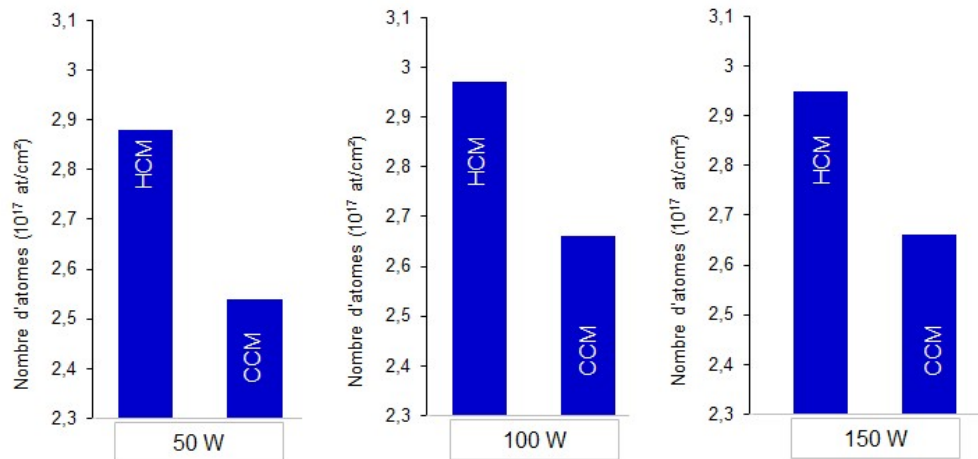


Figure IV. 12. Quantité d'atomes de Ni (10^{17} at/cm²) pour différentes puissances pour les deux régimes de dépôt (CCM : dépôt à partir d'une cible froide, HCM : dépôt à partir d'une cible chaude)

Quelle que soit la puissance plasma, la quantité d'atomes de nickel déposée est trouvée 10 à 13% plus importante en mode HCM (cf. Figure IV.12). D'après les images MEB observées sur la figure IV.11, la morphologie des dépôts est similaire pour les deux modes HCM et CCM. On peut donc en déduire que l'augmentation de la température de la cible ne semble pas jouer un rôle sur le mode de croissance du film mais influence l'efficacité de pulvérisation.

2.3. Spectrométrie de masse en mode HCM

Des mesures avec le spectromètre de masse sont réalisées en mode HCM pour apporter des informations complémentaires sur la pulvérisation d'une cible chaude de nickel. L'analyse a été réalisée en mode RGA afin d'ioniser les atomes de nickel et de détecter les ions créés. L'énergie de ces ions dépend directement de l'énergie des atomes incidents. Cependant, la distribution en énergie (iedf) peut être légèrement affectée par le passage dans la cellule d'ionisation du spectromètre. La distribution a ainsi été mesurée à différents intervalles de temps après l'amorçage du plasma correspondant à différentes températures. Les résultats sont représentés sur la figure IV.13.

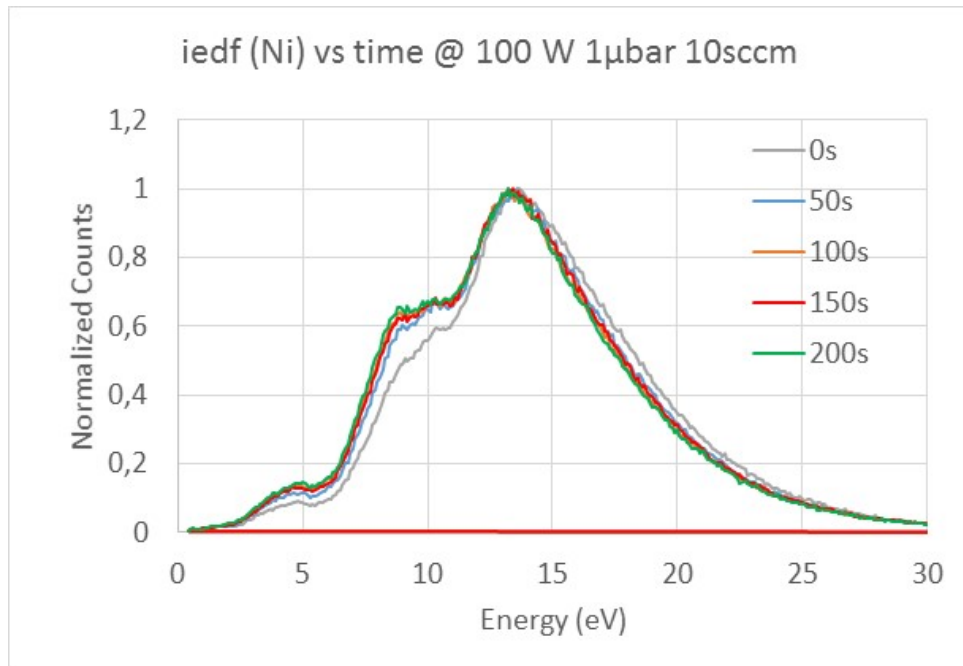


Figure IV. 13. Évolution de la distribution en énergie en fonction du temps (temps croissant = température de la cible croissante) pour une seule condition plasma (le spectromètre est placé à 20 cm de la cible de nickel de 2 pouces, mode HCM, pression : 1 μ bar, Ar : 10 sccm, puissance plasma : 100 W)

La distribution s'étale de 5 à 20 eV. Elle présente trois pics centrés sur 5, 8 et 13 eV. La seule différence notable, quand la température de la cible augmente au cours du temps, est la légère augmentation de la contribution à basse énergie (8 eV). Cette contribution peut être attribuée à un mode d'éjection des atomes différent de la pulvérisation qui serait favorisé à haute température. En effet, il a été mentionné dans les chapitres précédents que quand la température augmente, la pulvérisation peut être assistée par évaporation [Allain, 2003]. Ce pourrait donc être l'indication que de l'évaporation ou de la sublimation assiste la pulvérisation dans nos conditions d'expériences. Cependant les températures estimées étant assez éloignées de la température de fusion de Ni (1455°C à 1 atm), et la tendance observée en spectrométrie de masse très ténue, il est nécessaire de faire des mesures complémentaires avant de conclure sur ce point.

3. Synthèse

La production de dépôts de matériaux magnétiques avec des dispositifs traditionnels de pulvérisation cathodique magnétron est actuellement limitée. Une des principales raisons est le caractère magnétique du matériau qui écranter les lignes du champ du magnétron. Favoriser la montée en température d'une cible ferromagnétique au-delà de sa température de curie pendant sa pulvérisation peut être une solution pour améliorer la vitesse de dépôt ainsi que la qualité des films déposés.

Le HFM, couplé à des observations de l'incandescence de la cible, a permis de donner un ordre de grandeur de la température.

Le suivi de l'évolution du champ magnétique au-dessus de la cible à partir de la tension d'un capteur à effet hall et de celle de la tension a permis de mettre clairement en évidence la transition ferro-paramagnétique.

Les dépôts réalisés pour cette étude ont montré une vitesse de dépôt améliorée de 10 à 13% en termes de quantité d'atomes (atomes/cm²) et de 20% en termes d'épaisseur (nm) en mode HCM par rapport au mode CCM. Ces pourcentages sont équivalents à ceux trouvés dans la littérature [[Eltekov, 1986](#)].

Cinquième chapitre :

Etude de la pulvérisation magnétron d'une cible chaude

1. Estimation de la température et de l'émissivité de la cible	131
1.1. A partir de thermocouples	131
1.2. A partir de la caméra infrarouge	133
1.3. A partir de la mesure de la densité de flux d'énergie	136
2. Influence de la température sur les dépôts	138
2.1. Définition des conditions de dépôt	138
2.2. Mesure de la densité de flux d'énergie et de la tension de la cathode	139
2.3. Estimation de la température de la cible	144
2.4. Caractérisation des films d'aluminium	148
3. Synthèse	155

Pour cette étude, les deux magnétrons de 2 pouces utilisés ont été placés horizontalement en bas du réacteur pour éviter l'écoulement de la cible en cas de fusion. Deux matériaux ont été étudiés : l'Al et le Cu qui possèdent des températures de fusion très différentes, respectivement 660°C et 1085°C à pression atmosphérique. L'évolution de la température à l'arrière de la cible a été mesurée avec les thermocouples pour différentes conditions. Pour estimer la température à la surface de la cible en contact avec le plasma, les résultats obtenus avec le HFM et la caméra IR ont été corrélés. Des dépôts d'Al ont été réalisés dans les deux configurations ; « chaude » (HCM) et « froides » (CCM) et caractérisés

1. Estimation de la température et de l'émissivité de la cible

1.1. A partir de thermocouples

Les mesures de température avec les thermocouples (insérés dans le creuset) à l'arrière de la cible de cuivre ont montré que la température à la position du racetrack est légèrement plus importante que la température à la position du centre de la cible quand la décharge est allumée (une différence de $\approx 5^\circ\text{C}$). Une fois la décharge éteinte, cette différence disparaît et la température s'homogénéise très rapidement sur toute la surface arrière de la cible. Un exemple de mesure de température avec le thermocouple central pour une condition plasma est montré sur la figure V.1. L'évolution de cette température pendant le procédé de pulvérisation en fonction du temps montre que le processus se fait sur trois étapes. Quand le plasma est allumé, la température à l'arrière de la cible augmente linéairement (zone i) et finit par atteindre un plateau (zone ii). Cette température décroît progressivement après l'extinction de la décharge (zone iii).

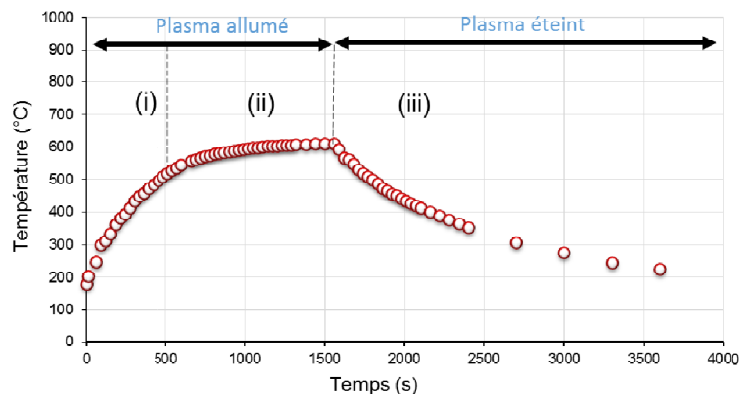


Figure V. 1. Evolution de la température à l'arrière de la cible de cuivre (mesurée avec le thermocouple du centre) en fonction du temps pour une condition plasma (340 V - 20 μbar)

Des mesures avec les thermocouples ont été effectuées pour deux pressions de travail différentes (20 μ bar et 80 μ bar) et à deux tensions de décharge (400 V et 430 V). Les figures V.2 et V.3 montrent l'évolution de la température en fonction du temps pour ces 4 conditions. En plus de l'évolution de la température, la figure V.3 montre l'évolution du courant de la décharge en fonction du temps. Ce courant n'est pas constant sur toute la durée de la décharge, il a tendance à diminuer durant les 3 à 5 premières minutes d'une vingtaine de pourcents sauf dans le cas 430 V / 80 μ bar. A delà des 3 à 5 minutes, le courant est stable pour des faibles puissances, mais augmente pour les puissances élevées. Pour le cas 430 V / 80 μ bar, cette augmentation atteint 5% et est suivie d'une stabilisation à 280 mA.

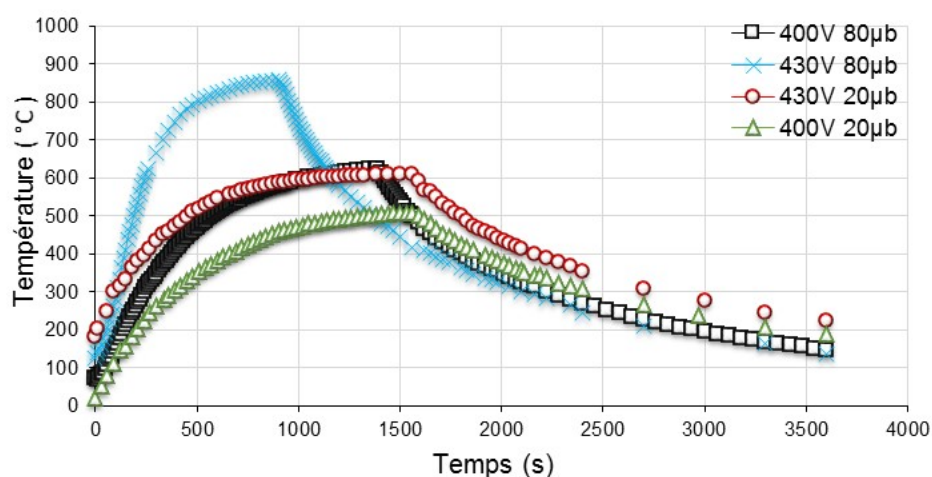


Figure V. 2. Evolution de la température à l'arrière de la cible (centre) en fonction du temps à différentes conditions plasma

Les températures atteintes sont supérieures à haute tension et à haute pression. Cela est expliqué par l'importance du bombardement ionique dans ces conditions (cf. évolution du courant de décharge de la Figure V.3). Des températures (900°C) proches de la température de fusion du cuivre sont atteintes pour 430 V et 80 μ bar. Mais les températures atteintes par la surface de la cible en contact avec le plasma sont sans doute plus importantes même si les deux matériaux choisis possèdent une bonne conductivité thermique (380 et 160 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante pour le cuivre et l'aluminium respectivement). Compte tenu de ces valeurs, la température peut être supposée homogène dans la cible peu de temps après l'extinction du plasma. Et donc, la température à la surface de la cible peut être considérée équivalente à celle à l'arrière mesurée avec les thermocouples.

