

---

# Nouvelles expériences et conséquences physiques

---

## Sommaire

---

<b>5.1. Description d'une expérience de dépôt . . . . .</b>	<b>92</b>
5.1.1. Protocole de déposition . . . . .	92
5.1.2. Quelle est la composition du gaz dans l'enceinte ? . . . . .	95
5.1.3. Identification de deux paramètres de contrôle . . . . .	96
<b>5.2. Dépôt de films de silice sous vide poussé . . . . .</b>	<b>99</b>
5.2.1. Description des conditions de dépôt . . . . .	99
5.2.2. Propriétés des films . . . . .	99
<b>5.3. Évaluation expérimentale du rôle de la source . . . . .</b>	<b>105</b>
5.3.1. Dépôt de SiO : description des expériences et résultats . . . . .	105
5.3.2. Retour sur les données de la littérature . . . . .	109
<b>5.4. Discussion et conclusion . . . . .</b>	<b>112</b>

---

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux de dépôt de films minces d'oxyde de silicium, obtenus à Essilor par Delphine Poinot. Les expériences ont été réalisées dans le cadre de cette thèse, dans le but d'apporter des éléments de réponse aux questions posées par les travaux numériques que nous avons présentés au chapitre précédent.

### 5.1. Description d'une expérience de dépôt

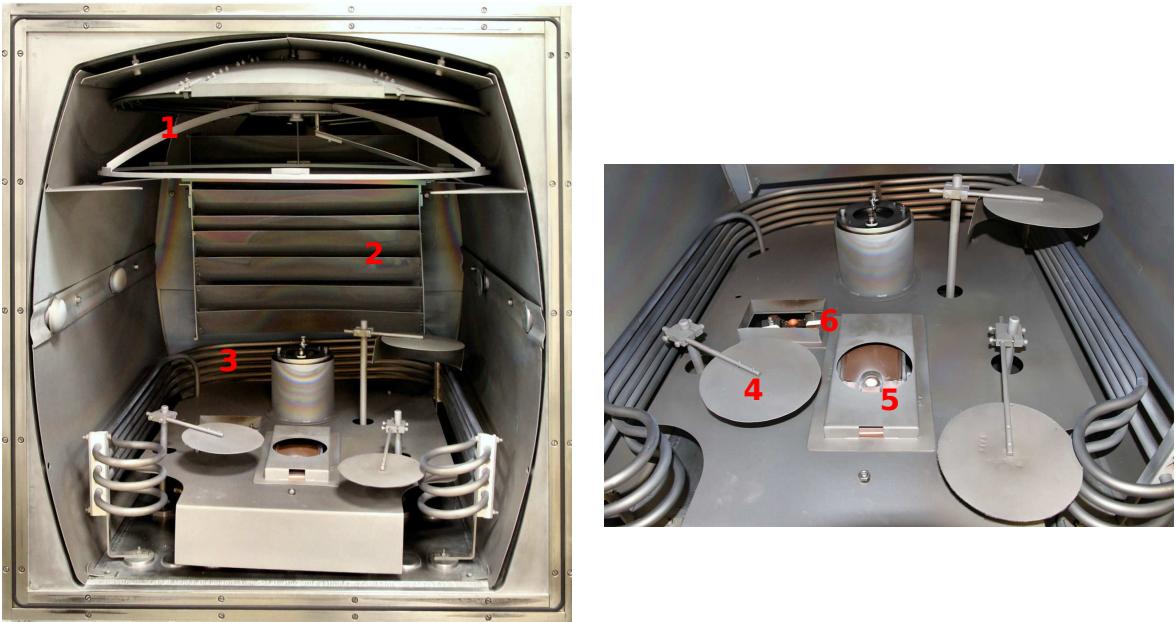
#### 5.1.1. Protocole de déposition

Les machines utilisées sont des machines d'évaporation Balzers, BAK 760, instrumentées par des capteurs pour caractériser le dépôt (vitesse de dépôt, pression de gaz résiduel, etc.) et mesurer les propriétés des films *in situ* (contraintes intrinsèques), pendant leur croissance. L'intérieur de la machine est présenté sur la figure 5.1. On peut identifier 3 ensembles fonctionnels :

- Le système de dépôt, composé du carrousel (porte substrat hémisphérique) et de l'ensemble des éléments de vaporisation. Ces éléments comprennent un creuset à effet Joule, un creuset pour la vaporisation par canon à électrons (la tension aux bornes du canon est de 6 keV) et des caches pivotant qui sont utilisés pour faire écran aux particules vaporisées quand les sources sont en fonction.
- Le système de pompage, qui comprend une pompe à vide et un piège froid (tuyaux parcourus par un liquide froid).
- Un ensemble de capteurs, permettant de caractériser à la fois les conditions de l'expérience (pression totale et température dans l'enceinte, vitesse du dépôt,...) et aussi les propriétés du film déposé (contraintes intrinsèques, masse déposée, épaisseur du dépôt).

Le protocole de dépôt se déroule selon la séquence suivante :

1. Les substrats sont positionnés sur le carrousel et les matériaux sources dans le creuset où ils seront vaporisés.
2. La pompe à vide est mis en route jusqu'à ce que la pression dans l'enceinte ait atteint la valeur cible. Elle reste active pendant le dépôt.
3. Selon les cas, un nettoyage des substrats peut être réalisé en les bombardant par exemple avec un faisceau ionique d' $\text{Ar}^+$ .
4. Le système d'évaporation (effet Joule ou canon à électrons) est mis en route, avec le cache au-dessus de la source. En même temps le piège froid est activé. Dans le cas du canon à électrons, le faisceau a un diamètre de l'ordre de 1 mm, il balaye la source sur une aire  $\simeq 5 \text{ cm}^2$  en dessinant un 8 à une vitesse inférieure à 1 s par cycle (soit  $\simeq 50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Sans ce balayage, les propriétés des films ne sont pas reproductibles, sans qu'on sache bien pourquoi.
5. Le cache est enlevé et le dépôt commence. Une sonde à quartz positionnée sur l'axe du carrousel enregistre la masse déposée par unité de surface. Cette mesure est utilisée pour asservir



**FIGURE 5.1.** Enceinte de dépôt Balzers BAK 760 utilisée pour les expériences présentées dans ce chapitre. La distance entre la source et le substrat est de l'ordre de 70 cm. 1 : Emplacement du carrousel (calotte hémisphérique sur laquelle les substrats sont disposés). 2 : Orifice d'entrée de la pompe à vide. 3 : Piège froid (ensemble de tuyaux parcourus par un liquide à basse température ( $\lesssim -100^\circ\text{C}$ )). 4 : Cache pivotable. 5 : Creuset pour les sources vaporisées par canon à électrons. 6 : Creuset à effet Joule.

la puissance de fonctionnement du système de vaporisation de façon à maintenir la vitesse de dépôt constante.

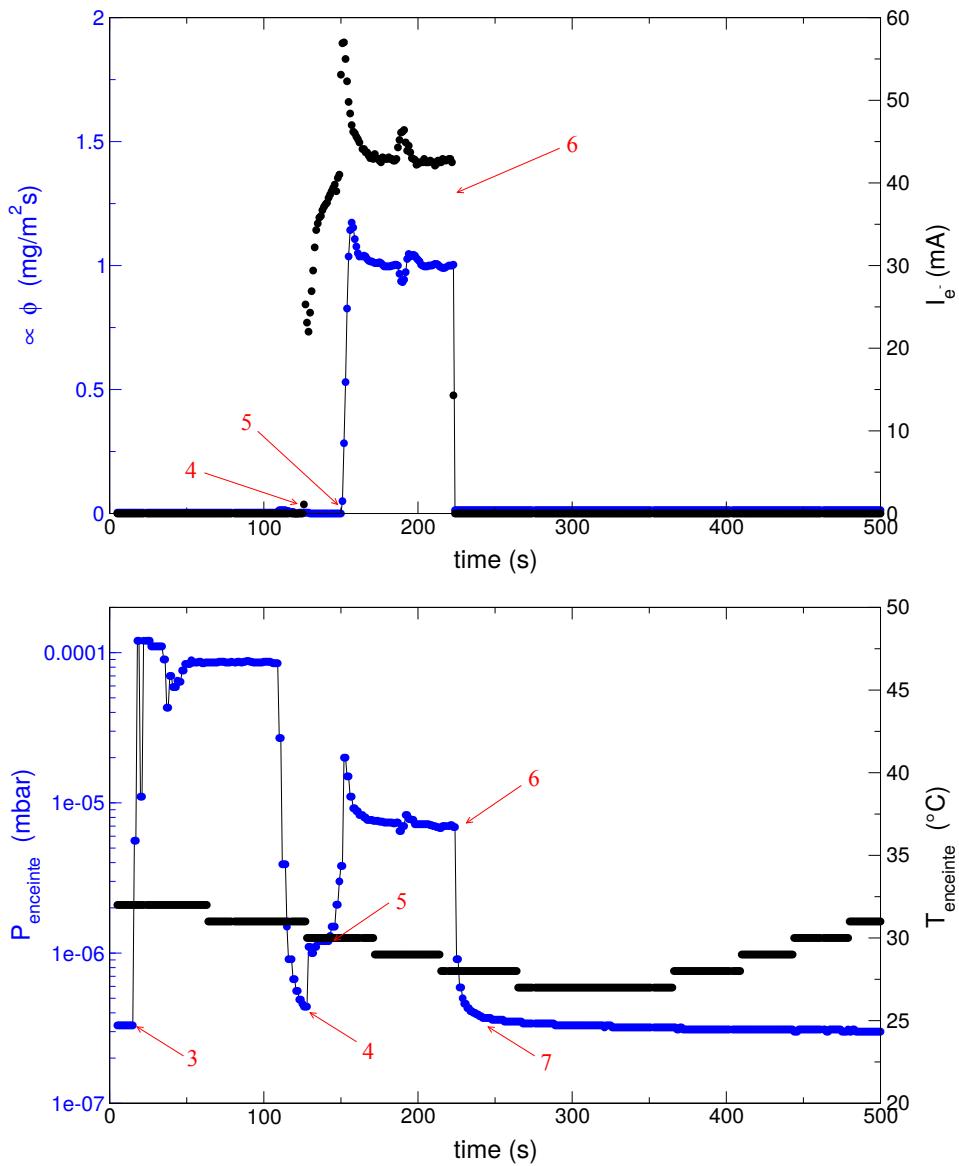
6. Une fois que le dépôt est terminé, le système d'évaporation est éteint et le cache est reposé au-dessus de la source.
7. Le piége froid est progressivement remis à température ambiante pour limiter la condensation de l'eau lors de la remise à l'air.
8. L'enceinte est ouverte.

