

---

# Déposition physique en phase vapeur de films de silice

---

## Sommaire

---

<b>1.1. Bref historique des débuts du dépôt en phase vapeur . . . . .</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Les dépôts physiques de films minces de silice . . . . .</b>	<b>6</b>
1.2.1. Évaporation sous vide . . . . .	7
1.2.2. Pulvérisation par bombardement ionique . . . . .	14
<b>1.3. Les films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide . . . . .</b>	<b>16</b>
1.3.1. Évaporation de monoxyde de silicium . . . . .	17
1.3.2. Vaporisation de dioxyde de silicium . . . . .	23
<b>1.4. Conclusions et questions posées par l'état de l'art . . . . .</b>	<b>32</b>
1.4.1. Structure et état de contrainte des films . . . . .	32
1.4.2. Cohérence des résultats expérimentaux . . . . .	33
1.4.3. Principales questions . . . . .	34

---

es verres produits par refroidissement d'un liquide qui aurait relaxé à haute température

### 1.1. Bref historique des débuts du dépôt en phase vapeur

Les tout premiers dépôts en phase vapeur furent observés par Joseph Priestley en 1767 [3] alors qu'il étudiait les cratères formés par les arcs électriques sur la cathode d'un condensateur. En déchargeant une batterie dans un circuit formé par une chaîne de maillons de laiton, il fut capable de générer des arcs électriques au niveau des interstices entre les maillons. Il plaça par la suite un morceau de verre à proximité de la chaîne et observa à sa surface des dépôts noirs. Par la suite, il mit en place une série d'expériences qui lui permirent de comprendre que le dépôt observé provenait du laiton. À partir de ses observations, on peut penser que les couches obtenues se formaient probablement à partir des ions métalliques et des macroparticules de laiton fondu éjectés des maillons. La couleur noire était due à l'oxydation des couches déposées à l'air libre [4].

Différents travaux scientifiques décrivant ou utilisant des dépôts en phase vapeur furent ensuite réalisés. Parmi les plus connus figurent les études de W.R. Grove en 1852 [5] (dépôt par pulvérisation cathodique d'acier sur de l'argent, à 0.5 Torr), de F. Wöhler en 1855 [6] (dépôt de tungstène sur les parois d'une enceinte en verre chauffée et remplie de gaz de chlorure de tungstène et d'hydrogène), de M. Faraday en 1857 [7] (dépôt de films d'or probablement par arc électrique) et de M. Plücker en 1858 [8] (dépôt d'un film de platine par pulvérisation cathodique).

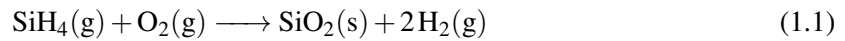
Ensuite, des articles scientifiques ou des brevets furent publiés, avec pour objectif de mettre en place des procédés de fabrication industrielle de films par dépôt en phase vapeur. Ainsi, A.W. Wright conçut en 1877 un appareil de dépôt sous vide (par pulvérisation cathodique ou arc électrique [9]) qu'il utilisa pour fabriquer des miroirs en platine pour télescopes de 4 cm de diamètre [10, 11]. Les travaux de L. Mond en 1890 [12, 13] sur la déposition de nickel par décomposition thermique de vapeur de tétracarbonyle de nickel et les nombreuses inventions d'Edison [14], par exemple le procédé de fabrication de filaments pour lampes à incandescence par dépôt sous vide par évaporation thermique [15, 16], achevèrent de populariser le procédé de dépôt en phase vapeur.

### 1.2. Les dépôts physiques de films minces de silice

Il existe deux grandes familles de dépôt en phase vapeur : les dépôts chimiques et les dépôts physiques.

Dans un dépôt chimique, la vapeur est constituée d'espèces volatiles, appelées précurseurs. Elle est amenée au-dessus de la surface d'un substrat sur lequel les précurseurs réagissent, pour former un produit solide, le film ; la réaction dégage éventuellement des produits volatiles [17]. Pour activer les réactions chimiques des espèces volatiles sur le substrat, il est presque toujours nécessaire de le chauffer. Par exemple, les films de silice utilisés comme isolant en microélectronique sont déposés à

400 °C, à partir de silane et de dioxygène. Ces deux réactifs se décomposent thermiquement sur le substrat selon :



La nécessité de travailler à haute température limite l'utilisation des dépôts chimiques. En effet, beaucoup d'objets contiennent des matériaux qui ne peuvent pas être chauffés, comme c'est le cas pour les verres ophtalmiques fabriqués avec des substrats organiques. D'autre part, le dépôt à haute température sur un substrat avec un coefficient thermique différent de celui du film peut générer des contraintes résiduelles importantes lors du refroidissement, jusqu'à quelques 0.5 GPa [18].

Dans un dépôt physique, les espèces qui constituent la vapeur ne sont pas volatiles ; elles sont produites en vaporisant une source solide ou liquide dans le vide. Les principales techniques de dépôt physique sont classées à partir du principe ou de la technique utilisée pour vaporiser la source.

On les regroupe généralement en quatre grandes catégories [19] :

- Évaporation thermique ou évaporation par canon à électrons : La source est chauffée, et amenée ainsi à un point de sublimation ou d'évaporation ; des atomes ou des molécules sont alors évaporés.
- Pulvérisation par bombardement ionique : la source est bombardée par un faisceau d'ions, sous l'effet duquel des atomes, des ions ou des molécules sont éjectés de la surface.
- Arc cathodique : un arc électrique est généré entre deux électrodes ; au niveau de la cathode, qui est la source du dépôt, la racine de l'arc forme un «spot» [20]. La densité de courant y est très forte, de sorte que des atomes, des ions ou des particules complexes sont vaporisés [21, 22].
- Ablation laser pulsée. Un faisceau laser pulsé de forte puissance est focalisé sur la surface de la source, qui absorbe une partie de son énergie. Lorsque la densité de puissance absorbée dépasse un seuil critique, un panache de vapeur dense et lumineux – un plasma – est arraché de la source.

Dans ce qui suit, on ne présentera que les dépôts par évaporation et pulvérisation, parce que les deux autres techniques ne sont pas utilisées pour produire des films nanométriques de silice. Pour les dépôts par arc cathodique, cela s'explique par la nécessité de travailler avec une source, la cathode, qui conduise bien l'électricité et puisse ainsi supporter la décharge électrique de l'arc. Ce n'est pas le cas du silicium ou de ses oxydes [23, 24]. En ce qui concerne les dépôts par ablation laser le principal problème est que ce procédé génère des agrégats dont la taille peut atteindre 100 nm, ce qui est plus grand que l'épaisseur des films. Notons cependant que des travaux sont en cours pour éliminer ces agrégats et déposer des couches minces de silice par ablation laser pulsé [25, 26].

### 1.2.1. Évaporation sous vide

Une machine de dépôt par évaporation sous vide, utilisée pour traiter des verres ophtalmiques, est représentée sur la figure 1.1. On identifie deux parties : la partie basse où se trouve l'ensemble des éléments qui vont permettre d'évaporer la source à déposer et la partie haute où le dépôt a lieu. Les



**FIGURE 1.1.** Machine de dépôt par évaporation thermique et par canon à électrons, modèle Syrus 1350 commercialisé par Bühler Leybold Optics [27]. Les dimensions de l'enceinte sont de l'ordre de 1 m. Les parois de l'enceinte sont en acier inoxydable poli. Le système d'évaporation par canon à électrons est situé en (4). En (3), on peut apercevoir un piège Meissner en cuivre derrière la protection métallique. Au-dessus, la grille est l'entrée de la pompe à vide. Les substrats sont disposés sur la calotte sphérique (2), appelée carousel, pour que l'angle d'incidence moyen de la vapeur soit proche de  $0^\circ$  quelque soit leur position. Le carousel peut tourner sur lui-même pendant le dépôt, pour assurer son homogénéité.

substrats sont disposés sur la calotte sphérique en haut de l'enceinte et le matériau source est placée dans le porte-échantillon du système d'évaporation. Ensuite, l'enceinte est fermée et mise sous vide (pression de gaz résiduel entre  $10^{-3}$  et  $10^{-7}$  mbar) par l'action d'une pompe à vide et éventuellement d'un piège froid. Une fois le niveau de vide souhaité atteint, il est possible d'insérer un gaz à pression partielle ou débit contrôlé. Le système d'évaporation est alors mis en route puis la plaque utilisée pour cacher la source du substrat est pivotée. Le dépôt commence : une partie de la vapeur évaporée traverse l'enceinte sous vide, atteint les substrats, et se condense à leur surface.

### Techniques de réalisation d'un vide poussé

Les technologies utilisées [28] pour mettre une enceinte sous vide se divisent en deux catégories, les pompes et les pièges :

- Le principe des pompes est de déplacer les particules de gaz de l'intérieur de l'enceinte vers l'extérieur. Par exemple, une pompe turbomoléculaire est constituée d'un rotor dont la forme permet de transmettre aux particules à pomper une quantité de mouvement qui les envoie hors de l'enceinte.

- Un piège attire les particules du gaz résiduel sur une surface disposée dans l'enceinte. Ainsi, les molécules d'eau peuvent être piégées en disposant dans l'enceinte des tuyaux parcourus d'un liquide très froid, sur les parois desquels elles vont se condenser.

Pour bien comprendre le fonctionnement de ces pompes et pièges, on peut construire un modèle idéalisé, en considérant que toute particule incidente à la surface d'un piège est éliminée. On conçoit immédiatement que la capacité d'une pompe ou d'un piège à éjecter ou piéger une molécule de gaz dépend de la nature de la molécule et de la pression dans l'enceinte. Pour calculer la vitesse de pompage avec notre modèle idéalisé, il faut estimer le flux de particules de gaz à travers une surface unité de surface. En considérant que le gaz résiduel est un gaz parfait, de masse molaire  $M$ , à la pression  $P$  et à la température  $T$ , on obtient (voir annexe C) :

$$J = \sqrt{\frac{N_a}{2\pi M k_B T}} P \quad (1.2)$$

avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Par exemple, pour les molécules de  $N_2$  ( $M_{N_2} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), on trouve sous pression ambiante, à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , un flux de  $J_{N_2} = 2 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Connaissant ce flux, dans l'hypothèse de pompe idéale, on peut écrire l'équation d'évolution du nombre de particules  $N$  dans l'enceinte :

$$\frac{dN}{dt} = -\sqrt{\frac{N_a k_B T}{2\pi M}} \frac{S_{\text{pompe}}}{V_{\text{enceinte}}} \times N(t) \quad (1.3)$$

où  $S_{\text{pompe}}$  est la surface de la pompe (une particule incidente sur cette surface est évacuée de l'enceinte) et  $V_{\text{enceinte}}$  est le volume de l'enceinte. En résolvant cette équation, on obtient :

$$N(t) = N(t=0) \exp\left(-\sqrt{\frac{N_a k_B T}{2\pi M}} \frac{S_{\text{pompe}}}{V_{\text{enceinte}}} t\right) \quad (1.4)$$

La pression suit la même loi exponentielle puisqu'elle est proportionnelle à  $N$ . Pour  $N_2$ , en prenant  $S_{\text{pompe}} = 100 \text{ cm}^2$  et  $V_{\text{enceinte}} = 1 \text{ m}^3$ , on trouve qu'il faut un peu moins d'une minute pour atteindre une pression partielle de  $10^{-3} \text{ mbar}$ .

