PROCEDES D'ELABORATION & TECHNIQUES D'ANALYSES

Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les différents procédés d'élaboration et techniques d'analyses utilisés lors de cette thèse. Il existe plusieurs manières d'élaborer des films minces. Les techniques de dépôts en phase vapeur se répartissent en deux grandes familles qui regroupent plusieurs méthodes :

- les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD),
- les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Cette étude sera uniquement focalisée sur les techniques PVD. La première partie présentera donc le principe d'élaboration des dépôts PVD et plus particulièrement, la méthode utilisée lors de notre étude : la pulvérisation cathodique. Puis, les différents dispositifs expérimentaux seront explicités. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation employées pour étudier les structures et les propriétés optiques des films de nitrure et d'oxyde de silicium seront décrites. Au final, la présentation des deux logiciels de simulation utilisés sera effectuée.

1. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur regroupés sous le nom « PVD » qui vient de l'anglais « Physical Vapour Deposition » permettent de réaliser un revêtement sous pression réduite. La particularité de ces dépôts est de produire de la vapeur par un phénomène purement physique. Toutes ces techniques reposent sur un même principe dont le processus peut être décrit par trois étapes fondamentales :

- la vaporisation des espèces à déposer,

- le transport de ces espèces jusqu'au substrat au sein d'une atmosphère résiduelle réactive ou non réactive,

- la condensation de ces espèces et la croissance du dépôt.

En général, les différentes techniques PVD sont classées selon trois grandes catégories :

- la pulvérisation cathodique (sputtering),

- l'évaporation,

- le dépôt ionique (ion plating).

1.1. La pulvérisation cathodique

Observée par Grove en 1852 [13], c'est seulement en 1877 que Wright [14] a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. Les progrès et les améliorations dans les technologies du vide, de la mécanique et de l'électronique font que cette technique trouve indéniablement sa place aussi bien dans le milieu industriel que dans le domaine de la recherche.

1.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique repose sur le principe de l'éjection de matière par l'impact de particules (ions en général) sur le matériau que l'on veut déposer appelé "cible". Cette technique consiste à obtenir de la vapeur sous l'effet du choc entre des ions et le matériau à déposer. Si les ions lors du choc sont suffisamment énergétiques, des atomes (région II, figure 1.1) sont arrachés et propulsés dans l'enceinte (région I, figure 1.1). Le matériau de la cible, en phase solide à l'origine, passe instantanément en phase gazeuse par un procédé purement mécanique. Le nuage de matière ainsi créé se déplace dans l'enceinte jusqu'à atteindre une surface où il peut se condenser (parois, éléments de l'enceinte et substrat).



Figure 1.1 : Collisions entre un ion argon et la surface à pulvériser provoquant l'éjection d'un atome [15].

Le principe de base de la pulvérisation cathodique à diode DC (direct current) est d'appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes, dans une enceinte sous une faible pression partielle d'argon, permettant de créer un plasma (cf. figure 1.2). Le gaz argon est un gaz chimiquement neutre permettant de ne pas réagir avec les matériaux pulvérisés. Le matériau à pulvériser (cible) est placé sur la cathode et le porte substrat constitue l'anode. Sachant qu'un gaz se trouvant entre deux électrodes contient toujours quelques électrons libres, lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons vont être accélérés. Ce sont ces électrons qui vont s'entrechoquer avec les atomes d'argon créant ainsi un plasma contenant des ions Ar⁺. Ces ions sont attirés par la cathode (cible polarisée négativement) qui, par leur impact, vont provoquer l'expulsion des atomes et des électrons de la cible. Les particules expulsées de la cible vont alors se déplacer dans l'enceinte puis se condenser sur l'ensemble de ses parois, et plus particulièrement, sur le substrat situé en face de la cathode créant ainsi une couche de matériau.



Figure 1.2 : Schéma de principe d'un système de pulvérisation diode DC [15].

1.1.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence

C'est une technique semblable au système diode DC mais dans ce cas, une tension alternative est appliquée entre les deux électrodes (Figure 1.3). Cette méthode est ainsi utilisée lorsque l'on a à pulvériser des matériaux non-conducteurs. En effet, dans un système diode DC, les charges électriques apportées sur la cible par les ions ne peuvent s'écouler lorsqu'on pulvérise un diélectrique. La fréquence du signal utilisé en mode radiofréquence (RF) est de 13,56 MHz. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible). Au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance.

A des fréquences supérieurs au MHz, les ions du plasma, du fait de leur masse élevée, deviennent suffisamment immobiles pour que l'on puisse négliger le bombardement ionique des électrodes. Si l'électrode est couplée au générateur à travers une capacité montée en série, un potentiel négatif pulsé va se développer sur l'électrode dont la valeur moyenne va tendre rapidement vers une valeur constante appelée "tension d'autopolarisation".



Figure 1.3 : Schéma de principe de la pulvérisation diode RF [16].

Du fait de l'utilisation d'une tension alternative, la vitesse de dépôt se trouve diminuée d'environ un facteur deux par rapport au système diode DC. Afin d'augmenter cette vitesse de dépôt, des améliorations technologiques ont été apportées aux systèmes de pulvérisation notamment l'effet magnétron.

1.1.3. Effet magnétron

L'idée d'origine du système magnétron était d'augmenter la vitesse de dépôt des systèmes classiques diode DC et diode RF. Ce perfectionnement consiste à combiner un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculairement au champ électrique entre les deux électrodes. Ce champ magnétique (en général produit par des aimants permanents) est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome ou une molécule de gaz au voisinage de la cathode (Figure 1.4).



