FACULTE DES SCIENCES DE GABES

Département de Physique

Mastère de Physique des Matériaux et des Nanomatériaux

(*Deuxième année*)

DOCUMENTS POUR LES TRAVAUX PRATIQUES

(Fascicule 1)

2021-2022

Ce recueil contient des documents sur les principes de dépôt de couches minces par spin caoating, dip coating et pulvérisation cathodique. Ces documents sont extraits du mémoire de mastère de M. Lotfi Chouiref encadré par M. Férid Mezdari.

Table de matière

Manipulation 1 : Enduction centrifuge 3

Manipulation 2 : Enduction par trempage 13

Manipulation 3 : Pulvérisation cathodique 27

Annexe : Nettoyage des substrats …….....43

Manipulation 1

Enduction centrifuge

Le processus d'enduction par centrifugation (*appelé aussi dépôt par tournette ou spin coating*) est l'une des techniques pour l'élaboration de couches minces d'une épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques micromètres sur des surfaces planes.

1--Principe du spin-coating

Le procédé de centrifugation consiste à mettre au centre du substrat une quantité de la solution contenant l'élément à déposer, puis d'animer ce substrat d'une rotation à vitesse élevée afin de former une couche homogène et de permettre l'évaporation. Cette technique repose sur l'équilibre entre les forces centrifuges, contrôlées par la vitesse de rotation du substrat, et les forces déterminées par la viscosité de la solution.

2--Description physique et approximations courantes

Le premier modèle a été développé par Emslie *et al.*[1] qui ont décrit l'écoulement d'un liquide visqueux sur une surface soumise à une force centrifuge. Ils ont évoqué les hypothèses suivantes :

- Le plan de rotation est horizontal, donc il n'y aura pas de composante radiale pour le champ de gravité.
- La couche du liquide est symétrique radialement et elle est si fine pour que les différences d'énergie potentielle de pesanteur sont négligeables par rapport à l'effet de la force centrifuge.
- La viscosité est indépendante du taux de cisaillement[1] : le liquide étant newtonien.
- La vitesse radiale est assez petite pour négliger la **<u>force de Coriolis</u>**.
- Le plan de rotation est infini.
- La couche du liquide est si fine pour que la résistance au cisaillement est importante seulement dans le plan horizontal.

On démontre que l'épaisseur *h(t)* de la couche déposée au cours du temps *t* est

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4\frac{\rho\omega^2}{3\eta}{h_0}^2 \ t}}$$

où, h_0 est l'épaisseur initiale de la solution déposée et recouvrant tout le substrat et considérée comme uniforme, η est la viscosité de la solution, ρ la masse volumique du liquide, ω est la vitesse angulaire.

Des études ont montré que l'épaisseur finale h ne dépend pas de la position r de la goute de liquide, par contre l'obtention d'une couche uniforme nécessite une distribution initiale

[1]Le taux de cisaillement est le gradient de vitesse perpendiculairement à la direction d'écoulement.

uniforme du liquide. Il faut noter que ce modèle ne tient pas compte de l'évaporation du solvant durant la rotation, ce qui suppose que les valeurs de ρ et de η sont constantes.

D'autres modèles ont été présentés afin d'estimer l'épaisseur des couches déposées en contrôlant les paramètres de rotation. Meyerhofer [2] a publié un modèle qui tient compte de la vitesse angulaire de rotation ω, de la viscosité η et de la vitesse *e* d'évaporation du solvant. L'épaisseur finale h de la couche est donnée par la relation

$$h = c\left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

où, c est une constante.

3--Différents paramètres influant sur la couche déposée

Plusieurs paramètres peuvent affecter la qualité des couches minces obtenues par *spin-coating*. Cette technique dépend des paramètres intrinsèques à la solution à savoir : le volume, la concentration et la viscosité de la solution.La quantité initiale de la solution déposée au centre du substrat doit être suffisante pour couvrir le substrat mais sans abus pour éviter le gaspillage.

- Durant la rotation, il y a éjection, en dehors du support, d'une partie de la solution déposée. La quantité éjectée dépend de la viscosité de la solution. Plus la viscosité de la solution est élevée, plus la couche déposée sera épaisse [2].
- Pour la même vitesse de rotation, l'épaisseur de la couche augmente avec la concentration.

Elle dépend aussi des paramètres liés au dispositif de centrifugation.
Lorsque le substrat tourne à vitesse de rotation élevée, les forces centrifuges exercées sur la solution augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de solution qui sera éjectée. Il rn résulte une diminution de l'épaisseur de la couche.
Plus la durée de rotation est grande plus l'épaisseur est faible.

Enfin, d'autres paramètres qui affectent l'épaisseur de la couche déposée et sa qualité, parmi lesquels nous citons la température et la durée de séchage, la nature du substrat et le nombre de cycles de dépôt.

4--Mode d'alimentation en solution

La solution est déposée manuellement sur le substrat en utilisant une seringue ou une pipette. (*Dans certaines situations, le dépôt de la solution peut être automatisé*) Il y a deux modes de dépôt de la solution.

4.1 Mode statique

En mode statique, la solution est placée sur le substrat pendant qu'il est au repos. Dans ce cas, la totalité du substrat sera recouverte avant la centrifugation. L'inconvénient majeur de ce mode réside dans l'évaporation du solvant avant même le début du revêtement par centrifugation. Pour les solvants à faible pression de vapeur, cela ne pose aucun problème, mais pour les solvants à pression de vapeur élevée, un délai étendu entre le dépôt de la solution et le début de la rotation influe sur l'épaisseur et sur la qualité de la couche.

4.1 Mode dynamique

Dans ce mode le substrat est d'abord mis en rotation et peut atteindre la vitesse de rotation optimale avant que la solution ne soit déposée au centre du substrat. La force

centrifuge permet d'étaler rapidement la solution déposée sur toute la surface du substrat avant qu'elle ne sèche. Le mode dynamique est préférable car le solvant a moins de temps pour s'évaporer avant le début de l'étalement et que la vitesse de rotation est moins critique. L'inconvénient réside dans la difficulté d'obtenir une couverture totale du substrat lorsqu'on utilise une faible vitesse de rotation ou une solution très visqueuse. Ceci est dû au fait que la force centrifuge est insuffisante pour étaler le liquide sur la surface.

5--Protocole expérimental de dépôt par spin coating

Cette technique est basée principalement sur cinq étapes (figure 1.1)

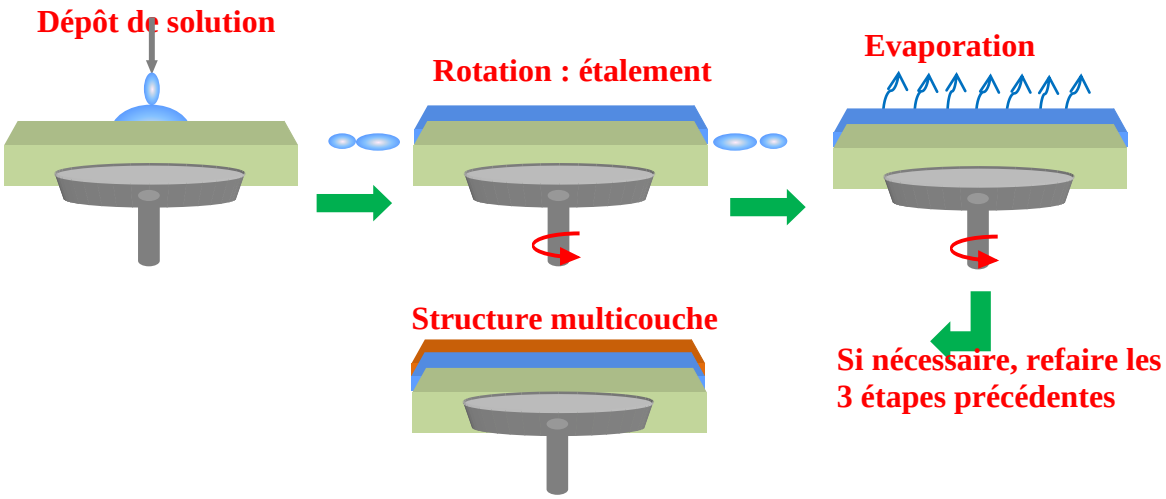


Figure 1.1:*Schéma illustratif du dépôt par spin coating.*

- **<u>1ère étape</u>** : dépôt de la solution sur le substrat

  Un volume de la solution préparée est déposé au centre du substrat. Ce dernier peut être immobile ou entrainé par une rotation en vue d'étaler le liquide sur toute la surface du substrat. Dans cette étape, il est important de s'assurer que la quantité de liquide déposée est suffisante de recouvrir toute la surface du substrat.
- **<u>2ème étape</u>** : rotation accélérée du substrat (*spin-up*)

  La seconde étape consiste à faire tourner le substrat jusqu'à une vitesse optimale. Lorsque le substrat atteint cette vitesse, la couche du liquide devient très mince et les forces de viscosité équilibrent parfaitement les forces centrifuges.
- **<u>3ème étape</u>** : rotation à vitesse constante

  A cette étape, le substrat tourne à une vitesse constante et les forces liées à la viscosité contrôlent le processus d'amincissement qui se fait graduellement.
- **<u>4ème étape</u>** : évaporation

  Au cours de cette étape, le solvant s'évapore. L'évaporation du solvant stimule la condensation ce qui entraine la formation d'une couche gélifiée. A la fin de cette phase, la solution est gelée et l'effet de la viscosité devient négligeable.
- **<u>5ème étape</u>** : arrêt et séchage de la couche

Après l'arrêt de la rotation, un séchage (*ou un traitement thermique*) est parfois nécessaire afin d'obtenir une phase condensée, d'achever l'évaporation, d'améliorer l'adhérence de la couche et parfois pour induire une cristallisation.

Q1--- Expliquer l'effet du traitement thermique (température et durée) sur l'évaporation, la condensation, l'adhérence et la cristallisation.

6--Mise en œuvre

Nous allons utiliser un dispositif de centrifugation de type « Spin Coater VTC-100 », (*la figure 1.2*). La vitesse avec ce dispositif varie entre 500 tr/min et 8 000 tr/min. L'appareil dispose également d'une pompe à vide servant à fixer le substrat sur la tête tournante du dispositif.

Q2--- Pourquoi doit-ton fixer l'échantillon ? Expliquer comment se fait la fixation par la création du vide par la pompe.

Nous pouvons fixer les paramètres de dépôt : temps (T1) et vitesse de rotation (SP1)de la première phase (*pour l' étalement*), temps (T2) et vitesse de rotation (SP2) de la deuxième phase (*pour l'évaporation*).

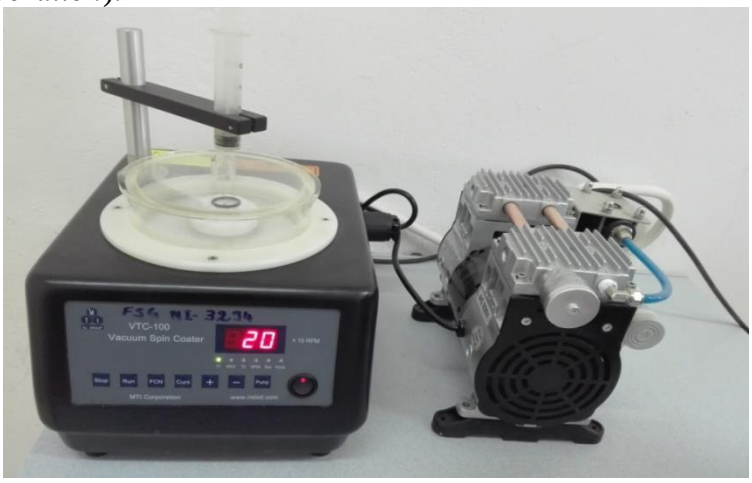


Figure 1.2: *Dispositif d'enduction centrifuge « Spin Coater VTC-100 ».*

7--Avantages et inconvénients de la technique d'enduction centrifuge

Le dépôt des couches minces par *spin-coating* présente de nombreux avantages, mais aussi des inconvénients.