L'équation 1.4 suggère qu'il est possible de réduire la pression jusqu'à une valeur nulle. En réalité, ce n'est pas le cas car du gaz est continuellement réintroduit dans l'enceinte ; il provient de sources différentes, par exemple de fuites de gaz piégé dans les vis, de fuites de la pompe ou encore des parois de l'enceinte, où des molécules se fixent lorsque l'enceinte est ouverte et se désorbent lorsqu'elle est mise sous vide. À mesure que la pression diminue, deux phénomènes se produisent conjointement. D'une part le flux de particules incidentes sur la pompe diminue et donc la quantité de gaz pompée par unité de temps aussi. D'autre part, du gaz est réémis dans l'enceinte, depuis les parois ou via des fuites. La pression la plus basse est alors obtenue lorsque la quantité de gaz introduite par unité de temps est égale à la quantité de gaz pompé ou piégé par unité de temps. Cette compétition est modélisée en écrivant :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N(t) + \dot{N}_0(t) \quad (1.5)$$

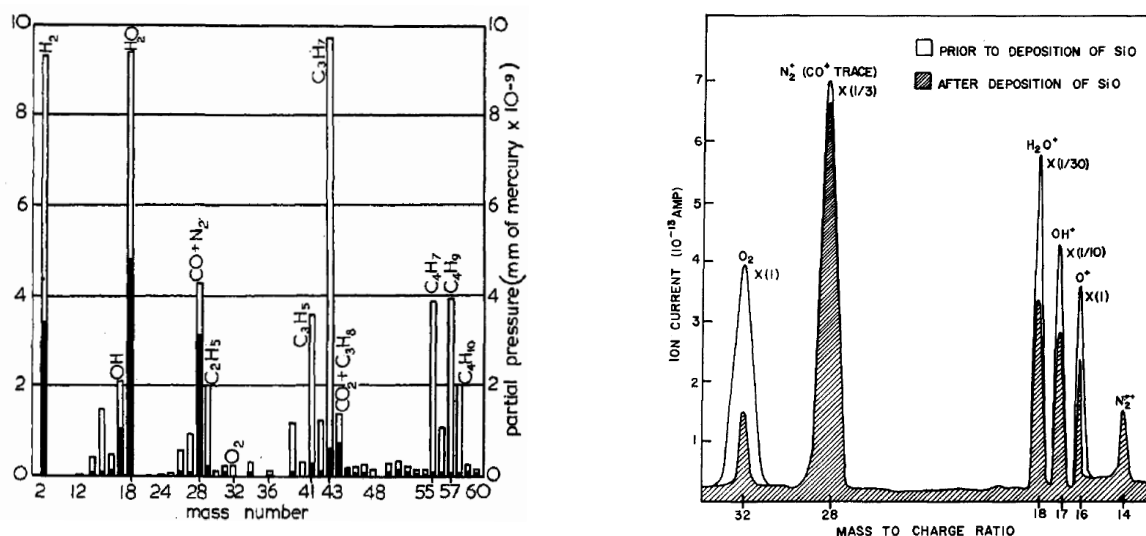
où  $\lambda$  est donné dans l'équation (1.4) et  $\dot{N}_0(t)$  est le terme source de particules de gaz introduites dans l'enceinte par unité de temps.

	% massique	% volumique	pression partielle ( mbar)
N <sub>2</sub>	75.51	78.1	792
O <sub>2</sub>	23.01	20.93	212
Ar	1.29	0.93	9.47
CO <sub>2</sub>	0.04	0.03	0.31
Ne	1.2e-3	1.8e-3	1.9e-2
He	7e-5	7e-5	5.3e-3
CH <sub>4</sub>	2e-4	2e-4	2e-3
Kr	3e-4	1.1e-4	1.1e-3
N <sub>2</sub> O	6e-5	5e-5	5e-4
H <sub>2</sub>	5e-6	5e-5	5e-4
Xe	4e-5	8.7e-6	9e-5
O <sub>3</sub>	9e-6	7e-6	7e-5
Total air sec	100	100	1013
H <sub>2</sub> O (HR : 50 %, à 20 °C)	1.6	1.15	11.7

**TABLE 1.1.** Composition chimique de l'air ambiant sec, à 20 °C. Les compositions chimiques sont données pour pour l'air sec. Lorsque l'air est humide, toutes les proportions sont modifiées, mais pas les pressions partielles. Les proportions données sur la dernière ligne sont celles de l'eau dans l'air humide, à une humidité relative de 50 % et à 20 °C. La pression totale est alors égale à 1024 mbar. Ce tableau est directement tiré de [28].

Les pressions de vide typiquement utilisées pour déposer des films par évaporation sont comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-7}$  mbar (on parle de vide poussé ou de vide secondaire). À de tels niveaux de pression, la composition chimique du gaz résiduel n'est pas du tout la même que celle de l'air ambiant. En effet, les molécules de N<sub>2</sub> qui composent majoritairement l'air ambiant (voir tableau 1.1 ci-dessous) sont évacuées de l'enceinte bien plus rapidement que d'autres molécules, les molécules d'eau par exemple. Ces dernières ont été adsorbées sur les parois de l'enceinte au moment où elle a été ouverte, tout comme par exemple les hydrocarbures. Ainsi, pendant la mise sous vide, toute la surface de l'enceinte désorbe des molécules d'eau, à un taux qui devient d'autant plus important que la pression de gaz diminue. Pour atteindre le vide requis, il faut alors attendre qu'une quantité assez importante d'eau ait été désorbée puis pompée hors de l'enceinte ou piégée, et qu'ainsi le taux de molécules d'eau désorbées diminue [29]. Typiquement il faut quelques minutes pour atteindre un vide de  $10^{-3}$  mbar. Par contre, selon le matériel utilisé, il peut falloir plusieurs heures pour atteindre des pressions de  $10^{-7}$  mbar [30]. Une solution pour accélérer la mise sous vide est d'activer la désorption des molécules sur les parois, par exemple en chauffant l'enceinte [31, 32].

Sur la figure 1.2, on présente des mesures de la composition chimique du gaz résiduel obtenues dans des enceintes mises sous vide par différents moyens, à des niveaux de pression correspondant à un vide ultra poussé et poussé. Dans le cas de la figure de gauche, l'auteur utilise une pompe à huile et un piège froid. Lorsque le piège froid n'est pas utilisé, la pression est autour de  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar, les espèces majoritaires sont des hydrocarbures, de l'eau et du dihydrogène. Par contre, lorsque le



**FIGURE 1.2.** Mesures par spectroscopie de masse de la composition chimique du gaz résiduel dans deux enceintes mises sous vide. **Gauche** : Composition chimique du gaz pour un vide ultra poussé, à environ  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar pour les barres blanches [31]. Les barres noires correspondent au vide obtenu avec une pompe et un piège froid (à  $-78$  °C). Les barres blanches correspondent au vide obtenu sans le piège froid. **Droite** : Composition du vide de base dans les expériences de dépôt de SiO. La pression est environ égale à  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar [33].

piège froid est mis en service, à  $-78$  °C, les hydrocarbures ne sont presque plus présent dans le gaz. Le gaz contient aussi du monoxyde de carbone et du diazote. Dans les deux cas, la proportion de diazote est nettement inférieure à celle dans l’air ambiant et la proportion d’eau est très importante. On ne sait pas exactement comment le vide est obtenu dans le cas de la figure de droite. Dans le cas représenté, la pression, avant dépôt est de l’ordre de  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar. L’espèce majoritaire est le diazote, mais comme précédemment, on peut voir une quantité importante d’eau. Après le dépôt, il semble que la pression ait diminuée, notamment à cause d’une réduction des pressions partielles des espèces contenant de l’oxygène ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$  et  $O$ ). D’après les auteurs, les films déposés sont très facilement oxydables et agissent donc comme des pièges pour l’oxygène.

En résumé, les niveaux de pression exigés dans un système de dépôt par évaporation requièrent l’utilisation de technologies complexes de mise sous vide. La composition chimique du gaz dans l’enceinte dépend de nombreux paramètres, comme la pression dans l’enceinte, les systèmes de mise sous vide utilisés, les matériaux dont les parois de l’enceinte sont constituées, l’histoire des procédés ayant lieu dans l’enceinte : par exemple temps de pompage ou dépôts de films. La seule donnée de la pression ne suffit donc pas pour caractériser la composition chimique du gaz résiduel.

### Techniques de vaporisation

Pour porter la source à son point de sublimation ou d’évaporation, il existe principalement trois méthodes :

- évaporation libre : le chauffage est réalisé dans un creuset ouvert,



**FIGURE 1.3.** Creuset en tungstène, tantale ou molybdène. Ces matériaux ont des points de fusion très élevés ( $\sim 3000$  K) et peuvent être dopés pour améliorer leur résistance à la corrosion. Le matériau à évaporer est posé dans le creuset, sous la forme de poudre, de granulats ou d'une pastille.

- cellule de Knudsen : la source est chauffée dans une cellule à effusion dite de Knudsen,
- bombardement au canon à électrons de la surface de la source, placée dans un creuset ouvert.