La mesure de masse  $m$ , et donc de flux de masse déposée  $\phi_m$ , est reliée à la vitesse de croissance  $v$  selon :

$$v = \frac{\phi}{\rho} \quad (5.1)$$

où  $\rho$  est la densité du film, qui ne peut être déterminée qu'après la mise à l'air, et donc *ex situ*. En pratique, l'expérimentateur fixe une consigne de flux de masse. S'il vise une vitesse de croissance donnée et ne connaît pas la densité des films qu'il va déposer, il doit procéder par essais et erreurs pour déterminer quel flux correspond à la vitesse visée. Une autre difficulté existe : la sonde à quartz d'asservissement n'est pas placée exactement au même endroit que les substrats, si bien que le flux de masse qu'elle enregistre peut être très légèrement différent du flux de masse sur le film. En pratique, une autre sonde est placée à côté des substrats et est utilisée pour mesurer la vitesse de croissance.

Pour illustrer le protocole de dépôt, on représente sur la figure 5.2 l'évolution en fonction du temps



**FIGURE 5.2.** Évolution des paramètres de process lors d'un dépôt de silice par canon à électrons. Le flux de masse ( $\phi$ ) est mesuré à l'aide de la sonde à quartz placée sur l'axe du carrousel.

d'un ensemble de paramètres process mesurés pendant un dépôt de silice par vaporisation par canon à électrons. Le temps reporté sur l'axe des abscisses correspond à la durée qui s'est écoulée à partir de la fin de l'étape 2 (voir description des étapes du dépôt ci-dessus).

Sur la figure du haut, on reporte le flux de masse cible (à un facteur multiplicatif près) et l'intensité du faisceau d'électrons bombardant la source. Sur la figure du bas, on reporte la pression de gaz résiduel et la température dans l'enceinte. Les numéros en rouge sur les deux figures correspondent aux étapes du protocole décrit précédemment. La pression dans l'enceinte à la fin de l'étape 2 (mise sous vide), appelée pression de base, est ici constante et égale à  $\simeq 3 \cdot 10^{-7}$  mbar. Ensuite, le canon à ions d' $\text{Ar}^+$  est mis en route (étape 3) et la pression augmente très vite jusqu'à  $10^{-4}$  mbar. Cette étape s'accompagne d'une baisse de la température, due à la mise en marche du piège froid. L'arrêt

du canon à ions est marqué par la chute de la pression, qui rejoint presque le niveau de base. Le canon à électrons est alors activé : on peut le voir en regardant l'intensité du faisceau émis  $I_{e^-}$ , qui passe de 0 à environ 40 mA. L'activation du canon provoque une augmentation de la pression, due à l'éjection dans l'enceinte des produits de la vaporisation de la silice. Une fois que l'intensité a atteint 40 mA, le cache est pivoté et le dépôt commence (étape 5). Dans le temps où le flux de masse passe de zéro à la valeur cible, la boucle d'asservissement fait augmenter rapidement la puissance de la source, ce qui résulte en un pic d'intensité. Ce pic est accompagné d'un pic de la pression, qui diminue ensuite pour atteindre rapidement une valeur stable :  $P_{\text{dépôt}} = 7 \cdot 10^{-6}$  mbar. Lorsque le canon est arrêté (étape 6), la pression chute d'abord très rapidement puis continue de diminuer vers son niveau de base. Avant l'ouverture, le piège froid est remis progressivement à température ambiante (étape 7). Cela provoque l'augmentation lente (limitée par l'inertie thermique de la machine) de la température dans l'enceinte.

### 5.1.2. Quelle est la composition du gaz dans l'enceinte ?

Sur la figure 5.2, on voit que lorsque des sources de gaz (canon à ions, à électrons) sont mises en route, la pression augmente, puis que, après extinction de ces sources, elle chute rapidement vers la valeur de base  $P_{\text{base}} = 3 \cdot 10^{-7}$  mbar. Pour comprendre cette évolution, rappelons (voir chapitre 1) que lorsque la pompe fonctionne le nombre d'atomes  $N$  dans une enceinte suit une équation du type :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda(t)N(t) + \dot{N}_0(t) \quad (5.2)$$

où  $\lambda > 0$ ,  $\lambda$  n'est pas constant pendant la mise sous vide parce qu'il dépend de la pression et de la composition du gaz résiduel.  $\dot{N}_0$  est le taux de particules introduites dans l'enceinte à cause des fuites (on l'appellera ici le taux de fuites) : joints, vis, pompe, dégazage des parois de l'enceinte. Le dégazage (désorption de particules adsorbées sur les surfaces de l'enceinte) est particulièrement important (voir chapitre 1). Le taux de dégazage d'une espèce dépend de sa pression partielle et de la durée du pompage (ce qui explique que  $\dot{N}_0$  dépend du temps). Il devient de plus en plus faible à mesure que la pression diminue. En dessous d'un certain seuil de pression,  $\dot{N}_0$  devient constant sur le temps de l'expérience.

On comprend donc que la pression de base sur la figure 5.2, obtenue après plus de 12 heures de pompage, reste constante au cours du temps : le niveau de pression a alors atteint le seuil auquel le nombre de particules pompées par unité de temps est égal au taux de fuites, ce taux n'évoluant plus sur le temps de l'expérience. Ensuite, la vaporisation de la source revient à ajouter une fuite de taux constant, dont la valeur définit la pression  $P_{\text{dépôt}}$ . Pour finir, quand la source n'est plus vaporisée, le taux de fuite revient à son niveau de base, comme le montre la chute de pression vers  $P_{\text{base}}$ .

Sur la base de ces observations, on va considérer que les espèces présentes pendant le dépôt sont celles à l'issue du pompage, auxquelles s'ajoutent celles provenant de la vaporisation de la source. On suppose aussi que le gaz est un mélange de gaz parfaits, si bien que  $P_{\text{dépôt}} = P_{\text{base}} + P_{\text{source}}$ . On ne connaît pas la composition du gaz résiduel. Comme on l'a vu au chapitre 1, le gaz contient probablement majoritairement de l'eau, du dioxygène, du dihydrogène et des hydrocarbures. On considérera que c'est un gaz parfait de particules de masse molaire  $M_{\text{base}} = 20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Pour les particules issues

de la source, on ne connaît ni la forme chimique sous laquelle elles sont vaporisées ni la forme sous laquelle elles sont présentes dans l'enceinte (décomposition, adsorption de certaines espèces sur le piège froid ou sur les parois de l'enceinte,...). Dans la suite, on supposera que les espèces issues de la source (de  $\text{SiO}_2$  ici ou de  $\text{SiO}$  dans la section suivante) qui contribuent à la pression totale sont les mêmes que celles qui forment le gaz à l'équilibre avec la phase condensée de la source. Ainsi pour la silice, on supposera que deux tiers sont des  $\text{SiO}$  et un tiers des  $\text{O}_2$  ; pour le monoxyde de silicium, on considérera que toutes sont des  $\text{SiO}$ .

Pour finir, lorsque du gaz est ajouté dans l'enceinte, il est introduit selon un débit asservi sur la mesure de pression totale. On considérera alors que  $P_{\text{dépôt}} = P_{\text{base}} + P_{\text{source}} + P_{\text{ajouté}}$ .

### 5.1.3. Identification de deux paramètres de contrôle

En nous appuyant sur les hypothèses que nous venons de formuler sur le gaz résiduel dans l'enceinte, nous pouvons construire deux paramètres de contrôle pour interpréter les effets du gaz résiduel pendant une expérience de dépôt. Avant de faire cela, commençons par noter que la donnée de la pression du gaz résiduel est insuffisante. En effet, augmenter la pression d'oxygène par exemple peut à la fois ralentir les particules issues du creuset, et favoriser la condensation de molécules de dioxygène sur le film. Il est donc nécessaire d'introduire des paramètres permettant de caractériser l'importance de ces deux effets indépendamment.

#### Flux relatif de gaz résiduel

Pour évaluer l'importance du flux de particules de gaz résiduel incidentes sur le film, on va construire la quantité

$$\phi_X = \frac{\text{flux de particules d'espèce X issues du gaz résiduel}}{\text{flux d'atomes de Si qui se condensent sur le substrat}} \quad (5.3)$$

que l'on appellera flux relatif de X.  $\phi_X$  prend de petites valeurs aux vides les plus poussées, où l'effet du gaz est négligeable.

Tous les atomes de Si qui se condensent sur le film viennent de la source, cependant, en général il n'est pas possible de calculer le flux d'atomes de Si sur le film à partir du flux de Si vaporisés par la source, d'une part parce qu'on ne connaît ce dernier que pour l'évaporation en cellule de Knudsen, d'autre part parce que les collisions avec le gaz peuvent dévier les atomes de Si vaporisés et qu'alors la relation entre ces deux flux devient compliquée. On peut cependant calculer le flux des Si condensés à partir de la composition ( $\text{SiO}_s$ ) et de la densité  $\rho$  du film, ainsi que de sa vitesse de croissance  $v$  :

$$J_{\text{Si}} = \frac{N_a \rho v}{M_{\text{Si}} + s \cdot M_{\text{O}}} \quad (5.4)$$

où  $M_X$  désigne la masse molaire de l'espèce X (Si ou O).

Pour estimer le flux sur le substrat du gaz d'espèce X ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  par exemple) présent dans l'enceinte,

on utilise la théorie cinétique des gaz [voir éq. (C.5)]. Au bilan, on a donc :

$$\phi_X = \left( \frac{N_a \rho v}{M_{Si} + s \cdot M_O} \right)^{-1} \times \frac{N_a P_X}{\sqrt{2\pi M_X R T}} \quad (5.5)$$

où  $M_X$ ,  $P_X$  et  $T$  sont respectivement la masse molaire de l'espèce X, sa pression partielle dans le gaz résiduel et la température du gaz résiduel.