Les avantages de la technique sont :

- Technique non dangereuse (*le danger se limite aux dangers que présente la solution de départ)*
- La technique est assez rapide. Le dépôt dure quelques dizaines de secondes.
- Possibilité de former des multicouches homogènes.
- Possibilité de réaliser des revêtements multicouches hétérogènes en mélangeant les précurseurs correspondants dans la solution de départ en une seule opération.
- Permet de réaliser des couches minces sur des supports différents : verres, plaquettes de silicium, etc.
- Permet de réaliser des multicouches.
- On peut contrôler de la stœchiométrie et de la pureté.
- Homogénéité et reproductibilité des couches obtenues.
- Faible température de cristallisation.
- Permet de réaliser des couches minces de grandes surfaces avec un bon contrôle de l'épaisseur.
- Faible coût des équipements de dépôt.

Ses principaux inconvénients sont :.

- Difficulté de mise au point du protocole de dépôt. Pour chaque solution, il faut faire plusieurs essais.
- Coût élevé de certains précurseurs.
- L'éjection d'une quantité importante de solution hors substrat. 95 à 98 % de la solution utilisée sont éjectés.

8--Défauts courants associés à la technique d'enduction par centrifugation

Il existe plusieurs facteurs interdépendants affectant le processus d'enduction par centrifugation qui varient considérablement pour différents matériaux et substrats. Il n'y a pas de règles générales. Seulement quelques directives se dégagent. Nous citons quelques défauts caractéristiques des couches élaborées par spin-coating**8.1 Trou d'épingle**

La figure 1.3 montre la présence de trous d'épingle sur la couche déposée. Ce défaut peut être expliqué par la présence de bulles d'air et/ou de particules dans la solution déposée ou par l'existence de particules sur la surface du substrat avant le dépôt.

Figure 1.3: *Schéma illustratif montre la présence des trous d'épingles dans la couche déposée.*

8.2 Bulles d'air sur la surface du substrat

L'existence de bulles d'air (figure 1.4) sur la surface du substrat peut résulter de la présence de bulles d'air dans la solution déposée ou d'un temps insuffisant de la phase d'évaporation du solvant.

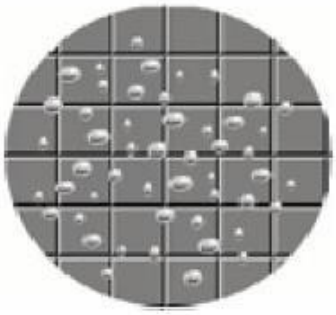


Figure 1.4:*Schéma représentatif montrant la présence de bulles d'air sur la surface de la couche déposée.*

8.3 « Comète », fusées éclairantes

Des défauts ayant l'aspect de comètes et de fusées éclairantes, représentées sur la figure 1.5, se produisent généralement lorsque des particules solides relativement grandes

entravent l'écoulement normal de la solution sur le substrat pendant le "spin up" . D'autres causes sont possibles telles que la mauvaise distribution du fluide au centre de la surface du substrat et une vitesse de rotation trop élevée.

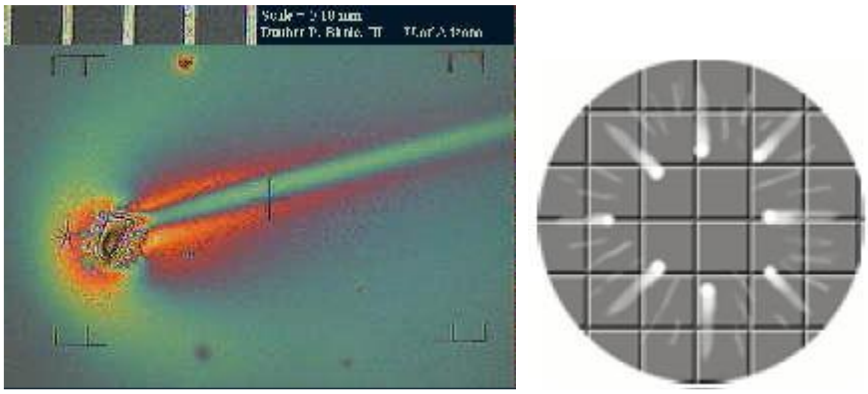


Figure 1.5: *Schéma des défauts de type comètes et fusées éclairantes.*

8.4 Stries

Les stries sont des lignes de variation d'épaisseur orientées radialement dans le film (figure 1.6). Habituellement, il s'agit de variations d'épaisseur avec un espacement ou une périodicité de quelque micromètre. Leur orientation correspond à la direction du flux de fluide. Leur présence est due aux effets de tension de surface provoqués par l'évaporation.

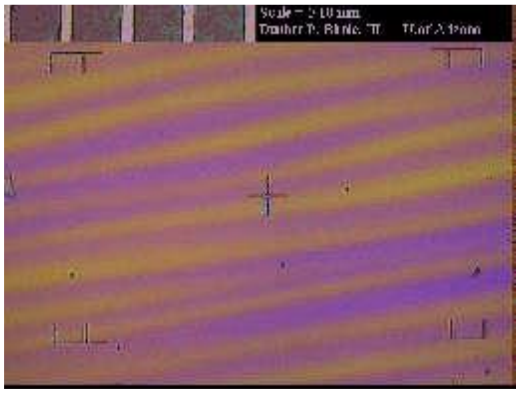


Figure 1.6: *Schéma illustratif montrant la présence des stries dans la couche déposée.*

8.5 Solutions proposées pour enlever les défauts

Les défauts précédemment évoqués peuvent être réduits en travaillant dans des environnements propres et en filtrant la solution déposée. Il faut aussi nettoyer le substrat avant l'opération pour enlever tous les résidus.

8.6 Motif de tourbillon

La solution peut sécher avant qu'une couche est produite. Ceci crée des tourbillons sur le substrat. Le motif de tourbillon se produit aussi lorsque la vitesse de rotation est élevée ou le durée de rotation est trop courte. Il est représenté sur la figure 1.7.

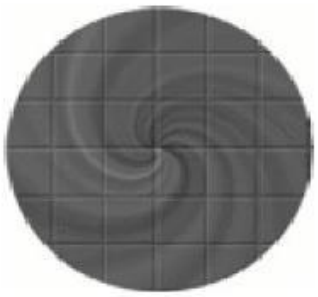


Figure 1.7: *Schéma illustratif du motif de tourbillon dans la couche déposée.*

8.7 Disque au centre de substrat

L'observation d'un disque au centre du substrat, comme le montre la figure 1.8, est due au fait que la taille du mandrin *(tête tournante)* est inferieure a la taille du substrat. En effet un éventuel échange thermique peut voir lieu entre le mandrin et le substrat.

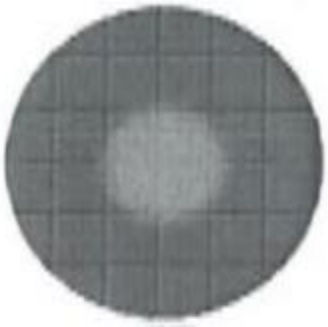


Figure 1.8:*Schéma représentatif montrant la présence d'un cercle au centre du substrat.*

8.8 Zones non revêtues

La présence de zones non revêtues, représentées sur la figure 1.9, peut être due à un volume de solution insuffisant ou à une viscosité élevée de la solution.

Figure 1.9: *Présence des zones non revêtues dans la couche déposée.*

On peut minimiser ce défaut en augmentant le volume de la solution déposée ou la vitesse de rotation.

8.9 Trou au milieu de la couche

Un défaut fréquent dans l'enduction par centrifugation est l'apparition d'une zone non revêtue au centre du substrat (figure 1.10). Il est dû au fait que la solution n'est pas déposée au milieu du substrat.

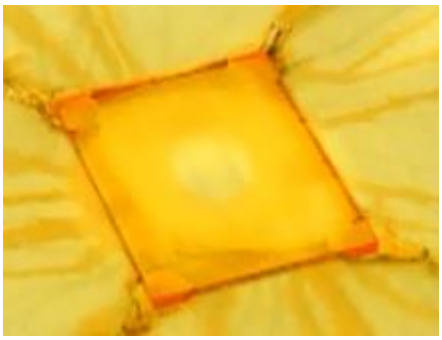


Figure 1.10:*Présence trou au milieu de la couche déposée.*

8-10 Bords de substrat

Les effets de la tension superficielle s'opposent au détachement de la solution vers l'extérieur du substrat. Ainsi, une petite "perle" de liquide peut rester attachée sur tout le périmètre et donner lieu à des revêtements plus épais dans cette zone. Une telle inhomogénéité est accentuée en utilisant des substrats n'ayant pas une symétrie cylindrique. Pour réduire ce défaut, il est préférable d'utiliser des substrats circulaires (*pour homogénéiser les tensions)* et de polir les bords après la coupe (*pour faciliter le détachement*)

10—Travail à faire

Q3—En utilisant la notice de l'équipement disponible sur la table de manipulation, identifier les différentes composantes de l'équipement et lire le mode opératoire d'utilisation de l'équipement.

On dispose d'une solution S1 et d'une solution S2.

Q4—Nettoyer les substrats et les béchers que vous allez utiliser.

Q5 --Préparer une solution de S1 et de S2 diluée avec de l'eau dans les proportions 1 :1 (volume total 40 ml).

Pour le dépôt on utilisera les paramètres suivants (T1=10s, SPD1=1000tr/mn, T2=30s, SPD2=4000tr/mn) et on sèchera les couches à 120°C pendant 15mn.

Q6—Déposer sur deux trois substrats, une couche avec la solution S1.

Q7-- Déposer sur un substrat, une couche avec la solution S2.

Q8-Sur l'une des couches obtenues en Q5, superposer une deuxième couche avec S1.

Q9-Sur l'une des couches obtenue en Q5, superposer une deuxième couche avec S2 puis une troisième couche avec S3.

Q10--Vous avez obtenu différentes couches, quelles caractérisations doit-on conduire sur ces couches et dans quels buts ?

Références

[1] A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, J. Appl. Phys. 29 (1958) 858.
[2] D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3993.

Manipulation 2
Enduction par trempage

1. Introduction

Le recouvrement d'objet par une fine couche de liquide est un procédé couramment utilisé et cela depuis plusieurs dizaines d'années. La première théorie publiée concernant l'enduction par trempage d'une plaque solide par un fluide newtonien a été proposée en 1922 par Goucher et Ward [1]. Cette théorie est valable si la viscosité du liquide a une force antagoniste à la force de la gravité. Pour des couches minces, Landau et al et Deryagin (LLD) [2, 3], ont montré que ceux so0nt les forces capillaires qui s'opposent à la viscosité. Les origines industrielles d'enduction par immersion remontent aux travaux urs de Scriven et Brinker et al [4 ,5]. Les premiers produits commercialisables pour les applications optiques ont été fabriqués en 1953. A cette époque, on fabrique les rétroviseurs des véhicules à l'aide de la technique d'enduction par immersion et des couches d'antireflet sur les vitres [6]. L'enduction par immersion *(par trempage, dip coating)* est un procédé utilisé dans l'industrie et les laboratoires de recherche pour la synthèse de couches minces de matériaux.

2. Principe de l'enduction par trempage

L'enduction par trempage (*dip-coating*) est **<u>une méthode chimique de préparation des matériaux</u>** par voie humide très adaptée au dépôt de couche mince selon le procédé sol-gel. Il consiste en l'immersion d'un substrat dans un milieu liquide puis son retrait à vitesse contrôlée. Une couche liquide est entrainée lors du retrait du substrat et subit différents phénomènes liés à l'écoulement gravitationnel (*drainage*) et à l'évaporation du solvant. A l'issue du séchage et/ou de réactions chimiques du film liquide, sa consolidation aboutit à la formation d'une couche sur le substrat comme présenté sur la figure 2.1.