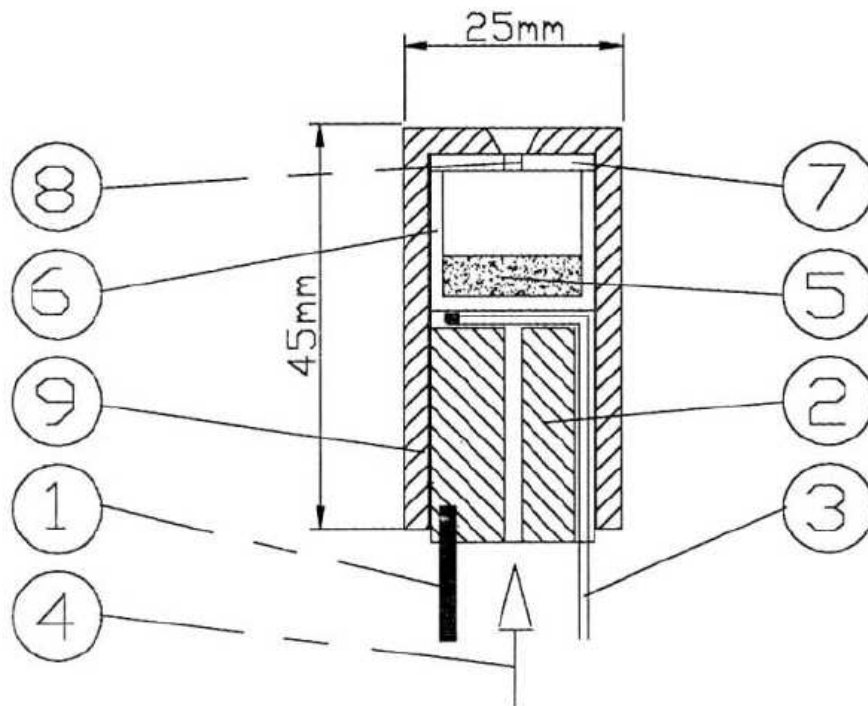
Ces trois procédés sont habituellement classés comme faisant partie d'une même catégorie, leur différences étant réduites à leur capacité à évaporer certains matériaux sous vide. Pourtant, nous verrons qu'il n'est pas du tout clair de comprendre comment ces différentes méthodes affectent le dépôt. Avant d'entrer plus en détail dans cette discussion, on va décrire un à un chacun des procédés listés ci-dessus.

**Évaporation libre :** Le dépôt par évaporation libre est le dispositif le plus simple conceptuellement : la source fait directement face au substrat ; elle est portée à haute température de sorte qu'un flux d'atomes évaporés ou sublimés est émis. Une partie de ce flux est dirigé sur le substrat où va croître le film par condensation. Il est possible de faire passer un courant à travers la source pour la chauffer par effet Joule, ou de la placer dans un creuset qui est chauffé (voir figure 1.3). Dans ce cas, il faut veiller à travailler à des températures où le creuset ne contamine pas la source, et ne s'évapore pas lui-même.

En pratique, les dépôts de silice par évaporation libre ne sont pas réalisés directement à partir de dioxyde de silicium, car c'est un matériau difficile à évaporer. Par contre, il est possible d'utiliser une source de monoxyde de silicium et d'injecter dans l'enceinte de dépôt du gaz de dioxygène qui va réagir avec les espèces évaporées pendant leur vol ou directement avec le substrat. On parle alors d'évaporation réactive.

**Cellule de Knudsen :** Considérons une phase condensée dans une cellule maintenue à température constante et fermée. Si la phase condensée est portée à un point de sublimation ou d'évaporation, des atomes ou molécules sont évaporés ou sublimés. Les espèces gazeuses émises se thermalisent alors par collisions, et éventuellement se dissocient ou se combinent. Une partie d'entre elles se recondensent sur la surface de la phase condensée. Une fois que la pression, la température et la composition du gaz atteignent une valeur stationnaire, on dit qu'on a atteint l'équilibre thermodynamique. Dans cette situation, le nombre d'atomes de la phase condensée évaporés par unité de temps  $N_{evap}$  est égal au nombre d'atomes du gaz qui se condensent  $N_{cond}$ .





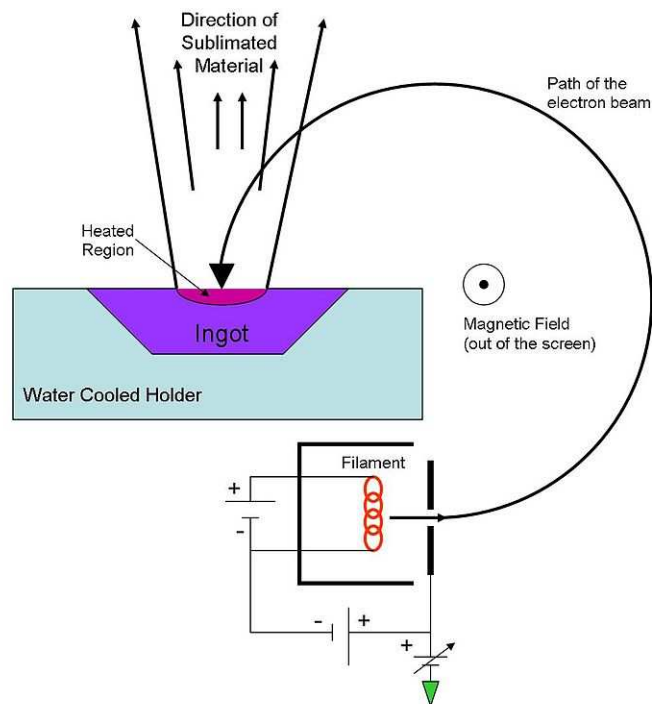
**FIGURE 1.4.** Cellule d'effusion de Knudsen (figure extraite de [36]). 1 : éléments de chauffage en tungstène. 2 : Porte échantillon en tantale. 3 : Thermocouple. 4 : Cône pyrométrique. 5 : Échantillon. 6 : Creuset en alumine dense ou en graphite dense. 7 : Couvercle du creuset. 8 : Orifice d'effusion. 9 : Enveloppe en tantale.

Si maintenant la cellule est percée d'un orifice, comme la cellule de la figure 1.4, cet équilibre thermodynamique ne peut plus être atteint. En effet, des atomes du gaz sortent de la cellule par l'orifice si bien qu'au bilan, si on note  $N_{eff}$  le nombre d'atomes qui effusent à travers l'orifice par unité de temps, on obtient  $N_{evap} = N_{cond} + N_{eff}$  : au bout d'un certain temps, la phase condensée se vaporise complètement. Si l'orifice est suffisamment petit pour pouvoir considérer que le gaz dans l'enceinte est proche de l'équilibre thermodynamique, on parle de cellule de Knudsen [34, 35].

Les cellules de Knudsen sont très utilisées en épitaxie par jet moléculaire, en raison du contrôle fin de la phase vapeur émise, notamment de son flux lorsque la taille de l'orifice peut être pilotée. Elles ont aussi été utilisées pour produire des films d'oxyde de silicium [37].

**Canon à électrons :** En pratique, contrairement à l'évaporation libre ou à la cellule de Knudsen, le canon à électrons permet de vaporiser la plupart des matériaux sans contamination avec le creuset. Ce procédé est la méthode de référence pour déposer des films optiques à partir d'une source de silice [38, 39, 40, 41].

Un montage typique de bombardement au canon à électrons est illustré sur la figure 1.5. Un filament, de tungstène par exemple, est chauffé. Des électrons sont alors éjectés de sa surface : c'est l'émission thermoélectronique. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique entre deux électrodes et enfin focalisés à travers un orifice à la sortie du canon à électrons. Le faisceau d'électrons obtenu est caractérisé par son étendue spatiale, son intensité et l'énergie cinétique des électrons. L'étendue



**FIGURE 1.5.** Principe de l'évaporation par canon à électrons. Figure extraite de [Inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/](http://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/), le 5 juin 2015.

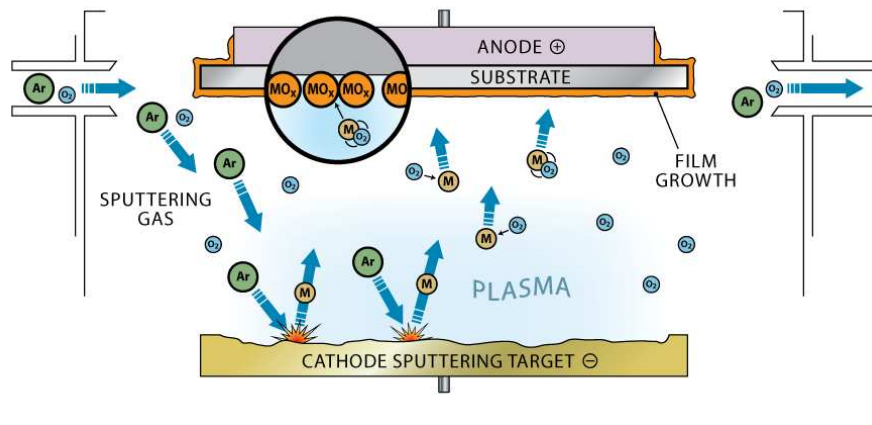
dépend entre autres de la surface de l'orifice à la sortie du canon, qui vaut typiquement  $1 \text{ mm}^2$ . L'intensité dépend entre autres du métal chauffé et de sa température. Elle vaut typiquement  $25 - 50 \text{ mA}$ . L'énergie cinétique des électrons est fixée par la différence de potentiel entre les électrodes qui les accélèrent. Elle est généralement voisine de  $1 - 10 \text{ keV}$ .

Le faisceau du canon est ensuite dévié par un champ magnétique et dirigé vers la surface de la source. Le faisceau est piloté pour balayer la surface, sur une zone d'environ  $1 \text{ cm}^2$  et à une vitesse de quelques millimètres par seconde.

Movchan explique [42] qu'une partie de l'énergie des électrons est transférée aux atomes à la surface de la source, provoquant une élévation de la température dans une région de l'ordre de  $1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur. Selon lui, les atomes de cette région sont alors évaporés comme dans le cas d'une évaporation libre. En fait, nous verrons au chapitre suivant que le processus de vaporisation par bombardement électronique est très différent de l'évaporation libre.

### 1.2.2. Pulvérisation par bombardement ionique

Une autre classe de méthodes largement utilisée pour le dépôt de films de silice est la pulvérisation par bombardement ionique : les atomes de la surface de la source sont pulvérisés sous l'effet de collisions avec des ions énergétiques, souvent des ions d'argon  $\text{Ar}^+$ , parce qu'ils ne réagissent pas avec les atomes de la source et sont relativement lourds.



**FIGURE 1.6.** Principe du dépôt par pulvérisation cathodique. Figure extraite de <http://clearmetalsinc.com/technology/>, le 5 juin 2015.

Il existe deux techniques permettant de soumettre la source à un bombardement ionique : la pulvérisation cathodique et le canon à ions. Dans ce dernier cas, la configuration du dépôt est assez similaire de celle du canon à électrons, excepté que le faisceau d'ions en sortie du canon est directement dirigé sur la surface de la source.