Figure 1.4 : Schéma de principe de l'effet magnétron [16].

Ce système magnétron a ainsi deux conséquences importantes. La première est une augmentation de la vitesse de dépôt. L'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cathode entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible. La vitesse de dépôt peut être multipliée par 50. La seconde est un abaissement de la pression limite inférieure d'entretien de la décharge. L'augmentation de l'efficacité d'ionisation des électrons due à l'utilisation d'un champ magnétique permet de maintenir la décharge luminescente à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique. Ceci a comme autre avantage d'améliorer la pureté des couches. Malheureusement, l'usure de la cible n'est pas homogène puisqu'elle suit les lignes de champ du magnétron. On constate donc une usure très faible au centre et sur les bords de la cible alors que le long de l'anneau intérieur, elle sera fortement usée.

1.1.4. Effet de la polarisation du substrat (BIAS)

Cet effet consiste à appliquer une tension négative (quelques centaines de volts, correspondant à la tension de polarisation ou tension BIAS) sur le substrat au cours du dépôt. En polarisant négativement le substrat, les ions positifs du plasma sont donc accélérés et viennent bombarder le dépôt. Cette polarisation permet, entre autre, de diminuer la contamination de la couche en cours de croissance et de modifier sa structure et sa morphologie. Les paramètres importants de la pulvérisation BIAS sont l'énergie des ions, noté $\langle E_{X+} \rangle$, et le rapport du flux d'ions Ar sur le flux d'atomes " Φ_{X+}/Φ_M " arrivant sur le dépôt. Selon l'ordre de grandeur de ces deux paramètres, différents phénomènes peuvent être observés (Figure 1.5).



Figure 1.5 : Influence de l'énergie des ions et du rapport des flux d'atomes et d'ions sur les caractéristiques de couches préparées par pulvérisation BIAS [17].

Aucun effet n'est observé lorsque le rapport des flux et l'énergie des ions sont trop faibles alors que des phénomènes de désorption, de densification et de re-pulvérisation des films sont obtenus lorsque ces deux paramètres augmentent. Les limites de chaque phénomène dépendent du matériau déposé ainsi que de la nature des ions. En augmentant encore les valeurs de ces deux paramètres, on assiste alors à l'implantation des ions (contamination de la couche par piégeage) voire à la re-pulvérisation complète du film.

1.2. La pulvérisation en conditions réactives

La pulvérisation en conditions réactives consiste à remplacer partiellement ou en totalité le gaz neutre par un gaz chimiquement actif dans le plasma de pulvérisation. Ce gaz réactif dépend du matériau que l'on désire déposer à partir de la cible utilisée. Par exemple, on utilise les gaz N_2 , O_2 , CH_4 , B_2H_6 [18–21] pour former respectivement des nitrures, des oxydes, des carbures, des borures, et des mélanges de gaz comme O_2/N_2 pour former des oxynitrures [22–25]. Les électrons du plasma jouent alors un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz. Les espèces neutres, ainsi créées, réagissent avec les vapeurs métalliques provenant de la pulvérisation de la cible et viennent former le dépôt. Les espèces ioniques sont accélérées dans la gaine cathodique en fonction de la nature de leur charge. Elles peuvent se neutraliser à la surface de la cible ou s'incorporer dans le dépôt. Elles peuvent réagir avec la cible, ce qui entraîne la formation d'un composé et modifie le processus de pulvérisation. Les principaux inconvénients de cette pulvérisation réactive sont [16,26,27] :

- la possibilité de réaction chimique indésirable et difficile à contrôler lors du processus de pulvérisation (vaporisation, transport et condensation),

- la diminution de la vitesse de dépôt en raison de la contamination de la cible par le gaz réactif,

- l'évolution non linéaire du processus de pulvérisation qui provoque l'apparition d'une hystérèses.

1.3. La pulvérisation par la technique GLAD

La technique GLAD, qui signifie GLancing Angle Deposition [28–30] (littéralement "à angle de dépôt rasant") repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat dans la configuration où le flux de vapeur incident est directif. Lorsque les atomes atteignent le substrat, ils s'agglomèrent pour former des germes de croissance selon les processus présentés précédemment. Cependant, avec l'augmentation de la taille de ces germes, un autre processus domine : le phénomène d'ombrage à l'échelle atomique (Figure 1.6).



Figure 1.6 : Phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident [15].

Le flux de vapeur incident est intercepté par les aspérités et crée des zones exemptes de particules. Dans le cas d'une croissance colonnaire, on assiste à une compétition entre les structures aux premiers stades du dépôt. Un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête. Une des conséquences majeures de l'effet d'ombrage est la diminution de la densité des films.

Le système général de la technique GLAD repose sur l'orientation dans l'espace du substrat alors que la source reste fixe. Le centre du substrat est généralement aligné avec le centre de la source ce qui permet de contrôler facilement l'orientation. Deux rotations sont possibles (Figure 1.7).



Figure 1.7 : Schéma de principe de la technique GLAD [15].