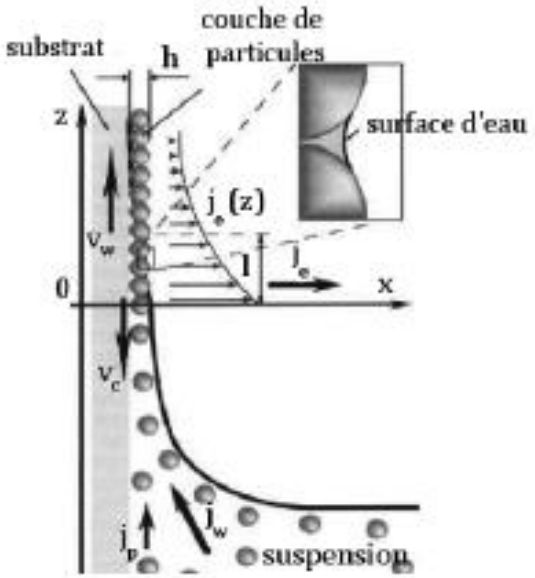


Figure 2.1: *Schéma* ... *ouche.* ***V_w*** *est la vitesse de retrait du substrat,* ... *rticules,* ***j_w*** *est le flux du solvant,* ***j_p*** *est le flu* ... *st l'épaisseur de la couche après formation [7]*

3. Protocole expérimental du procédé dip-coating

Cette technique est réalisée principalement en trois étapes (figure 2.2).

3-1 Immersion

Le substrat est immergé dans la solution à une vitesse constante suivie d'un certain temps d'arrêt afin de laisser suffisamment le temps d'interaction du substrat avec la solution pour un mouillage complet.

3.2 Retrait

En retirant le substrat verticalement vers le haut à une vitesse constante permet de déposer une couche fine de particules provenant de la solution comme le montre la figure 2.2. La bonne qualité de dépôt dépend de l'absence de toute vibration pour que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt.

3.3 Evaporation

Le solvant s'évapore du fluide formant ainsi une couche mince contenant le précurseur à déposer. Ensuite, la couche peut être soumise à un traitement thermique pour le séchage ou l'amélioration de l'adhérence et de la cristallinité.

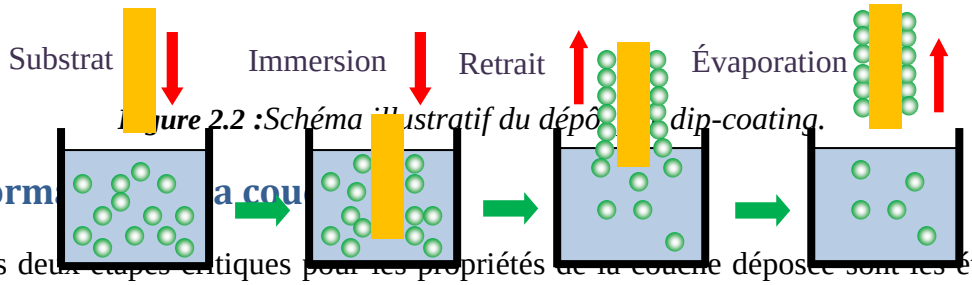


***Figure 2.2 :** Schéma illustratif du dépôt par dip-coating.*

4. Formation de la couche

Les deux étapes critiques pour les propriétés de la couche déposée sont les étapes de retrait et de séchage

4.1 Etape de retrait

4.1.1 Formation du ménisque

L'étape de retrait peut être simplement considérée comme l'interaction de plusieurs forces. Ces forces peuvent être classées dans l'une des deux catégories suivantes : forces de drainage et forces d'entraînement. Les forces de drainage agissent pour extraire le liquide du substrat et le ramener vers le bécher. Inversement, les forces d'entraînement agissent pour retenir le fluide sur le substrat. L'équilibre entre ces deux forces détermine l'épaisseur de la couche humide déposée sur le substrat. Pendant la phase du retrait, la formation de la couche humide peut être divisée en différentes zones (figure 2.3).

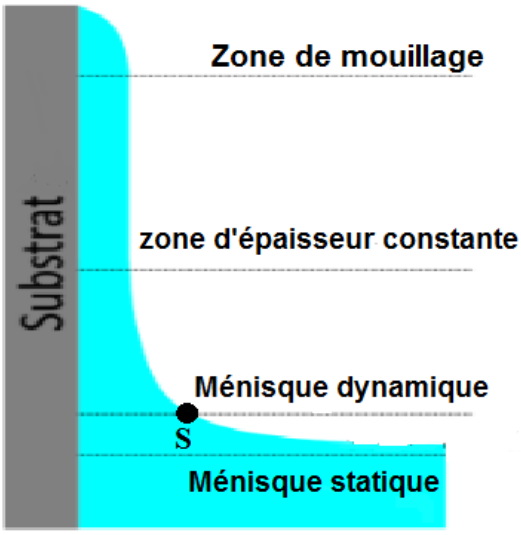


Figure 2.3:*Figure représentatif de la formation de la couche d'enduction par immersion qui comprend quatre zones distinctes.*

Les quatre zones de la couche :

- Le ménisque statique: la forme du ménisque est déterminée par l'équilibre des pressions hydrostatique et capillaire.
- Le ménisque dynamique : se produit autour du point de stagnation S, où les forces d'entraînement et les forces de drainage sont en équilibre.
- La zone d'épaisseur constante : la couche humide a atteint une épaisseur donnée (h_0).
- La zone de mouillage : c'est la région où commence la couche humide.

Le ménisque dynamique et le flux de solution dans cette région déterminent l'épaisseur du film humide.

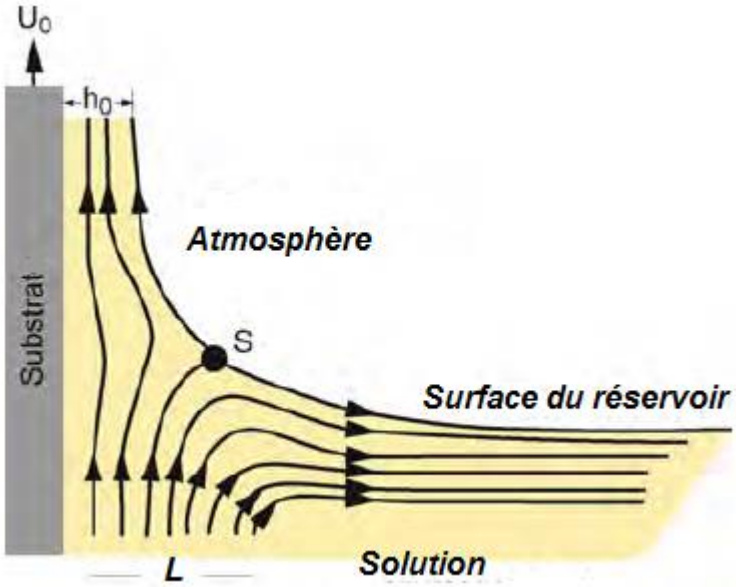


Figure 2.4:*Détail des modèles d'écoulement au cours du processus de revêtement par immersion. U0 est la vitesse de retrait, S est le point de stagnation, L la couche limite et h_0 est l'épaisseur du film de fluide entraîné sur le substrat [8].*

L'écoulement de la solution est déterminé par l'équilibre des forces d'entraînement et de drainage (figure 2.4). Au ménisque dynamique, les forces d'entraînement commencent à avoir un impact sur le flux de solution jusqu'à ce qu'elles deviennent dominantes. Le point de stagnation se produit lorsque l'équilibre entre les forces d'entraînement et les forces de drainage est atteint. C'est l'équilibre de ces forces qui détermine l'épaisseur de couche.

4.1.2 Les phénomènes mis en jeu dans la région du ménisque

Lors du retrait du substrat, la solution dans au niveau du ménisque retombe dans le bécher sous l'effet des forces de gravitation et de tension de surface ou sera tirée vers le haut avec le substrat pour former une couche, comme illustré à la figure 2.5. Le ménisque se termine à la ligne de séchage (*ligne triple*). C'est le point auquel tout le solvant s'est évaporé ou drainé, laissant une couche solide. La ligne de séchage se déplace au même rythme que la vitesse de retrait. Lorsque le substrat est retiré, le ménisque reste près de la limite entre le substrat et la surface de la solution. Avec l'enduction par immersion, il y a deux régimes principaux définis par la vitesse de retrait : le régime capillaire *(basse vitesse*) et le régime de drainage (*haute vitesse*).

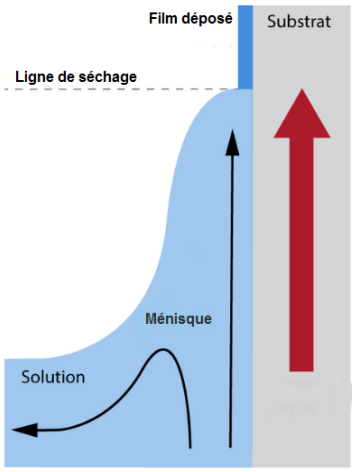


Figure 2.5**:** *Schéma illustratif du retrait du substrat.*

A basse vitesse (<0,1 mm/s), les couches sont déposées en le régime « capillaire ». A cette vitesse, les forces visqueuses peuvent être négligées et la gravité ne contribue pas à l'exception de la détermination de la forme du ménisque statique entre le liquide et le substrat. À faible vitesse de retrait, l'évaporation du solvant devient plus rapide que le mouvement de la ligne triple, ce qui entraîne l'alimentation continue de la partie supérieure du ménisque par la solution par augmentation de la capillarité (figure 2.6).

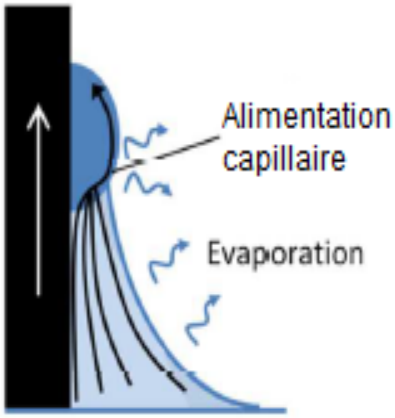


Figure 2.6**:** *Schéma représentant la région du ménisque dans les cas de dépôt en régime capillaire [9].*

Pour des vitesses entre 0.1 et 1 mm/s, il existe un régime intermédiaire entre le régime capillaire et le régime de drainage qui peut être modélisé par une combinaison du modèle de Landau-Levich [3] et du modèle capillaire. En ce régime, une couche fine se forme.

Pour des vitesses plus élevées (> 1 mm/s), les forces visqueuses deviennent dominantes (figure 2.7). Dans cette configuration, l'évaporation du solvant est plus lente que le mouvement de la ligne de séchage, ce qui entraîne le dépôt d'un film mince humide. En cas de solutions volatiles, les films liquides sèchent au contact de l'atmosphère, laissant un film solide.

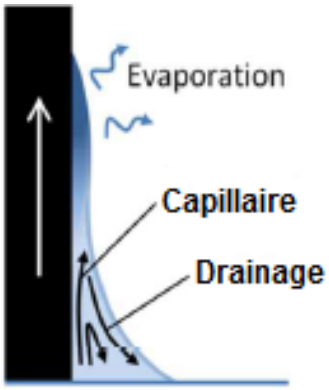
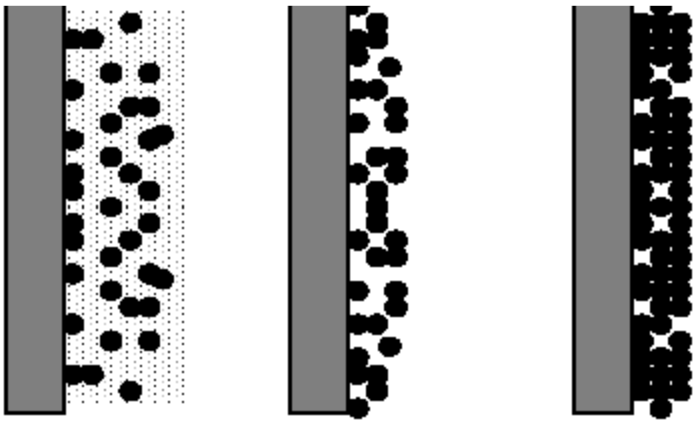


Figure 2.7: *Schéma représentant la région du ménisque dans le cas de dépôt en régime drainant [9].*

4.2 Traitement thermique des couches minces

Une fois déposées et quelques soit la technique d'élaboration utilisée (*spin-coating* ou *dip-coating*), les couches minces subissent deux autres opérations : séchage et recuit. Ces deux types de traitement thermique sont nécessaires dans le but d'obtenir des couches qui s'adhèrent à la surface et qui ont des propriétés structurales données (figure 2.8).