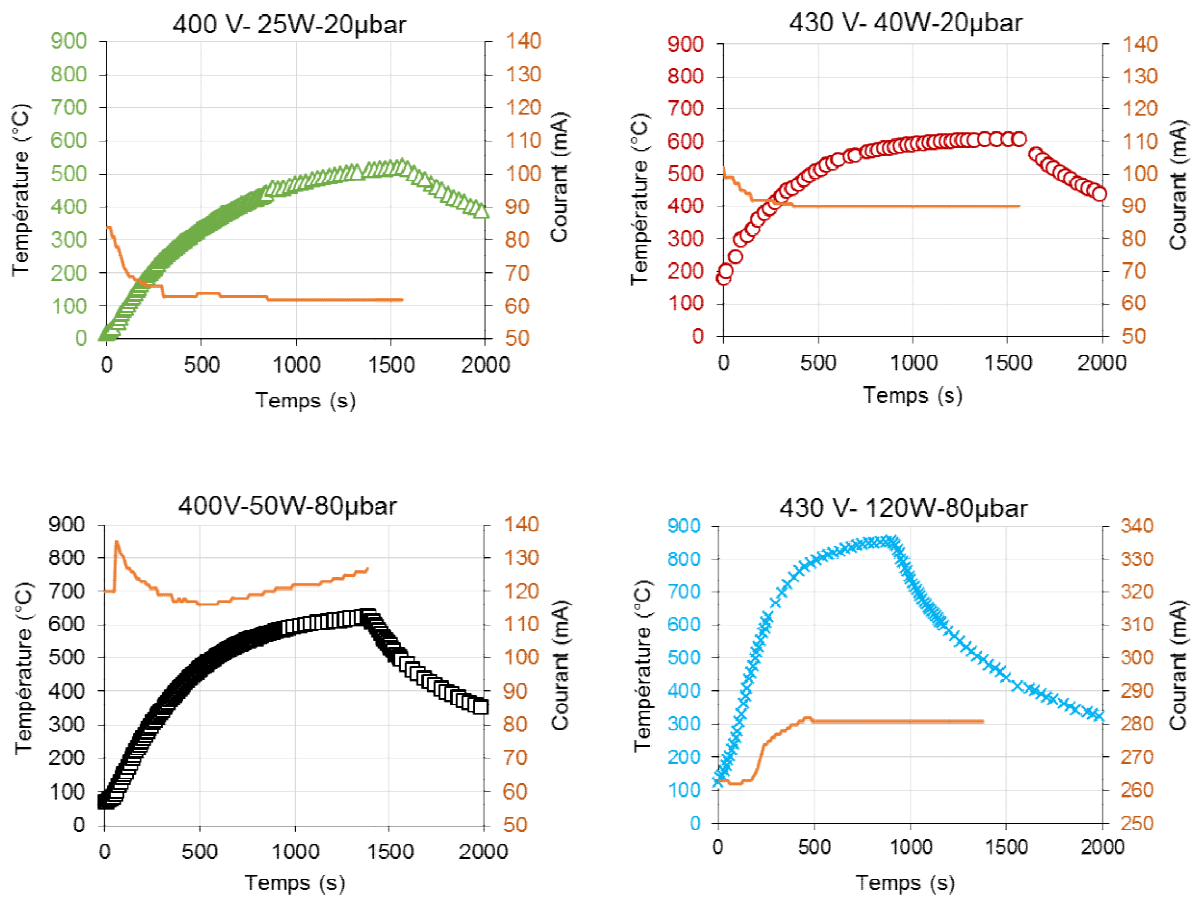
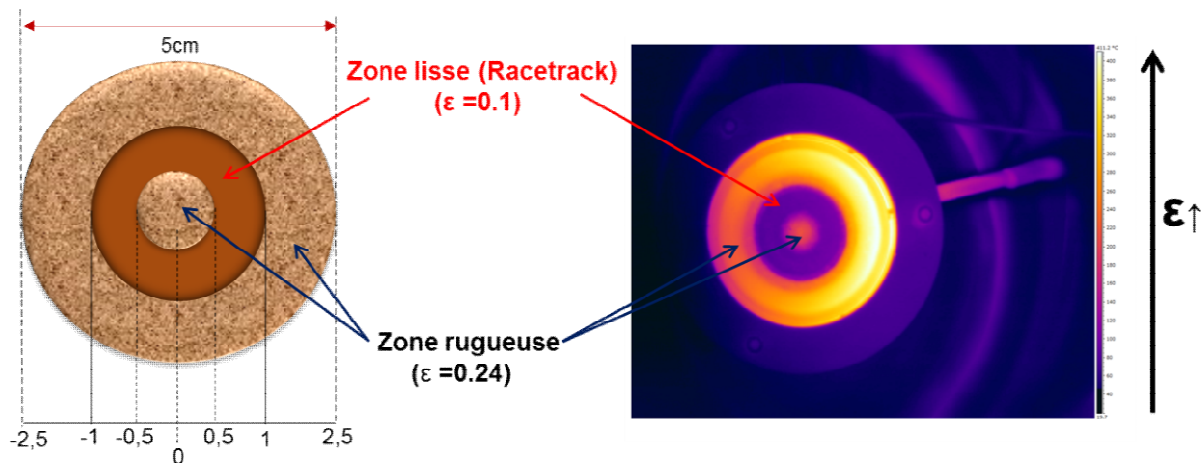


Figure V. 3. (Axe principal : courbe avec des marqueurs) : Evolution de la température à l'arrière de la cible en fonction du temps pour quatre conditions différentes (Axe secondaire : ligne orange) : Evolution du courant en fonction du temps pour les mêmes conditions

1.2. A partir de la caméra infrarouge

Les photos obtenues avec la caméra infrarouge montrent globalement une différence de flux radiatif mesurée entre la zone pulvérisée (le racetrack) et le reste de la cible (centre et pourtour). Cela peut être expliqué soit par une différence de température, soit par une différence de l'émissivité attribuée à des états de surfaces physiques et chimiques différents. Compte tenu des considérations évoquées dans le paragraphe précédent (bonne conductivité thermique des cibles et faible différence de température entre les deux thermocouples placés à l'arrière de la cible), l'émissivité semble être directement responsable de l'évolution du flux radiatif. En effet, le racetrack se caractérise par une surface lisse d'aspect métallique et le reste de la cible qui n'est que peu pulvérisé est rugueux et sans doute oxydé lors des remises à l'air de l'enceinte (cf. Figure V.4). On distingue donc trois zones d'émissivités différentes sur la surface de la cible : le centre (cercle décrit par $r < 5\text{mm}$), la zone

érodée ou racetrack (anneau décrit par $5 \text{ mm} < r < 10 \text{ mm}$) et le bord de la cible (anneau décrit par $10 < r < 25 \text{ mm}$). Un matériau poli possède un grand coefficient de réflexion et donc un faible pouvoir émissif. A l'opposé, un matériau rugueux possède un coefficient de réflexion faible (puisque le rayonnement incident est piégé dans les défauts de surface [Czlazio]) et donc un grand pouvoir émissif. Par ailleurs, l'émissivité augmente également quand on passe d'un état de surface métallique à un état oxyde [Dubrovinsky, 1999].



L'émissivité a été calculée pour chaque zone de la cible de cuivre avec le logiciel de la caméra IR en supposant que sa température de surface soit égale à celle mesurée avec les thermocouples après l'extinction du plasma. Elle a été trouvée égale à $\varepsilon = 0.1$ pour le racetrack et à $\varepsilon = 0.24$ pour le reste de la cible en cuivre. Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature pour une surface de cuivre métallique lisse et une surface rugueuse et/ou oxydée [Czlazio]. Compte tenu des aires des trois zones, une émissivité moyenne peut être calculée. Une valeur de $\varepsilon = 0.2$ a été trouvée pour le cuivre.

La figure V.5 montre l'émissivité calculée le long du diamètre de la seconde cible (aluminium) en supposant toujours que sa température est globalement homogène. Cette émissivité a été calculée pour différents temps (0, 11 et 16 min) après l'extinction de la décharge, correspondant à différentes températures de la cible en cours de refroidissement.

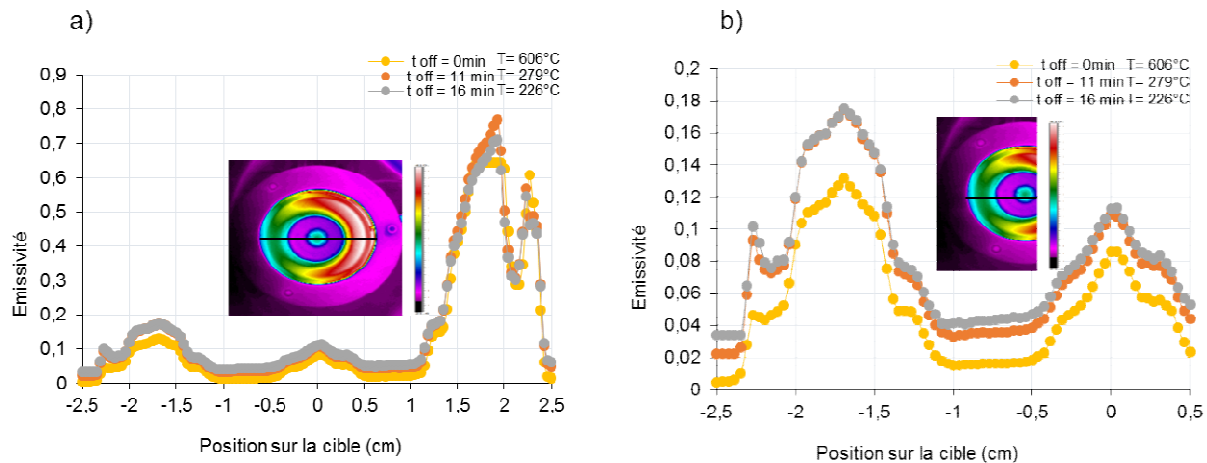


Figure V. 5. Distribution spatiale et évolution temporelle de l'émissivité de la surface de la cible d'Al à des températures homogènes et constantes, a) la distribution de l'émissivité suivant le diamètre de la cible, b) la distribution de l'émissivité pour la moitié de la cible.

Comme pour le cuivre, l'émissivité de la cible d'aluminium sur la figure V.5.a) montre de grandes disparités. Tout d'abord, les pics d'émissivité observés à -1.8 mm et +1.8 correspondant au racetrack n'ont pas la même intensité. La zone de droite (pour x positif) apparaît beaucoup plus émissive que la zone de gauche (pour x négatif). Au cours des expériences, les échauffements et les refroidissements successifs ont certainement engendré des contractions et des dilatations de l'aluminium. Cela a provoqué un déplacement de la cible qui n'est plus complètement plane par rapport à la cathode refroidie. Un coté de la cible a donc été plus déconnecté thermiquement que l'autre, induisant un gradient de température. En d'autres termes la température de la cible ne peut plus être considérée comme totalement homogène et l'écart entre la partie gauche et la partie droite est dû à une différence de température.

Dans tous les cas, la figure montre que l'émissivité du bord de la cible est plus importante que celle du centre qui est elle-même plus importante que celle du racetrack. On note une émissivité moyenne de 0.1 au centre et de 0.05 au niveau de racetrack lorsque la température est entre 250 et 300°C. L'émissivité calculée à 606°C apparaît légèrement inférieure aux émissivités prises entre 250 et 300°C. Cet écart de 0.02 est très peu significatif et on peut considérer que l'émissivité est trouvée constante dans la gamme de température accessible, c'est-à-dire de 250 °C à 600 °C.

1.3. A partir de la mesure de la densité de flux d'énergie

Comme montré dans le deuxième chapitre, la mesure de la densité de flux d'énergie avec le HFM permet d'évaluer la part de l'émission IR due à l'échauffement de la cible. A partir de l'évolution de cette densité de flux radiatif lors de la phase de refroidissement, la température de la cible peut être calculée en utilisant la loi de Stefan-Boltzmann pour peu que l'émissivité soit connue. La figure V.6 montre l'évolution de la densité de flux mesurée par le HFM dans 2 conditions de pression (20 et 80 μ bar) et de tensions (400 et 430V) pour une cible de cuivre. Le plasma est allumé pendant quelques dizaines de minutes puis la décroissance du flux est mesurée. Sur les trois graphiques, la température mesurée en phase arrière par le thermocouple central est ajoutée (ronds roses et triangles noirs). En utilisant l'émissivité moyenne calculée avec la caméra IR pour la cible de cuivre (soit 0.2), l'évolution de la température de surface de la cible peut être évaluée à partir de la contribution IR, elle est ajoutée sur chaque graphique.

Les valeurs de température calculées grâce aux mesures HFM et celles mesurées par les thermocouples sont en très bon accord juste après l'extinction de la décharge comme le montre la figure V.6. Cela indique que l'émissivité moyenne estimée à partir des mesures avec la caméra IR permet d'exploiter correctement la contribution IR détectée par le fluxmètre.