L'angle de rotation α dans le plan de la normale peut prendre des valeurs comprises entre -90 et 90°. Il correspond en première approximation, à l'angle d'incidence des atomes. Le substrat possède aussi une rotation φ autour de son axe normal. Cet angle prend des valeurs comprises entre 0 et 360° dans les deux sens de rotation (horaire et trigonométrique). Il correspond à l'angle azimutal qui, s'il ne modifie pas directement la position du substrat par rapport à la source, permet de contrôler l'aspect tridimensionnel des architectures. L'effet d'ombrage, la diffusion de surface, ainsi que la répartition angulaire des atomes dans le flux, conduit les colonnes à croître selon un angle β , par rapport à la normale du substrat, différent de l'angle α d'incidence (cf. figure 1.6). Nieuwenhuizhen et Haanstra [31] établiront une règle empirique reliant ces deux angles, connue sous le nom de « règle des tangentes » :

$$\tan(\beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2} \tag{I-1}$$

Cependant, cette première règle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence α inférieurs à 50-60° [32]. Par la suite, à partir de considérations géométriques bidimensionnelles, Tait et al. [33] proposent une loi plus pertinente :

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}) \tag{I-2}$$

De nombreux paramètres expérimentaux conduisent à des désaccords avec ces relations. La pression de travail, la contamination de surface, la diffusion des atomes, la vitesse de dépôt, la température, la nature des matériaux ou encore la polarisation du substrat en cours de dépôt sont autant de facteurs agissant sur la structure de la couche [15].

2. Dispositif expérimental

2.1. L'équipement de pulvérisation : AC450

Le système de pulvérisation cathodique utilisé lors de cette étude est représenté schématiquement dans la figure 1.8. L'installation est un bâti de pulvérisation d'Alliance Concept AC 450. Le volume de l'enceinte est d'environ 70 L. Il est constitué d'un groupe de pompage, d'un sas de chargement, de plusieurs cathodes, d'un canon à ions, d'une arrivée de gaz et d'un porte-substrat.



Figure 1.8 : Vue de dessus schématique de l'enceinte de pulvérisation AC450.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes descendant à un vide de 10⁻³ mbar et d'une pompe secondaire turbo moléculaire permettant de prendre le relais jusqu'à avoir un vide limite inférieur à 10⁻⁷ mbar. Une vanne de laminage permet de régler la vitesse de pompage entre 0 et 300 L.s⁻¹. Ce groupe de pompage est piloté par un automate programmable (SIEMENS) permettant le pompage, l'isolement et la ventilation de l'enceinte de pulvérisation, l'arrêt du pompage ou le laminage. Le laminage permet de réduire la vitesse de pompage à 10 L.s⁻¹ lors de

l'élaboration d'échantillons. Il permet de minimisé la consommation de gaz réactif introduit dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt. Une jauge à cathode froide magnétron permet la mesure du vide secondaire dans l'enceinte de pulvérisation et une jauge capacitive type Baratron permet de mesurer la pression totale lors d'un dépôt. L'introduction des gaz est contrôlée par des débitmètres massiques Brooks. Des capteurs de pression reliés au système d'acquisition des données permettent de contrôler les pressions et les débits de chacun des gaz introduits. Par ce procédé dit conventionnel, les différents gaz sont introduits de manière continue et constante dans le temps. Le sas de chargement est constitué lui aussi de deux pompes : une primaire à palettes et une pompe secondaire turbo-moléculaire. Il permet d'augmenter la cadence de production d'échantillons et de conserver un vide relativement propre en évitant d'ouvrir l'enceinte de pulvérisation. Le portesubstrat est au flottant. Il est rotatif, motorisé et composé de deux postes 'froid' et 'chaud' pouvant être polarisés. Le poste 'froid' est refroidi à 20°C par un circuit fermé d'eau froide et le poste 'chaud' est chauffé par un enroulement de type thermo-coaxial jusqu'à 850°C. Les cathodes ainsi que le canon à ions sont refroidis par le circuit fermé d'eau froide et sont alimentés par des générateurs Hüttinger soit en courant continu (DC) soit en radiofréquence (RF).

2.2. Les conditions de pulvérisation

Dans les prochains chapitres, tous les dépôts de nitrures, d'oxydes et d'oxynitrures de silicium sont élaborés dans l'enceinte de pulvérisation AC450. Le vide secondaire est toujours inférieur à 2.10^{-7} mbar avant l'introduction des différents gaz. La vitesse de pompage est réglée en position laminage à 10 L.s⁻¹. La cathode magnétron utilisée est en position 1 (figure 1.8) et le substrat, situé à 60 mm de la cible de silicium, est placé sur le poste froid. Le silicium étant un semi-conducteur et les dépôts réalisés étant isolants (nitrure et/ou oxyde), la cible est alimentée par un générateur en mode RF permettant le dépôt de ces couches céramiques. Ce générateur sera régulé en puissance, principalement à 50 W. Les différents gaz introduits (argon, azote et oxygène) ont une pureté supérieure à 99,99%. Les débits de ces gaz seront variables suivant l'étude réalisée. La cible de silicium pur à 99,99% a un diamètre de 51 mm et une épaisseur de 8,2 mm dont les deux premiers millimètres sont en cuivre. Dans ces conditions de dépôt, la zone d'homogénéité en épaisseur des revêtements est d'environ 3,4 cm de diamètre. Le tableau 1.1 résume les différentes conditions de dépôt utilisées pendant l'élaboration des films minces de SiO_xN_y.

Vide limite	$< 2.10^{-7}$ mbar
Température du substrat	< 70 °C
Distance cible/substrat	60 mm
Vitesse de pompage	10 L.s ⁻¹
Porte-substrat	Froid

Tableau 1.1 : Paramètres de pulvérisation mis en œuvre lors de toutes les études.