Dépôt **Séchage** **Recuit**

Figure 2.8**:** *Influence du séchage et traitement thermique sur la porosité des couches minces.*

Le séchage de la couche déposée est généralement fait à une température entre 50 et 350 °C. Il permet l'évaporation des solvants résiduels et l'amélioration de l'adhérence. En général, les couches minces sont amorphes après l'opération de séchage. On peut leur faire subir des traitements thermiques pour induire une cristallisation. Les paramètres de recuit (*température et durée*) dépendent du matériau et du substrat.

5. Les différents paramètres influant sur la couche déposée

Plusieurs facteurs peuvent influer sur la qualité des couches obtenues par *dip-coating*.

5.1 Facteurs liés au dispositif de trempage

5.1.1 Vitesse de retrait

Quelle que soit la composition de la solution, l'évolution de l'épaisseur (h) en fonction de la vitesse de retrait du substrat suit toujours un même profil type V. Sur ce profil *(Figure 2.9*), pour des vitesses comprises entre 0,01 mm/s et 12 mm/s, on observe deux régimes distincts. A faible vitesse, l'épaisseur décroit lorsque la vitesse de retrait augmente jusqu'à atteindre une valeur minimale puis remonte pour des vitesses plus élevées. Cette évolution a été vérifiée pour les films denses, poreux, polymères, céramiques et composites.

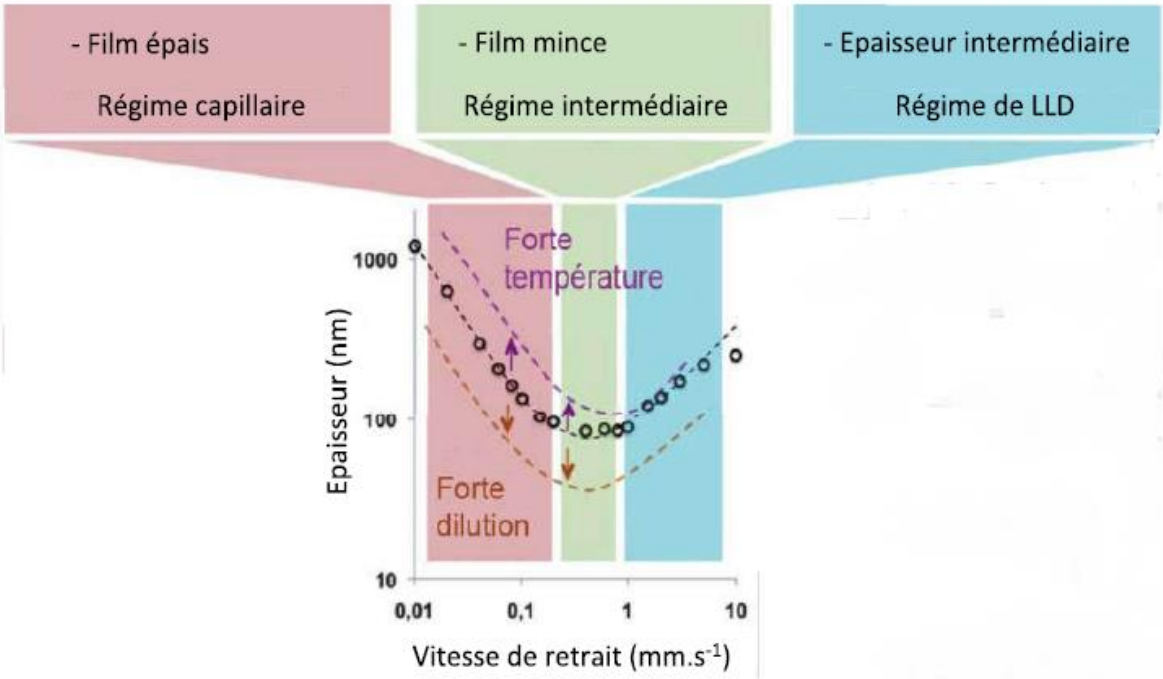


Figure 2.9**:** *Différents régimes de dépôts par dip-coating en fonction de la vitesse de retrait. Graphique typique qui illustre la dépendance non monotone de l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de retrait. Il met en évidence trois régimes de dépôts visibles grâce aux trois couleurs. Les cercles noirs correspondent à des points expérimentaux alors que les courbes violette et orange montrent la tendance suivie par l'épaisseur lorsque la température et la dilution sont respectivement augmentées [10].*

Pour le régime drainant, l'épaisseur h est liée à la vitesse de retrait U_0 par

$$h = \beta U_0^{2/3}$$

où β est une constante qui dépend du matériaux.

Pour le régime capillaire, l'épaisseur est

$$h = k_i \frac{E}{LU_0} \text{ avec } k_i = \frac{CM}{\alpha\rho}$$

avec *E est* la vitesse d'évaporation volumique de la solution, L est la largeur du film, C est la concentration molaire, M est la masse molaire du soluté, ρ et α étant la densité du soluté et la porosité du film déposé.

Pour des vitesses intermédiaires, on a coexistence des deux régimes précédents et l'épasseur est liée à la vitesse par :

$$h = k_i(\frac{E}{LU_0}) + \beta {U_0}^{2/3})$$

5.1.2 Temps d'immersion

Le temps d'immersion est généralement plus que 30 secondes [17]. Ce délai est important à la fois pour garantir l'équilibre thermique et pour régler les turbulences causées par l'immersion du substrat. Il influe légèrement sur l'épaisseur, mais il est très important pour donner une bonne morphologie de la couche.

5.2 Facteurs liés au composé déposé

Ce sont des paramètres intrinsèques à la solution à savoir : la concentration, la viscosité, le volume de la solution et la nature du solvant et du substrat.

5.2.1 Concentration et viscosité de la solution

La concentration de la solution influe sur sa viscosité. Une viscosité élevée entraîne la formation de films épais. Lorsqu'on se reporte à la figure précédente figure2.9 on remarque que lorsque la dilution augmente (courbe orange), l'épaisseur diminue sur toute la plage de vitesse.

Q-1 Expliquer en détail pourquoi l'épaisseur varie avec la viscosité et le dilution.

5.2.2 Volume de la solution

Pour les faibles vitesses de retrait, l'épaisseur du film dépend du taux d'évaporation. Cela dépend des conditions ambiantes qui entourent le film. Lorsque le réservoir est trop plein, le ménisque peut dépasser le réservoir. L'évaporation se produit au bord du ménisque pour des vitesses d'extraction très basses. Ce ménisque est exposé à deux atmosphères différentes : une à l'intérieur du réservoir et une au-dessus du réservoir. Cela pourrait entraîner différentes vitesses d'évaporation et donc différentes épaisseurs de film.

5.2.3 Nature du solvant

Le solvant doit avoir une volatilité modérée pour donner au film liquide suffisamment de temps pour se stabiliser tout en gardant le temps de séchage le plus court possible. Il doit également présenter une faible tension superficielle pour permettre un mouillage complet du substrat. La nature du solvant a une forte influence sur l'épaisseur finale de la couche dans les régimes capillaire et intermédiaire et un léger effet pour le régime drainant.

5.3 Facteurs atmosphériques

Les paramètres atmosphériques tels que l'humidité et la température peuvent influer sur le séchage.

5.4 Autres facteurs

Il existe d'autres paramètres qui influent sur l'épaisseur de la couche et sa qualité, parmi lesquels on cite : la nature du substrat, les paramètres de recuit en termes de temps et de température, le nombre de cycles de dépôt et la géométrie du réservoir.

6. Avantages et inconvénients de la technique d'enduction centrifuge

Les dépôts de couches minces par *dip-coating* présente plusieurs avantages, mais aussi des inconvénients

6.1 Avantages

- L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- L'enduction par trempage est efficace pour le revêtement sur des substrats plats. Il peut-être adapté pour revêtir d'autres surfaces telles que des tubes. Il enduit aussi les deux côtés d'un substrat plat en même temps mais un masquage de l'une des faces rend possible un recouvrement mono face.
- *Le Dip-coating* peut créer des revêtements très uniformes avec une faible rugosité caractérisée par des reliefs nanométriques.
- Des couches dégradées peuvent être obtenus en faisant varier la vitesse de retrait.
- En réduisant les vitesses de retrait, le processus peut être optimisé pour une utilisation avec des solutions à faible concentration.
- Il est facile à réduire la contamination.
- Des films ultra-minces ou ultra-épais peuvent être préparés en utilisant la même solution avec un bon contrôle de l'épaisseur.

7.2 Inconvénients

- L'enduction par trempage nécessite un réservoir de solution pour le substrat à immerger. Pour obtenir un revêtement uniforme, il est important que le volume de la solution soit bien supérieur au volume du substrat. Cela peut entraîner une quantité importante de gaspillage de solution.
- Il enduit les deux côtés d'un substrat, ce qui peut entraîner des complications si un seul côté nécessite un revêtement.
- Pendant la phase de séchage, le film humide est sensible aux facteurs environnementaux. De tels facteurs doivent être contrôlés afin que la phase de séchage ne dégrade pas la qualité de la couche.
- Selon la solution, le film peut nécessiter un traitement thermique post-dépôt. Cela signifie que le substrat devrait supporter cette opération. Ceci peut augmenter le coût du processus.
- Le retrait de matière (lors du passage d'une couche liquide à une couche solide) peut entraîner des fissures dans les films. Cet effet est aggravé pour les films épais

7. Défauts courants associés à la technique *dip- coating*

Le trempage est une technique relativement simple. Cependant il y a deux défauts principaux auxquels l'enduction par immersion est vulnérable. L'un des défauts est du aux instabilités au cours du dépôt (*variation de la vitesse de retrait*) et l'autre est du à l'atmosphère et les propriétés viscoélastiques et chimiques de la solution.

7.1 Rayures

Ce défaut présente des bandes sur le film, orientées perpendiculairement à la direction du retrait de substrat, comme le montre la figure 2.10. Ces bandes, généralement de différentes couleurs, sont dues à une différence d'épaisseurs.

Q2—Expliquer comment différentes épaisseurs dans couche conduisent à différentes couleurs.

Figure 2.10:*Schéma illustratif montrant la présence des rayures dans la couche déposée* [11].

L'origine de ce problème est généralement due à la faible vitesse de retrait car les films produits dans la région capillaire peuvent présenter des défauts spécifiques. Si les températures ambiantes sont élevées, les taux d'évaporation sont également élevés et par la suite le solvant au bord du ménisque s'évapore en premier, en laissant le soluté déposé. Le mécanisme de formation de ces rayures est présenté sur figure 2.11

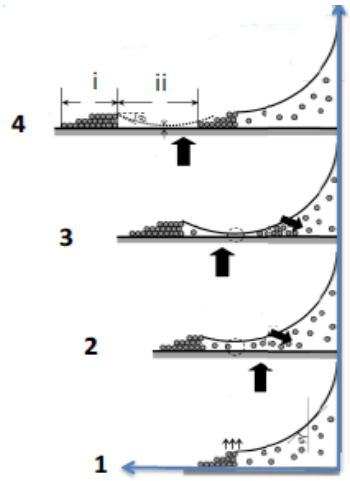


Figure 2.12: *Mécanisme de formation de bande périodique sur la couche. i) et ii) représentent respectivement la largeur et l'espacement des bandes* [11].