Au bout de quelques minutes, les cinétiques de décroissance de la température s'écartent significativement. Nous verrons dans la partie 2.3 de ce chapitre une probable explication de ce phénomène. Une modélisation numérique de ce système permettrait d'étudier les cinétiques de refroidissement à l'arrière et à la surface de la cible et aiderait à estimer plus précisément la température de la cible.

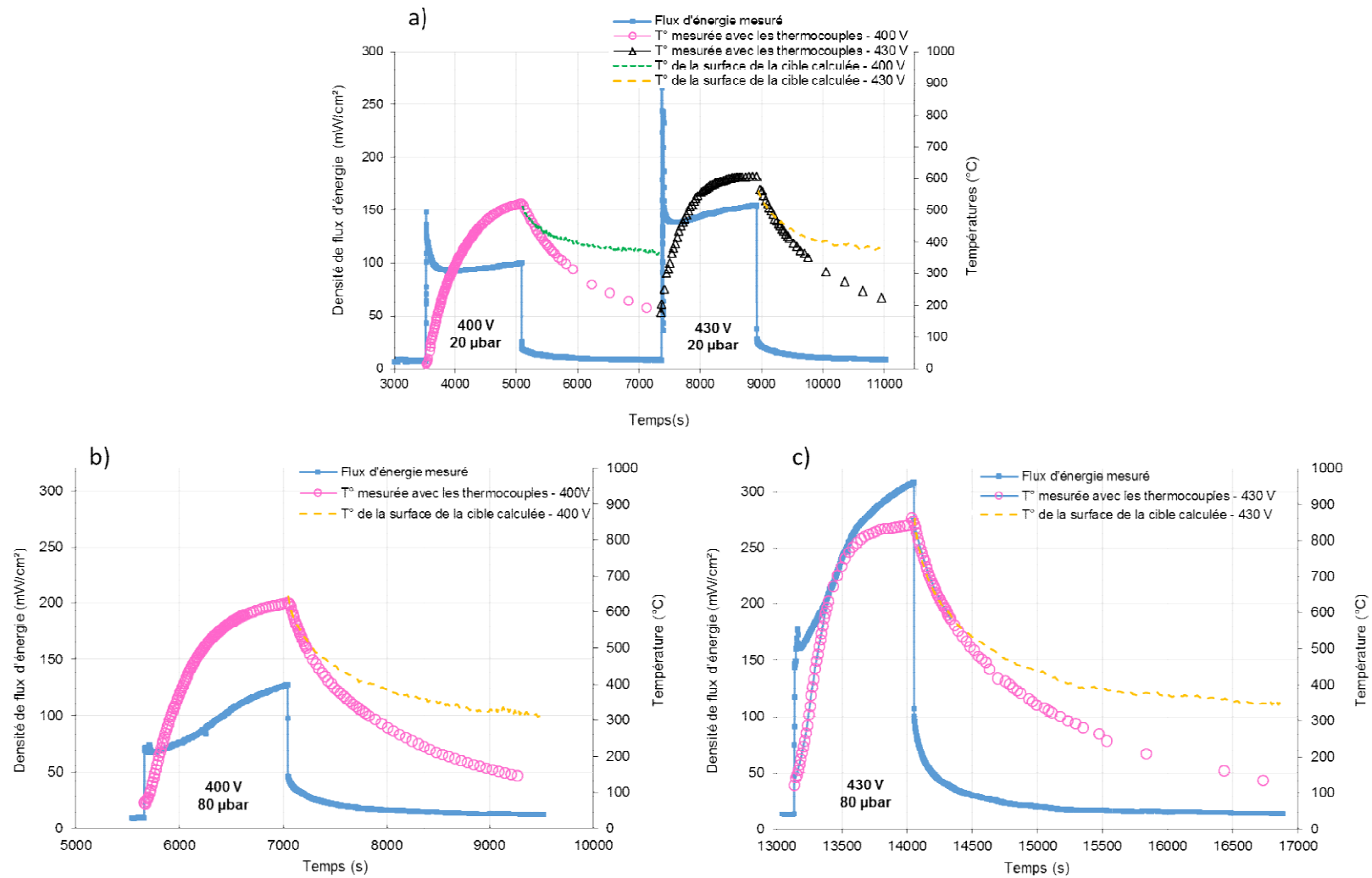


Figure V. 6. Axe principal: évolution de la densité de flux d'énergie (mW/cm²) en fonction du temps pour différentes conditions. Axe secondaire: comparaison de l'évolution de la température (°C) de la cible calculée à partir des mesures HFM et mesurée à l'arrière de la cible par le thermocouple central.

2. Influence de la température sur les dépôts

Des dépôts d'aluminium ont été réalisés à différentes puissances en CCM et HCM, soit sans et avec la pièce d'alumine placée entre la cathode et la cible. Le but de cette étude est de voir si la configuration HCM modifie les propriétés des films d'aluminium, comme cela a été observé sur d'autres matériaux (cf. Chapitre 1 partie 4). Il s'agit en particulier de mettre en évidence un rôle éventuel du rayonnement IR émis par la cible chauffée sur les caractéristiques des films.

2.1. Définition des conditions de dépôt

Pour cela, le magnétron équilibré 2 pouces d'Angström science a été placé horizontalement en bas du réacteur. La cible d'aluminium de 3.1 mm d'épaisseur était positionnée sur la pièce d'alumine. La pression d'argon dans le réacteur était de 10 μ bar au lieu de 20 et 80 μ bar précédemment. Le générateur DC pulsé Pinnacle plus a été utilisé à 10 kHz avec un temps off de 4.5 μ s. Le mode pulsé a été choisi car la tension DC nécessaire à entretenir la décharge à 10 μ bar est supérieure à 700 V et donc inatteignable avec les deux générateurs (Pinnacle plus et Technix) en régime DC. Une régulation en puissance et non en tension a été effectuée. Dans la suite de cette section, les valeurs de tension correspondent aux valeurs moyennes indiquées sur la face avant du générateur. Il ne s'agit donc pas de la tension maximale atteinte durant le pulse. Les conditions de dépôt ont été caractérisées à l'aide du fluxmètre placé à 5 cm au-dessus de la cible.

Dix dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium placés à la même distance, sept en configuration HCM et trois en configuration CCM. Afin de faire varier la température de la cible en régime HCM, différentes puissances ont été appliquées sur le magnétron (13, 25, 40 et 65 W) et différentes durées de pré-pulvérisation T_0 (avec cache fermé) de la cible ont été utilisées (3, 9 et 15 min). Les dépôts ont été analysés par MEB (morphologie de surface et structure dans l'épaisseur), DRX en incidence rasante (structure cristalline) et RBS (composition chimique). Le tableau V.1 montre l'ensemble des paramètres opératoires pour les dix dépôts considérés. Ainsi, les trois dépôts Al_05, Al_06 et Al_07 ont été réalisés à la même puissance (à priori pour une contribution énergétique plasma équivalente) mais dans une gamme

de températures de la surface de la cible différente, puisque la durée de l'étape de pré-pulvérisation n'était pas la même.

Nom	CCM / HCM	Puissance (W)	Durée du dépôt (min)	Pression (μ bar)	Durée pré-pulvérisation T_0 (min) @ puissance (W)
Al_01	HCM	25	10	10	-
Al_02	HCM	40	10	10	3 min @ 40W
Al_03	HCM	65	10	10	3 min @ 40W
Al_04	HCM	13	30	10	3 min @ 40W
Al_05	HCM	65	6	10	3 min @ 40W + 6 min @ 65W
Al_06	HCM	65	6	10	3 min @ 40W + 12 min @ 65W
Al_07	HCM	65	6	10	3 min @ 40W
Al_08	CCM	13	30	10	3 min @ 40W
Al_09	CCM	40	10	10	3 min @ 40W
Al_10	CCM	65	6	10	3 min @ 40W

Tableau V. 1. Liste des échantillons Al/Si synthétisés en configuration cible froide (CCM) et cible chaude (HCM).

2.2. Mesure de la densité de flux d'énergie et de la tension de la cathode

Avant de réaliser les dépôts, les conditions énergétiques au niveau du substrat, c'est-à-dire les contributions plasma et IR, ont été évaluées à l'aide du fluxmètre dans les deux configurations. La figure V.7 montre les signaux de 10 min obtenus dans les deux cas pour plusieurs puissances moyennes entre 13 W et 65 W.

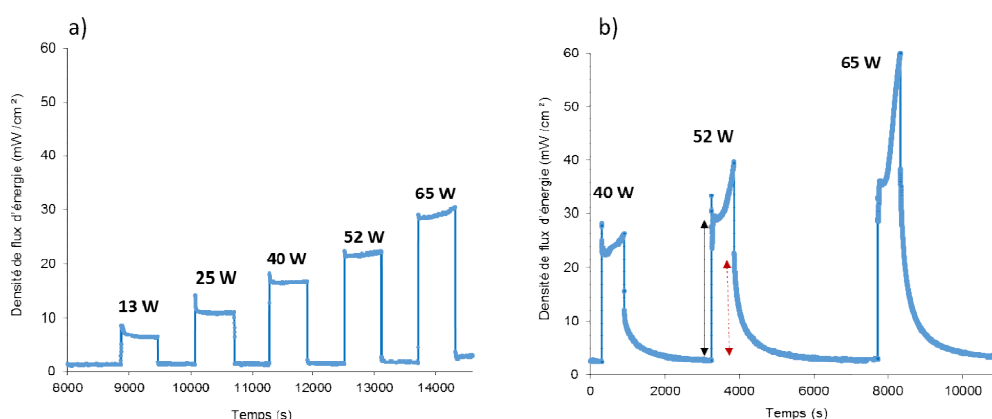


Figure V. 7: Densité de flux d'énergie transférée lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium sous 10 μ bar d'Ar à 5 cm et pour différentes puissances en configuration CCM (a) et HCM (b). La flèche pleine (noir) indique la contribution énergétique due au plasma, la flèche pointillée (rouge) celle due à l'émission IR de la cible.

En configuration CCM (cf. Figure 7.a), la forme « top hat » des créneaux indique clairement que la seule contribution détectée est celle du plasma (ions, neutres, métastables du gaz et atomes métalliques). A l'opposé en configuration HCM (cf. Figure 7.b), la densité de flux évolue au cours de la pulvérisation (forme montante des créneaux) et la contribution de cinétique lente, caractéristique du rayonnement infrarouge de la cible chaude, est mise en évidence après l'extinction du plasma

La figure V.8 montre un zoom du signal à 52 W dans les deux configurations. L'évolution de la tension de cathode (carrés ouverts oranges) est également présentée.

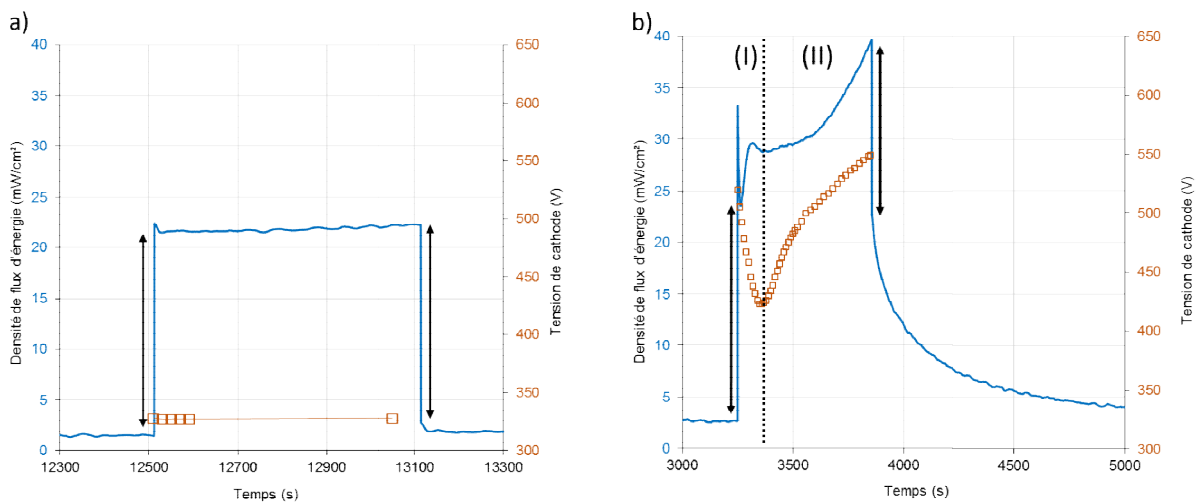


Figure V. 8. Evolution de la densité de flux d'énergie (ligne continue) et de la tension de cathode (carrés ouverts oranges) lors de la pulvérisation d'une cible d'Al dans 10 µbar d'argon à 52 W pendant 10 min: (a) cible froide, (b) cible chaude. Les flèches repèrent la contribution énergétique due au plasma.