2.3. La préparation des substrats

Les films du système Si-O-N sont déposés sur des substrats en silicium (100) pour les caractéristiques fondamentales (composition chimique et morphologie) et en quartz ou en saphir pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques). Tous les substrats sont nettoyés à l'éthanol par frottement avec un papier absorbant anti-peluches puis soufflés avec une bombe d'air sec pour enlever toute trace de poussière résiduelle. Les substrats sont placés sur une platine porte-échantillons. Puis, ils subissent un décapage ionique in-situ avant le dépôt. Ce décapage est effectué sous un plasma argon avec un débit de 3 sccm (soit une pression de 0,64 Pa). Une tension de - 200 V est appliquée sur le porte-substrat en mode radiofréquence pendant une durée de 15 minutes. Ce traitement a pour but d'éliminer toute contamination possible des substrats et ainsi favoriser l'adhérence des couches minces. Un cache est mis entre la cible et le substrat pour décaper la cible de silicium en même temps que les substrats. La pulvérisation de la cible est effectuée en mode RF avec une puissance de 50 W. A la fin de ces décapages, les gaz réactifs sont introduits dans l'enceinte de pulvérisation suivant les conditions spécifiques définies pour chaque type de films. Après cinq minutes de pulvérisation dans les conditions de dépôt, le cache est retiré pour réaliser le dépôt souhaité dans les conditions réactives.

2.4. Dispositif RGPP

Les différents procédés de pulvérisation sont mis en œuvre pour améliorer les propriétés optiques des films minces de Si-O-N. A cette fin, le procédé appelé RGPP (de l'anglais "Reactive Gas Pulsing Process") permettant de mieux contrôler le procédé de pulvérisation réactive a été étudié [34–38]. Ce procédé de pulvérisation permet d'introduire les gaz réactifs de manière pulsée dans le temps alors que le procédé conventionnel introduit les gaz de manière constante et continue dans le temps. Au final, il permet donc de mieux contrôler la quantité des gaz réactifs, introduite dans l'enceinte de pulvérisation. Le dispositif RGPP est constitué d'un ordinateur, d'un contrôleur de débitmètre et de débitmètres massiques. Un programme sous LabView permet de paramétrer et de contrôler les pulses de gaz introduits pendant les dépôts. L'arrivée des gaz réactifs avec le dispositif RGPP se trouve sur une bride insérée le plus proche possible de la cathode en position 1 (cf. figure 1.8). Utilisant la cathode en position 1 pour réaliser les différents échantillons, ce dispositif permet d'introduire les gaz réactifs (azote et oxygène) au plus près du plasma. En revanche, le gaz neutre (argon) sera toujours introduit comme en procédé conventionnel. La figure 1.9 représente les différents pulses pouvant être paramétrés par le dispositif RGPP.



Figure 1.9 : Différents types de pulses pouvant être paramétrés par le système RGPP.

La pulsation de type exponentiel est particulièrement intéressante car elle permet de générer une multitude de pulsations différentes en changeant ses paramètres (notamment τ_{mou} et τ_{des}) [35]. Il est possible grâce à elle de retrouver la plupart des autres pulsations. Les différentes études menées en procédé RGPP ont donc été réalisées avec cette pulsation exponentielle. Les différents paramètres à régler sont :

- T : Période du signal (s),
- t_{ON}: Durée d'introduction du gaz réactif introduit (s),
- t_{OFF} : Durée de coupure du gaz réactif introduit (s),
- Q_{min} : Débit minimum du gaz réactif introduit (sccm),
- Q_{max} : Débit maximum du gaz réactif introduit (sccm),
- τ_{mou} : Temps d'augmentation du débit de gaz réactif introduit pendant le temps $t_{ON}\left(s\right),$
- τ_{des} : Temps de diminution du débit de gaz réactif introduit pendant le temps $t_{OFF}(s)$.

La figure 1.10 représente plusieurs formes possibles du signal exponentiel pour une période (T) de 45 s et une durée d'introduction (t_{ON}) et de coupure (t_{OFF}) identique soit 22,5 s.



Figure 1.10 : Débit de gaz introduit dans l'enceinte de pulvérisation en fonction du temps suivant différentes valeurs de τ_{mou} et τ_{des} pour des pulsations exponentielles.

Pour une pulsation exponentielle, l'évolution du débit de gaz suit les équations suivantes [35] :

pendant la durée t_{ON} :

$$Q(t) = (Q_{max} - Q_{min}) \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{oN}/\tau_{mou}}} + Q_{min}$$
(I-3)

pendant la durée tOFF:

$$Q(t) = (Q_{max} - Q_{min})(1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{OFF}/\tau_{des}}}) + Q_{min}$$
(I-4)

Ces équations font apparaitre deux variables très intéressantes pour la pulsation exponentielle : τ_{mou} et τ_{des} . La variation de ces deux paramètres permet de modifier l'allure de la pulsation du débit de gaz réactif, τ_{mou} et τ_{des} permettant de contrôler l'introduction et l'arrêt de gaz pendant la durée t_{ON} et t_{OFF}. La quantité de gaz réactif introduite pendant une pulsation est définie comme l'aire sous la courbe et correspond à l'équation suivante [37]:

$$Q^{t\acute{e}}(G) = \int_{0}^{t_{ON}} (Q_{max}(G) - Q_{min}(G)) \times \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} dt + \int_{0}^{t_{OFF}} (Q_{max}(G) - Q_{min}(G)) \times (1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t/\tau_{des}}}) dt + \int_{0}^{T} Q_{min}(G) dt$$
(I-5)