Pour réduire cet effet, on augmente la vitesse de retrait ou on réduit la température de dépôt.

7.2 Particules visibles, trous d'épingle, cratères

La différence entre les marques visibles, les trous d'épingle et les cratères, des défauts qui apparaissent sur la couche, est illustrée sur la figure 2.12.

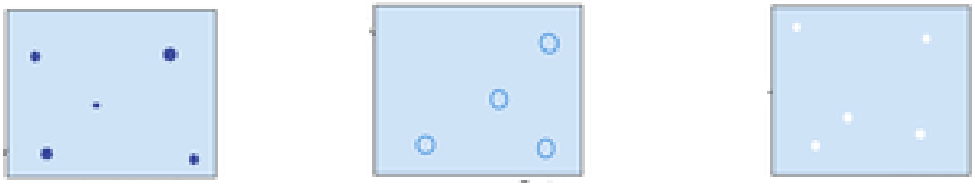


Figure 2.12**:** *Schéma représentatif des trois types de défaut.*

Lorsque des particules sont visibles sur la surface du film, elles peuvent affecter les propriétés optiques. Ces défauts ont plusieurs sources et peuvent induire d'autres types de défauts. Ils peuvent former des comètes à la suite d'un phénomène d'agrégation ou créer un trou d'épingle où le .film est plus fin.

Par conséquent, il est important de nettoyer soigneusement le substrat avant le dépôt. Les solutions doivent toujours être filtrées avant utilisation pour éliminer toute particule étrangère.

L'évaporation des solvants pendant la phase de séchage refroidit à la fois le substrat et le film. Ce refroidissement peut induire des cratères. Cela correspond à la création d'une couche hétérogène au lieu d'avoir un film uniforme. Cet effet peut être réduit en chauffant la solution avant le dépôt. De plus, il est important de laisser le substrat dans la solution pendant 30 à 60 secondes pendant l'immersion pour atteindre l'équilibre thermique avec la solution. Lors du retrait, le substrat peut alors stocker cette chaleur et réduire l'effet du refroidissement par évaporation.

Des fissures peuvent être observées dans un film mince après le traitement thermique. Les causes de ce défaut pourraient être la présence de petites particules sur la surface du film ou une évaporation très rapide du solvant ou un déséquilibre de dilatation thermique. Pour éviter la fissuration, on réduit l'épaisseur du film ou on diminue la température ou on répète le processus de dépôt comme le montre la figure 2.13.

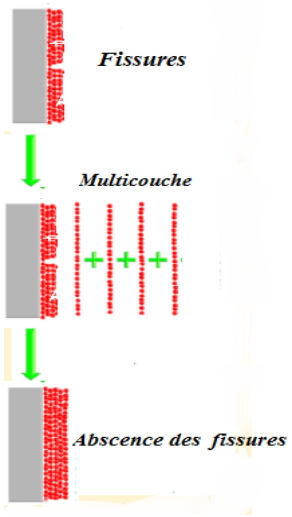


Figure 2.13**:** *Schéma illustratif montrant les étapes pour faire disparaître les fissures.*

8---Mise en œuvre

8.1 Matériel utilisé

Dans le cadre de cette manipulation, le dispositif utilisé pour réaliser les dépôts en couches minces est de type « DipCoater PTL-MM01 », représenté sur la figure 2.14. Les gammes de vitesses d'immersion et de retrait sont contrôlées et comprises entre 1 et 200 mm/min. Le dispositif utilisé est composé d'un bécher contenant la solution à déposer. Un

câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante.

Figure 2.14: *Dispositif d'enduction par trempage « DipCoater PTL-MM01 ».*

2.2 Travail à faire

Q3—En utilisant la notice de l'équipement disponible sur la table de manipulation, identifier les différentes composantes de l'équipement et lire le mode opératoire d'utilisation de l'équipement.

Q4—Nettoyer le bécher et les substrats à utiliser

Q5—Préparer une solution diluée de volume total 40ml des solution S1 et S2 avec de l'eau avec une proportion 1 :1

Pour la déposition des couches, on utilise les paramètres suivants : Vitesse 40mm/mn, durée de séjour dans la solution 1mn, température de séchage 120°C, durée de séchage 15mn.

Q6--Préparer 3 couches de la solution S1 sur trois substrats différents.

Q7--Préparer 3 couches de la solution S2 sur trois substrats différents

Q8—Sur une couche déposée en Q5, déposer une deuxième couche de S1.

Q9—Sur une couche déposée en Q5, déposer une couche de S2 puis une couche de S1.

Q10—Sur deux couches déposées en Q-6, déposer une deuxième couche de S2.

Q11—Sur l'une des couches obtenues en Q9, déposer une troisième couche de S2.

Q--12 Vous avez obtenu différentes couches, quelles caractérisations doit-on conduire sur ces couches et dans quels buts ?

Références

[1] F.S. Goucher, H. Ward, Phil. Mag. 44 (1922) 1002.
[2] L. Landau, B. Lerich. “Dragging of a Liquid by a Moving Plate, Dynamics of Curved Fronts. (1988) 141.
[3] B.V. Derjaguin, T.N. Voropayeva, J. Colloid Sci. 19 (1964) 113.
[4] L.E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating." MRS Online Proceedings Library Archive 121 (1988).
[5] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Thin solid films 201 (1991) 97.
[6] M.A. Aegerter, M. Mennig, (Eds), “Sol-gel technologies for glass producers and users.” Springer Science & Business Media, (2013).
[7] A.S. Dimitrov, K. Nagayama, Langmuir 12 (1996) 1303.
[8] C.J. Brinker, “Dip coating In Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films”, springer (2013) 233.
[9] E. Bindini, G. Naudin, M. Faustini, D. Grosso, C. Boissière, J. Phys. Chem. 121 (2017) 14572
[10] D. Grosso J. Mater. Chem. 21 (2011) 17033.
[11] D.R. Ceratti, B. Louis, X. Paquez, M. Faustini, D. Grosso, Adv. Mater. 27 (2015) 4958.
[12] S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta, M.T. Miyahara, Langmuir 25 (2009) 7287.

Manipulation 3

Pulvérisation cathodique

1. Introduction

La pulvérisation cathodique est une méthode physique de dépôt des couches minces sur différents types de substrats. Cette technique a été découverte en 1852 par Grove et Plücker [1]. En 1877, on a utilisé la pulvérisation pour déposer des films métalliques. Les applications ont été retardées par la faible vitesse de dépôt et les contaminations fréquentes dues au mauvais vide. De nombreuses variantes ont été développées depuis pour assouplir le fonctionnement des bâtis de pulvérisation, diminuer la pression résiduelle nécessaire, augmenter la vitesse de dépôt et développer leur champ d'application. Aujourd'hui, la pulvérisation est largement utilisée pour le dépôt des couches minces dans les domaines de la microélectronique, de l'optique, de la mécanique, etc. Elle est utilisée dans les laboratoires de recherche, mais également dans l'industrie en raison de ses taux de dépôt comparativement élevés.

Q1—Définir les méthodes physique et chimique d'élaboration des matériaux.

2. Principe de la pulvérisation cathodique

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le principe de fonctionnement ou la nature de la cible (*conductrice ou isolante*) : mode DC, ou mode RF.

2.1 Pulvérisation cathodique en mode DC

Le principe de fonctionnement d'un bâti de pulvérisation cathodique en mode continu est présenté sur la figure 3.1. Le matériau cible, qui se présente sous forme d'une pastille ou d'un disque, est fixé sur la cathode. Cette cathode (*refroidie par une circulation d'eau*), est reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension. Le substrat est fixé à l'anode, située en général en face et à quelques centimètres de la cible. Cette anode est, la plupart du temps, reliée à la masse. Après avoir réalisé un vide dans l'enceinte, on introduit un flux contrôlé d'argon (*ou d'un autre gaz)* pur tout en gardant un pompage dynamique pour maintenir une pression constante. Lorsqu'on porte la cathode à une tension négative de quelques kV, il apparaît une décharge luminescente entre celle-ci et l'anode. Pour qu'une telle décharge soit entretenue, il faut que chaque électron primaire du plasma crée suffisamment d'ions pour libérer un électron secondaire de la cathode. La distance d entre les deux électrodes doit donc être grande comparé au libre parcours moyen des électrons, ceci afin d'assurer une probabilité de collisions suffisante. Le plasma ne peut donc être maintenu que si la pression d'argon P est suffisante (*de l'ordre de quelques Pa ou de quelques dizaines de Pa*) et si les électrodes sont suffisamment espacées (*il existe une condition sur le produit Pd pour amorcer le plasma).*

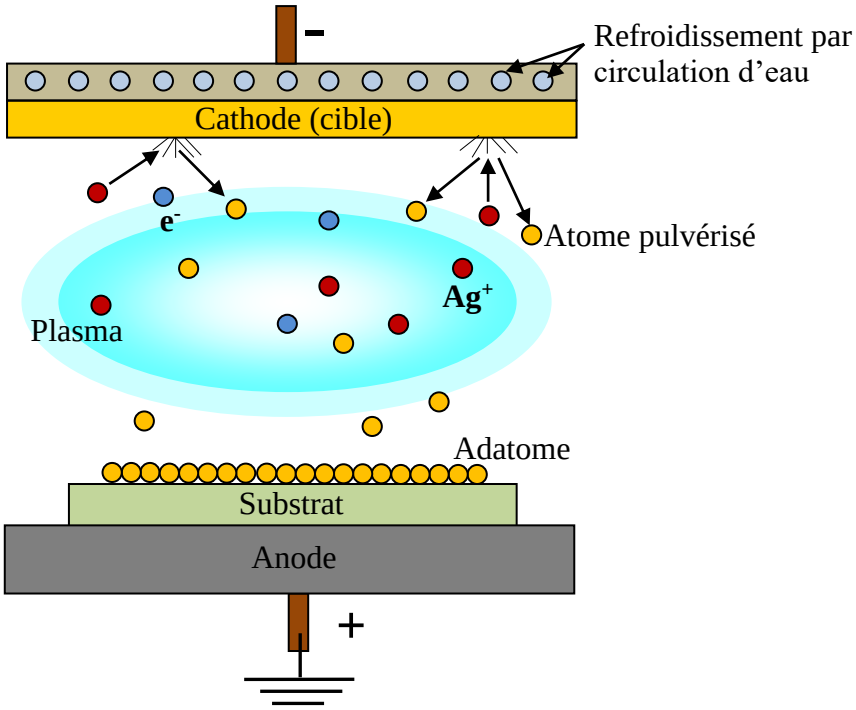


Figure 3.1:*Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en mode courant continue.*

Ce régime de fonctionnement présente l'inconvénient de chauffer le substrat sous l'effet d'un bombardement électronique continu et de conduire à une accumulation de charge sur la cathode.

1.2 Pulvérisation RF (radio-fréquence)

La pulvérisation cathodique en courant continu s'applique essentiellement aux métaux. Les matériaux isolants ou diélectriques ne peuvent pas pratiquement être déposés par ce procédé. En effet, les charges électriques liées aux ions s'accumulent à la surface de la cible, et le champ créé par cette charge surfacique finit par repousser les ions, entraînant l'arrêt de la pulvérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser une tension alternative, afin de neutraliser cette charge [2,3]. A la fréquence utilisée (*13.56 MHz en général*), les ions, du fait de leur masse, ne peuvent pas suivre les variations temporelles du siganl. Les électrons du plasma, de masse faible, oscillent en suivant le champ électrique Au cours de l'alternance positive, ils sont attirés vers la cathode et neutralisent la charge positive accumulée au cours de l'alternance négative. Cette méthode permet de déposer tout type de matériau, on parle de pulvérisation RF (*pour radiofréquence*). Il y a d'autre dispositif qui permettent d'augmenter l'efficacité de cette méthode de dépôt. Le procédé magnétron constitue le dispositif le plus utilisé.