Comme déjà observé, le plasma de pulvérisation est stable en CCM (densité de flux et tension de cathode), ce qui n'est pas le cas en HCM pour laquelle la tension de cathode varie au cours des 10 minutes. En effet, sur la figure V.8.b, la tension chute rapidement de 525 V à 425 V en moins de 2 min traduisant une diminution de l'impédance du système « magnétron + plasma ». A partir de 2 min, soit 3400 s, la tension monte peu à peu pour atteindre 550 V au bout de 10 min ce qui traduit cette fois une augmentation de l'impédance. La densité de flux ne suit pas la même évolution durant les deux premières minutes. A l'amorçage de la décharge, elle augmente très rapidement durant la première minute (de 29 à 36 mW.cm⁻²), elle atteint un maximum puis chute très légèrement à 35 mW.cm⁻² au bout de 2 min. Ensuite, entre 2 et 5 min, la densité augmente doucement puis fortement pour

atteindre 40 mW.cm^{-2} au bout de 10 min. En comparant les flèches de la figure V.8.b, il apparaît que la contribution plasma semble diminuer au cours du temps. Finalement, on peut donc distinguer 2 zones.

- zone (I) : entre 0 et 2 min, la tension chute et la densité de flux augmente rapidement puis se stabilise,
- zone (II) : entre 2 et 10 min, la tension et la densité de flux (contributions IR et plasma) augmentent.

On pourrait en fait définir une 3^{ème} zone, une zone (0) : à chaque mesure nous avons observé, sans pouvoir la relever correctement, une augmentation très rapide de la tension de cathode d'environ 30-70 V en l'espace de quelques secondes juste après l'amorçage de la décharge. Cette évolution est celle attendue lors de la désoxydation d'une cible d'aluminium faiblement passivée. Depla et al [Depla, 2013] l'ont étudiée pour des expositions à faibles pressions d' O_2 (comme c'est le cas ici, la seule source d'oxygène étant celle résiduelle de l'enceinte) pendant des temps variant de 5 s à 4200 s. Dans nos conditions opératoires en configuration HCM, il est réaliste de penser que la cible d'aluminium s'oxyde légèrement après l'extinction du plasma, lors de l'étape de refroidissement. Chaque nouvelle étape de pulvérisation débute donc par l'élimination de ce mince film d'oxyde.

Plusieurs phénomènes peuvent être invoqués pour tenter d'expliquer l'évolution de la tension et de la densité de flux au cours de la pulvérisation d'une cible « chaude » d'aluminium dans les deux zones (I) et (II). La baisse de la tension en zone (I) pourrait être associée à un phénomène de ré-oxydation de la cible d'Al, favorisée par l'élévation de température, et donc ayant lieu malgré la faible pression de O_2 ($<10^{-6}$ mbar), dès que le plasma est allumé. Cependant une précédente étude [Thomann, 2013] et les mesures reportées au chapitre 3, ont montré que la pulvérisation d'une cible oxydée provoquait une diminution de la densité de flux par rapport à une cible métallique, allant de 35 à 65 %. Or c'est la tendance inverse qui est observée dans la zone (I). Cette augmentation de la contribution plasma de la densité de flux (cinétique trop rapide pour être attribuée à la contribution IR), associée à celle du courant décharge (puisque la tension chute à puissance constante) peut être interprétée par une augmentation de la densité du plasma. Une explication de ce phénomène pourrait être une augmentation de coefficient d'émission secondaire des

électrons de la cible. Mais, d'après la littérature, ce coefficient n'est pas dépendant de la température lorsque les énergies cinétiques des ions la bombardant est de l'ordre de 300 à 600 eV [Baragiola, 1979] [Lakits, 1990]. De plus, dans la gamme atteinte (inférieure à 400°C) on ne peut pas invoquer l'effet thermo-ionique [Jin, 2007] [Murphy, 1956]. Il ne semble donc pas qu'une variation du coefficient d'émission des électrons puisse expliquer l'évolution de la tension de cathode dans la zone (I), qui reste pour l'instant inexpliquée. On peut cependant noter que la position du minimum, définissant la frontière entre zone (I) et zone (II) dépend de la puissance. Ainsi il intervient après 1 min30, 2 min, 3 min et 4 min30 à 65 W, 52 W, 40 W et 25 W, respectivement. On peut donc supposer que cette évolution est due à la montée en température de la surface de la cible, retardée à faible puissance. Quel que soit le phénomène impliqué, il disparaît ou devient minoritaire à partir d'une certaine température, c'est-à-dire dans la zone (II).

L'évolution de la tension dans la zone (II) pourrait être attribuée à l'échauffement des aimants induisant la perte partielle du confinement magnétique. Cette hypothèse tient si l'on suppose que l'élévation de la température de la cible provoque à un moment donné une évacuation élevée de chaleur (rayonnement IR à l'arrière de la cible et conduction à travers les vis de clampage) qui pourrait affecter l'efficacité de refroidissement des aimants. Cependant elle est réfutée par la contribution énergétique plasma trouvée légèrement plus faible en fin de pulvérisation. En effet, il a été démontré [Cornier, 2013] que lorsque le confinement magnétique était moins efficace, l'énergie transférée par le plasma délocalisé vers le substrat, était plus élevée. La dernière hypothèse qui peut être invoquée est l'augmentation de la résistivité électrique de la cible, d'une part et/ou du système de fixation de la cible d'autre part (notamment les vis de clampage qui assure le contact électrique). En effet, la propriété de conduction électrique des métaux est fonction de la température. De plus, l'aluminium devenant très rapidement malléable lorsque la température augmente, la cible se déforme progressivement (parfaitement visible au démontage) et donc les contacts électriques vis/cible se détériorent au cours de temps. Nous pensons que l'évolution dans la zone (II) est donc surtout imputable à l'évolution de configuration expérimentale, plutôt qu'à une modification physique de l'interaction plasma/cible.

Pour qualifier plus précisément les conditions énergétiques pendant le dépôt, les contributions plasma (en HCM et CCM) et IR (HCM) sont portées figure V.9 en fonction de la puissance électrique.

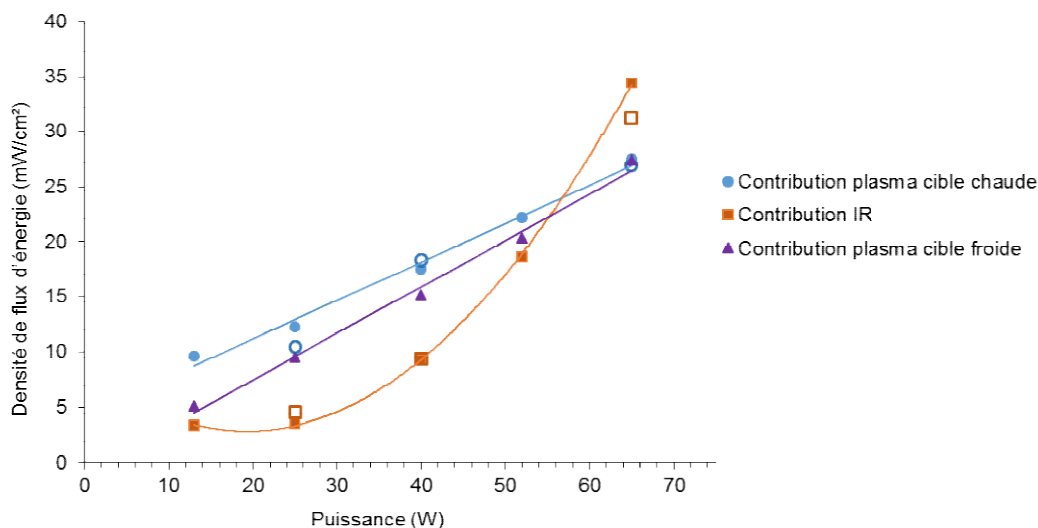


Figure V. 9. .Contributions plasma et IR (dans le cas de la cible chaude) en fonction de la puissance. Les symboles ouverts ont été obtenus au cours d'une deuxième série d'expériences et montrent la reproductibilité des mesures.

Différentes remarques peuvent être faites à partir de cette figure. Tout d'abord, il apparaît que même si la contribution plasma évolue légèrement pendant la pulvérisation en cible chaude, les valeurs restent dans l'ordre de grandeur attendu et très proches de celles obtenues en cible froide. Ce dernier point est particulièrement important puisque l'on cherche notamment à comparer des conditions de dépôt, avec et sans émission IR, pour lesquelles la contribution plasma est similaire. Ces résultats montrent que les conditions expérimentales choisies permettront de le faire. De plus il apparaît qu'en configuration cible chaude, il sera possible de comparer les caractéristiques de films réalisés pour des ratios contributions plasma/IR très différents. A 25 W par exemple la contribution IR représente 1/5 du transfert d'énergie total, alors qu'elle dépasse la contribution plasma à 65 W.

2.3. Estimation de la température de la cible

L'objectif de cette série d'expériences étant de réaliser des dépôts proches de la température de fusion de l'aluminium, la connaissance de la température de la cible est très importante. Pour pouvoir l'estimer tout au long du dépôt, c'est-à-dire, au cours de la montée en température de la cible, nous avons réalisé des mesures avec le fluxmètre en éteignant le plasma brièvement (5 s) à intervalle régulier. Le graphe figure V.10 présente l'évolution de la densité de flux pendant cette série de mesures pour trois puissances. Ce protocole, impliquant des coupures courtes du plasma, permet d'évaluer la contribution IR pendant la pulvérisation.

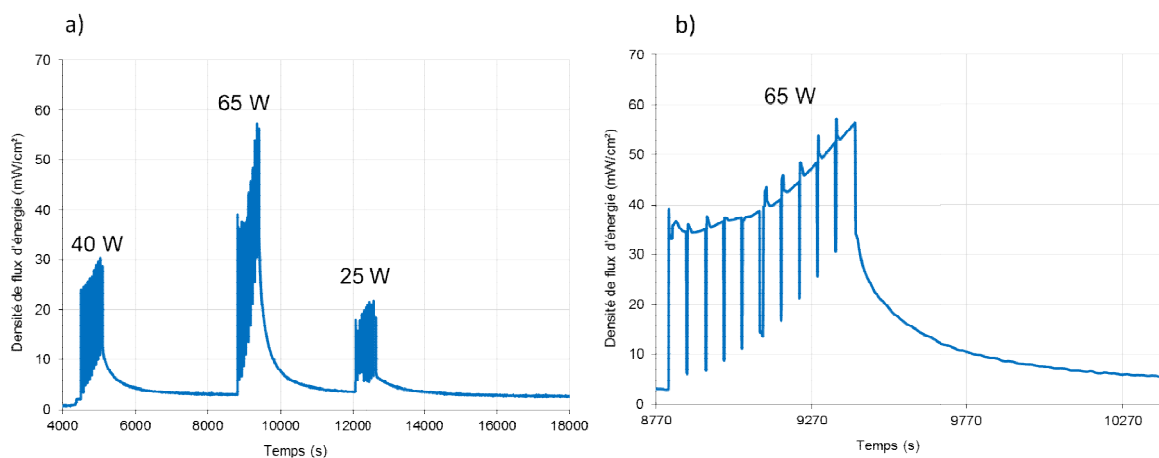


Figure V. 10. a) Evolution de la densité de flux d'énergie pendant la série de mesures réalisées avec des coupures courtes (5 s) du plasma à trois puissances. b) un zoom sur la mesure faite à 65 W.

A partir de la mesure de la contribution IR, la température de la cible a été estimée comme décrit dans le paragraphe précédent en faisant deux hypothèses différentes : l'émissivité moyenne de la cible et du film en croissance sur la feuille de Cu sont semblables égales à 0,2 ou l'émissivité moyenne de la cible vaut 0.2 et celle du film 0.06. Cette dernière hypothèse semble la plus judicieuse, une faible émissivité est attendue pour le film en croissance sur la feuille de Cu, puisque la surface de ce film est très lisse et peu ou pas oxydée car il ne chauffe pas (le capteur est refroidi). Les résultats de ces estimations sont donnés figure V.11 avec la contribution IR correspondante (notée Φ_{IR}) pour une puissance de 65 W.

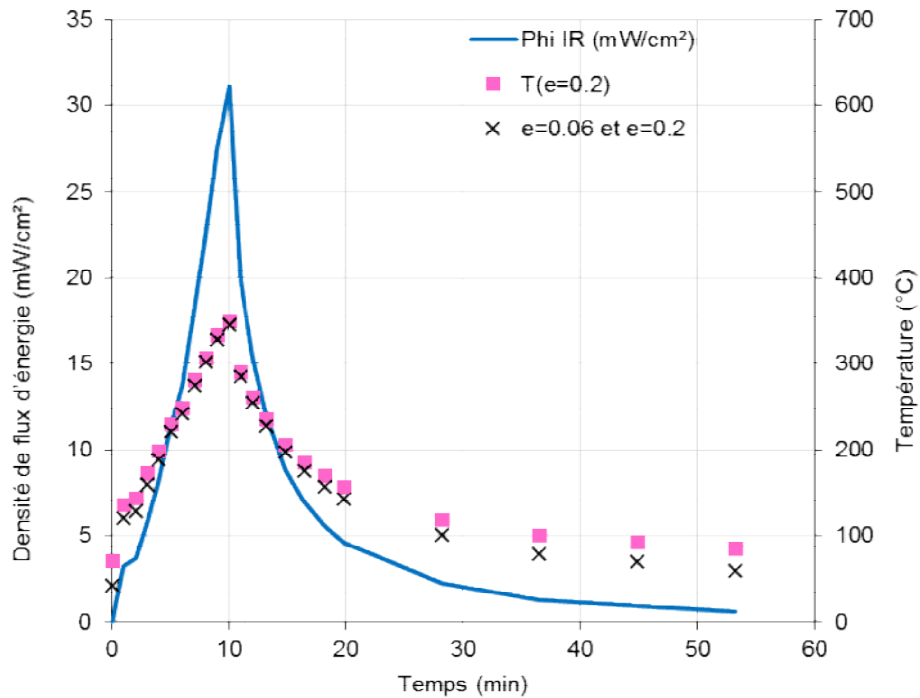


Figure V. 11. Contribution IR et température de la surface de la cible estimée pour 65 W selon plusieurs hypothèses sur les émissivités. Emissivité de la cible et du film sur le capteur de 0.2 (carrés) et émissivité de la cible égale à 0.2 et du film égale à 0.06 (croix).