Dans les différentes études dédiées aux films minces de Si-O-N, les pulsations exponentielles seront toujours utilisées avec une période (T) de 45 s. Cette période a été choisi grâce à des études antérieurs, pour avoir le point d'inflexion du ΔU (où $\Delta U = |U_{RPE}| - |U_{RPC}|$). Les

débits maximum et minimum varient suivant les études. La durée t_{ON} varie de 10 à 40 s et le temps d'introduction τ_{mou} sera de 10 s ou -10 s. Pour simplifier ces études, le temps d'arrêt τ_{des} sera de 0,1 s fixant quasiment instantanément la consigne du débit de gaz à son minimum. En considérant ces conditions, la quantité de gaz introduite dans l'enceinte de pulvérisation par pulsation peut s'écrire :

$$Q^{t\acute{e}}(G) = \frac{Q_{max} \times t_{ON}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} - (Q_{max} - Q_{min}) \times \tau_{mou} + Q_{min} \times T$$
(I-6)

Les débits de gaz sont convertis en Pa.m³.s⁻¹ pour obtenir une quantité de gaz introduite dans l'enceinte de pulvérisation par période en Pa.m³. Rappel : les débits de gaz sont donnés en sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) et 1 sccm $\equiv 1,69 \times 10^{-3}$ Pa.m³.s⁻¹ dans les conditions normale de pression et de température.

2.5. Dispositif GLAD

Pour réaliser les études en procédé GLAD (cf. partie 1.3.), nous disposons de deux dispositifs (classique et moteur). Il est possible de changer uniquement l'angle de rotation α correspondant à l'angle d'incidence du flux de vapeur permettant d'élaborer des couches minces colonnaires ou en zigzags.

- 1^{er} dispositif : GLAD classique

Le premier dispositif est constitué d'un support-échantillon placé directement sur le portesubstrat de la machine de pulvérisation AC450. Le schéma de ce dispositif GLAD est représenté dans la figure 1.11. Le centre du porte-substrat est aligné avec le centre de la source et il est inclinable manuellement de -90° à +90° tous les 10°. Pour permettre la rotation du substrat, ce porte-substrat est avancé de 25 mm. Pour rester dans les mêmes conditions de dépôt, lors de l'utilisation de ce dispositif, la cathode sera reculée de 25 mm. La distance cible-substrat sera dans ce cas identique au mode conventionnel.



Figure 1.11 : a) schéma et b) photo du dispositif support-échantillon GLAD classique.

Ce dispositif correspondant en tout point à la pulvérisation par la technique GLAD sera appelé "GLAD classique" dans les chapitres ultérieurs. Le porte-substrat est trop imposant pour être introduit par le sas de chargement. L'inconvénient majeur de ce dispositif est donc l'obligation d'ouvrir l'enceinte de pulvérisation après chaque échantillon élaboré. De plus, le dispositif étant inclinable manuellement, il ne sera possible d'élaborer que des couches minces inclinées.

2^{ème} dispositif : GLAD Moteur

Le deuxième dispositif utilise le porte-substrat rotatif et motorisé de la machine de pulvérisation AC450. Dans les chapitres ultérieurs, ce dispositif sera nommé GLAD "Moteur". Son schéma de principe est représenté dans la figure 1.12. L'avantage de ce dispositif est l'utilisation du même porte-substrat que dans la pulvérisation en procédé conventionnel ou RGPP. Il sera donc possible d'utiliser le sas de chargement. De plus, ce dispositif étant motorisé, il sera possible d'élaborer plusieurs types de couches minces : colonnaires, en zigzags ... En revanche, l'inconvénient de ce dispositif est l'emplacement du centre de rotation du porte-substrat. Dans le cas du GLAD Moteur, contrairement au GLAD conventionnel, le centre de rotation est décalé par rapport au centre géométrique du substrat (Figure 1.12). Il y a donc une différence entre l'angle alpha "Moteur" programmé et l'angle réel (alpha). D'autre part, dans cette configuration la distance cible-substrat au centre de l'échantillon varie en fonction de l'angle alpha "Moteur". Cette distance ne sera donc plus constante comme dans le mode GLAD classique. Ainsi, plus l'angle moteur sera élevé, plus la distance cible-substrat augmentera.



Figure 1.12 : Schéma, vue de dessus, dispositif GLAD Moteur en position normale et à 45°.

3. Descriptif des techniques d'analyses

3.1. Composition chimique

3.1.1. Spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS)

La composition chimique des films minces de Si-O-N a été obtenue par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS). Ces analyses ont été effectuées dans un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5900 LV avec un canon à tungstène couplé à un détecteur EDS de rayons X type X-add avec un refroidissement à effet Peltier (OXFORD). Il est implanté dans un MEB à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny.

Pour effectuer ces analyses, les films de Si-O-N ont été élaborés sur silicium avec une épaisseur qui doit toujours être supérieure à 500 nm. La calibration a été effectuée grâce un standard de silicium et des étalons de TiN, de Si_3N_4 et SiO_2 . Les substrats sont placés sur un porte-échantillon en aluminium. La tension d'accélération a été fixée à 5 kV pour être certain que les électrons ne pénètrent pas dans le substrat. Pour chaque échantillon, trois zones ont été analysées

pour déterminer une valeur moyenne du pourcentage atomique de chaque élément présent dans les couches minces.

3.2. Morphologie

3.2.1. Profilomètre

Un profilomètre à contact DEKTAK 3030 [39] est utilisé pour réaliser des mesures d'épaisseur et de rugosité des couches minces de Si-O-N. Le profilomètre à contact est basé sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil Z=f(X) de la surface.