1.3 Pulvérisation cathodique magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. La pulvérisation magnétron utilise un champ magnétique pour renforcer la décharge et permettre d'abaisser la pression de travail. Peninga [4] a été le premier à proposer l'utilisation d'un champ magnétique dans un système de pulvérisation, et son utilisation s'est généralisée depuis les années 1970 [5]. En plaçant sous la cible un aimant permanent, de manière à superposer au champ électrique un champ magnétique perpendiculaire à celui-ci, on créé un "piège à électrons" : les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (Figure 3.2), ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser les molécules du gaz au voisinage de la cible. Cet effet magnétron permet d'augmenter la densité

de courant ionique sur la cible et donc la vitesse de dépôt (jusqu'à 50 fois), tout en réduisant le bombardement électronique du substrat.

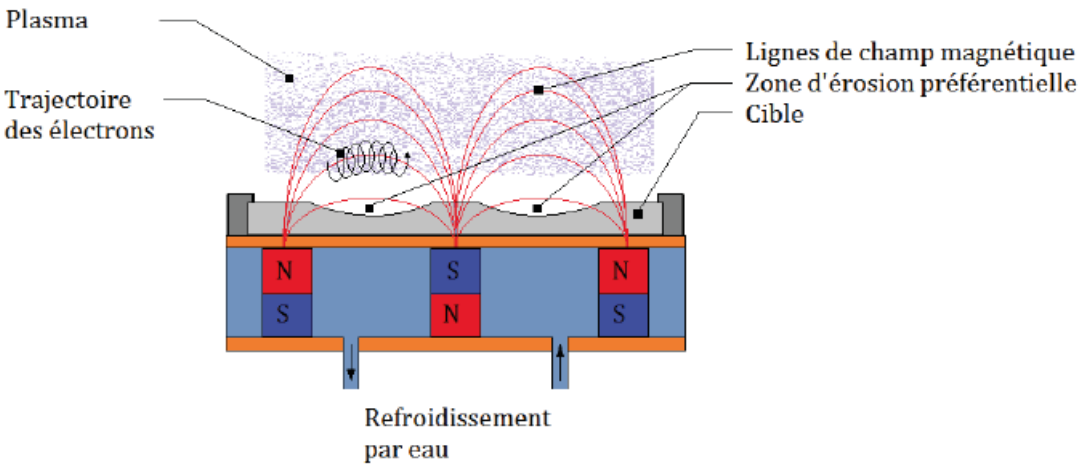


Figure 3.2:*Dispositif magnétron*

1.4 Pulvérisation en atmosphère neutre ou réactive

En pulvérisation cathodique, nous distinguons deux types de moyens de dépôt : la pulvérisation en atmosphère neutre et la pulvérisation en atmosphère réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre. On injecte l'argon pur pour créer le plasma et on dépose ainsi le matériau provenant de la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz réactif dans l'argon. De cette façon, on peut synthétiser des couches minces dérivées du matériau en utilisant les gaz adaptés, par exemple de l'oxygène O_2 (*pour les oxydes*) ou de l'azote N_2 (*pour les nitrures*), du silane (*pour le silicium*), ... [6,7].

Q2—On veut déposer une couche de ZnMgO par pulvérisation cathodique. Préciser le jeu (les combinaisons) de cible et de gaz qu'on peut utiliser en précisant les effets de chaque combinaison

3. Protocole expérimentale pulvérisation cathodique

On peut distinguer plusieurs étapes dans le processus de dépôt par pulvérisation :

- La génération du plasma.
- Le bombardement et la pulvérisation de la cible.
- Le transfert des particules pulvérisées de la cible au substrat.
- La condensation de ces particules sur le substrat.

Nous décrirons ces étapes dans la suite.

3.1 Création du plasma

Dans un gaz à pression réduite (*10^{-1} à quelques 10^{1} Pa*) situé entre deux électrodes (*distantes de quelques centimètres*) portées à une haute tension continue de quelques kV, il se produit une décharge luminescente [8]. Une faible fraction des atomes du gaz est ionisée et on parle alors de plasma. Sous l'effet du champ électrique, les électrons libres du gaz (*provenant de l'ionisation par les rayons cosmiques ambiants*) sont accélérés et peuvent ioniser les atomes qu'ils rencontrent. Les ions ainsi créés sont attirés par l'électrode négative (*la cathode*) d'où ils vont pulvériser des atomes et des électrons. Ces électrons secondaires sont accélérés dans le champ de la cathode et produisent de nouveaux ions par chocs avec d'autres atomes du gaz. Ces ions vont à leur tour bombarder la cathode, d'où un processus d'avalanche qui permet d'autoentretenir la décharge. Celle-ci s'accompagne d'une émission de lumière

(*dans le bleu-violet pour l'argon*) due à la désexcitation des atomes ou à la neutralisation des ions.

Un plasma est un milieu ionisé comprenant des particules neutres, des ions positifs et négatifs, des particules excitées, des électrons et des photons. Etant électriquement neutre, la densité des charges négatives n_- (*ions négatifs et électrons*) est égale à la densité des ions positifs n_+. Le plasma est alors caractérisé par son degré d'ionisation [9].

$$\rho = \frac{n_+ + n_-}{n_0 + n_+ + n_-}$$

où n_0 est la densité des particules neutres.

Il existe plusieurs régimes de décharge en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Les techniques de dépôt par plasma mettent en œuvre la décharge luminescente, pour laquelle la cathode est entièrement recouverte d'une "gaine" d'ions Ar^+ la bombardant avec une densité de courant relativement grande.

3.2 Mécanisme de la pulvérisation :

La pulvérisation cathodique résulte d'un processus essentiellement mécanique : c'est en leurs transférant une partie de leurs quantités de mouvement (*ou moment cinétique*) [10], que les ions incidents arrachent des particules à la cible. Le transfert d'énergie va d'abord repousser la particule de la cible vers l'intérieur de celle-ci. Pour qu'il y ait éjection de particules, il faut donc qu'il y ait une série de collisions à l'intérieur de la cible. Le cas le plus simple est celui d'un choc élastique entre une particule incidente de masse M_i et une particule de la cible de masse M_t. On montre que l'énergie transférée s'exprime par la relation suivante [10] :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_iM_t}{(M_i + M_t)^2}$$

où E_t et E_i sont les énergies transférée et incidente respectivement.
Le transfert de moment par cascade est schématisé sur la figure 3.3, l'extraction d'un atome de la surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison (*quelques eV*). Certains ions incidents peuvent être implantés dans le matériau cible, jusqu'à des profondeurs de l'ordre de 10nm.

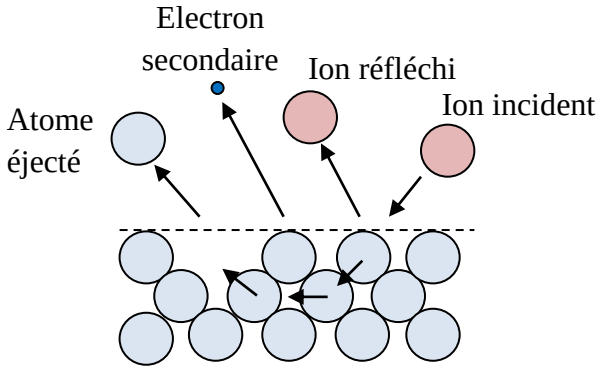


Figure 3.3*: *Interactions entre les ions incidents et la surface de la cible.

Le nombre de particules éjectées par ion incident est défini par le rendement de pulvérisation. Dans le cas d'un bombardement perpendiculairement à la cible, ce rendement S peut s'écrire [11] :

$$S = 3.56\alpha \frac{Z_i Z_t}{(Z_i^{\frac{2}{3}} + Z_t^{\frac{2}{3}})^{1/2}} \frac{M_i}{(M_i + M_t)} \frac{S_n(\varepsilon)}{U}$$

avec :
α: grandeur sans dimension dépendant de M_i et M_t.
Z_i, Z_t: numéro atomique respectivement de l'ion incident et de l'atome éjecté.
U : énergie de liaison (en eV) d'un atome de la surface.
$S_n(\varepsilon)$: le pouvoir d'arrêt nucléaire réduit relatif aux sections efficaces de collisions élastiques pour les ions et les atomes.
Le rendement de pulvérisation dépend principalement des facteurs suivants [12] :

- L'angle entre l'ion projectile et la cible.
- Pour un matériau donné, il augmente avec le numéro atomique et la masse de l'ion incident.
- Le gaz utilisé : plus le gaz est lourd, plus il est efficace.
- L'énergie des ions : elle dépend directement de la tension d'attraction appliquée à la cible. Plus cette énergie est grande plus d'atomes sont expulsés de la cible.
- Le matériau bombardé : plus la chaleur de sublimation des atomes de la cible sera faible, plus le rendement de pulvérisation sera élevé.

On a donc intérêt à utiliser un gaz de décharge le plus lourd possible. Celui-ci devant être inerte chimiquement, Pour notre cas nous utilisation l'argon qui est presque universellement utilisé. La figure 3.4 montre l'évolution du rendement de pulvérisation avec l'énergie cinétique des ions Ar^+ incidents pour quelques matériaux de cible.

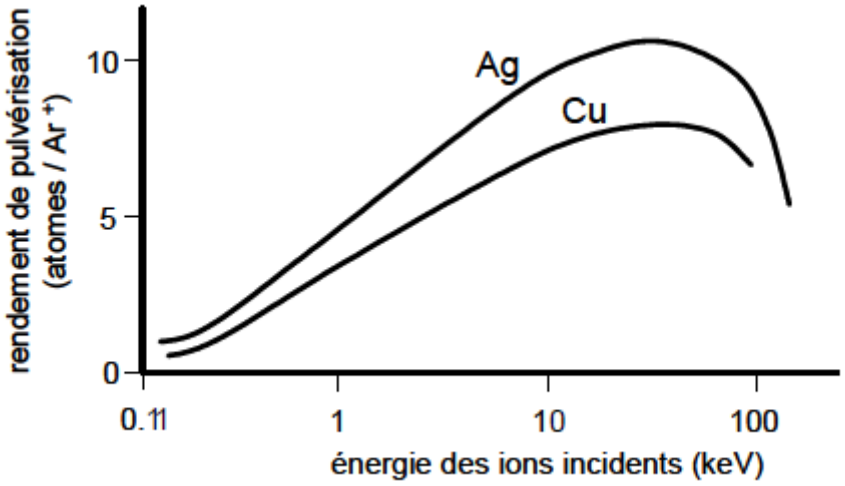


Figure 3.4*: *Evolution du rendement de pulvérisation pour certains métaux en fonction de l'énergie des ions d'argon incidents [13].

3.3 Transfert et condensation des particules

Le transfert des particules de la cible au substrat dépend du nombre de collisions entre les espèces pulvérisées et celles du plasma. Le libre parcours moyen d'une particule traduit la distance qu'elle parcourt entre deux collisions, et dépend de la densité et du diamètre des particules pulvérisées et de ceux du plasma. Ces collisions sont responsables d'une perte d'énergie pour les particules arrivant sur le substrat, et sont d'autant plus fréquentes que la pression de travail est élevée.

La condensation des particules sur le substrat se fait par un processus de nucléation (*sur des sites favorables*) et de croissance (figure 3.5).

Le bombardement de la couche en cours de croissance par des espèces de la phase gazeuse peut modifier sa microstructure et sa composition. Un phénomène de repulvérisation, éventuellement sélectif, peut même avoir lieu : des atomes peuvent être éjectés de la couche en formation.