Le cas de la pulvérisation cathodique est plus complexe. Un schéma d'un dispositif de dépôt utilisant cette méthode est représenté sur la figure 1.6. L'enceinte de dépôt est remplie d'argon, à une pression de l'ordre de 10 mbar, et éventuellement d'un gaz réactif, comme le dioxygène. La source se trouve sur une cathode et le substrat sur une anode, qui sont soumises à une tension, continue ou alternative, de valeur moyenne de l'ordre de 1 kV. Dans le cas d'une tension alternative, la fréquence est choisie dans la gamme entre 1 et 200 MHz (radiofréquences), dans laquelle les électrons (légers) répondent au champ électrique instantané et les ions (plus lourds) répondent au champ moyen. Sous l'effet du champ électromagnétique, des électrons libres sont générés (ils proviennent par exemple des couches électroniques des atomes d'argon), et sont entraînés vers l'anode. Sur leur chemin, ils peuvent interagir avec un atome d'argon et l'ioniser. L'ensemble de ces mécanismes conduit à la génération d'un plasma (un gaz partiellement ionisé) [43]. Sous l'effet de la valeur moyenne du champ électrique, les ions d'argon du plasma sont accélérés vers la cathode et bombardent le matériau source qui la recouvre. Typiquement, les ions sont accélérés pour que leur énergie à l'impact soit comprise entre 100 eV et 10 keV, selon le matériau à pulvériser [44].

Lorsqu'un ion d'argon énergétique frappe la surface du matériau source, il peut soit s'insérer dans le solide soit être renvoyé dans le plasma. Dans l'une ou l'autre de ces situations, il transfère de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement aux atomes à la surface du solide. Les mécanismes associés à ces transferts sont divers : il peut y avoir des collisions élastiques simples ou des cascades de collisions par exemple [45, 46, 47]. Ceux des atomes ou molécules dont l'énergie cinétique devient alors supérieure à l'énergie potentielle d'interaction qui les lie à la surface en sont éjectés [48].

Les molécules éjectées peuvent être neutres ou ionisées [49]. La distribution de leur énergie cinétique

d'éjection dépend du matériau pulvérisé, mais elle est en moyenne de l'ordre de  $\simeq 10$  eV [49, 50]. De plus, l'écart type de la distribution est généralement assez grand, l'énergie pouvant par exemple atteindre 100 eV [51, 52, 48]. Avant d'arriver sur le substrat, les molécules doivent traverser le plasma, où, sous l'effet des collisions avec le gaz, elles sont ralenties. En outre, les collisions redistribuent la direction des vitesses à l'impact sur le substrat [53].

Notons qu'il existe d'autres techniques de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment la pulvérisation magnétron. Cette méthode utilise des aimants pour contraindre les électrons libres du plasma à se déplacer selon des lignes fermées (confinement toroïdal par champ magnétique) au dessus de la cathode, ainsi, la probabilité de collision avec un atome d'argon est augmentée. Cela permet de travailler avec une pression d'argon plus faible et donc de réduire les collisions entre les atomes pulvérisés et l'argon.

### 1.3. Les films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide

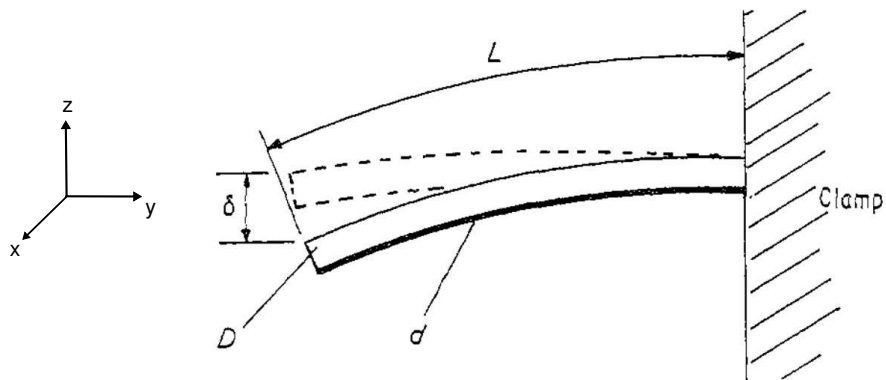
Dans cette thèse, nous étudions les films de silice des traitements antireflet qui recouvrent les verres de lunette. La fabrication de ces films comporte plusieurs étapes. La première est leur croissance, par évaporation sous vide à partir de pastilles de  $\text{SiO}_2$  ou par évaporation réactive de  $\text{SiO}$ . Comme cette croissance se produit dans des conditions très hors d'équilibre, il peut être utile, une fois le dépôt terminé, de laisser les films se stabiliser dans l'enceinte maintenue sous vide. Ensuite, l'enceinte est ouverte. Le film entre alors en contact avec l'air ambiant. Pour finir, il est mis en service, en tant que constituant du verre ophtalmique.

Au cours de chacune de ces étapes, le film adhère à un substrat, qui est beaucoup plus épais. Dans cette configuration, si des phénomènes mettent le film sous contrainte, il le restera (nous considérons ici le film et le substrat comme des solides élastiques, qui ne subissent pas de relaxations plastiques). Pour comprendre cela, supposons qu'à un instant donné, les feuillets du film sont en compression ou en tension (voir figure 1.7). S'il n'adhérait pas du tout au substrat, le film relaxerait ces contraintes en se déformant élastiquement jusqu'à atteindre son état naturel, c'est-à-dire son état libre de contrainte. Par contre, dans le cas où l'adhésion est parfaite, l'ensemble de la structure va se déformer pour minimiser son énergie potentielle : le film va chercher à diminuer son énergie en se déformant (par exemple en se dilatant s'il est en compression), et sa déformation va entraîner celle du substrat, dont l'énergie va au contraire augmenter (voir figure 1.7). Lorsque les taux d'accroissement de l'énergie dans le film et dans le substrat se compensent, la structure a atteint son minimum d'énergie. Bien sûr, comme le substrat est très volumineux par rapport au film, il ne va pas beaucoup se déformer et en général le film va rester contraint. Les contraintes résiduelles (tangentes) dans le film peuvent être déterminées à partir de mesures de la déformation du substrat (voir annexe B).

Nous verrons que dès leur dépôt, les films d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ ) déposés par évaporation sous vide présentent des contraintes résiduelles (voir figure 1.7 :  $(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}) \neq 0$ ), dont l'amplitude peut atteindre quelques centaines de MPa [54]. Ces contraintes sont parfois compressives, parfois tensiles, selon les conditions de dépôt. De plus, les propriétés des films de silice continuent d'évoluer après

le dépôt, même à température ambiante, ce qui montre que la structure déposée est dans un état hors d'équilibre. Une conséquence directe est que les propriétés des films de  $\text{SiO}_x$  déposés par évaporation dépendent de l'histoire de leur fabrication : conditions de dépôt, temps d'attente après ouverture de l'enceinte,...

Les contraintes générées pendant l'étape de croissance sont appelées contraintes intrinsèques. Notre objectif est de comprendre quelle est leur origine. La question générale de l'origine des contraintes intrinsèques dans les films déposés en phase vapeur a été abordée dans de nombreux travaux [55]. Ce qui ressort de tout le travail effectué est que les contraintes intrinsèques sont générées par des mécanismes variés, qui dépendent fortement du matériau déposé ainsi que de la technique de dépôt employée. Concernant le cas des films d'oxyde de silice déposés par évaporation sous vide, peu de travaux existent. Nous allons donc essayer de les présenter tous, en nous concentrant sur ceux pour lesquels nous jugeons que les conditions de dépôt sont le mieux identifiées et contrôlées.



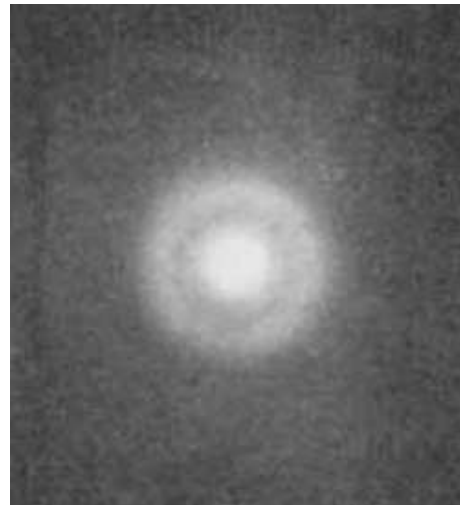
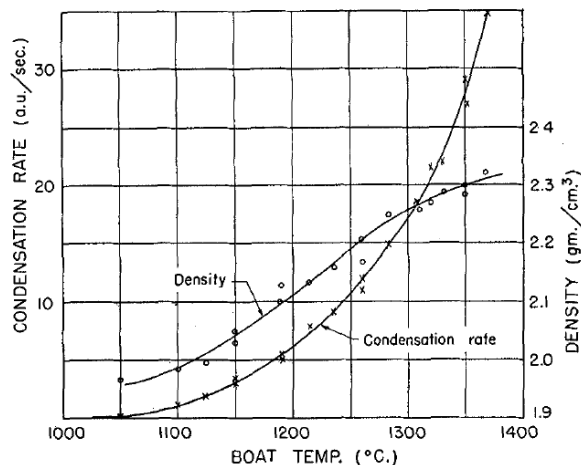
**FIGURE 1.7.** Déformation d'un substrat encastré à une de ses extrémités. Le film se trouve sur la partie basse du substrat, il est en tension (les contraintes tangentielles  $\sigma_{xx}$  et  $\sigma_{yy}$  sont positives). Figure extraite de [54].

### 1.3.1. Évaporation de monoxyde de silicium

#### Travaux de Hass

Une des premières études des films d'oxyde de silicium déposés par évaporation sous vide date de 1950 [56]. L'auteur dépose des films sur des plaques de verre par évaporation à surface libre de  $\text{SiO}$ . L'évaporation est réalisée dans une cloche à vide en verre. La pression du gaz résiduel pendant le dépôt se situe autour de  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. Le matériau source est chauffé dans un creuset à effet Joule.

Plusieurs propriétés des films sont mesurées après le dépôt, probablement hors de l'enceinte. On reporte sur la figure 1.8(gauche) la vitesse de croissance et la densité des films en fonction de la température du creuset. La vitesse de croissance augmente très rapidement avec la température du creuset. Elle passe de  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  autour de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $3 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  autour de  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ . La densité des films suit la même tendance. Elle passe d'environ  $1.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , à  $2.46 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**FIGURE 1.8.** Résultats obtenus par Hass [56]. **Gauche :** Densité et vitesse de croissance en fonction de la température du creuset. **Droite :** Figure de diffraction obtenue par diffraction des électrons dans un film déposé en chauffant le creuset à 1250 °C.