En utilisant l'émissivité effective de 0.2 calculée dans la partie précédente du chapitre, les valeurs de la température sont beaucoup plus faibles que celles espérées. Elles n'excèdent pas en effet 350°C, ce qui est assez éloigné de la température de fusion de 660°C. Il n'est malheureusement pas possible avec notre dispositif de travailler beaucoup plus haut en puissance. En supposant une émissivité de 0.06 du dépôt sur la pastille de cuivre, la température calculée atteint une cinquantaine de degrés au bout de 53 min, ce qui est l'ordre de grandeur obtenue lorsque les thermocouples sont positionnés dans le magnétron. Il semble que ce soit donc l'hypothèse permettant l'estimation la plus réaliste de la température de la cible.

Afin de tenter de comprendre les faibles valeurs de température obtenues, nous avons fait des estimations rapides des densités de puissances utilisées et comparé nos valeurs avec la littérature.

Dans la partie précédente où une régulation en tension était effectuée à l'aide du générateur DC Technix, une tension allant jusqu'à 430 V était appliquée (soit 110 W environ) ce qui correspond à une densité de puissance de 6 W cm⁻². Cela permettait d'atteindre une température d'environ de 600°C à 80 µbar (cf. Figure V.3) pour la

cible de cuivre. Dans les conditions présentes de pulvérisation de l'aluminium, une puissance d'environ 3 W.cm^{-2} maximale a pu être appliquée ce qui semble donc trop faible pour obtenir la fusion de la cible.

Cela est confirmé par les valeurs disponibles dans la littérature. En effet, Musil et al [Musil, 2010] estiment que l'évaporation d'une cible de Si en mélange Ar/O₂ commence autour de 50 W cm^{-2} pour leur magnétron, tandis le groupe de Sidelev [Bleykher, 2016] pense avoir obtenu une évaporation et une sublimation d'une cible de Cr au-delà de 7 W cm^{-2} en argon pur. Il semble donc que nous travaillons à trop basse densité de puissance pour atteindre la fusion. Cependant, leur étude montre qu'à 3 W cm^{-2} , la température calculée de la surface de la cible de Cr est déjà supérieure à 1000 K. Si l'on fait une rapide estimation ; un corps chauffé à 350°C possédant une émissivité de 0.2 émet une puissance rayonnée de 1.6 W.cm^{-2} d'après la loi de Stefan-Boltzmann. Dans nos conditions une puissance électrique de 3 W.cm^{-2} est injectée sur la cible d'Al. Les 50 autres pourcents de la puissance injectée dans le magnétron sont donc dissipés par le circuit de refroidissement (si on néglige les autres pertes par convection/conduction). Ce pourcentage est très supérieur aux 5% considérés par M. Laurikaitis et al [Laurikaitis, 2005]. Il semble donc que nos conditions expérimentales, notamment la déconnection thermique, ne soient pas totalement bien adaptées à l'objectif que nous nous étions fixé. Il aurait fallu déconnecter thermiquement davantage la cible en utilisant moins de vis de clampage par exemple.

Sur la Figure V.12 sont présentées les estimations de la température de la surface de la cible pour deux autres puissances (25 et 40 W) pour une émissivité de 0.2 pour la cible et de 0.06 sur la pastille de cuivre. Même si on se situe un peu loin de la température de fusion (même à la puissance maximale de 65 W) pour espérer détecter un effet sur la vitesse de dépôt, les films seront synthétisés dans des conditions énergétiques assez différentes comme expliqué plus haut. Grâce aux mesures réalisées avec le fluxmètre, le tableau V.2 peut être dressé. Il reprend les conditions de dépôt et présente les densités de flux plasma (Φ_{plasma}), les densités du flux IR (Φ_{IR}) mesurées et un ordre de grandeur de la température de la cible (au démarrage) pour chaque condition de dépôt.

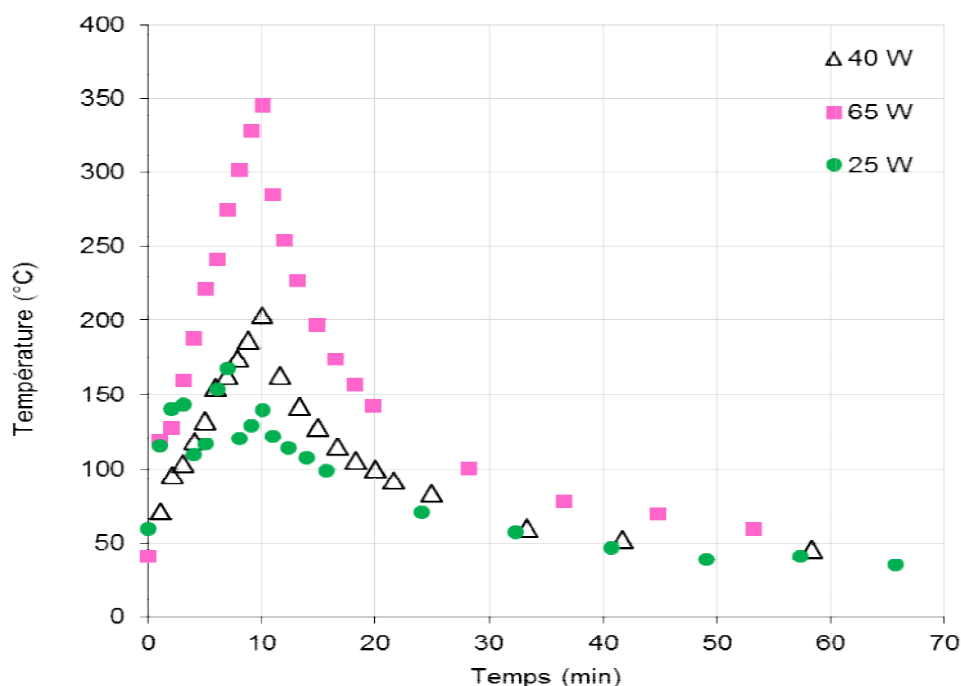


Figure V. 12. Evolution de la température estimée de la cible d'aluminium pendant et après l'étape de pulvérisation avec l'hypothèse d'une émissivité moyenne de la cible de 0.2 et de 0.06 du film en croissance sur la pastille de Cu.

Tableau V. 2. Liste des échantillons Al/Si synthétisés en configuration CCM et HCM avec les densités de flux d'énergie et les températures de la cible correspondantes.

Nom du dépôt	CCM/ HCM	P (W)	Durée (min)	T ₀ (min) @ puissance (W)	Phi _{plasma} (mW.cm ⁻²)	Phi _{IR} (mW.cm ⁻²)	T (°C) au démarrage
Al_01	HCM	25	10	-	13	3	100
Al_02	HCM	40	10	3 min @ 40W	17	8	100
Al_03	HCM	65	10	3 min @ 40W	27	3	100
Al_04	HCM	13	30	3 min @ 40W	10	3	100
Al_05	HCM	65	6	3 min @ 40W + 6 min @ 65W	24	13	200
Al_06	HCM	65	6	3 min @ 40W + 12 min @ 65W	20	31	350
Al_07	HCM	65	6	3 min @ 40W	27	33	100
Al_08	CCM	13	30	3 min @ 40W	5	0	25
Al_09	CCM	40	10	3 min @ 40W	14	0	25
Al_10	CCM	65	6	3 min @ 40W	27	0	25

2.4. Caractérisation des films d'aluminium

La composition élémentaire des échantillons a été déterminée par RBS. Un exemple de spectre obtenu (Al_05) est donné sur la figure V.13. En plus de l'aluminium, environ 3 % et 1.5 % de fer et cuivre, respectivement, sont détectés. Ils proviennent de la cible utilisée qui a été découpée dans une pièce d'aluminium de qualité métallurgique. Une faible quantité d'oxygène doit être incluse dans la simulation pour parfaitement reproduire le spectre expérimental, indiquant que les films sont légèrement oxydés.

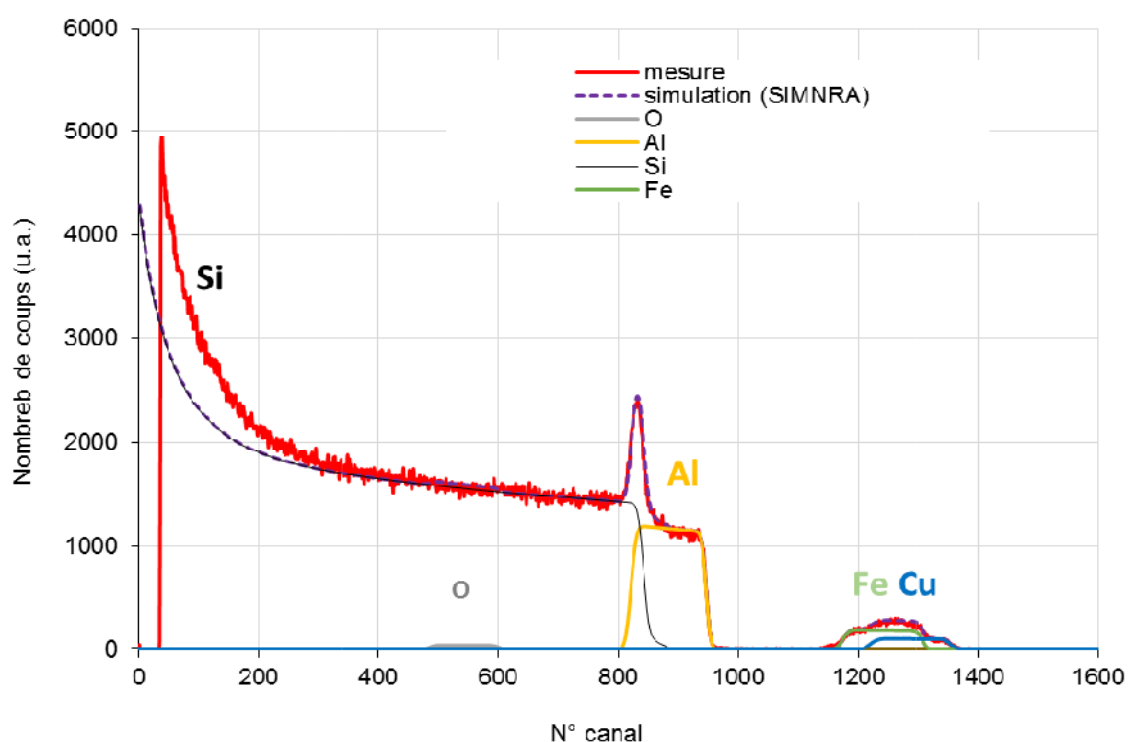


Figure V. 13. Spectres expérimentaux et simulés d'un des échantillons Al/Si La contribution de chacun des éléments détectés : Si, Al, O, Fe et Cu est reportée. Le pic très net visible au niveau du canal 800 provient de la superposition du signal de l'aluminium (film déposé) et de celui du silicium (substrat).

Les résultats obtenus pour tous les dépôts sont présentés dans le tableau V.3. Les épaisseurs mesurées au MEB sont également ajoutées.

Tableau V. 3: Résultats de la simulation des spectres RBS. Dans la dernière colonne du tableau, l'épaisseur est estimée à partir du nombre d'atomes d'aluminium détectés et de la densité de l'aluminium pur, soit 2.7 g/cm^3 .

Nom du dépôt	Total (10¹⁵at/cm²)	Al (10¹⁵at/cm²)	O (%_{at})	Epaisseur estimée (nm)	Epaisseur mesurée (nm)
Al_01	1150	1050	23	174	190
Al_02	2050	1804	8	299	280-320
Al_03	2960	2679	5	444	490
Al_04	2150	1919	7	318	335
Al_05	1700	1496	7	248	280
Al_06	1350	1208	5	200	210
Al_07	1700	1447	7	240	290
Al_08	2250	2182	0	362	350
Al_09	2400	2208	5	366	390

Il est apparu au cours de ces analyses que le film réalisé à froid à 65 W (Al_10) n'avait pas adhéré sur le substrat, ou qu'un problème était survenu pendant le dépôt, car aucune trace d'aluminium n'est détectée par RBS. Ces expériences ayant été réalisées à la toute fin de mon travail de thèse, il n'a malheureusement pas été possible de refaire cet échantillon.

Hormis le premier échantillon qui présente un pourcentage anormalement élevé d'oxygène, tous les films contiennent une quantité à peu près équivalente d'oxygène. Cet oxygène, présent dans toute l'épaisseur de la couche, n'est a priori pas dû à la remise à l'air, mais est inséré lors du dépôt. Même si les pourcentages obtenus pour les deux échantillons réalisés à froid sont particulièrement faibles, il est impossible de conclure que cette oxydation au cours du dépôt est favorisée en configuration cible chaude, c'est-à-dire quand la cible pulvérisée est potentiellement oxydée et/ou que le film en croissance est lui-même chauffé par le rayonnement IR et donc plus sensible à l'oxydation.