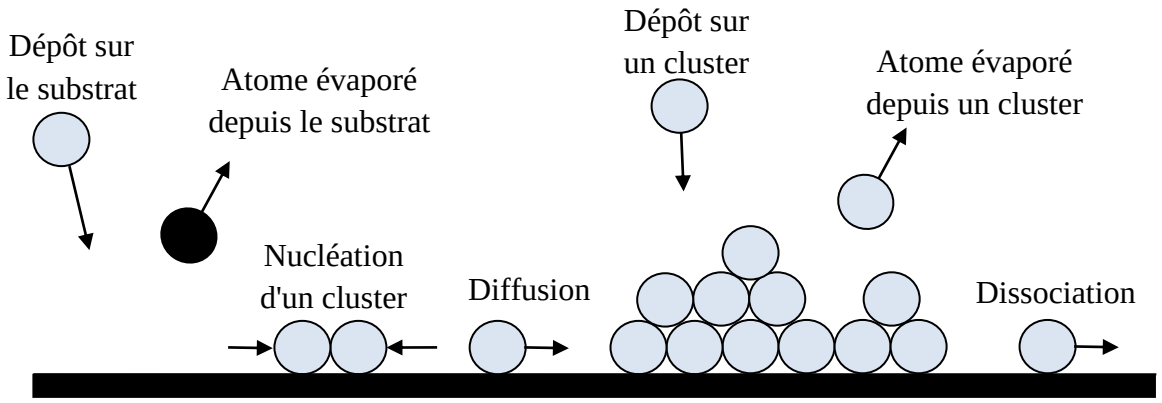


***Figure 3.5**: Les processus qui apparaissent au cours de la formation d'une couche mince.*

4. Les différents paramètres influant sur la couche déposée

Le paramètre important lors de l'utilisation du plasma de décharge est la quantité de matière pulvérisée à la surface de la cible et injectée dans le plasma par unité de temps. Cette vitesse de pulvérisation est liée à plusieurs facteurs.

4.1 Facteurs liés au dispositif de pulvérisation

4.1.1 Influence du débit de gaz

La vitesse de dépôt augmente avec la pression du gaz plasmagène (argon). Cette évolution est liée à la quantité plus importante d'ions Ar^+ bombardant la cible, ce qui provoque l'éjection d'un plus grand nombre d'atomes. Il en résulte la condensation d'un plus grand nombre d'atomes sur le substrat. Toutefois, au-delà d'une certaine pression, un phénomène de saturation apparaît en raison du nombre trop important de collisions subies par les ions argon qui bombardent la cible [14]. Une diminution de la vitesse est alors observée.

4.1.2 Influence du courant de décharge

A pression constante, une élévation de la tension DC engendre une augmentation du courant de décharge. Cette évolution augmente l'énergie des ions et améliore ainsi la pulvérisation. D.Fang et R. K. Marcus ont expérimentalement mis en évidence une relation linéaire entre la pulvérisation d'un échantillon de cuivre par des ions d'argon et le courant de décharge [15].

4.1.3 Influence distance cible-substrat

La distance séparant la cible du substrat à revêtir étant généralement de l'ordre d'une dizaine de centimètres. L'homogénéité des couches est d'autant meilleure que la distance cible-substrat augmente. Par contre l'augmentation de cette distance provoque une diminution de la vitesse de dépôt. En effet, lors de leur trajet entre la cible et le substrat, les atomes pulvérisés de la cible subissent des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de perdre une partie de leur énergie cinétique [16].

4.1.4 Influence de l'angle d'incidence des particules

H.Oeschner montre que le coefficient de pulvérisation est maximal pour des angles d'incidence allant de 60° à 70° (l'angle 0° correspondant à l'incidence normale)[17]. Le

coefficient de pulvérisation diminue pour des angles supérieurs à 80° car les ions sont efficacement réfléchis et ne pénètrent pas dans le solide. Cela empêche le transfert d'énergie nécessaire à la pulvérisation.

4.2 Facteurs liés au gaz et au composé déposé

4.2.1 Influence de la nature de gaz

D'après Betz et Wien, le coefficient de pulvérisation est indépendant de la charge pour des cibles en métal [19]. Il dépend de l'énergie des particules du gaz et de leur masse [20].

4.2.1.1 Influence de l'énergie des particules du gaz

L'évolution du coefficient de pulvérisation en fonction de l'énergie des particules du gaz peut être décomposée en trois grandes tendances. Près du seuil de pulvérisation, les particules incidentes n'ont pas assez d'énergie pour éjecter les atomes de la cible [21]. Ensuite le coefficient de pulvérisation augmente avec l'énergie de façon quasi linéaire. Dans cette phase, il est possible que le coefficient de pulvérisation soit supérieur à 1. La forte énergie des particules leur permet de pénétrer plus profondément dans le solide et d'éjecter plus de matière. Finalement, le coefficient de pulvérisation passe par un maximum puis diminue. Les particules pénètrent très profondément dans le matériau (*exemple Ar^+ d'énergie 1 keV pénètre à environ 10 Å dans le cuivre [18]*) et empêchent l'éjection des atomes de recul.
Le tableau 3.1 renseigne sur l'énergie minimale requise pour la pulvérisation suivant la nature du gaz et de la cible. Il permet également d'avoir une idée de l'énergie de bombardement des ions du plasma

	Ne	Ar	Kr	Xe	Hg
Be.	12	15	15	15	
Al.	13	13	15	18	18
Ti.	22	20	17	18	26
V.	21	23	25	28	25
Cr.	22	22	18	20	23
Fe.	22	20	25	23	25
Co.	20	25	22	22	
Ni.	23	21	25	20	
Cu.	17	17	16	15	20
Ge.	23	25	22	18	25
Zr.	23	22	18	25	30
Nb.	27	25	26	32	
Mo.	24	24	28	27	32
Rh.	25	24	25	25	
Pd.	20	20	20	15	20
Ag.	12	15	15	17	
Ta.	25	26	30	30	30
W	35	33	30	30	30
Re.	35	35	25	30	35
Pt.	27	25	22	22	25
Au.	20	20	20	18	
Th.	20	24	25	25	
U	20	23	25	22	27

***Tableau 3.1*:** *Seuil de pulvérisation (en eV) en fonction de la nature des particules incidentes et celle du matériau* [21].

4.2.1.2 Influence de la masse

Le coefficient de pulvérisation est d'autant plus élevé que les masses des particules incidentes et cibles sont proches. Il est maximal lorsque les masses sont égales [22]. La figure 3.6 permet de rendre compte de ce phénomène : le coefficient de pulvérisation augmente avec la masse de l'ion incident pour une cible de cuivre.

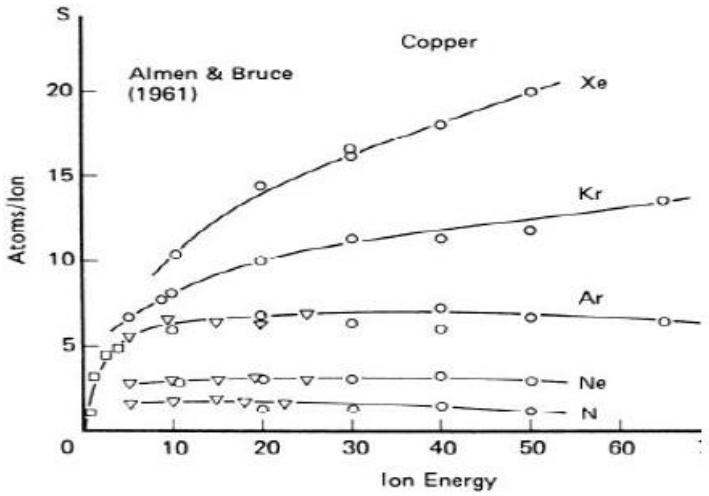


Figure 3.6*:Influence de la masse de la particule incidente sur le coefficient de pulvérisation* pour une cible de cuivre [22].

4.2.2 Influence de la nature de la cible

N.Laegreid *et al.* ont étudié la variation des coefficients de pulvérisation pour des ions d'argon d'une énergie de 400 eV, bombardant différentes cibles classées selon leur numéro atomique [23]. Ils ont remarqué que le coefficient de pulvérisation augmente avec le remplissage de la sous couche d des éléments. Ainsi les coefficients de pulvérisation du cuivre, de l'or ou encore de l'argent sont parmi les plus élevés [24,25].

5. Avantages et inconvénients de pulvérisation cathodique

La méthode de pulvérisation cathodique magnétron à courant continu est très utilisée pour la fabrication des couches minces en raison de ses nombreux avantages malgré qu'elle possède aussi des limites.

5.1 Avantages

Les principaux avantages sont :

- Grande pureté, homogénéité des films obtenus et une bonne reproductibilité.
- Haute adhérence et haute précision du contrôle de l'épaisseur ou de la granulométrie des films obtenus [9].
- La facilité de la pulvérisation de n'importe quel métal, alliage ou composé.
- La capacité de l'enrobage des substrats sensibles à la chaleur.
- La facilité de l'automatisation et l'excellente uniformité sur les substrats de grande surface.
- Cette technique ne nécessite pas un traitement thermique après le dépôt de la couche.
- La durabilité des revêtements.

1.1 Inconvénient

Cette méthode possède les inconvénients suivants :

- Taux de dépôt faible
- La difficulté de déposer des couches en matériaux isolants ou diélectriques par ce procédé.
- La pulvérisation cathodique nécessite une cible de diamètre de l'ordre de 5 centimètres pour obtenir une couche de l'ordre de nanomètres. Ce qui pose un problème de coût.

6. Mise en œuvre

6-1 Equipement utilisé

Dans le cadre de cette manipulation, le dispositif utilisé pour réaliser les dépôts en couches minces est de type « High Power DC Magnetron Sputtering CoaterVTC-16-SM », représenté sur la figure 3.7. Il comporte :

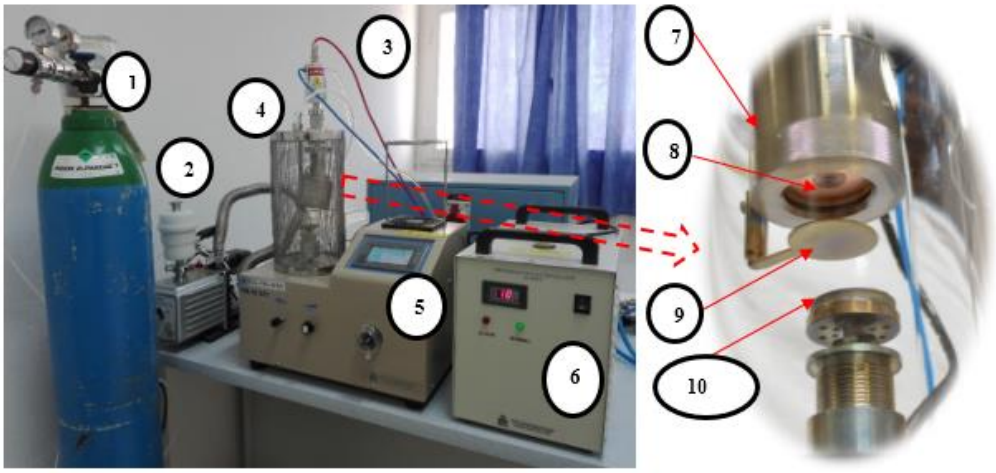


Figure 3.7:*Dispositif de pulvérisation cathodique magnétron.*

1- Bouteille d'argon
2- Pompe EQ-FYP (VRD-8) à vide primaire
3- Câble d'entrée haute tension
4- Tube en verre de Quartz
5- Contrôleur et afficheur
6- Refroidisseur EQ-KJ3000
7- Tête de pulvérisation à magnétron
8- Cible en cuivre
9- Cache pivotante
10- Support rotatif d'échantillon

6-2Application : Élaboration de couches minces de cuivre

6-2-1 Généralités sur le matériau déposé :

Une cible en cuivre de haute pureté 99.99% est utilisée pour déposer des couches minces à l'aide de la pulvérisation cathodique magnétron. Cette cible est représentée dans la figure 3.8 (a).