- Epaisseur

La fixation de l'échantillon sur le porte-substrat permet de masquer une partie de celui-ci lors du dépôt. La pointe se déplace perpendiculairement à la ligne de dépôt sur le substrat puis sur le dépôt. Le déplacement est assez important sur le substrat et le dépôt pour garantir le parallélisme entre ces deux surfaces. L'épaisseur est déterminée grâce au profil de la marche obtenue. Un minimum de huit mesures est réalisé sur chaque échantillon pour obtenir une valeur moyenne et un écart-type de l'épaisseur. Une incertitude d'environ ± 10 nm est déterminée suivant les couches minces élaborées.

3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation des films sur la tranche par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de révéler leur morphologie et leur microstructure. Cet appareil est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés lors de cette étude.

- 1^{er} MEB

Le premier microscope électronique à balayage utilisé pour caractériser les films monocouches de SiO_xN_y est un JEOL JSM-5800LV à effet de champ. Il est installé au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de Montbéliard. La tension d'accélération des électrons appliquée est de 1,5 ou 2 kV. Un grossissement de x 25000 est utilisé systématiquement pour tous les échantillons. Des clichés additionnels à d'autres grossissements sont réalisés selon les besoins. Les échantillons élaborés sur silicium sont fracturés et positionnés sur le porte-substrat pour des observations sur la tranche. Ces observations permettent de visualiser la densité, l'épaisseur et la microstructure des films.

- 2^{ème} MEB

Le deuxième MEB utilisé pour caractériser les multicouches de SiO_x/SiN_y élaborées sur silicium est un FEI Helios Nanolab 600i. Il est implanté dans la centrale MIMENTO sur le Technopole Microtechnique et Scientifique (TEMIS) de Besançon. Cet équipement plus moderne possède un module de rétrodiffusion. Il a permis d'obtenir un bon contraste pour observer les multicouches de SiO_x/SiN_y élaborées dans le chapitre IV. Pour ces micrographies, la tension d'accélération des électrons appliquée est de 2 à 5 kV et le grossissement est généralement de x 50000. Comme dans le cas précédent, les multicouches élaborées sur silicium sont fracturées et positionnées sur le porte-substrat pour des observations sur la tranche.

3.3. Mesures optiques

3.3.1. Spectroscopie UV-visible-PIR

Les propriétés optiques des films ont été déterminées grâce aux spectres de transmission et de réflexion obtenus par spectroscopie ultraviolet, visible et proche infrarouge. Les spectres ont été réalisés par un spectromètre Perkin Elmer (Lambda 950) avec le module de transmission et le module de réflexion spéculaire.

Les spectres de transmission sont réalisés principalement pour déterminer les propriétés optiques des films de Si-O-N. Ils sont mesurés dans le domaine de 200 à 1200 nm et tous les nanomètres pour permettre de calculer l'indice de réfraction dans ce domaine de longueur d'onde ainsi que la band gap optique. Les films de Si-O-N sont élaborés sur un substrat transparent (quartz ou saphir). Une étude préliminaire a été réalisée sur les mesures en transmission permettant de s'affranchir au maximum de l'inhomogénéité de l'échantillon. Cette étude a conduit à réduire la taille du faisceau lumineux traversant l'échantillon qui au départ est rectangulaire de 3×7 mm². Après l'étude, un cache est réalisé et inséré sur le spectromètre juste devant l'échantillon pour les mesures en transmission. Ce cache est constitué d'une matière opaque et d'un trou de 4 mm de diamètre permettant le passage du faisceau lumineux. La figure 1.13 représente schématiquement l'échantillon traversé par le faisceau lumineux avec ou sans le cache. Ce cache permet de s'affranchir au maximum de l'inhomogénéité éventuelle de l'échantillon tout en gardant un spectre de transmission convenable. Si la taille du faisceau est trop petite (diamètre inférieur à 2 mm), le signal devient extrêmement bruité.



Figure 1.13 : Schéma représentant la taille du faisceau lumineux lors de la mesure du spectre de transmission avec ou sans le cache.

Les spectres de réflexion quant à eux sont principalement réalisés pour caractériser les performances antireflets des multicouches SiO/SiN. Ces mesures de réflexion ont été effectuées dans le domaine de longueur d'onde du visible (de 350 à 800 nm tous les nanomètres) avec un faisceau lumineux carré de 4×4 mm² et un angle de 8°. La figure 1.14 représente schématiquement le module de réflexion lors d'une mesure à un angle à 8°. Cet angle correspond à l'angle d'incidence du faisceau traversant l'échantillon par rapport à la normale.





3.3.2. Indice (n et k)

La méthode de Swanepoel [40,41] permet de calculer l'indice de réfraction (n) d'une couche mince grâce à son spectre de transmission. Il faut tout d'abord réaliser le spectre de transmission du substrat seul (T_s) puis celui du substrat avec le dépôt (T). Ensuite, il faut déterminer les enveloppes maximum et minimum (T_M et T_m) du spectre de transmission de l'échantillon. Les différentes enveloppes ont été déterminées grâce au logiciel TableCurve 2D [42]. Il permet d'ajuster une courbe grâce à des équations idéales passant par les points T_M ou T_m . Les équations principalement utilisées pour déterminer les enveloppes sont :

$$y = \frac{(a + c \times \ln(x) + e \times \ln(x)^2)}{(1 + b \times \ln(x) + d \times \ln(x)^2)}$$
(I-7)

$$y = \frac{a+b}{\left(1+\left(\frac{x}{c}\right)^{d}\right)} \tag{I-8}$$

$$y = \frac{a + b(\tan(\frac{(x - c)}{d} + \frac{\pi}{2})}{\pi}$$
(I-9)

où a, b, c, d et e sont des variables et x la longueur d'onde (nm)

La figure 1.15 représente l'exemple d'un spectre de transmission et ses enveloppes, pour un dépôt de SiN_y sur quartz.