L'évolution de la quantité d'aluminium déposée en fonction de la puissance est présentée dans la Figure V.14.

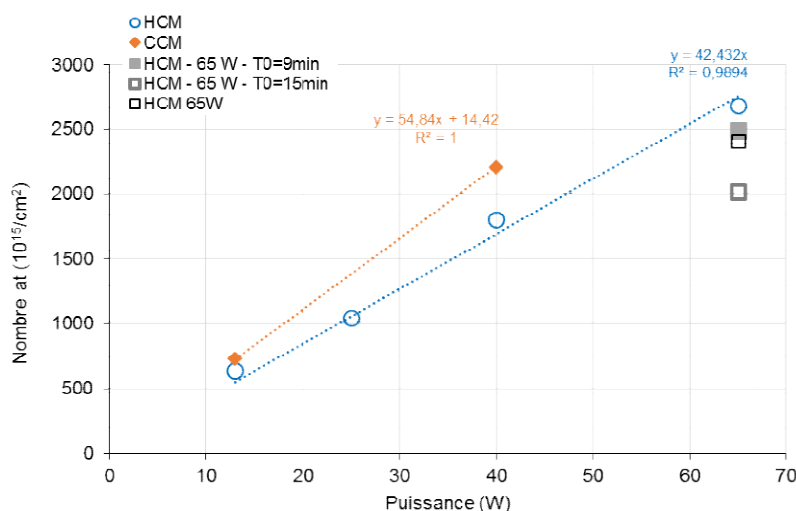


Figure V. 14. Nombre d'atomes d'Al mesurés en RBS en fonction de la puissance en configuration cible froide et cible chaude pour des dépôts de 10 min. Les carrés noirs et gris correspondent aux films synthétisés à 65 W à des intervalles variables entre le début de la pulvérisation et le début de dépôt.

Ce graphe montre clairement une évolution linéaire du nombre d'atomes d'aluminium déposés en fonction de la puissance, évolution attendue lorsque le seul mécanisme d'éjection est la pulvérisation [Musil, 2010]. Aucune augmentation de la vitesse de dépôt aux plus hautes puissances, correspondant à des températures de la cible plus élevées, et pouvant provenir d'un couplage avec de l'évaporation, n'est observée. Au vu des valeurs relativement faibles de la température estimées à partir des mesures de densité de flux, ce résultat n'est pas surprenant.

Même si le nombre de films analysés est limité, la vitesse de dépôt apparaît même légèrement plus élevée en mode CCM. Cette tendance est confirmée par la valeur très faible obtenue sur l'échantillon Al_06 à 65 W, pour lequel le dépôt a commencé après $T_0 = 3+12$ min de pré-pulvérisation, c'est-à-dire à partir d'une cible déjà chaude. Ce phénomène pourrait être dû à une augmentation de la résistivité électrique du dispositif de clamping de la cible, induisant une chute de la tension effective. En effet, comme observé précédemment, la tension délivrée par le générateur augmente (zone II) sensiblement au cours du temps en configuration chaude. Le graphe V.15 montre l'évolution de la tension moyenne délivrée par le générateur lors du dépôt de films réalisés à 65 W en mode HCM (Al_05, Al_06 et Al_07).

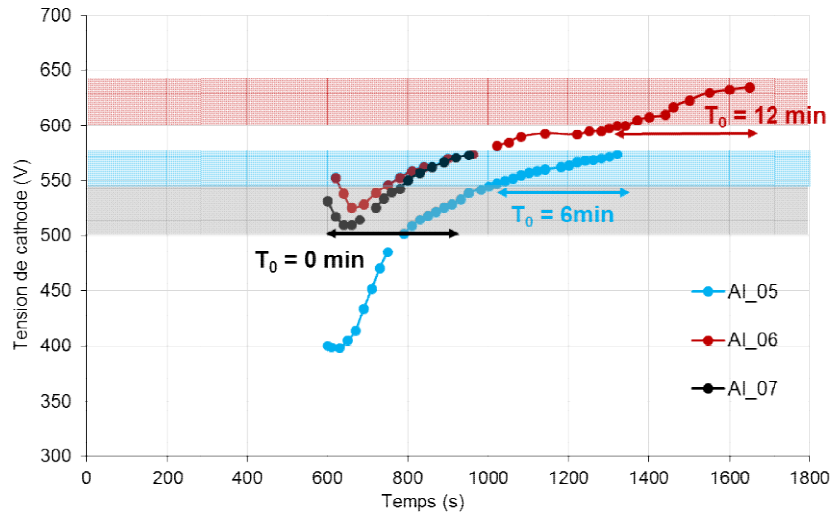


Figure V. 15. Evolution de la tension de cathode pendant l'étape de pré-pulvérisation à 65 W puis de dépôt de films d'Al à 65 W. En noir, tension pour dépôt Al_07 ($T_0=3$ min), en bleu la tension pour le dépôt Al_05 ($T_0=9$ min) et en rouge la tension pour le Al_06 ($T_0=15$ min). Les rectangles définissent la gamme de tensions de cathode atteintes pendant la phase de dépôt.

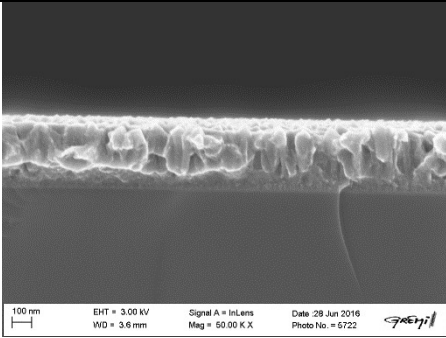
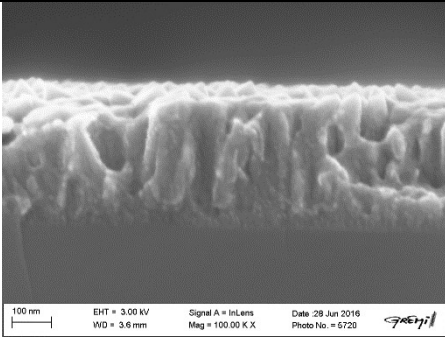
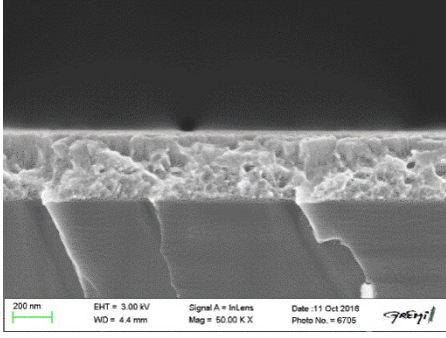
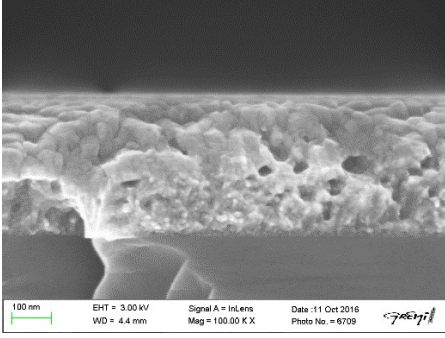
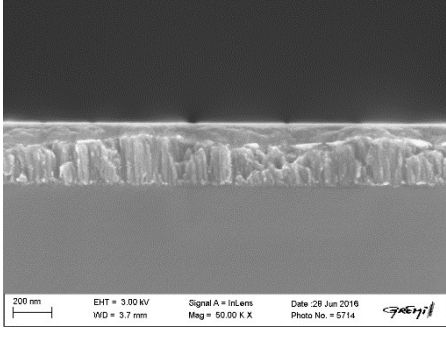
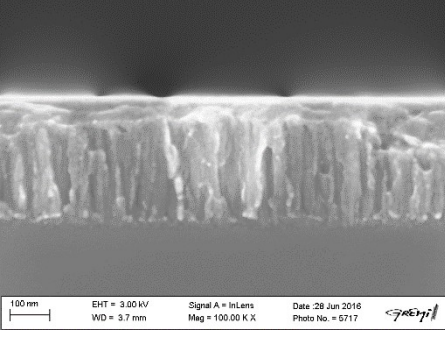
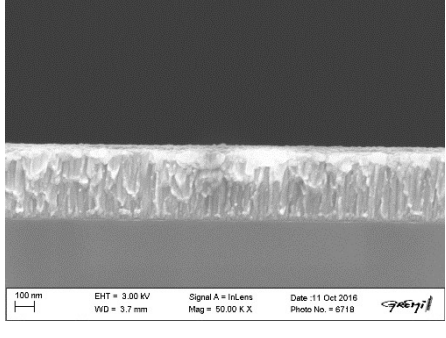
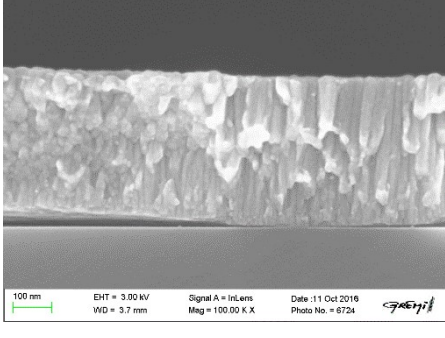
La microstructure des films a été étudiée sur des images MEB en section transverse. Ci-dessous sont présentées celles correspondant aux échantillons Al_04 et Al_08 d'une part, Al_02 et Al_09 d'autre part permettant de comparer des films synthétisés en configuration cible froide et chaude à deux puissances, 13 et 40 W, respectivement.

Il apparaît clairement que la microstructure change selon la configuration cible froide ou chaude. A 13 W notamment, avec une cible froide, le film ne présente pas de structure colonnaire nette. Il est désordonné, formé de petits nodules et semble peu cohésif, la fracture ayant causé son effondrement. Avec une cible chaude au contraire, des colonnes se distinguent. Elles sont irrégulières et semblent avoir également souffert de la cassure. Le film obtenu est donc sensiblement mieux organisé, sans doute à cause de la plus grande énergie transférée pendant la croissance. Si on se réfère au tableau V.2, en HCM à 13 W (Al_04) l'énergie globale transférée est environ 3 fois supérieure par rapport au CCM (Al_08), cependant la contribution plasma elle-même est déjà presque deux fois plus élevée. Il est donc impossible de conclure quant au rôle de l'émission IR sur cette simple comparaison.

A 40 W (Al_02 et Al_09), les échantillons ont été synthétisés avec une contribution plasma équivalente, la plus grande différence entre HCM et CCM dans ce cas est la contribution IR qui vaut environ la moitié de celle plasma. Les images MEB révèlent

une structure colonnaire dans les deux cas, mais qui semble moins dense et plus désordonnée en condition de cible chaude. Ce résultat un peu surprenant, tenterait à prouver que le rayonnement IR est plutôt préjudiciable à l'organisation dans le film.

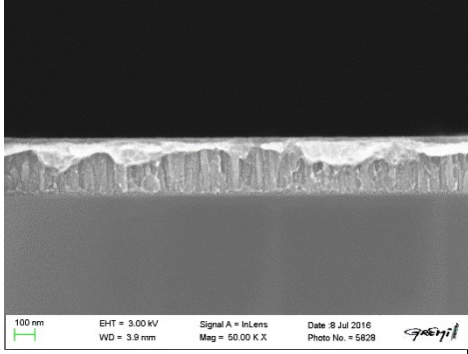
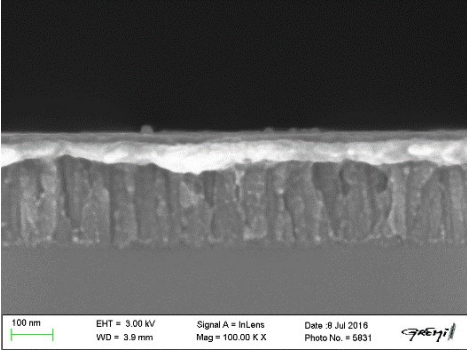
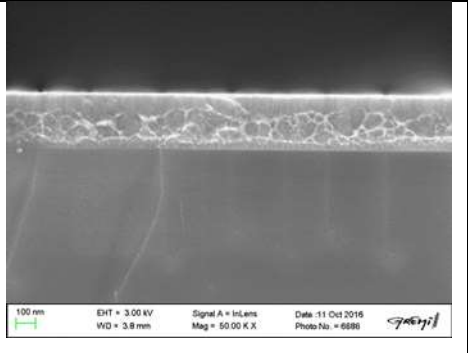
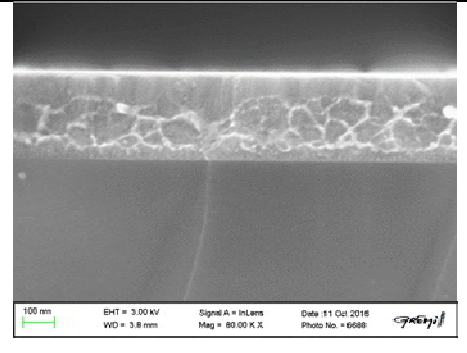
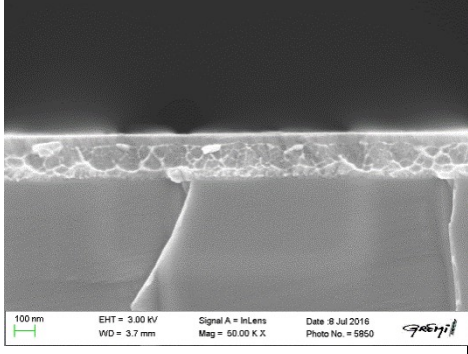
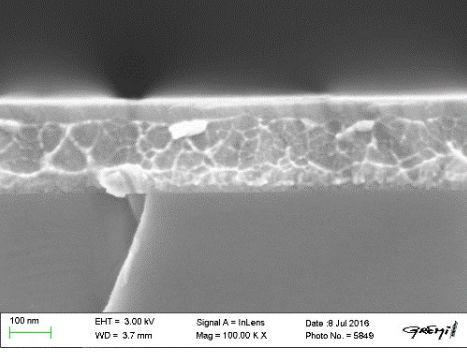
Tableau V. 4. Images MEB en section transverse (deux grossissement 50 et 100 K) pour les dépôts Al_04, Al_08, Al_02 et al_09.