Les études sur les propriétés physiques des couches minces de Cu font l'objet de recherches depuis des nombreuses années [26]. Le cuivre en raison de ses conductivités thermique et électrique élevées est utilisé dans diverses applications en industries [27]. Il est le métal le plus utilisé dans les applications électroniques [28]. Il cristallise dans la structure cubique à face centrée [29] comme le monte la figure 3.8 (b). Les propriétés physiques du cuivre sont résumées dans le tableau 3.2.

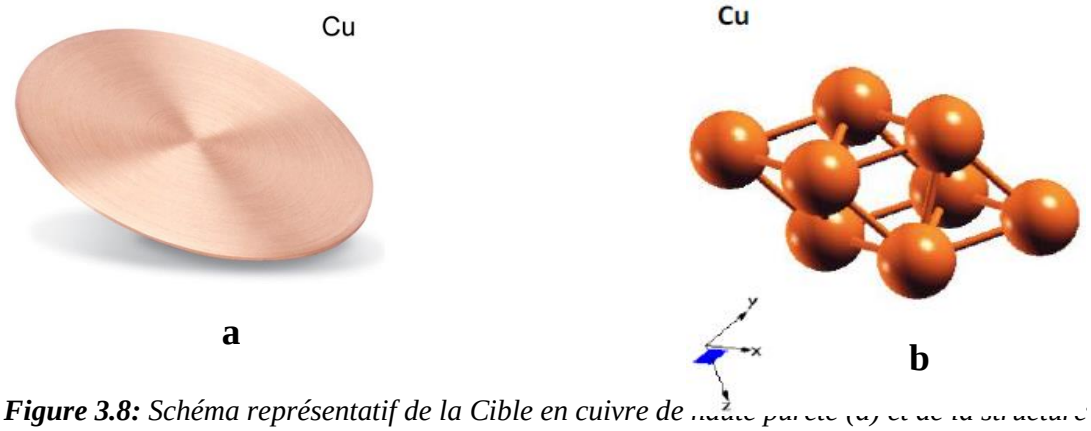


Figure 3.8: *Schéma représentatif de la Cible en cuivre de haute pureté (a) et de la structure cristallographique du Cuivre (b) [30].*

Famille d'éléments	**Métal de transition**
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar] $4s^1$ $3d^{10}$
Masse atomique	63,546 ± 0,003 u
Masse volumique	8,96 $g \cdot cm^{-3}$
Couleur	Rouge brun
Point de fusion	1 084,62 °C
Conductivité électrique	$59{,}6 \times 10^6$ $S \cdot m^{-1}$
Conductivité thermique	401 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Résistivité	$1{,}7.10^{-8}\Omega.m$

Tableau 3.2:*Propriétés physiques du Cuivre*[30].

D. Desideri *et al.* [29] ont étudié l'influence des paramètres de pulvérisation cathodique DC sur les propriétés des couches de cuivre. Ils montrent que l'augmentation du temps du dépôt du courant de décharge et de la pression partielle provoque une augmentation d'épaisseur de la couche.

Le cuivre s'oxyde sous deux phases binaires stables : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Le CuO se forme soit directement à partir de cuivre métallique lors de son passage de l'état métallique à l'état d'oxyde, ou bien à partir de Cu_2O lors d'un changement de phase, dépendant de plusieurs paramètres tel que : la température, la pression partielle d'oxygène, la durée d'oxydation, etc. [30].

L'oxyde cuivrique (CuO) est un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite de 1,21 à 2,2 eV [31] ce qui correspond à la zone spectrale du maximum du spectre d'émission solaire. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est également un semi-conducteur de type p ayant une bande interdite d'environ 2,2 à 2,9 eV [31]. Son coefficient d'absorption optique est élevé dans le visible. Dans la plupart des expériences d'oxydation d'une couche de cuivre, on obtient un mélange de phases de Cu, CuO et Cu_2O. Le Cu_2O est l'un des plus anciens matériaux semi-conducteurs utilisés dans les applications de la cellule solaire [31].

Q3—Préciser comment se calcule la largeur de la bande interdite pour un mélange de CuO et CuO_2 avec les proportions *x* et *1-x* respectivement

M. Khalaf *et al.* [32] ont étudié les films de cuivre déposés sur des substrats de verre par la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu à l'aide d'une cible en cuivre solide et dans une atmosphère de gaz d'argon. Ils ont étudié la transmission optique dans les films préparés par spectroscopie dans les régions de longueur d'onde de 300 à 1000 nm. Ils ont prouvé que la transmission maximale est comprise entre 40% et 80% pour les films de cuivre à différents courant de décharge puis l'oxydation des couches par un traitement thermique à 500 °C. Zhu et *al.*[33] ont préparé des films minces de Cu_2O sur un substrat de quartz par pulvérisation réactive à magnétron à courant continu. Ils ont étudié les influences de la pression partielle d'oxygène et du débit du gaz plasmagène sur les structures et les propriétés des films déposés. Ils ont montré que les films de Cu_2O déposé ont une absorption optique très élevée dans le spectre visible précisément pour une valeur de longueur d'onde proche de 600 nm.

6.2.2 Travail demandé

Q4—En utilisant la notice de l'équipement disponible sur la table de manipulation, identifier les différentes composantes de l'équipement et lire le mode opératoire d'utilisation de l'équipement.

Q5—Nettoyer les substrats à utiliser

Q6—Placer les substrats sur le support.

Lancer le pompage et noter la pression minimale atteinte au bout de 30mn.

Faire entrer le gaz et régler la pression autour de 30Pa

Effectuer un décapage pendant 10s

Faire un dépôt de Cu pendant 200s (Noter l'intensité de courant atteinte)

Q7—Reprendre la question Q6 sans faire de décapage et en faisant un dépôt de Cu pendant 300s.

Q8---Certaines couches vont subir un recuit thermique à 400°C pendant 1h pour obtenir un oxyde de cuivre.

Q9-- Vous avez obtenu différentes couches, quelles caractérisations doit-on conduire sur ces couches et dans quels buts ?

Références

[1] W. R. Grove, Phil. Mag. 5 (1853) 203.
[2] P.D.Davidse and L.I. Maissel, J. Appl. Phys. 37 (1966) 574.
[3] H.R. Koenig and L.I. Maissel, IBM J. Res. Develop. 14(2) (1970) 168.
[4] F.M. Penning,physica 3 (1936) 873.
[5] K.Wasa, S. Hayakawa, Rev. Sci. Instrum. 40(5) (1969) 693.
[6] A.D. Katnani, J. Mater.Sci.Lett.8(1989) 1177.
[7] J. Mort, F. Jansen, “Plasma-depositedthin films”, (1986).
[8] Alexandre Labergue, “Etude de décharges électriques dans l’air pour le développement d’actionneurs plasmas – Application au contrôle de décollements d’écoulements”, Thèse, Université de Poitiers (2002).
[9] BENCHIHEB Nedjoua, “Diagnostic d’un Plasma de Procédé de Couches Minces par Pulvérisation Cathodique”, Thèse, Université Frères Mentouri Constantine (2015).
[10] G.K. Wehner, Phys. Rev. 102 (1956) 690.
[11] P. Sigmund, Phys. Rev. 184 (1969) 383.
[12] C. Pedoussat, “Modélisation auto-cohérente de la pulvérisation cathodique dans les décharges luminescentes basse pression”, Thèse, Université Toulouse III (1999).
[13] Martin MICKAN, “Deposition of Al-doped ZnO films by high power impulse magnetron sputtering”, Thèse, Université Lorraine (2017).
[14] Y. Braïk, "Films minces de grenat ferrimagnétiques pour enregistrement thermo magneto optique : élaboration par pulvérisation cathodique et étude des propriétés physiques", Thèse, Paris VII (1988).
[15] D. Fang, R.K. Marcus, Spectrochim. Acta B 43 (1988) 1451.
[16] M.K. Khalaf,R. I.R. Agool, S.H.A. Muslim, Iraqi Journal of Applied Physics 10 (2014) 21.
[17] A. Oliva-Florio, R.A. Baragiola, M.M. Jakas, E.V. Alonso, J. Ferrón, Physical Review B, 35 (1987) 2198.
[18] R.K. Marcus, “Glow discharge spectroscopies”, Springer Science & Business Media (2013).
[19] G. Betz, K. Wien, Int. J. Mass Spectrom.140 (1994) 1.
[20] E.W. Mc Daniel, “Collision phenomena in ionized gases”, (1964).
[21] B.N. Chapman, “Glow discharge processes: sputtering and plasma etching”, Wiley, (1980).
[22] O. Almen, G. Bruce, Nucl.Instr. Meth.11 (1961) 257.
[23] N. Laegreid, G.K. Wehner, J. Appl. Phys.32 (1961) 365.
[24] M.W. Thompson, Phil. Mag. 18(1968) 377.
[25] G.K. Wehner, Phys. Rev.102 (1956) 690.
[26]K. Mech, R.Kowalik and P.Żabiński, Arch. Metall. Mater. 56(2011) 903.
[27] B. Yu, P. Woo, U. Erb, Scr. Mater. 56 (2007) 353.
[28] M. Inoue, K. Hashizume, H. Tsuchikawa, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1636.
[29] Desideri, D., Cavallin, T., Maschio, A., &Natali, M. IET SCI. MEAS. TECHNOL. 8 (2014) 1.
[30] Amina Bejaoui, "Capteurs à base des couches minces d’oxyde de cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz", Thèse,Université Aix Marseille, France.
[31] B. Balamurugan, B.R. Mehta, Thin Solid Films 396 (2001) 90.
[32] M.K.Khalaf, S.N.Said,A.J. Abbas,Eng. Technology J. 32 (2014) 770.
[33]H. Zhu, J. Zhang, C.Li, F. Pan, T. Wang, B. Huang, Thin Solid Films 517(2009) 5700.

Annexe : Préparation des substrats

Pour un échantillon d'étude, il faut éliminer toutes sources de contamination qui peut affecter ses propriétés intrinsèques. L'échantillon ne doit être jamais touché avec les mains nues. Des gants, des pinces et d'autres accessoires sont utilisés pour le manipuler. En plus, les échantillons subissent avant la caractérisation une opération de nettoyage pour éliminer les impuretés qui se déposent en surface. Les substrats, les tubes, les béchers, les nacelles, les enceintes, …etc qui vont supporter la couche ou contenir les précurseurs subissent aussi cette opération de nettoyage. Elle se décompose généralement de deux étapes.

1—Dégraissage

Au cours de cette étape, on supprime les produits organiques qui se sont déposés sur le substrat ou sur la couche. Selon les propriétés de ces derniers, on peut commencer par un dégraissage grossier en utilisant de l'eau et un détergent *(pour les substrats, en verre, quartz, pour les tubes et les béchers, …*). Ensuite on immerge successivement l'échantillon dans :

- Une solution de trichloréthylène (*à une température entre 25 et 50°C pendant 20mn*) pour dissoudre les produits organiques
- Une solution d'acétone (*à une température entre 25 et 50°C pendant 20mn*) pour dissoudre le trichloréthylène
- Une solution d'éthanol pour éliminer l'acétone
- On termine par un rinçage à l'eau dé- ionisée (*l'eau qui a subit purification pour éliminer les ions minéraux. Elle est caractérisée par une forte résistivité*). Ce rinçage ne doit pas être prolongé car il peut induire une oxydation.

2—Attaque chimique

Pour chaque type de matériau, il existe une solution d'attaque chimique. C'est une solution généralement acide qui a pour but d'éliminer quelques couches d'atomes de la surface. Elle permet ainsi d'éliminer la couche surfacique oxydée ou contaminée par le dépôt d'atomes étrangers.

Après l'immersion de l'échantillon dans la solution d'attaque chimique (*avec les proportions données et durant la période donnée*), il est rincé à l'eau dé-ionisée, séché et rangé ou utilisé