En pratique, pour calculer  $\phi$  exactement, il est nécessaire de connaître la densité et la stœchiométrie du film déposé. C'est un problème car dans de nombreux travaux, seuls les taux de croissance sont reportés. Cependant on note que : (i) la densité des films obtenus varie très faiblement, de sorte qu'il est raisonnable de travailler avec  $\rho = 2 \text{ gcm}^{-3}$  lorsqu'elle n'est pas connue ; (ii) les stœchiométries sont très proches de  $x = 2$  pour les dépôts à partir de  $\text{SiO}_2$  ; elles varient entre  $x = 1$  et  $x = 2$  pour les dépôts à partir de  $\text{SiO}$  (ce qui implique, en prenant  $x = 1$  pour référence, que la variation relative du facteur  $(M_{Si} + xM_O)^{-1}$  est d'au plus 25 %).

### Nombre moyen de collisions

Les vitesses des particules issues de la source peuvent être modifiées par des collisions avec les particules du gaz résiduel. Pour qualifier la probabilité qu'une particule issue de la source entre en collision avec une particule du gaz présent dans la chambre, on introduit le nombre moyen de collisions  $n_c$  :

$$n_c = \frac{\text{distance creuset-substrat}}{\text{libre parcours } l_{s-g}} \quad (5.6)$$

$n_c$  donne une estimation du nombre moyen de collisions d'une particule émise par la source pendant son trajet vers le film. Le libre parcours moyen  $l_{s-g}$  (d'une particule de la source traversant le gaz) est obtenu en supposant que la vitesse des particules de la source est beaucoup plus grande que celle des particules du gaz (qui est à  $\sim 300 \text{ K}$ ). Sous cette hypothèse, on a :

$$l_{s-g} = \frac{k_B T}{\pi d^2 P} \quad (5.7)$$

Dans cette formule,  $d$  est la section efficace de collision (grossièrement de l'ordre de la somme du rayon des particules du gaz et de la source), on la prendra égale à  $5 \text{ \AA}$  dans toute la suite. Notons que cette estimation du libre parcours est différente de celle obtenue pour les particules de gaz ( $l_{g-g}$ ), qui fait intervenir un facteur  $\sqrt{2}$  :  $l_{g-g} = l_{g-g}/\sqrt{2}$ .

### Interprétation des quantités introduites

L'intérêt des deux paramètres  $\phi$  et  $n_c$ , est qu'on peut les estimer à partir des conditions expérimentales (pression de gaz résiduel, vitesse de croissance, distance source-substrat) et de propriétés simples des films (densité, stœchiométrie). Par ailleurs, ils permettent de distinguer différents régimes de dépôt :

- quand  $n_c \lesssim 1$ , le plus souvent les particules issues de la source ne vivent aucune collision avec les particules du gaz. Dans ces conditions, il ne peut donc pas y avoir d'oxydation des particules vaporisées pendant le trajet jusqu'au film, ni aucun ralentissement.

- quand  $n_c \lesssim 1$  et en plus  $\phi \lesssim 1$ , les particules qui se condensent sur le film sont essentiellement celles de la source.

Pour ces deux raisons, un film qui croît sous vide poussé n'est formé que des seules particules issues de la source, sans qu'intervienne aucun phénomène de ralentissement ou d'oxydation du film par condensation de l'oxygène ou de l'eau du gaz résiduel.

## 5.2. Dépôt de films de silice sous vide poussé

On a vu au chapitre précédent qu'il était possible de simuler numériquement la croissance de films de silice sous vide parfait, mais qu'il était difficile de prendre en compte la présence de gaz résiduel. On va donc essayer de se rapprocher expérimentalement des conditions des simulations, en déposant des films de silice dans une enceinte où le niveau de vide est le plus poussé possible.

### 5.2.1. Description des conditions de dépôt

Les films sont déposés à partir de la vaporisation par canon à électrons de granulats ( $\varnothing \simeq 1 - 5$  mm) de silice. Trois expériences ont été réalisées, toutes en asservissant l'intensité du faisceau d'électrons sur la même consigne de flux de masse. Les vitesses de croissance ont été mesurées *ex situ* (voir explication ci-dessus) et sont égales à  $1.4 \pm 0.2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans toutes les expériences, la température dans l'enceinte varie autour de 300 K. Au final, la seule différence entre ces expériences concerne le gaz résiduel dans l'enceinte :

**Exp. SiO<sub>2</sub>-a :** Établissement d'un vide poussé ( $P_{\text{base}} \simeq 3 \cdot 10^{-7}$  mbar).

**Exp. SiO<sub>2</sub>-b :** Pression de base établie à  $1.5 \cdot 10^{-5}$  mbar.

**Exp. SiO<sub>2</sub>-c :** Pression de base établie à  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar et ajout d'oxygène selon un débit asservi à la pression  $P_{\text{dépôt}} = 2 \cdot 10^{-4}$  mbar.

On résume les conditions explorées dans le tableau 5.1.

	SiO <sub>2</sub> -a	SiO <sub>2</sub> -b	SiO <sub>2</sub> -c
$P_{\text{dépôt}}$ (mbar)	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$n_c$	0.093	0.4	2.7
$P_{\text{base}}$ (mbar)	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$\phi_{\text{base}}$	0.036	1.8	2.8
$P_{\text{SiO}}$ (mbar)	$(2/3) \times 6.7 \cdot 10^{-6}$	$(2/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$	$(2/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$
$\phi_{\text{SiO}}$	0.36	0.82	0.93
$P_{\text{O}_2}$ (mbar)	$(1/3) \times 6.7 \cdot 10^{-6}$	$(1/3) \times 1.5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$\phi_{\text{O}_2}$	0.21	0.48	22

**TABLE 5.1.** Paramètres adimensionnels  $n_c$  et  $\phi$  pour les différents dépôts de silice. Ces paramètres ont été calculés en suivant les hypothèses détaillées dans la sous-section 5.1.2. Les valeurs de densité et stœchiométrie des films utilisées dans les calculs sont celles reportées sur la figure 5.4. On a utilisé  $T = 300$  K. On rappelle que la distance source-substrat vaut 70 cm.

### 5.2.2. Propriétés des films

Dans ces conditions les films croissent sous contrainte (contraintes résiduelles dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance). Les contraintes qui apparaissent pendant la croissance sont appelées les

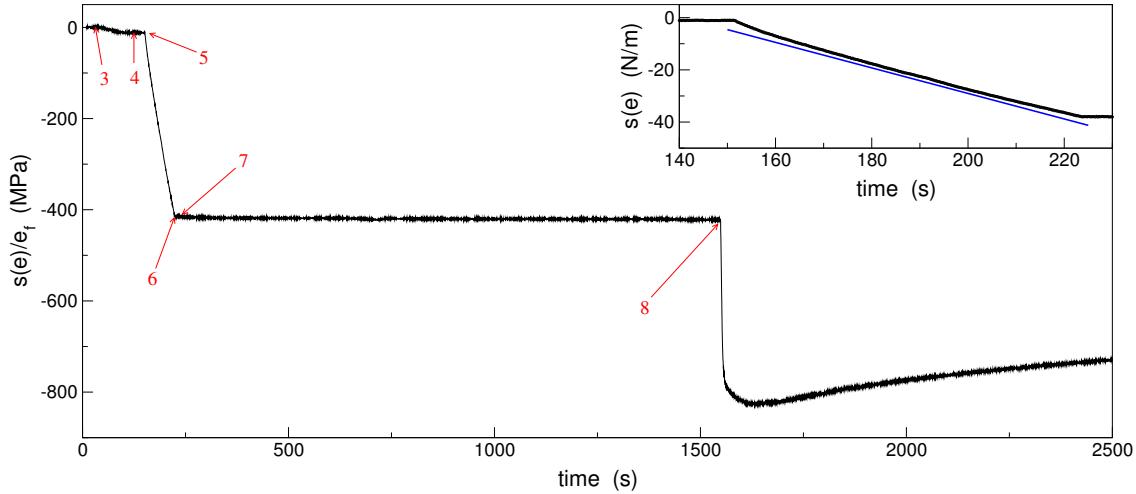
contraintes intrinsèques. Comme on le montre dans l'annexe B, elles courbent le substrat. En mesurant (par méthode optique) la déflection de ce dernier<sup>1</sup> au cours du dépôt, il est possible de déterminer la contrainte intégrée  $s$  le long de l'épaisseur  $e$  du film :

$$s(e) = \int_0^e \sigma_h(z) dz \quad (5.8)$$

où  $z$  est la direction de croissance et  $\sigma_h = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) / 2$ .

La dérivée de  $s(e)$  donne le niveau de contrainte en fonction de l'épaisseur  $e$ , tandis que  $s(e)/e$  est la contrainte moyenne dans le film d'épaisseur  $e$ . Rappelons que l'épaisseur est une fonction linéaire du temps puisque la vitesse de croissance est constante. Sur la figure 5.3, on représente la quantité  $s(e(t))/e_f$  (avec  $e_f$  l'épaisseur du film, mesurée hors de l'enceinte) en fonction du temps au cours d'une expérience de type **SiO<sub>2</sub>-a** (ces données sont issues du même dépôt que celui décrit sur la figure 5.2).

Au début du dépôt, la déflection du substrat est nulle. Lorsque le canon à ions est mis en route (étape 3), le substrat se courbe très légèrement, ce qui se traduit par une faible diminution de  $s(e)/e_f$  : la région près de la surface libre du substrat est probablement comprimée par le bombardement. Ensuite, le canon à électrons est allumé, avec le cache au dessus de la source (étape 4), et le cache est pivoté (étape 5) : le dépôt commence. Le graphe de l'encadré représente l'évolution de la contrainte intégrée  $s(e)$ , du début à la fin du dépôt. On observe que  $s(e)$  diminue quasi linéairement du début à la fin du dépôt, ce qui signifie que la contrainte est constante dans l'épaisseur du film. La contrainte moyenne



**FIGURE 5.3.** Évolution de la quantité  $s(e)/e_f$  ( $e_f = 109.1$  nm) pendant le dépôt et à l'ouverture de l'enceinte. Cette courbe et celles de la figure 5.2 ont été obtenues lors de la même expérience. On rappelle les différentes étapes du dépôt notées sur la figure. 3 : Activation canon à ions. 4 : Allumage canon à électrons (le canon à ions a été éteint 10 s avant. 5 : Ouverture du cache. 6 : Arrêt du canon à électrons et fermeture du cache. 7 : Préparation de l'ouverture (mise à température ambiante du piège froid). 8 : Ouverture de l'enceinte. Dans l'insert, on représente la contrainte intégrée  $s(e)$  pendant le dépôt.