Figure 1.15 : Exemple d'un spectre de transmission de quartz (T_s) et d'une couche mince de SiN_y déposée sur quartz (T) avec détermination de ses enveloppes $(T_M \text{ et } T_m)$.

Enfin, pour calculer l'indice de réfraction du substrat et du dépôt, il faut appliquer les formules suivantes :

- indice de réfraction du substrat (s) :

$$s = \frac{1}{Ts} + \sqrt{\frac{1}{Ts} - 1}$$
 (I-10)

- indice de réfraction du dépôt (n) :

$$N = 2 \times s \left(\frac{(T_M - T_m)}{T_M \times T_m}\right) + \frac{(s^2 + 1)}{2}$$

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}}$$
(I-11)

Les contraintes pour calculer l'indice de réfraction le plus précisément possible par cette méthode de Swanepoel sont les suivantes (sur tout le domaine de longueurs d'onde étudié) :

- un substrat et un dépôt transparents (transmission moyenne supérieure à 60%),
- un nombre de franges d'interférence assez important (minimum 3 franges),
- une amplitude des franges d'interférence la plus importante possible.

L'amplitude et le nombre de franges d'interférence jouent un rôle important sur l'erreur commise lors de la détermination de l'indice de réfraction. L'amplitude des franges d'interférence correspond principalement à la différence entre l'indice de réfraction du substrat et celui de la couche. Lors des premiers tests pour fiabiliser la chaine de mesure, il a été constaté que les dépôts de SiN_y (n ~ 2) doivent être élaborés sur quartz (n ~ 1,45) alors que les dépôts de SiO_x (n ~ 1,46) doivent être élaborés sur saphir (n ~ 1,77) pour avoir une amplitude de franges élevée. Pour le nombre de franges d'interférence, c'est l'épaisseur des dépôts qui joue le rôle le plus important. L'épaisseur des couches élaborées est donc principalement de l'ordre de 700 nm. Cet ordre de grandeur permet d'obtenir un nombre de franges suffisant (environ 5-6 franges) pour déterminer précisément l'indice de réfraction des dépôts.

Le coefficient d'extinction (k) est calculé à partir du spectre de transmission grâce à l'évaluation du coefficient d'absorption α (m⁻¹) en utilisant la relation suivante [43,44]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T}\right) \tag{I-12}$$

$$k = \frac{\alpha \times \lambda}{4\pi}$$
(I-13)

où d (m) est l'épaisseur du revêtement, T sa transmission et λ la longueur d'onde (m).

3.3.3. Band gap optique (E_g)

La valeur de la band gap E_g correspond à la transition indirecte [45,46] au sein des matériaux cristallisés c'est-à-dire à l'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour une transition optique. La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [47], où E_g est reliée au coefficient d'absorption α par l'équation :

$$(\alpha hv)^{1/2} = A(hv - E_g)$$
 (I-14)

- A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,

- Eg est le gap optique exprimé en eV,
- hv est l'énergie photonique en eV.

La valeur de la band gap indirect optique E_g est déterminée en traçant $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv et en extrapolant la valeur jusqu'à $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ comme représenté dans la figure 1.16.



Figure 1.16 : Exemple de détermination de la bande gap optique E_g pour un film mince de SiN_x.

4. Logiciel de simulation

4.1. Logiciel VASP

Le logiciel VASP [48] (Vienna Ab initio Simulation Package) est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière qui repose sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [49,50].

4.1.1. Principe de calculs des propriétés optiques

Ce logiciel nous a permis de réaliser des calculs numériques fondamentaux sur les propriétés optiques suivant la structure atomique des matériaux. Pour étudier les spectres optiques, les calculs sont effectués par la méthode GW (G : green's fonction et W : screened Coulomb interaction) déterminant l'approximation appelé G_0W_0 du tenseur de la constante diélectrique [50–52]. En effet, les propriétés optiques d'un matériau sont généralement définies par la permittivité diélectrique complexe (ϵ) en fonction de la fréquence

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$
 (I-15)

où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

La permittivité ε (ω) peut être utilisée pour décrire la réponse linéaire du système à un rayonnement électromagnétique, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons pour obtenir la largeur de la bande interdite optique et la transition optique des matériaux. La partie imaginaire de la

permittivité $\epsilon_2(\omega)$ comprend toutes les transitions des états occupés (bande de valence V_k) vers les états inoccupés (bande de conduction C_k) selon la direction. Elle est calculée à partir de la relation suivante dans VASP :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \to 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,k} 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \left\langle u_{ck+qe_\alpha} | u_{vk} \right\rangle \left\langle u_{vk} | u_{ck+qe_\beta} \right\rangle \tag{I-16}$$

avec ϵ : constante diélectrique

et u: potentiel et pseudo-potentiel



Figure 1.17 : Schéma d'une structure de bande

La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ peut être calculée à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ grâce aux formules de Kramers-Kronig [53].

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$
(I-17)

Toutes les constantes optiques telles que la réflectivité, l'absorption, l'indice de réfraction... peuvent être déterminées grâce aux parties réelle et imaginaire de la permittivité.