L'évolution de la densité est très surprenante, surtout au-dessus de 1225 °C, où les films sont plus denses que le matériau source ( $\rho_{\text{SiO}} = 2.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Pour comprendre cette évolution, Hass réalise des mesures de diffraction d'électrons. Le résultat de ces mesures est un spectre de diffraction qui est directement relié au facteur de structure des films. Un de ces spectres est reproduit sur la figure 1.8(droite) ; le halo diffus noir à symétrie de révolution qu'on observe juste après la tache blanche centrale indique que la structure du film est amorphe.

Selon Hass, lorsque la température du creuset est basse, les figures de diffraction sont très proches, du point de vue de la position du pic du halo noir, de celle du monoxyde de silicium amorphe en volume, puis, à mesure que la température du creuset augmente, elles se rapprochent de celle du silicium. Selon l'auteur, cette observation indiquerait que la composition chimique des films évolue de SiO vers Si à mesure que la température augmente. Or la densité de Si ( $\rho_{\text{Si}} = 2.33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [57]) est plus grande que celle de SiO ( $\rho_{\text{SiO}} = 2.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), ce qui expliquerait l'augmentation de la densité avec la température.

### Travaux de Novice et Priest *et. al.*

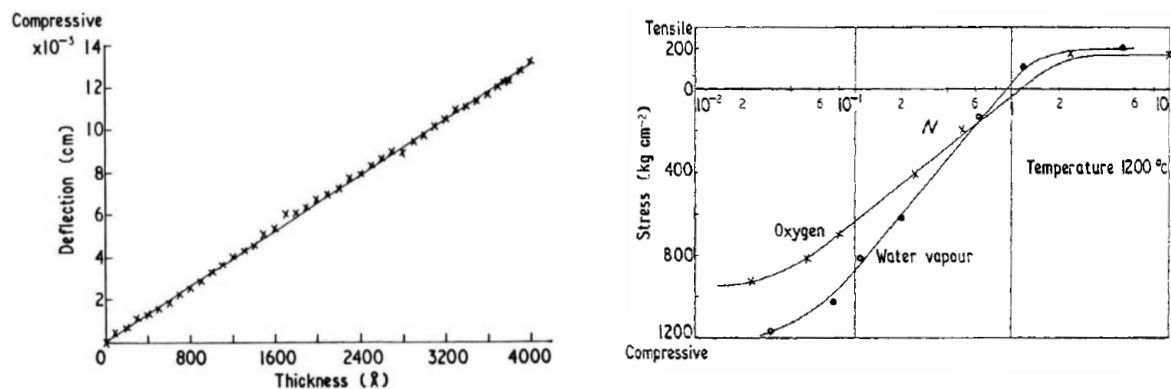
À la suite des travaux de Hass, plusieurs études ont été réalisées pour mieux comprendre les propriétés des films d'oxyde de silicium [58], notamment l'influence des paramètres de dépôt sur l'intensité des contraintes résiduelles [59, 60, 33, 61, 62, 63, 37]. Notons qu'un des problèmes de l'expérience de Hass est que l'évaporation en creuset ouvert ne permet pas de faire varier indépendamment la vitesse de croissance et la température de la source. C'est pourquoi les études qui ont visé à comprendre le rôle de ces deux paramètres, notamment celle de Novice [37], utilisent des cellules d'évaporation de Knudsen, avec un orifice d'effusion de taille variable.

Comme le montre Novice [37], des résultats parfois contradictoires sont obtenus dans les différents travaux sur les films d'oxyde de silicium. On peut néanmoins voir ressortir quelques observations et interprétations :

- La contrainte dans le film évolue depuis le tout début du dépôt jusqu'à plusieurs heures après sa mise à l'air [33, 61, 62, 37]. En effet, dès la phase de croissance le film se met en compression ou en tension [33, 62, 37]. Ensuite, s'il est maintenu dans l'enceinte sous vide à température ambiante, la contrainte peut rester stable ou évoluer pendant plusieurs heures selon les conditions dans lesquelles il a été déposé [33]. Enfin, lorsque le film est mis à l'air, les contraintes varient de manière abrupte, avec un saut en compression qui peut atteindre quelques centaines de MPa [61, 37]. D'après Novice, ce saut de contrainte est dû à la pénétration d'eau lors de leur mise à l'air [61, 37].
- L'angle d'incidence sur le substrat du flux de particules issues de la source affecte beaucoup l'intensité et même le signe des contraintes résiduelles dans le film [63, 37].
- Les films sont très sensibles à la pression et à la composition chimique du gaz résiduel dans l'enceinte. Dans les expériences de Priest *et. al.* [33], les contraintes générées pendant le dépôt avec des sources chauffées autour de 1180 °C sont tensiles pour des pressions partielles de vapeur d'eau  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  ou d'oxygène  $P_{\text{O}_2}$  de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar. Par contre, ces contraintes deviennent compressives pour  $P_{\text{H}_2\text{O}} > 1.5 \cdot 10^{-6}$  mbar ou  $P_{\text{O}_2} > 6.5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Les résultats de Novice [37] vont dans le même sens puisqu'il mesure, autour de la même température que Priest *et. al.*, des contraintes pendant le dépôt compressives à pression de gaz résiduel égale à  $6.5 \cdot 10^{-5}$  mbar et tensiles à  $6.5 \cdot 10^{-6}$  mbar.
- Les propriétés optiques des films déposés, comme l'indice de réfraction, sont aussi affectées par la présence de gaz résiduel. En les comparant à celles du monoxyde de silicium et de la silice en volume, Priest *et. al.* et Novice [33, 37] affirment que la composition chimique des films est proche de celle de SiO à faible pression de gaz et se rapproche de celle de la silice à mesure que la pression augmente. Sur la base de ces observations, Novice [37] postule que l'oxydation du film est à l'origine des contraintes compressives générées pendant la croissance. D'après lui, l'oxydation des films par l'oxygène du gaz résiduel augmente leur densité (il suppose que leur volume est fixé par le substrat), ce qui les met en compression.
- D'après Priest *et. al.* et Novice [33, 37], lorsque les dépôts sont réalisés sous des pressions inférieures à  $6.5 \cdot 10^{-6}$  mbar alors, en incidence normale, la température de la source est le seul paramètre qui contrôle l'intensité des contraintes formées pendant le dépôt. Par contre, Priest *et. al.* et Novice n'obtiennent pas les mêmes valeurs puisque la contrainte mesurée par Novice [37] est toujours tensile alors qu'elle est compressive lorsque la température de la source dépasse 1600 °C dans [33].

### Travaux de Hill et Hoffman

Plus tard, une nouvelle étude fut réalisée par Hill et Hoffman pour aller plus loin dans la description de la relation entre les propriétés des films et les conditions de leur dépôt [54]. Dans cette étude, des



**FIGURE 1.9.** Contraintes intrinsèques mesurées par Hill et Hoffman [54], dans des films préparés par évaporation de SiO ( $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.098 \text{ MPa}$ ) **Gauche :** Déflexion du substrat en fonction de l'épaisseur du film déposé. **Droite :** Contraintes intrinsèques dans les films en fonction du paramètre  $N$ , égal au flux de molécules de SiO impactant la surface de croissance divisé par le flux de molécules de gaz (de H<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>) correspondant.

pastilles de monoxyde de silicium sont évaporées. Elles sont placées dans une cellule percée d'un orifice de diamètre variable, mais comme on ne connaît pas le diamètre de l'orifice on ne peut pas déterminer à quel point la vapeur émise est proche de l'équilibre (c'est-à-dire s'il s'agit ou non d'une cellule de Knudsen). Les dépôts se font sur des substrats en verre, sous incidence normale. L'enceinte est mise sous vide jusqu'à une pression avant dépôt de  $1.3 \cdot 10^{-7}$  mbar. Hill et Hoffman recommandent de chauffer l'enceinte avec le matériau source disposé à l'intérieur avant de commencer le dépôt. Cela permet selon eux d'éviter l'émission d'eau (provenant des parois de l'enceinte ou du matériau source) dans la chambre pendant le dépôt. Ils chauffent donc l'enceinte pendant 2 h à 900 °C avant le dépôt.

Pour évaluer l'effet du gaz résiduel, les auteurs représentent les mesures de contrainte en fonction d'un paramètre  $N$ , égal au rapport du flux (au niveau de la surface de croissance) de molécules de SiO issues de la source sur le flux de molécules de H<sub>2</sub>O ou de O<sub>2</sub> issues du gaz résiduel. Ce paramètre est proportionnel à la vitesse de croissance divisée par la pression du gaz résiduel [63, 64, 65].

Les contraintes sont mesurées pendant le dépôt et à la mise à l'air des films, grâce au suivi de la déflexion  $\delta$  du substrat (voir figure 1.7 et annexe B). On reporte les résultats pour la contrainte pendant le dépôt sur la figure 1.9.

- À conditions d'évaporation fixées, la contrainte intrinsèque est indépendante de l'épaisseur du film. De plus, sa valeur est fixée dès les tout premiers instants du dépôt [fig. 1.9(gauche)].
- Sans gaz résiduel, les films sont en tension. La présence de gaz résiduel les met en compression, jusqu'à une valeur où la contrainte semble saturer [fig. 1.9(droite)]. L'effet de l'eau est plus fort que celui de l'oxygène.
- Les données présentées ici sont obtenues pour une évaporation à 1200 °C, mais Hill et Hoffman reportent également des données à 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C. Contrairement aux résultats de Priest *et al.* et Novice [63, 37], ceux de Hill et Hoffman sont indépendants de la température de la source. D'après ces derniers, cela s'explique par un mauvais contrôle de la vitesse de croissance dans les précédentes études. Hill et Hoffman n'indiquent pas la vitesse