Nom du dépôt	Images MEB grossissement 50 k	Images MEB grossissement 100 k
Al_04 (13W HCM) 30 min de dépôt	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 28 Jun 2016 WD = 3.6 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 6722	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 28 Jun 2016 WD = 3.6 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 6720
Al_08 (13W CCM) 30 min de dépôt	 200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 4.4 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 6706	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 4.4 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 6709
Al_02 (40W HCM) 10 min de dépôt	 200 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 28 Jun 2016 WD = 3.7 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 6714	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 28 Jun 2016 WD = 3.7 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 6717
Al_09 (40W CCM) 10 min de dépôt	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 3.7 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 6718	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 3.7 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 6726

Pour aller plus loin nous comparons ci-dessous la microstructure des films réalisés à 65W pendant 6 min, mais débutés à des temps différents de pré-pulvérisation (T_0),

c'est-à-dire dans des conditions plasma équivalentes mais pour des températures de la cible différentes.

Tableau V. 5. . Images MEB en section transverse (deux grossissement 50 et 100 K) pour les dépôts Al_05, Al_07 et al_06.

Nom du dépôt	Images MEB grossissement 50k	Images MEB grossissement 100k
Al_05 (65 W HCM) 6 min de dépôt $T_0 = 3$ min	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 8 Jul 2016 WD = 3.9 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 5828	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 8 Jul 2016 WD = 3.9 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 5831
Al_07 (65 W HCM) 6 min de dépôt $T_0 = 3+6$ min	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 3.8 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 6688	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 11 Oct 2016 WD = 3.8 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 6689
Al_06 (65 W HCM) 6 min de dépôt $T_0 = 3+12$ min	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 8 Jul 2016 WD = 3.7 mm Mag = 50.00 K X Photo No. = 5850	 100 nm EHT = 3.00 kV Signal A = InLens Date: 8 Jul 2016 WD = 3.7 mm Mag = 100.00 K X Photo No. = 5849

A 65 W, les contributions plasma et IR sont équivalentes pour une durée du plasma de 6 min. A $T_0=3$ min, la structure apparaît colonnaire et peu dense. Lorsque le dépôt est amorcé après 3+6 min et après 3+12 min, la structure change complètement : des colonnes très denses sont discernables proche de la surface, mais semblent « enduites » d'un réseau de filaments à partir de l'interface avec le substrat et sur toute une partie de l'épaisseur. Cet aspect est assez étonnant et n'a été vu sur aucune autre des sections transverses observées par ailleurs au cours de cette étude. Si on fait le rapport entre l'épaisseur estimée en RBS (avec une hypothèse

d'un film dense) et celle mesurée sur les micrographies MEB on peut avoir une idée de la densité des films. La seule conclusion que l'on peut en tirer est qu'au-delà d'environ 250°C, température atteinte au bout de 3+6 min, l'émission IR semble avoir un effet sur la croissance et l'organisation du film. Une claire densification est obtenue.

Ces premières tendances sont bien entendu à confirmer et compléter. Comme expliqué plus haut, les conditions HCM utilisée ici n'ont pas été celles visées. Il paraît essentiel de refaire des séries d'expériences en modifiant les configurations expérimentales afin d'atteindre des températures de surfaces plus élevées. Cependant cette étude a montré les difficultés à trouver des conditions opératoires stables et reproductibles en condition de cible chaude et l'intérêt de faire des mesures de densité de flux d'énergie pour parfaitement caractériser les conditions de dépôt et contrôler le procédé.

3. Synthèse

Une partie de ce chapitre a été consacrée à la mesure de la température de la cible. Pour cela trois dispositifs ont été couplés. La température à l'arrière d'une cible de cuivre a été déterminée à l'aide de thermocouples pour différentes conditions et comparée à des mesures réalisées à l'aide de la caméra infrarouge. Une grande disparité d'états de surface de la cible a été trouvée pour toutes les conditions. En se basant sur une hypothèse d'homogénéité de température après extinction du plasma, l'émissivité (ϵ) a été calculée pour différentes zones de la cible. Une valeur moyenne $\epsilon=0.2$ a pu être évaluée qui a été utilisée dans la suite de l'étude pour estimer la température de surface de la cible à partir du flux radiatif quantifié avec le HFM. La température de surface de la cible calculée avec la loi de Stephan Boltzmann a été comparée à celle mesurée avec les thermocouples. Un bon accord entre les deux valeurs a été trouvé pendant quelques minutes après l'extinction du plasma. Les évolutions de la température déterminées par ces deux méthodes s'écartent ensuite significativement au cours du refroidissement. Une modélisation numérique permettrait de comprendre cet écart.

Un autre protocole de mesures a été adopté dans la deuxième partie de ce chapitre pour suivre l'évolution complète de la température d'une cible d'Al, pendant les phases de chauffage et de refroidissement. Pour cela le plasma a été éteint brièvement à intervalle régulier afin de permettre la mesure de la contribution IR provenant de la cible. Les températures trouvées n'excèdent pas 350°C et sont loin de la température de fusion qui était visée. Dans nos conditions expérimentales, il a été impossible d'atteindre la fusion et donc de mettre en évidence une pulvérisation assistée par une évaporation. Cependant, l'effet de rayonnement IR sur les caractéristiques du film en cours de croissance a été étudié.

Des dépôts en mode CCM et HCM ont été réalisés, analysés, puis comparés. Au-delà des températures égales à 250°C, des dépôts plus denses sont obtenus.

Références bibliographie pour le cinquième chapitre

- [Baragiola, 1979] Baragiola, R. A., Alonso, E. V., Ferron, J., & Oliva-Florio, A. **"Ion-induced electron emission from clean metals"**. Surface Science, 90(2), (1979), p240-255.
- [Bleykher, 2016] Bleykher, G. A., Borduleva, A. O., Krivobokov, V. P., & Sidelev, D. V. **"Evaporation factor in productivity increase of hot target magnetron sputtering systems"**. Vacuum, 132, (2016), p62–69.
- [Cormier, 2013] Cormier, P. A., Thomann, A. L., Dolique, V., Balhamri, A., Dussart, R., Semmar, N., Konstantinidis, S. **"IR emission from the target during plasma magnetron sputter deposition"**. Thin Solid Films, 545, (2013), 44–49.
- [Czlazio] Mikron Instrument Company. (n.d.). Table of Emissivity of Various Surfaces, 1–13. Retrieved from <http://www.czlazio.com/tecnica/Tabella delle Emissività.pdf>
- [Dubrovinsky, 1999] Dubrovinsky, L. S., & Saxena, S. K. **"Emissivity measurements on some metals and oxides using multiwavelength spectral radiometry"**. High Temperatures-High Pressures, 31(4), (1999), p393-399
- [Depla, 2013] Depla, D., Haemers, J., & De Gryse, R. **"Influencing the hysteresis during reactive magnetron sputtering by gas separation"**. Surface and Coatings Technology, 235, (2013), p62–67.
- [Jin, 2007] Jin, F., Liu, Y., Day, C. M., & Little, S. A. **"Enhanced electron emission from functionalized carbon nanotubes with a barium strontium oxide coating produced by magnetron sputtering"**. Carbon, 45(3), (2007), p587–593.
- [Laurikaitis, 2005] Laurikaitis, M., Cyviene, J., & Dudonis, J. **"Deposition of Zr–ZrO and Y–YO films by reactive magnetron sputtering"**. Vacuum, 78(2-4), (2005), p395–399.
- [Lakits, 1990] G. Lakits, F. Aumayr, M. Heim, and H. Winter. **"Threshold of ion-induced kinetic electron emission from a clean metal surface G"**. Physical Review A, volume 42, (1990), number 9.
- [Murphy, 1956].Murphy, E. L., & Good, R. H. **"Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region"**. Physical Review, 102(6), (1956), p1464–1473.

[Musil, 2010] Musil, J., Satava, V., & Baroch, P. **"High-rate reactive deposition of transparent SiO₂ films containing low amount of Zr from molten magnetron target"**. Thin Solid Films, 519(2), (2010), p775–777.

[Thomann, 2013] Thomann, A. L., Cormier, P. A., Dolique, V., Semmar, N., Dussart, R., Lecas, T., Brault, P. **"Energy transferred to the substrate surface during reactive magnetron sputtering of aluminum in Ar/O₂ atmosphere"**. Thin Solid Films, 539, (2013), p88–95.

Conclusion générale

L'objectif de ma thèse était de faire des mesures de transferts d'énergie avec le HFM couplé à d'autres techniques de caractérisation de la phase gazeuse et des films synthétisés pour comprendre les mécanismes mis en jeu pendant trois régimes particuliers de pulvérisation magnétron; la pulvérisation en condition réactive, la pulvérisation d'une cible magnétique et la pulvérisation d'une cible dont la température est élevée.

Dans la partie réactive, l'énergie libérée lors de l'oxydation d'un film métallique sous O_2 a pu être mesurée à l'aide du fluxmètre. L'évolution temporelle de ce transfert a pu être reliée à l'alimentation en O_2 et/ou à la cinétique intrinsèque de la réaction selon les conditions d'exposition. L'utilisation du fluxmètre couplé à d'autres outils de diagnostic ont permis de suivre les transitions métal-oxyde de deux métaux, l'aluminium et le titane, et avoir une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de leurs processus de pulvérisation et de dépôt.

A de faibles débits d' O_2 , un saut de densité de flux d'énergie avant la transition est mesurée avec la cible de titane tandis que la tension est stable. Cette augmentation a été attribuée à l'oxydation du film métallique en cours de croissance. Ce phénomène a été observé dans les travaux de thèse de P.A Cormier à des % d'oxygène plus importants avec la cible d'Al. Cela indique que le processus d'oxydation partiel du titane au niveau du substrat débute pour de faibles pourcentages d' O_2 (formation de TiO_x) vu qu'il peut former plusieurs oxydes. L'aluminium, contrairement, ne peut former qu'un seul oxyde stable; le Al_2O_3 . Cela explique son oxydation tardive au moment où le pourcentage d' O_2 est suffisant pour former Al_2O_3 .

Les deux métaux étudiés ont présenté une évolution progressive de la densité de flux lors du passage du mode métal au mode oxyde et une évolution plus rapide au retour. Ces cinétiques sont directement liées à l'efficacité des deux mécanismes qui

ont lieu au niveau de la cible : la pulvérisation induite par les ions du plasma (donc à l'éjection de O) et l'oxydation provoquée par l'oxygène (incorporation de O). Cependant, seul dans le cas d'Al, et lors de la transition Ox-Mét, une brusque augmentation de l'énergie transférée est mesurée par le fluxmètre. On suspectait que l'origine de ce pic était les ions d'oxygène négatifs libérés violemment de la cible d'Al lors de sa désoxydation. Comme l'aluminium ne forme qu'un seul oxyde stable, Al_2O_3 , quand le pourcentage d' O_2 diminue cet oxyde est détruit et des O- fortement énergétiques sont brusquement éjectés induisant un flux d'énergie important. Cependant des mesures réalisées avec le spectromètre de masse ont montré que le pic observé dans l'énergie globale transférée ne provenait pas de cette contribution.

Dans la deuxième partie de cette étude, la pulvérisation d'une cible à caractère magnétique a été étudiée. Les mesures réalisées avec le HFM ont permis de montrer que lorsque la température de Curie était dépassée, le régime de pulvérisation changeait. Le suivi de l'évolution du champ magnétique au-dessus de la cible à l'aide d'un capteur à effet hall et de celle de la tension de décharge a permis de mettre clairement en évidence la transition ferro-paramagnétique. Favoriser la montée en température d'une cible ferromagnétique au-delà de sa température de curie pendant sa pulvérisation a permis d'améliorer la vitesse de dépôt ainsi que la qualité des films déposés. Ainsi une vitesse de dépôt améliorée de 10 à 13% a été trouvée. Ces pourcentages sont équivalents à ceux trouvés dans la littérature. Une étude similaire d'autres métaux magnétiques comme le fer et le cobalt est à prévoir. Cela permettrait de comparer le comportement des trois matériaux et de compléter les résultats trouvés.