1. Les substrats utilisés pour la mesure de contrainte sont des lamelles en quartz de  $60 \times 5$  mm, d'épaisseur  $\simeq 0.14$  mm.

dans le film est donnée par la valeur de  $s(e)/e_f$  à la fin du dépôt (étape 6) ; elle est égale à  $-415 \text{ MPa}$ . Pendant que le film est maintenu dans l'enceinte, la contrainte reste presque constante : elle vaut  $-421 \text{ MPa}$  juste avant l'ouverture de l'enceinte (étape 8). À la mise à l'air, la contrainte moyenne dans le film chute abruptement vers un minimum à  $-826 \text{ MPa}$ . Finalement, une fois le film en contact avec l'air ambiant, la contrainte évolue de plus en plus lentement vers un état moins compressif.

Dans la suite, on présentera des mesures de contrainte *in situ* ( $\sigma_{in situ} = s(e_f)/e_f$  : c'est la mesure *in situ* de la contrainte intrinsèque) et *ex situ* (minimum de la courbe  $s(e)/e_f$  après la mise à l'air). Ces mesures seront complétées par celles de la densité des films ( $\rho$ ) et de leur stoechiométrie ( $S_{O/Si}$ ). Les mesures de stoechiométrie ont été réalisées par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, au Centre Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan. Les densités ont été obtenues en combinant les mesures de masse déposée par unité de surface (sonde à quartz<sup>1</sup>) et d'épaisseur (spectroscopie ellipsométrique) de films déposés sur des substrats de silicium disposés sur le carrousel. Pour les statistiques, de 1 à 7 dépôts ont été réalisés selon le type d'expériences.

Sur la figure 5.4, on présente l'ensemble des données disponibles en fonction du nombre moyen de collisions  $n_c$ . Pour l'expérience sous vide poussé (de type **SiO<sub>2</sub>-a**), on ne dispose pas de la stoechiométrie. Pour les deux autres expériences, elle est égale à 2.06 sans ajout de gaz et 2.14 lorsque du dioxygène est ajouté, ce qui montre de façon attendue que le film qui a crû sous atmosphère de O<sub>2</sub> est le plus oxydé, même si cet effet reste modéré.

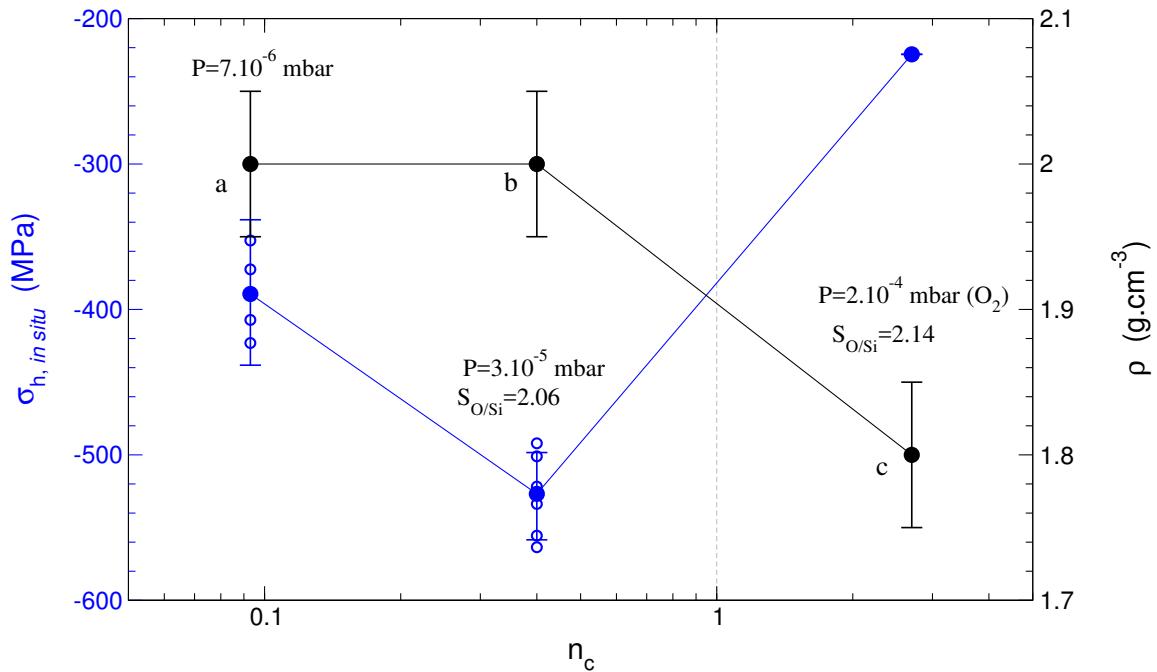
Pour interpréter le reste des données, rappelons que notre problème est de comprendre pourquoi les films déposés sous vide par vaporisation de silice au canon à électrons présentent en général des contraintes compressives et d'identifier les facteurs qui contrôlent cette mise en compression. En particulier, on a identifié 2 facteurs potentiellement importants (voir conclusion du chapitre 4) : l'énergie d'impact des particules et la possible oxydation du film par le gaz présent dans l'enceinte (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>,...).

Les expériences que l'on vient de présenter vont nous permettre de discriminer l'importance de ces deux mécanismes. En effet, dans l'expérience **SiO<sub>2</sub>-a**, le paramètre  $\phi_{base}$  est petit (égal à 0.036), ce qui implique que l'oxydation par des espèces du gaz résiduel est négligeable. Un possible effet des produits de la vaporisation de SiO<sub>2</sub> reste marginal puisqu'on s'attend à ce que  $\phi_{SiO} = 0.36$  et  $\phi_{O_2} = 0.21$ . Enfin,  $n_c < 0.1$ , de sorte que la probabilité de ralentissement d'une particule vaporisée par collision est totalement négligeable. L'expérience **SiO<sub>2</sub>-a** approche donc les conditions "idéales" du vide parfait qu'on a étudiées en simulation numérique.

Dans l'expérience **SiO<sub>2</sub>-b**, le paramètre  $n_c$  reste suffisamment faible ( $n_c = 0.4$ ) pour que les collisions soient négligeables. Si des collisions avec le gaz interviennent, leur effet sur le ralentissement doit rester modéré. En revanche, la valeur de  $\phi_{base} = 1.8$  indique que pour chaque condensation d'un atome de Si, il y a 2 à 3 impacts de molécules du gaz résiduel, provenants des adsorbats sur les parois, qui sont probablement majoritairement constitués d'eau (voir chapitre 1).

---

1. La sonde à quartz utilisée pour mesurer la densité est positionnée sur le carrousel, à côté du substrat. Ce n'est pas la même que celle qui contrôle la vitesse de croissance. Cette dernière se trouve sur l'axe du carrousel.



**FIGURE 5.4.** Contraintes résiduelles intrinsèques mesurées *in situ* et densité des films, en fonction du nombre moyen de collisions  $n_c$ .

Dans l'expérience **SiO<sub>2</sub>-c**, le niveau  $\phi_{\text{base}}$  est proche de celui de l'expérience **SiO<sub>2</sub>-b**. Par contre, le flux relatif de O<sub>2</sub>,  $\phi_{\text{O}_2}$ , a une valeur très élevée ( $\phi_{\text{O}_2} = 22$ ), ce qui implique que le film est soumis à un flux important d'oxygène. Cela devrait augmenter les phénomènes d'oxydation. Une différence tout à fait notable est que  $n_c = 2.7$ , de sorte que chaque particule évaporée subie en moyenne presque 3 collisions, ce qui implique maintenant un ralentissement significatif.

On résume schématiquement la pertinence des effets d'oxydation et de ralentissement collisionnel pour ces 3 expériences dans le tableau 5.2.

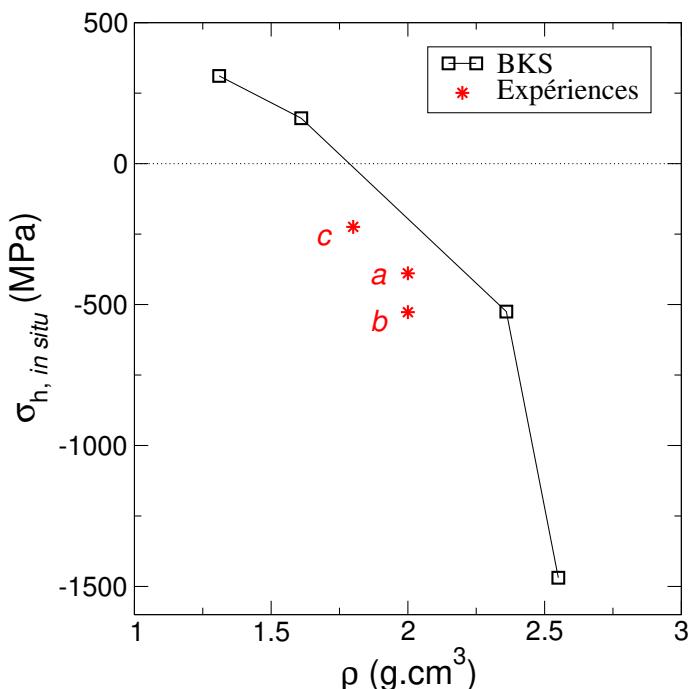
	SiO <sub>2</sub> -a	SiO <sub>2</sub> -b	SiO <sub>2</sub> -c
oxydation par H <sub>2</sub> O	∅	✓	✓
oxydation par O <sub>2</sub>	∅	∅	✓
ralentissement	∅	∅	✓

**TABLE 5.2.** Évaluation de la possible importance de mécanismes physiques (oxydation et ralentissement) pour les dépôts à partir de silice.