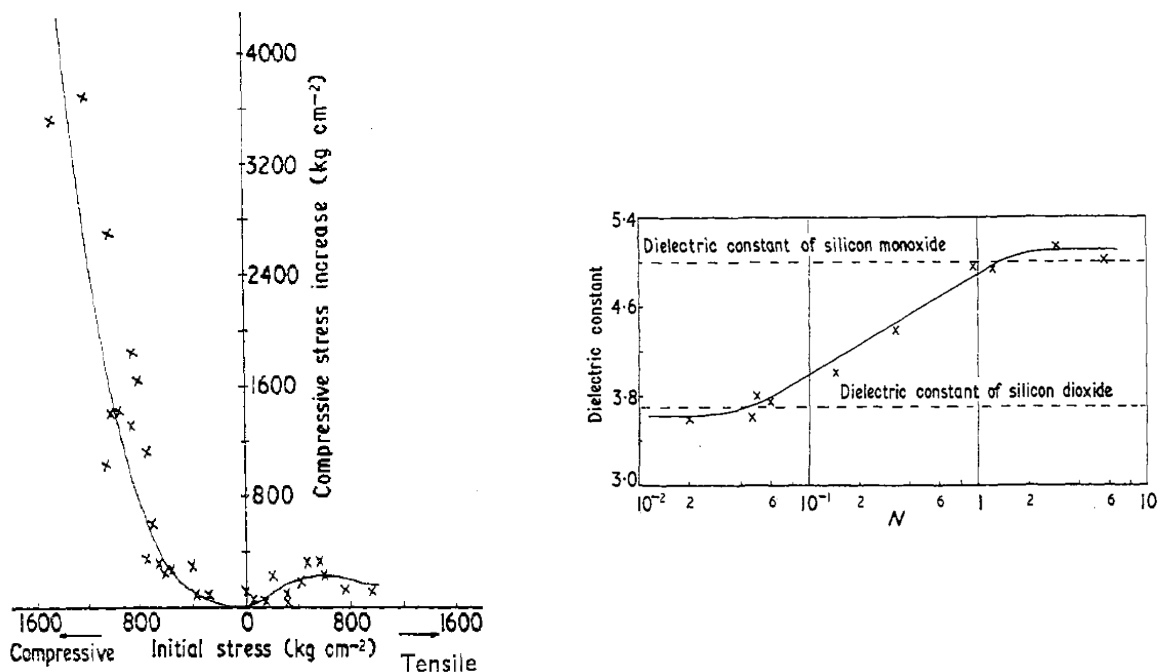


FIGURE 1.10. Saut de contraintes lors de la mise à l'air et constantes diélectriques des films déposés par Hill et Hoffman [54]. **Gauche** : Saut de contrainte lors de la mise à l'air des films, en fonction de leur état leur contrainte pendant le dépôt. **Droite** : Constante diélectrique des films en fonction du paramètre  $N$  de l'oxygène (voir texte pour sa définition).

de croissance qu'ils utilisent, mais il semble que ce soit  $0.5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  puisque cette vitesse est la plus grande qu'ils puissent obtenir lorsque la source est chauffée à la température la plus basse ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

- Hill et Hoffman notent que pour des températures supérieures à  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , des indices indiquent que le monoxyde de silicium se dissocie. De telles températures devraient donc être évitées.
- Pendant le dépôt, il est possible que la température du film augmente si elle n'est pas contrôlée, par exemple à cause du rayonnement des surfaces chauffées. Ainsi, Priest *et al.* [63] observent que la température d'un substrat initialement à température ambiante peut s'élever de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant le dépôt. Cette élévation pourrait avoir un effet sur les contraintes intrinsèques. Les expériences discutées ici sont réalisées avec des substrats non chauffés, mais Hill et Hoffman les ont reproduites avec des substrats chauffés à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  et affirment ne pas observer de différence.

Pour essayer de comprendre l'origine des contraintes intrinsèques, Hill et Hoffman réalisent des expériences complémentaires. Ils mesurent la constante diélectrique des films, et aussi les sauts de contrainte lors de leur mise à l'air. On reporte leurs résultats sur la figure 1.10. La constante diélectrique est représentée sur la figure de droite. On voit que lorsque  $N$  est grand, c'est-à-dire que l'effet du gaz résiduel est négligeable, les films ont une constante diélectrique proche de celle du monoxyde de silicium, qui est le matériau évaporé. Au contraire, à mesure que  $N$  diminue, c'est-à-dire que le

flux de molécules de gaz résiduel sur la surface du film augmente, la constante diélectrique du film diminue vers la valeur de celle de la silice. Les auteurs ne donnent pas d'explication pour les contraintes tensiles, par contre ils affirment que l'évolution de la constante diélectrique est due à l'oxydation du film de SiO et que cette oxydation est à l'origine de sa mise en compression. D'après Hill et Hoffman, l'oxydation des films est également la cause des sauts de contrainte vers un état souvent plus comprimé lors de la remise à l'air (voir figure 1.10(gauche)). L'explication du mécanisme par lequel l'oxydation générerait de la compression n'est cependant pas clairement décrit.

Pour finir, Hill et Hoffman [54] ont également réalisé des mesures de contrainte en injectant lentement du gaz dans l'enceinte après le dépôt. Ils notent que l'eau et l'oxygène mettent les films en compression, mais que l'azote, l'hydrogène et l'argon ont des effets négligeables.

### Autres travaux

Plusieurs autres travaux se sont intéressés aux propriétés des films déposés par évaporation sous vide de monoxyde de silicium. Une des questions importantes est de comprendre quelle est la structure chimique des films déposés. Un outil largement utilisé pour accéder à cette information est la spectroscopie infrarouge<sup>1</sup>, qui permet de sonder les modes de vibration des molécules. En effet, les photons absorbés sont ceux dont l'énergie correspond aux transitions énergétiques associées aux modes de vibration.

Pliskin [66] l'utilise pour étudier la composition chimique de films déposés en évaporant sous vide du monoxyde de silicium. Il observe que dans des conditions où l'oxydation des films peut être négligée, les spectres d'absorption ne comportent que la bande qui caractérise les vibrations des molécules de SiO. Ils en déduisent que de tels films sont constitués principalement d'une phase homogène de SiO. Par contre, lorsque l'oxydation est favorisée, ce qui est réalisé en diminuant la vitesse de croissance ou en augmentant la pression partielle d'oxygène, les spectres contiennent les signatures des vibrations des molécules de SiO, de SiO<sub>2</sub>, et de Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon Pliskin, ces signatures ont pour origine des hétérogénéités de composition chimique, avec notamment la présence dans le film de "pseudo phases" de SiO, SiO<sub>2</sub>, et Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les travaux de Anastasio et Cachar *et. al.* [64, 67] vont dans le même sens : dans des conditions de dépôt favorisant l'oxydation, les films sont plus riches en oxygène que ne l'est le monoxyde de silicium, et sont multiphasiques, avec notamment des phases de Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de SiO<sub>2</sub>. Notons que la question de la structure du monoxyde de silicium en volume est elle-même le sujet de recherches toujours actives : des travaux affirment par exemple que ce matériau a une structure hétérogène, composée de deux phases (SiO<sub>2</sub> et Si amorphes) [68].

Toutes les propriétés que nous venons de détailler concernent des films déposés par évaporation à surface libre ou en cellule d'évaporation. Les études de dépôts par vaporisation par canon à électrons de monoxyde de silicium sont plus rares [67, 69, 70]. Ces études ont montré que la composition chimique d'un film n'est pas du tout la même selon qu'il a été déposé par canon à électrons ou par

---

1. La longueur d'onde  $\lambda$  des photons dans le domaine infrarouge est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Le nombre d'onde  $\sigma = 1/\lambda$  est donc de l'ordre de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , la fréquence  $\nu = c/\lambda$  est  $\simeq 3.10^{13}$  Hz et l'énergie  $\simeq 0.1$  eV.

évaporation en creuset à effet Joule. Plus précisément, la composition chimique des films déposés par canon à électrons reste proche de celle du SiO, même dans des conditions de forte oxydation [67, 69, 70]. Dans [67], Cachard *et. al.* suggèrent que l'origine des différences entre ces deux méthodes d'évaporation est la température à laquelle est chauffée la source. Selon eux, avec un canon à électrons un plus petit volume est chauffé qu'avec un creuset à effet Joule. En conséquence, pour obtenir le même taux d'évaporation avec les deux méthodes, il faut que le matériau source soit porté à plus haute température avec le canon à électrons. Pour achever leur explication, Cachard *et. al.* affirment que lorsque la température de la source est élevée, le dépôt est peu sensible à la présence de gaz résiduel dans l'enceinte.

### 1.3.2. Vaporisation de dioxyde de silicium

Contrairement au monoxyde de silicium, la silice est difficile à évaporer [56, 71]. Les quelques dépôts par évaporation thermique de SiO<sub>2</sub>, sous vide poussé, n'ont pas permis d'obtenir des films de silice, mais plutôt de monoxyde de silicium [72, 66]. Par contre, la vaporisation par canon à électrons de silice permet d'obtenir films de silice [72, 66] et est la méthode la plus utilisée dans l'industrie des verres optiques [71].

Pourtant, relativement peu de travaux ont étudié ces films produits par vaporisation par canon à électrons de silice [40, 73, 74, 75], et encore moins leurs contraintes résiduelles [76, 77, 39, 38, 78, 79, 41, 80]. Les études les plus complètes sont celles de Leplan *et. al.* [77, 39, 38, 78] et Scherer *et. al.* [41]. Comme les conditions de dépôt ne sont pas exactement les mêmes dans ces deux études, il est difficile de les présenter en parallèle. On va donc les présenter successivement.

#### Travaux de Leplan *et. al.*

Dans [39, 38], Leplan *et. al.* déposent des films par vaporisation par canon à électrons de silice. Ils cherchent à comprendre l'origine des contraintes résiduelles dans les films obtenus, et explorent pour cela des conditions de dépôt très variées.

Les résultats reportés ont été obtenus avec une enceinte Balzers BAK 760 [39], munie de deux canons à électrons de type ESQ 212 (voir figure 1.11). Aucun détail n'est donné sur ce type de canon (densité de courant ou tension d'accélération). Les substrats sont positionnés sur un carousel (calotte hémisphérique), animé d'un mouvement de rotation pendant le dépôt. La description des conditions de pression n'est pas claire ; d'après [38], la pression avant dépôt est égale à  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar alors que d'après la figure 32 de [39], reproduite ici sur la figure 1.12(gauche), on peut penser que la pression avant dépôt est autour de  $10^{-5}$  mbar. Les films sont déposés sur des substrats cristallins de silicium ou de germanium, de température entre 20 °C (substrats non chauffés) et 285 °C. La vitesse de croissance des films est fixée à 0.5 ou 1.0 nm · s<sup>-1</sup> (les auteurs n'indiquent pas à laquelle des deux vitesses les données qu'ils reportent sont obtenues). Leur épaisseur finale varie entre 120 nm et 700 nm.

Toutes les mesures de Leplan *et. al.* sont effectuées *ex situ*, c'est-à-dire hors de l'enceinte de dépôt ;

soit sous atmosphère ambiante, soit dans une autre enceinte mise sous vide (dans les deux cas, les films ont été mis à l'air avant la mesure). Dans la suite, nous essaierons toujours de préciser si les mesures reportées sont effectuées à l'air (sous atmosphère ambiante) ou sous vide. Si rien n'est précisé, c'est qu'elles sont effectuées à l'air.