4.1.2. Protocole de calcul

Tous les calculs effectués avec le logiciel VASP ont été réalisés sur la plateforme de calcul du mésocentre de Besançon. En général, les calculs ont été effectués sur 12 processeurs avec 5 Go de mémoire vive par processeur. Pour les calculs les plus volumineux, le nombre maximal de processeurs a pu atteindre 60 avec 300 Go de mémoire vive au total. La durée des calculs a été de l'ordre de 1 à 2 semaines par simulation. Les fichiers les plus importants sont :

- INCAR : fichier d'entrée central de VASP. Il détermine le jeu de paramètres utilisés dans le calcul. Il contient un nombre important de paramètres,

- KPOINTS : fixe la position et le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin,

- POSCAR : contient la géométrie de la structure et la position des ions,

- POTCAR : contient la description des potentiels atomiques et de la configuration électronique des espèces utilisées dans le calcul.

Comme point de départ pour les calculs DFT, la structure cristalline adoptée pour le Si_3N_4 solide est celle rapportée par Shaposhnikov et al. [54] et la structure du SiO_2 solide est celle rapportée par Page et Donnay [55] et Wright et Lehmann [56]. Pour toutes les simulations, le nombre de k-points est défini à 4×4×4. Les calculs s'effectueront donc sur 64 points dans la zone irréductible de Brillouin. De plus, une maille de Si_3N_4 contiendra soit deux ou quatre motifs et une maille de SiO_2 contiendra deux motifs. Une fois le calcul terminé, nous obtenons la permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence dans le cadre de deux approximations "chi" et "chi0" :

- "Chi" : valeur de la permittivité correspondant à une valeur moyenne macroscopique,

- "Chi0" : valeur de la permittivité correspondant à une valeur microscopique (c'est-à-dire en prenant en compte les joints de grains dans la structure).

L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) sont déterminés grâce aux formules de Kramers-Kronig suivantes :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} et k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}$$
(I-18)

Les valeurs de l'indice de réfraction déterminé expérimentalement étant une réponse moyenne macroscopique de la couche mince, les résultats qui seront présentés ultérieurement seront toujours les simulations calculées avec l'optimisation "chi".

4.2. Logiciel Essential Macleod

Le logiciel Essential Macleod est un logiciel de simulation commercial pour réaliser la conception, l'analyse et la fabrication de revêtements optiques de couches minces [57,58]. Ce logiciel a été obtenu suite à l'avenant Entreprise conclu avec Christian Dalloz Sunoptics implanté à Saint-Claude dans le Jura. Cette entreprise est spécialisée dans la fabrication de lunettes de soleil haut de gamme.

Ce programme de conception optique basé sur le calcul des matrices d'Abelès [59] peut calculer les propriétés optiques d'une structure multicouche arbitraire. Dans ce logiciel, il n'y a pas de limites pour les paramètres tels que le nombre de couches ou le nombre de points sur les longueurs d'ondes étudiées.

- Conception multicouches

Le logiciel Essential Macleod utilise une méthode itérative pour la conception de multicouches. Partant d'un ensemble de couches, il calcule leurs propriétés, leurs dérivées par rapport aux épaisseurs, puis modifie ces paramètres en cherchant à se rapprocher de la solution optimale définie au départ par l'utilisateur. Le nombre d'itérations est laissé libre, la contrainte se faisant par minimisation jusqu'à atteindre un facteur de qualité défini en interne dans le programme. Les indices optiques (n et k) des matériaux restent fixes sur toutes les longueurs d'onde de l'étude et correspondent aux indices des monocouches déposées en pulvérisation cathodique suivant leurs conditions de dépôts. Pour la conception de multicouches, les paramètres les plus importants à définir sont :

- le spectre et/ou la couleur du filtre recherché,

- le substrat utilisé pour l'élaboration de la multicouche avec son indice en fonction de la longueur d'onde $n(\lambda)$,

- les matériaux souhaités dans la multicouche avec possibilité de déterminer des épaisseurs minimale et maximale pour chaque matériau.

Ensuite, d'autres paramètres peuvent être définis comme un nombre maximum de couches, un nombre maximum d'itérations, une tolérance sur le résultat désiré ...

CONCLUSION

Ce premier chapitre a permis d'exposer les bases du procédé d'élaboration utilisé (la pulvérisation cathodique) et les différentes techniques d'analyses utilisées lors de cette thèse.

En premier lieu, le principe de la pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence et en conditions réactives a été développé. Ensuite, l'enceinte de pulvérisation ainsi que les dispositifs RGPP et GLAD ont été présentés. Ces différents dispositifs permettent d'étudier leurs effets sur les caractéristiques des films minces de Si-O-N réalisés. Puis, les différentes techniques d'analyses servant à caractériser ces films ont été décrites. Enfin, la présentation des différents logiciels de simulation a été effectuée. Le premier logiciel VASP permettra de réaliser des simulations numériques DFT sur les propriétés fondamentales des structures de SiN_y et SiO_x. Le deuxième logiciel Essential Macleod aidera à concevoir des multicouches à propriétés antireflets en utilisant les propriétés des films de Si-N et Si-O élaborés en pulvérisation cathodique.

Dans la suite de ce travail, les films de SiN_y et SiO_x seront synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence et en conditions réactives suivant trois procédés distincts : la pulvérisation conventionnelle avec introduction continue des gaz réactifs, la pulvérisation RGPP avec pulsation des gaz réactifs et la pulvérisation GLAD avec inclinaison du substrat par rapport à la cible de silicium. Les études des films de SiN_y et SiO_x suivant ces trois procédés feront l'objet des deux prochains chapitres. Ces deux études permettront de concevoir des multicouches à propriétés antireflets présentées dans le dernier chapitre.