Revenons maintenant aux mesures de  $\sigma_{\text{in situ}}$  de la figure 5.4. De l'expérience **SiO<sub>2</sub>-a** à l'expérience **SiO<sub>2</sub>-b**, c'est-à-dire avec l'intervention des effets d'oxydation, on voit une forte mise en compression du film. C'est une observation qui n'a jamais été faite auparavant pour la silice, et qui montre que l'oxydation a tendance à accroître la compression du film. Comme le gaz résiduel contient probablement une forte proportion d'eau, ce phénomène est à rapprocher de l'observation, lors de la mise à

l'air, d'une forte mise en compression, qui est attribuée à l'adsorption d'eau dans les pores [83].

Quand on passe de l'expérience **SiO<sub>2</sub>-b** à l'expérience **SiO<sub>2</sub>-c**, on voit une forte chute de la contrainte compressive. La difficulté est que de **SiO<sub>2</sub>-b** à **SiO<sub>2</sub>-c**, l'introduction d'une forte quantité de O<sub>2</sub> rend plausibles deux effets : l'oxydation du film par le dioxygène et l'effet de ralentissement collisionnel des particules issues de la source. Il faut rappeler à ce sujet les mesures de Scherer *et. al.* [41] et Leplan *et. al.* [38] qui ont étudié l'effet sur les contraintes de la présence de gaz résiduel, dans des gammes de pression allant de  $1.5 \cdot 10^{-5}$  mbar à  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. Ils observent que la valeur de la contrainte intrinsèque est la même, que le gaz résiduel soit composé d'argon ou de dioxygène. Cela plaide contre l'idée que l'oxydation par O<sub>2</sub> ait un rôle significatif sur les contraintes, même si on mesure une légère différence de stœchiométrie des films, et nous conduit donc à penser que la différence de contrainte entre les expériences **SiO<sub>2</sub>-b** et **SiO<sub>2</sub>-c** doit être attribuée à l'effet de ralentissement des particules. Cette interprétation est cohérente avec les résultats du chapitre précédent, où l'on a vu que des vitesses d'impact plus faibles conduisaient à des films moins denses et moins compressifs. Pour appuyer notre point de vue, il est instructif de reporter les valeurs expérimentales de contrainte en fonction de la densité des films et de les comparer aux mesures faites dans le chapitre précédent avec le potentiel de BKS. C'est ce que l'on fait sur la figure 5.5.



**FIGURE 5.5.** Contraintes résiduelles intrinsèques mesurées *in situ* en fonction de la densité des films.

L'expérience **SiO<sub>2</sub>-a** est la seule qui soit dans les conditions voisines de celles, idéalisées, de la simulation numérique. Il est frappant de constater que le point expérimental obtenu est raisonnablement proche de la courbe  $\sigma(\rho)$  numérique. Le point de l'expérience **SiO<sub>2</sub>-b** s'éloigne de la courbe  $\sigma_{BKS}(\rho)$ , ce qui est cohérent avec le fait qu'interviennent dans cette expérience des phénomènes qui ne sont absolument pas pris en compte dans la simulation. Mais surtout, entre les expériences **a** et

**b**, et l'expérience **c**, on retrouve la même tendance que dans les simulations, c'est-à-dire des diminutions simultanées de la compression et de la densité, qui dans la simulation ne sont dues qu'à la baisse de l'énergie d'impact des particules sur le film. Cela apporte un sérieux appui à l'idée que le ralentissement collisionnel dans l'expérience **c** explique les changements de densité et de contrainte.

Il serait utile de compléter les mesures expérimentales par l'étude de la croissance dans des conditions où un niveau de pression de base  $P_{\text{base}} \simeq 10^{-7}$  mbar a été atteint, avant d'introduire un gaz neutre afin de se mettre dans des conditions où la présence d'eau est négligeable et où le gaz n'intervient qu'à travers des effets de ralentissement collisionnel, mais cela n'a pas pu être réalisé.

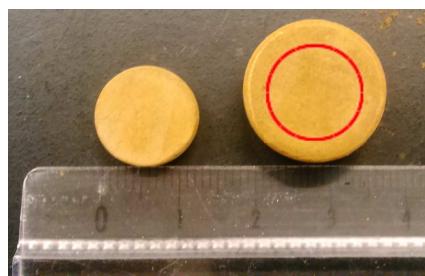
Reste que les niveaux de contrainte et de densité de l'expérience **SiO<sub>2</sub>-a** sont obtenus en simulation pour des énergies d'impact dans la gamme 1 – 5 eV. Ce sont des valeurs qui peuvent sembler élevées, dans la mesure où l'on a vu aucun article traitant de dépôt par canon à électrons où cette valeur a été proposée pour interpréter les propriétés des films [38, 42].

## 5.3. Évaluation expérimentale du rôle de la source

On vient de voir que l'on peut retrouver numériquement des valeurs de contrainte et densité proches de celles mesurées expérimentalement, mais avec des particules incidentes qui ont une énergie cinétique dans la gamme de 1 à 5 eV. On a vu au chapitre 2 que cette gamme d'énergie est réaliste au vu des mesures existantes de l'énergie cinétique de particules vaporisées d'une surface bombardée par un faisceau d'électrons. En fait, cette énergie dépend sensiblement du matériau bombardé et des propriétés du faisceau, si bien que pour confirmer notre interprétation, il faudrait réaliser une mesure expérimentale, dans les conditions d'un dépôt, de la vitesse et de la composition des espèces émises par la silice. En l'absence de telles mesures, on se propose dans cette section de mettre en évidence expérimentalement cet effet, en comparant deux sources : une source évaporée dans un creuset à effet Joule, et l'autre vaporisée par canon à électrons. La difficulté pour effectuer cette comparaison est qu'on ne peut pas former des films de silice à partir d'une source de silice évaporée par effet Joule (voir chapitre 1), pour des raisons peu claires. La comparaison entre ces deux sources devient par contre possible quand on vaporise du monoxyde de silicium, un procédé pour lequel il existe une étude détaillée (due à Hill et Hoffman [54]) sur laquelle nous allons pouvoir nous appuyer.

### 5.3.1. Dépôt de SiO : description des expériences et résultats

Les expériences suivent le même protocole que celui décrit ci-dessus pour le dépôt de silice. Par contre, l'étape de nettoyage par canon à ions des substrats n'a pas été réalisée. Une autre différence, est que les sources ne sont pas constituées de granulats, mais de pastilles (figure 5.6). Elles ont été choisies pour que la surface évaporée ( $\simeq 5.3 \text{ cm}^2$ ) soit la même, ce qui aide à comparer les résultats obtenus pour ces 2 types de source.



**FIGURE 5.6.** Pastilles de monoxyde de silicium utilisées pour les dépôts. La tablette de gauche est celle utilisée pour l'évaporation libre : elle a un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 3 mm. La tablette de droite a été utilisée pour les dépôts par canon à électrons. La surface balayée par le canon est représentée par le cercle rouge. Le diamètre de la tablette est de 18 mm et son épaisseur vaut 7 mm.

Les différentes conditions de dépôt se résument de la manière suivante :

**Exp. SiO-a :** Établissement d'un vide poussé ( $P_{\text{base}} \simeq 10^{-7} \text{ mbar}$ ). Vaporisation d'une pastille de SiO par canon à électrons, pour une vitesse de croissance de  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

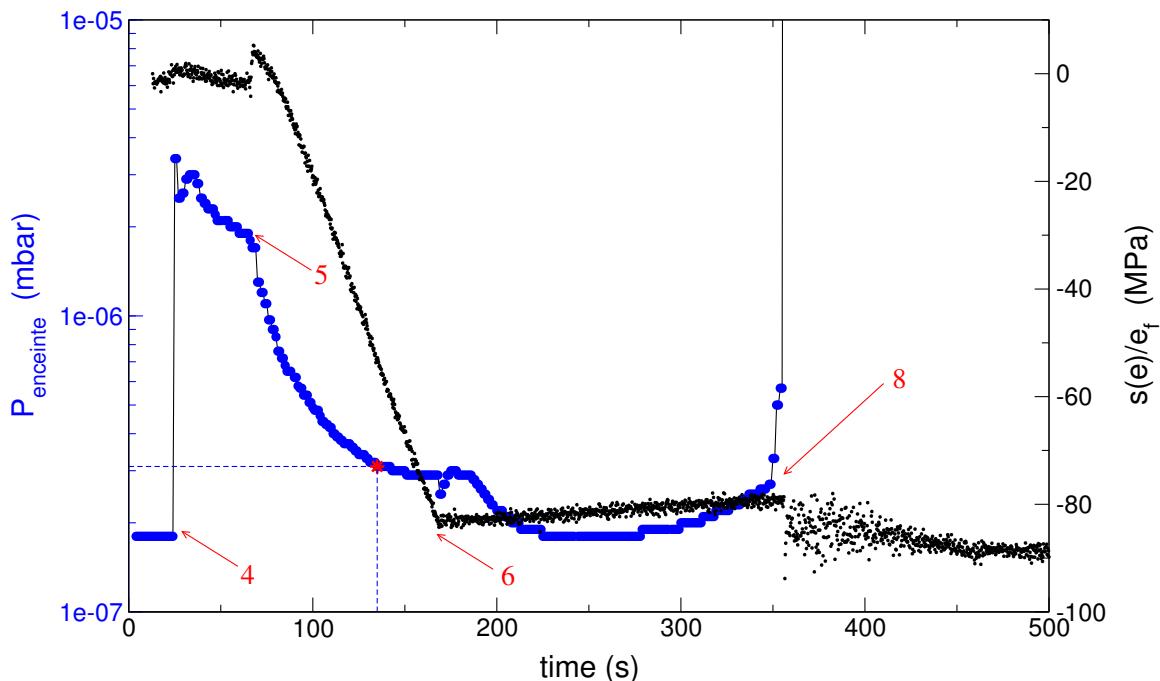
**Exp. SiO-b :** Identique à **SiO-a** (vide poussé, canon à électrons,  $v = 1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ), mais ajout de  $\text{O}_2$  gazeux selon un débit asservi à une pression de  $10^{-5}$  mbar.