Commençons par la composition chimique des films. Leplan *et. al.* la mesurent sous vide par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (SRR), mais ils ne précisent pas quand leurs mesures sont réalisées. Dans [38], ils affirment que le rapport  $S_{O/Si}$  du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium est indépendant de la température du substrat et de la pression d'oxygène dans l'enceinte et est égal à 2. Au contraire, dans [39] Leplan observe que  $S_{O/Si}$  fluctue entre 2.12 et 1.95 pour des pressions pendant dépôt entre  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar et  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar.

En complétant la mesure de SRR par celle de l'épaisseur du film, Leplan *et. al.* en évaluent la densité. Leurs résultats sont représentés sur la figure 1.12 (gauche). On voit clairement que la densité dépend à la fois de la pression d'oxygène  $P_{O_2}$  dans l'enceinte et de la température du substrat  $T_s$  pendant le dépôt. Plus la pression d'oxygène est élevée, moins le film est dense. Ainsi, entre  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar et  $3 \cdot 10^{-4}$  mbar, la densité du film passe de  $1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  à  $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  sur un substrat non chauffé. Lorsque le substrat est chauffé, la densité du film diminue : elle décroît de près de  $0.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  lorsque  $T_s$  passe de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Les contraintes résiduelles mesurées à l'air suivent également des tendances claires [voir figure 1.12 (droite)] : les films qui peuvent être en tension ou en compression suivant les conditions du dépôt, sont d'autant plus en compression que la température du substrat est élevée ou que la pression d'oxygène est faible. Notons que selon les auteurs, ces données ne dépendent ni de l'épaisseur du film ni de l'angle d'incidence du flux de vapeur avec la normale au substrat pendant le dépôt (pour des angles entre  $0^\circ$  et  $60^\circ$ ).

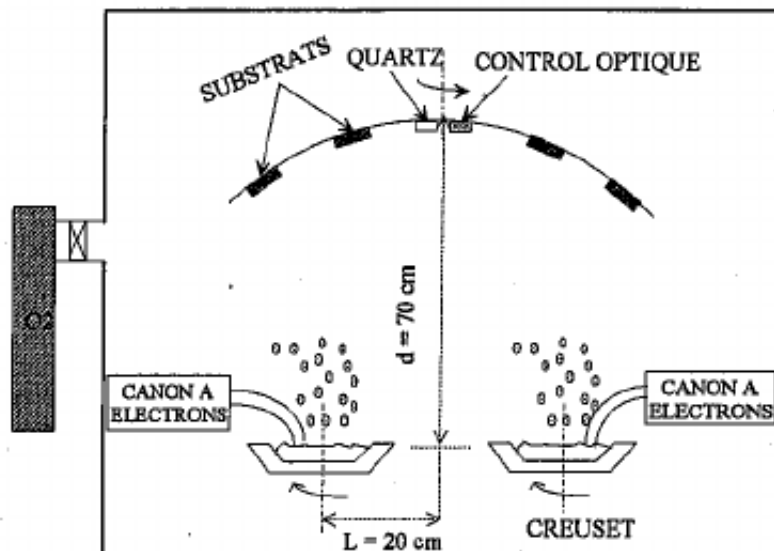


FIGURE 1.11. Enceinte Balzers BAK 760 utilisée dans [39, 38].

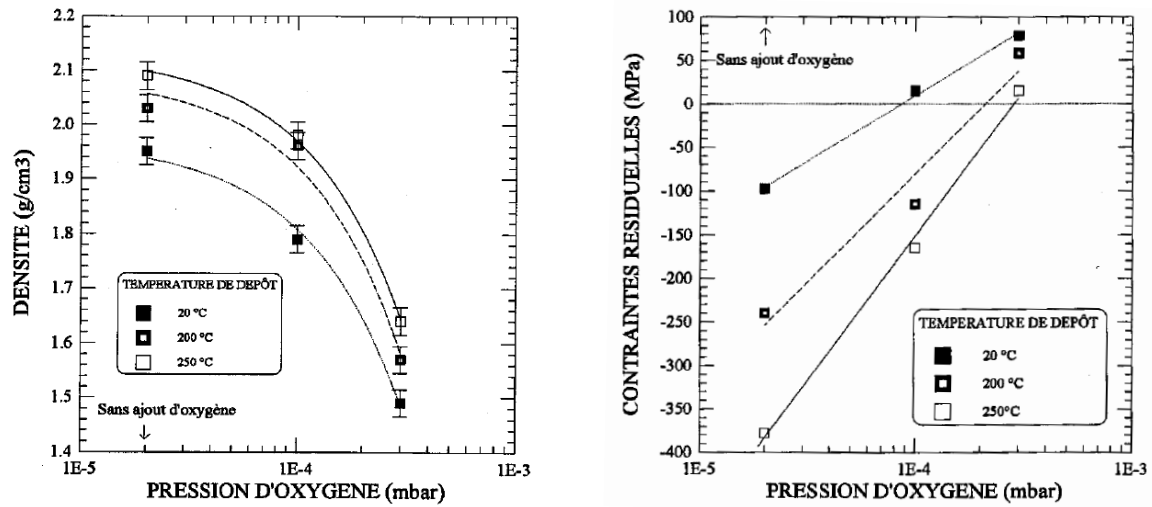


FIGURE 1.12. Densité et contraintes résiduelles des films de silice déposés par canon à électron dans [39]. **Gauche** : Densité des films après mise à l'air (on ne sait pas après combien de minutes ou de jours de vieillissement à l'air). **Droite** : Contraintes résiduelles des films déposés sur un substrat en silicium, sous atmosphère ambiante, après 40 jours de vieillissement à l'air.

Pour comprendre l'évolution des contraintes avec la température du substrat et la pression d'oxygène, Leplan *et. al.* commencent par identifier plusieurs contributions à la contrainte résiduelle totale  $\sigma_{res}$ , mesurée sous atmosphère ambiante [81] : les contraintes intrinsèques  $\sigma_{int}$  générées durant le processus de dépôt ; les contraintes thermiques  $\sigma_{the}$  induites par le refroidissement du système substrat/film depuis la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ; les contraintes extrinsèques  $\sigma_{ext}$  qui apparaissent lorsque le film est mis en contact avec l'air. Ils écrivent, en suivant la démarche de Kinoshita [81] :

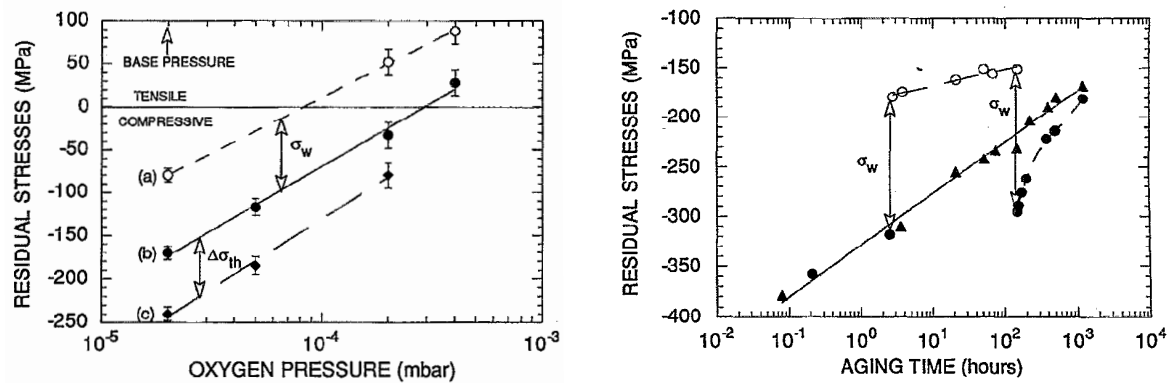
$$\sigma_{res} = \sigma_{int} + \sigma_{the} + \sigma_{ext} \quad (1.6)$$

Les contraintes thermiques sont supposées entièrement causées par la différence entre les coefficients thermiques du film et du substrat. Elle s'expriment comme [81, 82] :

$$\sigma_{the} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_s - \alpha_f) dT = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T_1 - T_2) \quad (1.7)$$

où  $E_f$  et  $\nu_f$  sont les modules d'Young et le coefficient de Poisson du film,  $\alpha_f$  et  $\alpha_s$  les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat, et  $T_1$  et  $T_2$  les températures initiale et finale du système. Leplan *et. al.* n'ont pas de moyen direct de vérifier que leurs données obéissent bien à cette relation, ce qui demanderait de mesurer la variation de contrainte lors de cycles de chauffage et refroidissement dans l'enceinte de dépôt sous vide. Ils procèdent cependant à une vérification partielle en effectuant ces cycles sous vide, mais hors de l'enceinte de dépôt [39, 77].

Pour tester l'effet de substrat, les auteurs ont effectué des dépôts sur deux substrats différents, l'un de silicium, l'autre de germanium [voir figure 1.13(gauche)]. À conditions identiques, ils mesurent une différence de contrainte de  $53 \pm 7$  MPa [voir figure 1.13(gauche), courbes (b) et (c)], ce qui est compatible avec la différence des contraintes thermiques pour ces deux substrats. En effet, en utilisant



**FIGURE 1.13.** Contraintes résiduelles de films déposés par canon à électron dans [38]. **Gauche :** Contraintes résiduelles en fonction de la pression d’oxygène, pour des films déposés sur des substrats de Si (a,b) ou de Ge (c) à 200 °C. Les mesures sont réalisées à l’air (b,c) ou sous vide (a), 20 jours après le dépôt. **Droite :** Contraintes résiduelles en fonction du temps après remise à l’air, pour deux films déposés sur le substrat en silicium à 200 °C, sous une pression d’oxygène de 10<sup>-4</sup> mbar. Le premier échantillon est maintenu à l’air pendant toute la mesure (triangles pleins), tandis que le deuxième échantillon est d’abord à l’air (cerles noirs pleins) puis mis sous vide, à 5 · 10<sup>-5</sup> mbar (cercles noirs ouverts), puis remis à l’air (cercles noirs pleins).

l’équation 1.7, avec les valeurs de modules d’Young et de coefficient de Poisson de la silice pour le film, on obtient :  $\Delta\sigma_{Si-Ge} = \frac{E_{SiO_2}}{1-\nu_{SiO_2}} (\alpha_{Si} - \alpha_{Ge}) \Delta T = 54 \text{ MPa}$ . Ils en déduisent que la somme  $\sigma_{int} + \sigma_{ext}$  est indépendante du substrat, autrement dit que c’est une propriété du film déposé.