Dans l'étude de pulvérisation d'une cible chaude, une campagne d'expériences a été menée afin de déterminer la température de la surface de la cible. Pour cela, les résultats obtenus avec le HFM, et des mesures réalisées avec la caméra IR et des thermocouples fixés à l'arrière de la cible ont été corrélés. En se basant sur une hypothèse d'homogénéité de température après extinction du plasma, l'émissivité moyenne (ϵ) de la cible a été mesurée. A partir de cette valeur de ϵ et du flux radiatif quantifié avec le HFM, la température de la surface de la cible a été évaluée et comparée à celle mesurée avec les thermocouples. Un bon accord entre les deux valeurs a été trouvé pendant quelques minutes après l'extinction du plasma.

cependant, les deux cinétiques s'écartent significativement au cours du refroidissement.

Une étude préliminaire a été menée sur l'influence du rayonnement IR provenant de la cible sur les caractéristiques du film en cours de croissance. Ainsi des dépôts en mode HCM et en mode CCM ont été réalisés et comparés. Au-delà de 250°C des dépôts plus denses sont obtenus. Cependant, dans nos conditions expérimentales, il a été impossible d'atteindre la fusion et donc de mettre en évidence une pulvérisation assistée par une évaporation.

Les premières études sur la pulvérisation d'une cible chaude semblent prometteuses mais beaucoup de travail reste à faire. Tout d'abord, la température de la surface de la cible pendant et après le plasma doit être déterminée avec précision soit en utilisant un autre dispositif in situ ou ex situ.

L'utilisation d'un pyromètre à plusieurs voies comme le pyromètre bichromatique permettrait de remédier au problème de la méconnaissance de l'émissivité et donc avoir une mesure plus précise de la température de la surface de la cible. Il s'agit d'un pyromètre qui mesure la température à partir de l'énergie émise à deux longueurs d'onde différentes. L'avantage d'une telle approche est qu'une variation d'émissivité de la cible ou de la transmission du milieu n'a pas d'influence sur la mesure. Un tel outil permet également de faire des mesures ponctuelles. Cette technique peut donc être envisagée dans la suite de cette étude.

Une modélisation numérique du système permettrait d'estimer la température de surface de la cible et peut être expliquer l'écart de température trouvé entre la surface et l'arrière de la cible.

L'utilisation d'un générateur plus puissant permettant d'atteindre des puissances équivalentes à 50 W/cm² (comme dans les travaux de Musil) et une meilleure déconnection thermique de la cible devraient permettre d'atteindre des températures plus importantes. Dans ces conditions le régime de pulvérisation assisté par évaporation pourrait être atteint et étudié pour différents matériaux.

Annexe : Techniques de caractérisation des dépôts

Différentes techniques de caractérisations ont été employées pour analyser la microstructure, la morphologie ainsi que la composition des dépôts réalisés dans les trois régimes de pulvérisation magnétron étudiés.

1. La profilométrie

La profilométrie est une technique couramment utilisée pour l'analyse de l'état de surface. Une pointe de diamant entre en contact avec la surface du film dont les variations d'altitude induites par le relief de la surface du film, sont enregistrées. Les analyses des films ont été réalisées au GREMI, au moyen d'un profilomètre « DektakXT » de chez « BRUKER ». Au cours de ces travaux, le profilomètre a été utilisé pour mesurer l'épaisseur de films déposés par pulvérisation magnétron grâce à l'utilisation d'un masque mécanique (scotch). La chaleur dégagée par le plasma (et par la cible) peut conduire à la diffusion de la colle du ruban adhésif durant la phase de dépôt engendrant une forte pollution du film. Ainsi, nous avons été amenés à utiliser un masque papier. L'erreur sur la valeur de l'épaisseur a été estimée à 10 %. A partir de cette épaisseur et de la durée des dépôts, la vitesse de dépôt pour chaque condition expérimentale est déterminée.

2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique permettant de produire des images de la morphologie de la surface d'un échantillon, basée sur l'interaction électrons-matière. Les échantillons peuvent être observés en vue de dessus ou en section transverse.

Le MEB utilisé est commercialisé la société Zeiss : Zeiss Supra 40'. Un faisceau d'électrons primaires est produit par un canon à électrons à effet de champ (Field Emission Gun). Ce faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon provoquant ainsi l'éjection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Dans ce

manuscrit, seules les images réalisées grâce aux électrons secondaires sont présentées. La résolution théorique est définie par le constructeur et est de 1,3 et 5 nm pour des tensions respectives de 15 kV et 0.2 kV. La majorité des images a été obtenue avec une tension comprise entre 3 et 10 kV et des grossissements allant de 10 000 à 100 000.

Les échantillons ont été observés en vue de dessus et en coupe transverse. Aucune préparation particulière n'a été requise. Pour une observation en vue de dessus, les échantillons sont collés avec un scotch de cuivre double face sur le porte échantillon métallique. Pour une observation en section transverse, ils sont coupés (avec une pointe de diamant) juste avant l'observation et fixés sur un étau.

3. La spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

Cette méthode d'analyse repose sur la diffusion élastique d'un ion incident due à l'interaction coulombienne entre le noyau du projectile (ions rapides) et celui de l'atome-cible. L'échantillon analysé est généralement bombardé par un faisceau de particules ${}^4\text{He}^{2+}$ (particules α) rétrodiffusées élastiquement par les noyaux des atomes constituant la cible. Les ions rétrodiffusés sont collectés par un détecteur multicanal, 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 est bien adaptée au dosage d'éléments lourds dans une matrice d'atomes plus légers et permet de déterminer l'évolution de leur concentration en profondeur.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) du CNRS d'Orléans sur une accélération de type Pelletron. Dans ce manuscrit, l'énergie initiale des particules α a été fixée 2 MeV, le faisceau est normal à l'échantillon et le détecteur est à 15° de la normale. Après avoir effectué un étalonnage du système en caractérisant des échantillons de référence, on peut déterminer le type d'atomes dans l'échantillon analysé selon l'énergie cinétique de la particule α rétrodiffusée (le numéro de canal).

Les spectres RBS sont traités avec le programme SIMNRA. Ce programme permet de simuler des spectres RBS à partir d'un échantillon 'modèle'. Chaque pic présent sur le spectre peut être associé à un élément donné. Sa largeur dépend de

l'épaisseur de la couche alors que sa hauteur dépend de la proportion de cet élément dans la couche mince. Un spectre typique obtenu lors de la caractérisation d'un film d'oxyde de titane déposé par DC magnétron est représenté figure II.28. On note la présence de deux pics qui correspondent au titane autour du canal 1250 et à l'oxygène autour du canal 600. La couche contient $200 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ dont 30%_{at} de titane et 70%_{at} d'oxygène. Il apparaît dans cet exemple que dans certains cas favorables, il est possible également d'estimer la quantité des éléments légers.

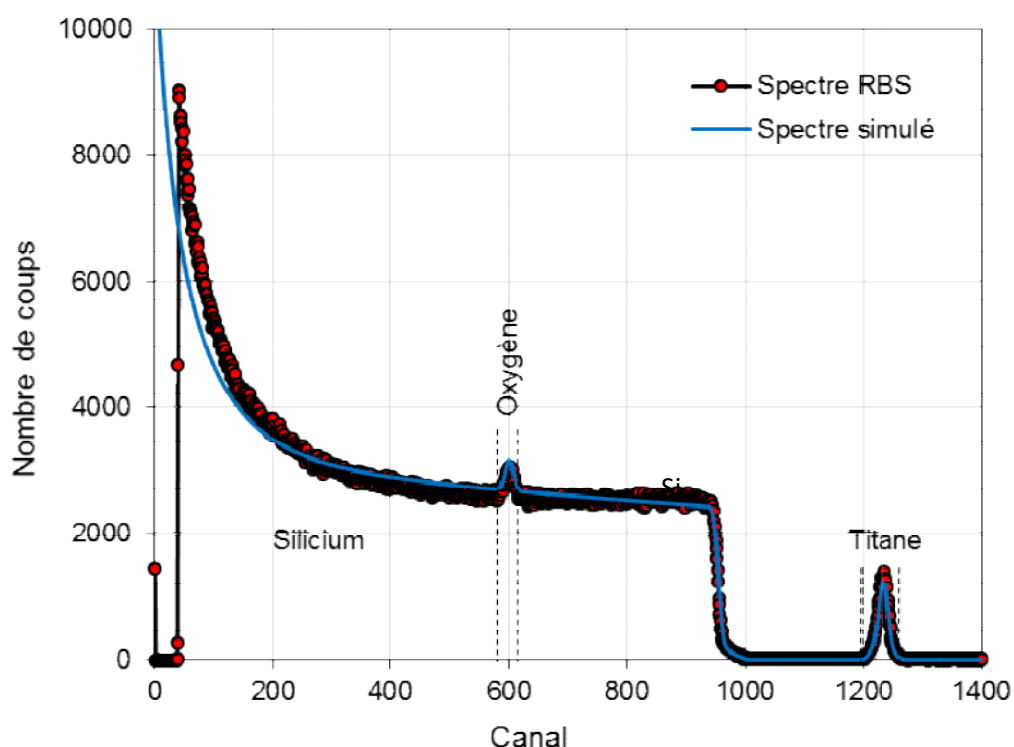


Figure 2. Exemple de spectre RBS d'un film d'oxyde de titane.

L'analyse RBS permet de connaître le nombre global d'atomes par unité de surface présents dans le film, ainsi que le profil en concentration dans l'épaisseur. Associée aux mesures de l'épaisseur réalisées au profilomètre (ou au MEB), la densité de la couche « ρ » peut être simplement calculée par la relation :

$$\rho = \frac{N_s}{e} \quad \text{Equation 5}$$

Avec : ρ : densité de la couche en atomes.cm⁻³

N_s : Nombre d'atomes par cm²

e : L'épaisseur de la couche (mesurée au profilomètre ou au MEB)

Mariem El Mokh Halloumi
**Etude des transferts d'énergie plasma/surface dans
différents régimes de pulvérisation magnétron**

Résumé :

Pour un bon contrôle du procédé de dépôt par pulvérisation magnétron et donc des propriétés des films déposés, une meilleure connaissance des processus de pulvérisation d'une part, et de croissance du film d'autre part est nécessaire. Une façon de mettre en évidence les différents mécanismes impliqués consiste à étudier les transferts d'énergie plasma/surface en temps réel pendant le procédé. Depuis une dizaine d'année, un outil de diagnostic permettant de mesurer directement l'énergie transférée, appelé 'fluxmètre' ou HFM (pour Heat Flux Microsensor), a été développé au GREMI. Il est basé sur l'insertion d'une thermopile dans un système adapté aux enceintes plasma basse pression. Bien que ce capteur de flux constitue un très bon outil de contrôle, son couplage avec d'autres diagnostics de la phase gazeuse (spectromètre de masse, spectroscopie d'émission, analyseur d'énergie etc.) et de caractérisation des films déposés (MEB, DRX, RBS,...) est nécessaire pour avoir une analyse complète du régime étudié.

Pendant cette thèse, le fluxmètre a été principalement utilisé pour l'étude de trois régimes particuliers de pulvérisation magnétron en mode DC (Courant Continu); la pulvérisation en condition réactive, la pulvérisation d'une cible magnétique et la pulvérisation d'une cible chaude. Ce travail a permis de mettre en évidence des transitions de régimes dans le cas de la pulvérisation en mode réactif (oxyde-métal) et à partir d'une cible magnétique (Ferro-paramagnétique). De plus, lorsqu'une cible monte en température, elle émet un rayonnement IR qui peut être absorbé avec plus ou moins d'efficacité par le film en cours de croissance. Les expériences menées dans le cadre de cette thèse ont contribué à l'étude de l'influence que cette contribution énergétique, différente de celle des processus collisionnels (condensation des atomes pulvérisés, interaction avec les ions, électrons etc.) peut avoir sur les films synthétisés.

Mots clés : Pulvérisation magnétron réactive, Transition magnétique, Cible chaude, Transferts d'énergie, Diagnostic de flux,

**Study of the energy flux during different regimes of
magnetron sputtering**

Abstract :

For a good control of the magnetron sputtering process and therefore of the properties of the deposited films, a better knowledge of the sputtering processes on the one hand and the growth of the film on the other hand is necessary. One way to demonstrate the different mechanisms involved is to study the plasma / surface energy transfers in real time during the process. For the last ten years, a diagnostic tool has been developed at GREMI to directly measure the transferred energy, called fluxmeter, or HFM (for Heat Flux Microsensor). It is based on the insertion of a thermopile in a system suitable for low pressure plasma reactors. Although this flux sensor is a very good control tool, its coupling with other diagnoses of gas phase (mass spectrometer, emission spectroscopy, energy analyzer etc.) and characterization of deposited films (SEM , DRX, RBS, ...) is necessary to have a complete analysis of the studied regime.

During this thesis, the fluxmeter was mainly used for the study of three particular regimes of magnetron sputtering in DC (Continuous Current) mode; the sputtering in a reactive condition, the sputtering of a magnetic target, and the sputtering of a hot target. Transitions of regimes in the case of the reactive sputtering (oxide-metal) and the magnetic target (Ferro-paramagnetic) was studied. In addition, when the target temperature rises, it emits IR radiation that can be absorbed with more or less efficiently by the growing film. The experiments carried out in this thesis contributed to the study of the influence of this energy contribution, different from the collisional processes (condensation of atomized atoms, interaction with ions, electrons etc.) can have on the films Synthesized.

Keywords : Reactive magnetron sputtering, magnetic transition, Hot target, Energy transfer, Flux diagnostic



**GREMI, Université d'Orléans
14 rue d'Issoudun B.P. 6744
45067 ORLEANS cedex2**