**Exp. SiO-c :** Identique à **SiO-a**, excepté que les pastilles sont évaporées en évaporation libre, dans un creuset à effet Joule. Vitesse de croissance de  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Exp. SiO-d :** Identique à **SiO-c**, mais croissance à  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Sur la figure 5.7, on représente la pression dans l'enceinte et  $s(e)/e_f$  (où  $s(e)$  est la contrainte intégrée et  $e_f$  l'épaisseur finale) dans un film au cours d'un dépôt réalisé en suivant le protocole **SiO-a**. Les deux propriétés représentées évoluent de la même manière que pour les dépôts à partir de silice. Par contre, il est plus difficile de définir ici une valeur de la pression pendant le dépôt, puisque cette dernière n'atteint une valeur constante que vers la fin du dépôt. Pour choisir la valeur de  $P_{\text{dépôt}}$ , il est important de noter que la dérivée de  $s(e)/e_f$  reste constante pendant que la pression diminue, sauf au tout début du dépôt. Pour cette raison, on va prendre pour  $P_{\text{dépôt}}$  la valeur de la pression aux 3/4 du dépôt (voir figure 5.7).

Pour le calcul des paramètres  $n_c$  et  $\phi$ , on suit la même démarche que pour les dépôts à partir de silice. Concernant les produits de la vaporisation de SiO, on va considérer que ce sont des molécules de SiO. Ainsi, si du  $\text{O}_2$  est présent, il doit en principe provenir du gaz résiduel avant le début du dépôt. Comme on ne dispose pas d'analyse de la composition chimique du gaz résiduel, on ne sait donc pas



**FIGURE 5.7.** Évolution temporelle de la pression dans l'enceinte et des contraintes dans un film déposé selon le protocole de l'expérience **SiO-a**. Les numéros reportés correspondent à ceux utilisés pour décrire un dépôt au début de ce chapitre. L'étoile rouge sur la courbe de pression indique la valeur  $P_{\text{dépôt}}$  utilisée. Le film a une épaisseur de  $e_f = 105.7 \text{ nm}$ . Température dans l'enceinte pendant le dépôt :  $\sim 21^\circ\text{C}$ . Température dans l'enceinte juste avant l'ouverture :  $\sim 27^\circ\text{C}$ . Courant du faisceau d'électrons : 23 mA.

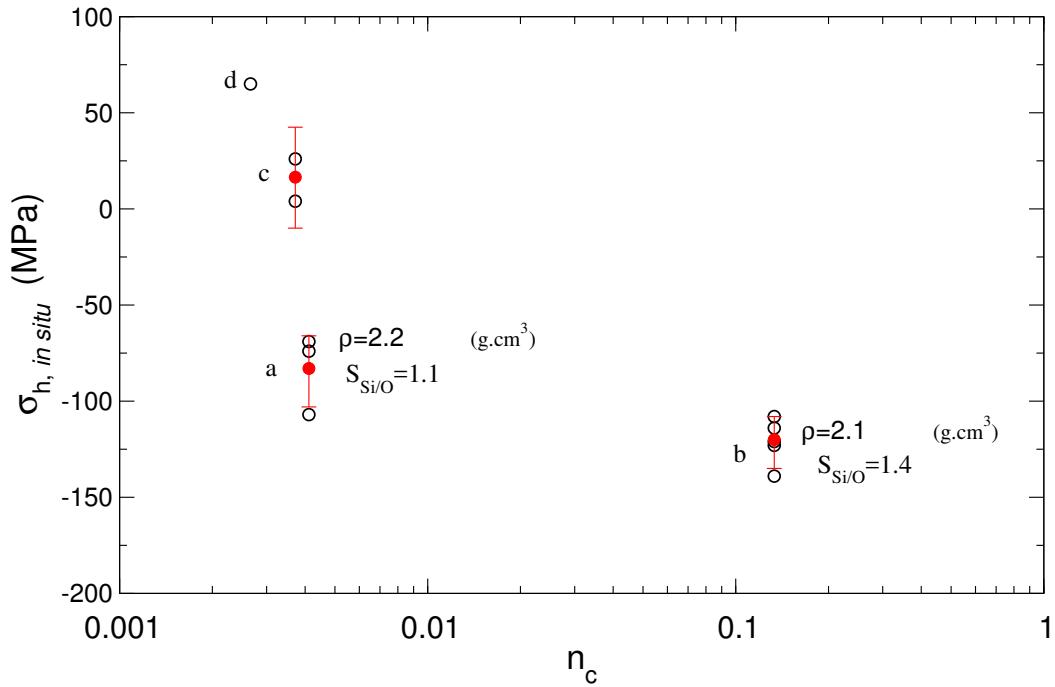
évaluer le flux relatif de  $O_2$  résiduel,  $\phi_{O_2}$ . Dans leur étude, Hill et Hoffman [54] calculent son inverse en supposant que  $P_{O_2} = P_{\text{dépôt}}$ . Pour comparer nos résultats avec les leurs, on va calculer ce paramètre de la même façon (à partir de la pression totale et de la masse molaire du  $O_2$ ) mais on le note  $\phi_*$  : de cette façon  $\phi_* \geq \phi_{O_2}$ . Les paramètres des différentes expériences sont résumés dans le tableau 5.3.

	<b>SiO-a</b>	<b>SiO-b</b>	<b>SiO-c</b>	<b>SiO-d</b>
$P_{\text{dépôt}} (\text{mbar})$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$n_c$	0.0041	0.13	0.0037	0.0027
$P_{\text{SiO}} (\text{mbar})$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$0.8 \cdot 10^{-7}$	0
$\phi_{\text{SiO}}$	0.0087	0.0091	0.0064	0
$\phi_*$	0.029	1.1	0.026	0.037
$P_{\text{base}} (\text{mbar})$	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$			
$\phi_{\text{base}}$	0.023	0.027	0.024	0.047

**TABLE 5.3.** Paramètres physiques  $n_c$  et  $\phi$  des différents dépôts de SiO. Ces paramètres ont été calculés à partir des données des mesures de la pression avant mise en route de la source ( $P_{\text{base}}$ ) et pendant le dépôt ( $P_{\text{dépôt}}$ ). Pour les calculs, on a utilisé  $T = 300$  K. On rappelle que la distance source-substrat vaut 70 cm. Pour calculer les paramètres de **SiO-c** et **SiO-d**, pour lesquelles on a pas les données de densité et stoechiométrie, on a pris  $\rho = 2.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $S_{\text{O/Si}} = 1$ .

Les contraintes, la densité et la stoechiométrie des films sont reportées sur la figure 5.8. Commençons par noter que  $n_c \ll 1$  pour toutes les expériences ; il n'y a donc pas d'effet de ralentissement. Pour les deux expériences avec canon à électrons, on voit qu'ajouter du  $O_2$  met les films en compression. Ce n'est pas étonnant puisque le fort changement de la stoechiométrie  $S_{\text{O/Si}}$  suggère que les films sont sensibles à l'oxydation par  $O_2$ . Remarquons que cette mise en compression a déjà été observée par Hill et Hoffman [54], sans être expliquée. Les deux points obtenus avec le creuset à effet Joule sont en tension. Il y a aussi un effet de la vitesse de dépôt, puisque le film déposé à  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  est clairement le plus en tension. Pour déposer un film avec une vitesse de croissance moins élevée, il faut moins chauffer la source, ce qui peut conduire à éjecter des particules avec une énergie cinétique plus faible. Selon notre interprétation du rôle de l'énergie cinétique, une telle différence pourrait expliquer que le film déposé à  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  soit moins en tension que celui déposé à  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Rappelons que l'objectif des expériences est de tester le rôle de la méthode de vaporisation et que la surface totale évaporée et la vitesse de croissance ont été prises égales pour toutes les expériences. Ainsi, si les méthodes étaient équivalentes, le flux de particules vaporisées de la surface devrait être le même pour tous les dépôts. En effet, en évaporation libre, pour un matériau donné le flux d'évaporation ne dépend que de la température. En conséquence, si le canon à électrons ne servait qu'à chauffer la pastille de façon homogène, les deux expériences **SiO-a** et **SiO-c** devraient correspondre à une même température de la surface de la pastille, donc à une même vitesse des particules émises et donc à des films de propriétés identiques. Ce n'est pas ce qui est observé. Par ailleurs, les films produits par canon à électrons sont beaucoup plus en compression que ceux produits par effet Joule, ce qui appuie fortement l'idée que les particules émises par bombardement électronique ont des énergies cinétiques



**FIGURE 5.8.** Propriétés (contraintes *in situ*, densité et stœchiométrie) des films déposés à partir de SiO, en fonction du nombre moyen de collisions  $n_c$ .

beaucoup plus élevées que celles émises par évaporation libre.

On a supposé que le chauffage par canon à électrons était homogène. On aurait pu considérer que la surface où les particules sont vaporisées est limitée à celle irradiée par le faisceau ( $\mathcal{O} \simeq 1$  mm). Est-ce qu'alors la température de la surface vaporisée serait assez élevée pour expliquer les différences observées ? En l'absence de mesures directes de la température de la source, même en creuset à effet Joule, on ne peut pas répondre de manière directe à cette question cruciale. On peut néanmoins estimer cette température en s'appuyant sur la théorie de l'évaporation libre présentée au chapitre 2, qui permet de calculer la température de la source  $T_s$  connaissant le flux de molécules  $J_{\text{SiO}}$  de molécules de SiO évaporées :

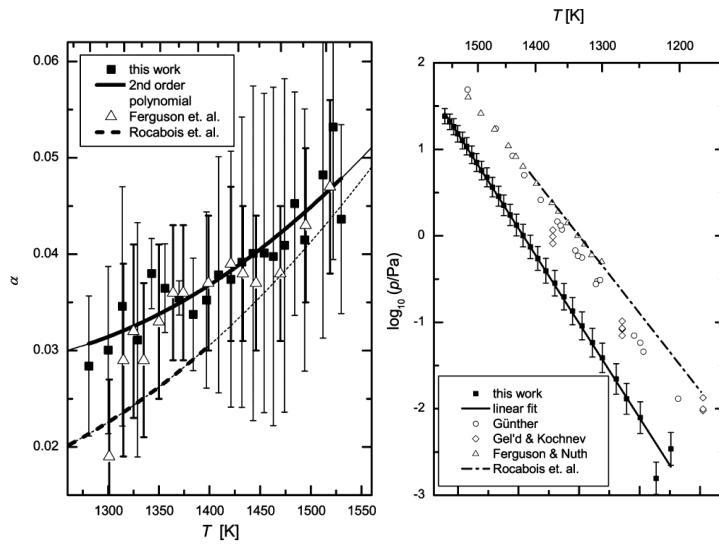
$$J_{\text{SiO}} = \gamma(T_s) \sqrt{\frac{N_a}{2\pi M_{\text{SiO}} k_B T_s}} P_{eq}(T_s) \quad (5.9)$$

Pour  $\gamma$  et  $P_{eq}$ , on utilise les mesures de Wetzel *et. al.* [35] (voir figure 5.9). Pour estimer  $J_{\text{SiO}}$ , on mesure la différence  $\Delta m$  entre la masse des pastilles avant et après dépôt ( $\Delta m \simeq 0.35$  g pour tous les dépôts). Connaissant la durée  $\Delta t$  pendant laquelle la source est chauffée ( $\Delta t \simeq 140$  s), on obtient :

$$J_{\text{SiO}} = \frac{\Delta m}{S_{\text{source}} m_{\text{SiO}} \Delta t} \quad (5.10)$$

Avec une source de surface  $5.3 \text{ cm}^2$ , on obtient  $J = 6.5 \cdot 10^{22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à une température de 1640 K. Avec une source de surface  $5 \text{ mm}^2$ , on obtient  $J = 1.1 \cdot 10^{22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , et  $T_s = 1930$  K.

Si maintenant on suppose que l'énergie cinétique moyenne des particules émises en évaporation libre et par canon à électrons vaut  $2k_B T_s$ , les calculs précédents donnent des énergies de 0.28 eV



**FIGURE 5.9.** Coefficient de collage  $\gamma$  (noté  $\alpha$  dans [35]) et pression à l'équilibre  $P_{eq}$  en fonction de la température, pour de l'évaporation de SiO. Ces mesures ont été effectuées en cellule de Knudsen, par Wetzel *et al.* [35].

et 0.33 eV. En s'appuyant sur nos simulations, on peut penser qu'il est assez peu probable qu'un si faible écart soit responsable des différences de contraintes mesurées expérimentalement.

### 5.3.2. Retour sur les données de la littérature

On vient de voir que les propriétés des films produits par évaporation sous vide de SiO dépendent de deux facteurs : l'oxydation par le gaz résiduel et l'énergie cinétique des particules incidentes, qui sont éventuellement ralenties par des collisions avec le gaz présent dans l'enceinte. Pour tester cette interprétation, on va chercher à organiser dans une représentation cohérente les données expérimentales disponibles. On voudrait pouvoir représenter les contraintes dans un graphe en fonction de  $\phi_{O_2}$ , à conditions d'évaporation constantes. On va voir comment se rapprocher d'une telle représentation avec des données existantes.

Les données que l'on va utiliser sont celles de Hill et Hoffman [54]<sup>1</sup> (la méthode d'évaporation n'est pas bien décrite), de Jouanneau [203] (évaporation libre) et celles obtenues pendant cette thèse par Delphine Poinot (évaporation libre et canon à électrons). Avant de commencer l'analyse de ces travaux, soulignons que :

- Jouanneau ne donne que des mesures *ex situ*, or nous avons discuté jusqu'à présent des contraintes *in situ* uniquement. Cependant, pour les expériences présentées ici et celles de Hill et Hoffman, le saut de contrainte à l'ouverture a systématiquement été mesuré, ce qui permet de reconstruire les contraintes *ex situ*.
- Hill et Hoffman travaillent avec un taux de croissance fixé, à différentes températures de

1. Hill et Hoffman ont effectué des dépôts sous atmosphère d' $O_2$  et de  $H_2O$ . On ne considère ici que les données obtenues sous  $O_2$ .

source (de 1200 °C à 1500 °C). Ils ne donnent pas la valeur du taux de croissance utilisé (contrairement aux deux autres travaux) mais expliquent qu'ils le maintiennent constant en réduisant la taille de l'ouverture de leur cellule d'évaporation aux températures plus élevées. Cela implique probablement que le taux de croissance auquel ils travaillent est celui obtenu pour la plus grande ouverture du creuset à la température la plus basse, soit 1200 °C. On estime ainsi, à partir de leurs données, la vitesse de croissance à  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- Dans le cas des expériences de Hill et Hoffman, la présence d'un orifice de taille variable permettant de contrôler la vitesse de croissance suggère que les auteurs utilisent une cellule d'évaporation de type Knudsen. Cependant, ils n'en font pas mention et ne donnent pas la taille de l'orifice, si bien qu'on ne sait pas s'ils travaillent en évaporation libre, en effusion à l'équilibre thermodynamique, ou dans une situation intermédiaire.

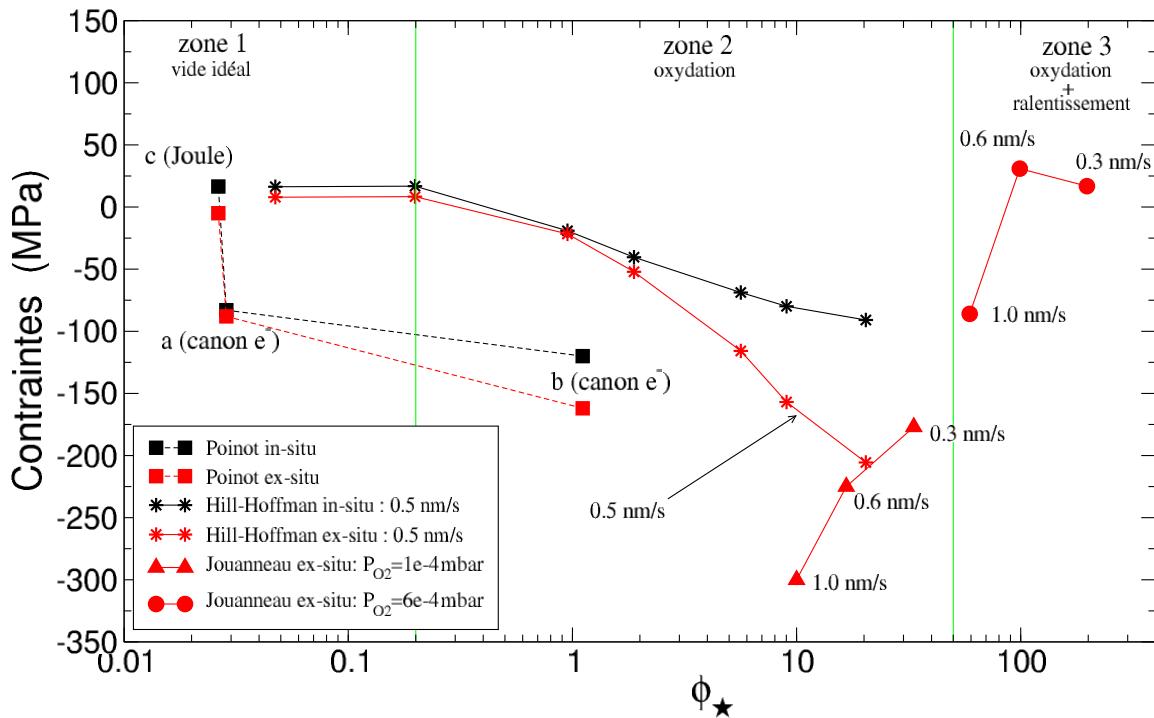
Pour quantifier l'effet de l'oxydation par le dioxygène, on va représenter les contraintes *in situ* et *ex situ* en fonction du paramètre  $\phi_*$ , qu'on calcule de la façon suivante :

$$\phi_* = \left( \frac{N_a \rho v}{M_{\text{Si}} + x M_{\text{O}}} \right)^{-1} \frac{N_a P_{\text{dépôt}}}{\sqrt{2\pi M_{\text{O}_2} RT}} \equiv \frac{1}{K_{\text{O}_2}} \times \frac{P_{\text{dépôt}}}{v} \quad (5.11)$$

où  $T$  est la température du gaz dans l'enceinte,  $v$  la vitesse de croissance du film,  $\rho$  sa densité et  $x$  sa stoechiométrie ( $x = S_{\text{O}}/\text{Si}$ ). On utilise  $\phi_*$  parce qu'on ne connaît pas la pression exacte de O<sub>2</sub> dans l'enceinte, mais on sait que tout le gaz dans l'enceinte n'est pas du O<sub>2</sub>, et donc que  $\phi_* \geq \phi_{\text{O}_2}$ <sup>1</sup>. Pour les données obtenues pendant cette thèse, on a déjà expliqué comment  $\phi_*$  était calculé (voir sous-section 5.3.1). Pour les autres données, on apporte quelques précisions ci-dessous. Commençons par remarquer que pour calculer  $\phi_*$ , il est nécessaire de connaître la densité et la stoechiométrie des films déposés. C'est un problème puisque pour les expériences de Jouanneau et Hill et Hoffman, on ne connaît que le taux de croissance. Cependant on note que : (i) la densité des films obtenus varie très faiblement, de sorte qu'il est raisonnable de travailler avec  $\rho = 2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; (ii) les stoechiométries varient entre  $x = 1$  et  $x = 2$ , ce qui implique que la variation du facteur  $(M_{\text{Si}} + x M_{\text{O}})^{-1}$  est d'au plus 25%. Hill et Hoffman contournent cette difficulté en écrivant  $\phi_* (1/N_{\text{O}_2} \text{ chez eux})$  systématiquement selon  $\phi_* = 1/(4.6 \cdot 10^{-6}) \times P_{\text{dépôt}}(\text{mbar})/v(\text{nm.s}^{-1})$ , mais ils n'expliquent pas comment ils obtiennent cette formule. À partir de l'équation 5.11, avec  $\rho = 2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $x = 1$ , on obtient  $\phi_* = 1/(1.0 \cdot 10^{-5}) \times P_{\text{dépôt}}(\text{mbar})/v(\text{nm.s}^{-1})$ . On utilisera notre formule pour retranscrire leurs données ainsi que celles de Jouanneau.

Pour quantifier l'effet du ralentissement, on a calculé le paramètre  $n_c$  pour chaque dépôt. Le calcul de ce paramètre est plus simple, puisqu'il suffit de connaître  $P_{\text{dépôt}}$  ainsi que la distance source-substrat (elle est de 23 cm chez Hill et Hoffman, et de 40 cm chez Jouanneau). De manière générale,  $n_c$  n'est pas une simple fonction de  $\phi_*$ , parce que la vitesse de croissance diffère d'une expérience à l'autre et parce que la densité et la stoechiométrie des films varient avec  $\phi_*$ . En conséquence, il est difficile de représenter les contraintes en fonction de  $\phi_*$  et en même temps de  $n_c$ . Comme la plupart des données ont été obtenues avec  $n_c < 1$ , on a choisi d'utiliser  $\phi_*$ .

1. Notons que les expériences de Hill et Hoffman ont été réalisées à partir d'un vide de base poussé, de pression autour de  $P_{\text{base}} \simeq 2 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ . Par contre, pour celles de Jouanneau, le vide de base n'est pas très poussé ( $P_{\text{base}} \simeq 10^{-5} \text{ mbar}$ ) si bien qu'il est possible que l'oxydation des films par d'autres espèces que O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O par exemple, affecte la croissance.



**FIGURE 5.10.** Contraintes résiduelles *in situ* et *ex situ* obtenues expérimentalement dans différentes expériences de dépôt à partir de vaporisation de SiO, par effet Joule ou au canon à électrons. Le paramètre  $\phi_{\star}$  utilisé pour représenter les données est une estimation du flux relatif de dioxygène résiduel.

Le graphe obtenu est représenté sur la figure 5.10. Les contraintes *in situ* sont en noir et les contraintes *ex situ* en rouge. On a séparé les données en trois zones : dans les zones 1 et 2, on s'attend à ce que les collisions avec les particules du gaz résiduel soient négligeables ( $n_c < 1$ ). Dans la zone 3<sup>1</sup>,  $n_c > 1$  et l'effet de ralentissement devrait être présent.

Dans les expériences de Hill et Hoffman, on observe que pour  $\phi_{\star} < 0.2$  (zone 1), les contraintes intrinsèques sont constantes, ce qui signifie que dans cette gamme de  $\phi_{\star}$ , l'effet oxydant est inopérant. L'augmentation de la contrainte compressive avec l'augmentation de  $\phi_{\star}$  peut très clairement être attribuée à un effet d'oxydation puisque Hill et Hoffman mesurent une variation concomitante de la constante diélectrique des films, qui indique que  $S_{O/Si}$  se rapproche de 2. Il est donc correct de dire que l'oxydation a tendance à mettre le système en compression. Notons, cela étant, qu'il s'agit ici de dépôt de SiO, un matériau beaucoup plus susceptible de s'oxyder que SiO<sub>2</sub>, et que la stoechiométrie du film varie beaucoup, probablement entre  $x = 1$  et  $x = 2$ , sur la plage de  $\phi_{\star}$  étudiée. De plus, dans toutes ces expériences, le paramètre  $n_c < 1$ , de sorte qu'il n'y a pas de collision entre particules issues du creuset et celles présentes dans l'enceinte. Donc, les particules évaporées ne sont ni ralenties ni oxydées en vol. Ainsi, l'oxydation dont on parle ici ne peut être due qu'à la condensation de particules de gaz sur le film.

1. La frontière entre les zones 2 et 3 n'a pas été calculée à partir de la valeur de  $\phi_{\star}$ , contrairement à celle entre les zones 1 et 2. La ligne marque juste une séparation entre les 3 données obtenues à  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar, pour lesquelles  $n_c > 1$ , et les autres données.

Puisque le point de Hill et Hoffman à  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  se place juste entre les valeurs de Jouanneau à  $0.3$  et  $0.6 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ , on doit penser que ces deux expériences sont en parfait accord. Si l'on se réfère aux données de Hill et Hoffman, la variation de  $\phi_*$  entre les trois mesures à  $10^{-4}$  mbar de Jouanneau devrait conduire à mettre les films plus en compression pour les vitesses de croissance les plus faibles. Ce n'est pas ce qui est observé. Les mesures de Jouanneau mettent donc en évidence un très fort effet de la vitesse de croissance : (i) la contrainte est d'autant plus compressive que  $v$  augmente ; (ii) cet effet compense très largement l'effet d'oxydation attendu du fait des variations de  $\phi_*$  entre les trois mesures de Jouanneau.

Des données de Hill et Hoffman, on peut déduire que leur plus grand  $\phi_*$  est obtenu à une pression de  $10^{-4}$  mbar, ce qui correspond dans leur enceinte à  $n_c = 0.45$ . Donc il n'y a probablement pas d'effet de ralentissement causé par les collisions avec le gaz dans leurs mesures. La situation est complètement différente dans les expériences de Jouanneau à  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar. En effet, à cette pression, on peut estimer le rapport  $n_c = 5$ , de sorte que les particules issues du creuset sont fortement ralenties par le gaz pendant leur vol. Donc quand Jouanneau passe de  $10^{-4}$  mbar à  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar :

- Les particules sont considérablement plus ralenties,
- $\phi_*$  augmente, *i.e.* le flux de O<sub>2</sub> sur le film augmente, ce qui nécessairement doit conduire à la formation de films plus oxydés. Puisque l'oxydation a tendance à mettre les films en compression, l'effet d'oxydation seul devrait induire une augmentation des contraintes compressives.

Au contraire, le ralentissement des particules, explique l'affaiblissement observé. Il apparaît donc que cet effet est suffisamment important pour contrebalancer celui lié à l'oxydation. Ces données appuient donc encore l'idée que la vitesse des particules incidentes doit fortement varier avec les conditions expérimentales et affecte sensiblement les contraintes générées dans le film.

### 5.4. Discussion et conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à mettre en évidence expérimentalement les effets de l'oxydation par le gaz résiduel et de l'énergie cinétique des particules incidentes sur les propriétés de films déposés par évaporation sous vide de SiO<sub>2</sub> et SiO.

Pour ce faire, nous avons commencé par nous approcher de conditions idéales où il est raisonnable de penser que ces effets sont inopérants, en réalisant des dépôts sous un vide le plus poussé possible. Dans ces conditions, les films produits par vaporisation par canon à électrons de SiO<sub>2</sub> et de SiO présentent des contraintes intrinsèques compressives, alors que ceux déposés, toutes choses égales par ailleurs, par évaporation libre de SiO en creuset à effet Joule présentent des contraintes tensiles. Cette observation prouve très clairement que ces deux procédés de vaporisation ne sont pas équivalents. Pour identifier leur différence, il est légitime de s'appuyer sur les simulations avec le potentiel de BKS du chapitre précédent, puisqu'elles se placent précisément dans la situation idéalisée de vide absolu et qu'elles permettent alors de retrouver les résultats expérimentaux sous vide poussé. La correspondance simulations-expériences apparaît lorsque des particules fortement énergétiques (1 à

5 eV) sont envoyées. On suppose donc que le canon à électrons éjecte des particules plus énergétiques que l'évaporation libre. Il faut noter que la gamme d'énergie identifiée est cohérente avec les études existantes des mécanismes en jeu lors de l'irradiation électronique d'isolants électriques (voir chapitre 2). Ainsi, expériences et simulations suggèrent que la mise en compression des films est due à l'impact de particules énergétiques émises par la source bombardée au canon à électrons.

Nous avons par ailleurs mis en œuvre des expériences permettant de tester l'effet d'oxydation, à conditions d'évaporation fixées. Pour la silice, l'expérience consiste à déposer des films sous un vide assez poussé pour que l'effet de ralentissement soit négligeable mais néanmoins assez grossier pour qu'une proportion significative de molécules du gaz résiduel (d'eau notamment) se condensent à la surface du film. Dans ces conditions, une mise en compression de l'ordre de  $-130 \text{ MPa}$  par rapport au dépôt sous vide poussé a été observée, sans changement de la densité par ailleurs. Cet effet de l'oxydation par le gaz résiduel n'avait jamais été mis en évidence expérimentalement pour la silice. Pour le monoxyde de silicium, en ajoutant du dioxygène dans l'enceinte mise sous vide poussé, on a pu reproduire la mise en compression par oxydation déjà observée par Hill et Hoffman [54].

Enfin, nous avons pu tester l'effet de ralentissement collisionnel en introduisant, dans l'expérience de dépôt à partir de  $\text{SiO}_2$  sous vide grossier, assez de gaz dans l'enceinte pour que le libre parcours moyen des particules issues de la source soit plus petit que la distance source-substrat. Clairement, la contrainte intrinsèque dans les films est moins compressive dans ces conditions que sous vide grossier ( $\simeq -225 \text{ MPa}$  contre  $\simeq -530 \text{ MPa}$ , respectivement), et que sous vide poussé ( $\simeq -390 \text{ MPa}$ ), alors même que l'effet d'oxydation devrait générer de la compression. De plus, la densité aussi est affectée, puisqu'elle passe de  $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (sans  $\text{O}_2$ ) à  $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (avec  $\text{O}_2$ ). Ces observations sont tout à fait cohérentes avec l'interprétation déduite de nos simulations moléculaires : à mesure que l'énergie cinétique des particules incidentes augmente, les films deviennent plus denses et sont plus en compression.

Pour conclure, les expériences présentées dans ce chapitre ont mis en évidence le rôle clé joué par l'énergie cinétique des particules incidentes. Cette énergie dépend de manière attendue de la présence de gaz résiduel, qui peut ralentir les particules par collisions ; et nous avons réuni un faisceau d'éléments qui indiquent qu'elle est également largement contrôlée par le processus de vaporisation de la source. Les études existantes de l'irradiation électronique et nos simulations numériques du dépôt suggèrent qu'elle se situe dans la gamme de 1 à 5 eV pour les sources de silice vaporisées au canon à électrons. Des mesures directes au spectromètre de masse sont indispensables pour tester cette prédiction.