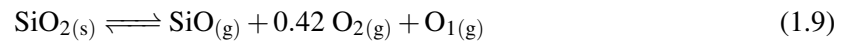
Leplan *et. al.* ne réalisent pas de mesures *in situ* ; ils ne peuvent donc pas accéder directement au saut de contrainte attendu à la remise à l’air : ce saut de contrainte a été étudié par Hirsch [83], qui l’a relié à l’adsorption de molécules d’eau dans les pores des films. Selon leur orientation, les molécules d’eau adsorbées sur la surface des pores se repousseraient ou s’attireraient, mettant le film en compression ou en tension, respectivement. Comme ils n’ont pas accès au saut de mise à l’air, Leplan *et. al.* vont étudier le saut de contrainte lors de la remise sous vide. Ce type de mesure est illustré sur la figure 1.13(droite), où est représentée l’évolution des contraintes en fonction du temps pour deux systèmes déposés dans les mêmes conditions. Un des systèmes est maintenu à l’air pendant toute la mesure tandis que l’autre est d’abord maintenu à l’air, puis remis sous vide, puis remis à l’air. Pour l’échantillon remis sous vide, on observe un saut de contrainte (tensile) lors la remise sous vide, et un saut de contrainte, de même amplitude mais de signe opposé, lors de la remise à l’air. Parallèlement aux mesures de ces sauts de remise sous vide, Leplan *et. al.* utilisent des mesures de spectroscopie infrarouge pour évaluer la présence d’eau dans les films. Ils constatent que lorsqu’un film est remis à l’air, la bande d’absorption caractéristique des molécules d’eau augmente nettement par rapport à celle mesurée sous vide [39]. Cette première mesure valide la présence d’eau adsorbée dans les films. Ensuite, au lieu de remettre le film à l’air, ils étudient les sauts de contraintes lors de cycles : mise sous vide puis mise sous atmosphère contrôlée (air, acétone, propanol, diazote, eau) [39]. Ces mesures leur permettent de retrouver (en supposant que le nombre de molécules adsorbées par unité de surface est le même quelque soit le gaz résiduel) la tendance proposée par Hirsch, selon lequel la contrainte d’adsorption est proportionnelle au carré du moment dipolaire des molécules adsorbées.

Sur la figure 1.13(droite), on voit que la contrainte résiduelle de l'échantillon maintenu à l'air évolue pendant plusieurs jours, en augmentant logarithmiquement avec le temps. Pour les films maintenus à l'air, Leplan *et. al.* observent qu'au cours du temps la bande d'absorption infrarouge correspondant à la vibration de la liaison silanol Si–OH devient de plus en plus intense et que comme pour la contrainte, son intensité croît logarithmiquement avec le temps [39, 78]. Ils attribuent cette évolution à l'activation de réactions d'hydrolyse, entre les molécules d'eau adsorbées et le film de SiO<sub>2</sub>. Par contre, aucune explication claire n'est donnée pour expliquer pourquoi cette réaction contribuerait à mettre les films en tension. Notons que ce type de réaction est connu pour faciliter la propagation de fractures dans la silice [84, 85, 86, 87].

À partir des opérations décrites jusqu'ici, Leplan *et. al.* accèdent aux mesures de contrainte intrinsèque en utilisant :

$$\sigma_{int} = \sigma_{res} - \sigma_{the} - \sigma_{ext} \quad (1.8)$$

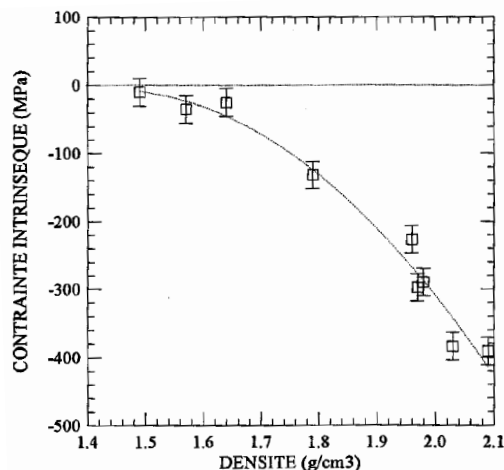
Leurs mesures sont reportés en fonction de la densité des films sur la figure 1.14. Les contraintes intrinsèques sont toujours compressives, même à des densités assez faibles, où l'on pourrait s'attendre à ce que la présence de pores mette le film en tension. Pour expliquer ces contraintes, Leplan *et. al.* s'appuient sur une analyse de la composition du gaz en équilibre avec de la silice chauffée entre 1600 K et 2500 K. Grâce à une étude de thermodynamique, ils déduisent que la réaction suivante se produit au niveau de la source :



Ainsi, selon eux, les molécules à l'arrivée sur la surface en train de croître sont principalement des molécules de SiO et de O<sub>2</sub>, qui se condensent selon :



Cette réaction, qu'ils qualifient "d'oxydation", des O<sub>2</sub> évaporées avec les molécules de SiO sur la surface du film conduirait à une augmentation du volume molaire local et serait ainsi responsable de la mise en compression du film. Les auteurs n'ont pas d'explication claire pour relier l'évolution de la contrainte intrinsèque avec la densité (voir figure 1.14). Par ailleurs, on rappelle que dans ces expériences, la densité des films diminue lorsque la pression d'oxygène dans l'enceinte augmente, donc les contraintes deviennent de moins en moins compressives à mesure que la pression d'oxygène augmente. Il y a donc déjà une contradiction dans le fait d'invoquer une réaction d'oxydation pour expliquer une contrainte compressive alors qu'en même temps, dans des conditions qui favorisent ce type de réaction, la contrainte est moins en compression. En fait, Leplan *et. al.* distinguent, sans le dire, les molécules de O<sub>2</sub> évaporées de celles issues du gaz résiduel. Comme ils obtiennent les mêmes résultats avec du gaz neutre d'argon que du O<sub>2</sub>, ils supposent que le gaz résiduel n'intervient qu'en ralentissant les particules évaporées. À partir de là, ils expliquent l'évolution de la densité avec la pression de gaz résiduel en s'appuyant sur les résultats de Mueller [88], qui a produit numériquement (dépôts de particules de Lennard-Jones en 2D) des films poreux partiellement cristallins, et montré que la densité de ces films diminuait à mesure que l'énergie des atomes incidents diminuait. Selon



**FIGURE 1.14.** Contraintes intrinsèques en fonction de la densité, dans les films de  $\text{SiO}_2$  déposés par canon à électron par Leplan *et. al.*. La figure est extraite de [39].

Leplan *et. al.*, les particules évaporées sont ralenties quand la pression de gaz augmente, ce qui entraîne la diminution de la densité des films.

Il est important de noter que les interprétations de Leplan *et. al.* sont conditionnées par une hypothèse forte, et non argumentée : l'énergie des particules évaporées est de l'ordre de  $\simeq 0.2\text{eV}$ .

### Travaux de Scherer *et. al.*

Scherer *et. al.* [41] déposent des films de silice d'environ 120 nm d'épaisseur par vaporisation par canon à électrons de silice. L'objectif de leur étude est de comprendre comment la présence de gaz dans l'enceinte affecte les propriétés des films.

Les dépôts sont réalisés dans une machine similaire à celle représentée sur la figure 1.1. La pression avant dépôt est de  $1.5 \cdot 10^{-5}$  mbar. L'enceinte n'est pas chauffée et la température de la chambre pendant l'évaporation reste proche de la température ambiante (entre  $20^\circ\text{C}$  et  $30^\circ\text{C}$ ). Aucune information n'est donnée sur le canon à électrons, mais on sait que c'est un canon Leybold ESV 6 [89], où le chiffre 6 signifie vraisemblablement que la tension d'accélération des électrons est de 6 keV. Il semble que les substrats aient été préalablement nettoyés avec un bombardement par faisceau d'ions, notamment pour activer la désorption des molécules d'eau. Les dépôts sont tous réalisés à une vitesse de croissance constante, égale à  $1\text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour étudier l'influence du gaz résiduel sur les propriétés des films déposés, Scherer *et. al.* injectent dans l'enceinte de la vapeur d'eau, de l'oxygène ou de l'argon une fois le vide de base établi. Le gaz est introduit dans l'enceinte selon un débit asservi à la pression totale. Les valeurs des pressions reportées correspondent à la pression totale dans l'enceinte pendant le dépôt. Pour finir, les auteurs ont mesuré les contraintes résiduelles, la densité, et les spectres infrarouges des films.

Contrairement à Leplan *et. al.*, Scherer *et. al.* mesurent directement les contraintes intrinsèques, pen-



dant le dépôt. Leurs mesures *in situ* sont reportées sur le graphe de gauche de la figure 1.15. Les auteurs reportent la contrainte intégrée  $s$  (dans l'épaisseur  $e$  du film) au cours du temps :

$$s(e) = \int_0^e \frac{1}{2} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) dz \quad (1.11)$$

où  $z$  est la normale à la surface de dépôt et  $x$  et  $y$  les coordonnées dans le plan formé par le film (voir figure 1.7). Pendant le dépôt, la vitesse de croissance étant constante, on peut supposer que l'épaisseur du film est proportionnelle au temps, si bien que la dérivée ( $ds/de$ ) de la contrainte intégrée et son accroissement total ( $s(e_f)/e_f$ , avec  $e_f$  l'épaisseur finale) correspondent respectivement à la contrainte à l'épaisseur  $e$  et à la contrainte moyenne dans toute l'épaisseur du film.

Les mesures mettent en évidence trois étapes :

1. Pendant le dépôt, quelles que soient les conditions, le film croît en compression. Lorsqu'aucun gaz résiduel n'est ajouté, la contrainte intégrée décroît linéairement, ce qui signifie que la contrainte est constante dans l'épaisseur du film. De plus, sa valeur est fixée dès les tout premiers instants du dépôt : elle est égale à 365 MPa (si l'on suppose, comme le disent les auteurs, que le film a une épaisseur de 120 nm) ou 400 MPa (si l'on suppose que le film a une épaisseur de 110 nm, ce qui est suggéré par la vitesse de croissance de  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$  et la durée du dépôt : 110 s).
2. Après le dépôt, l'enceinte est maintenue sous vide pendant environ 6 min. Pour toutes les conditions, la contrainte moyenne dans le film atteint une valeur constante et, sans gaz additionnel, elle reste stationnaire (elle l'est depuis les premiers instants du dépôt).

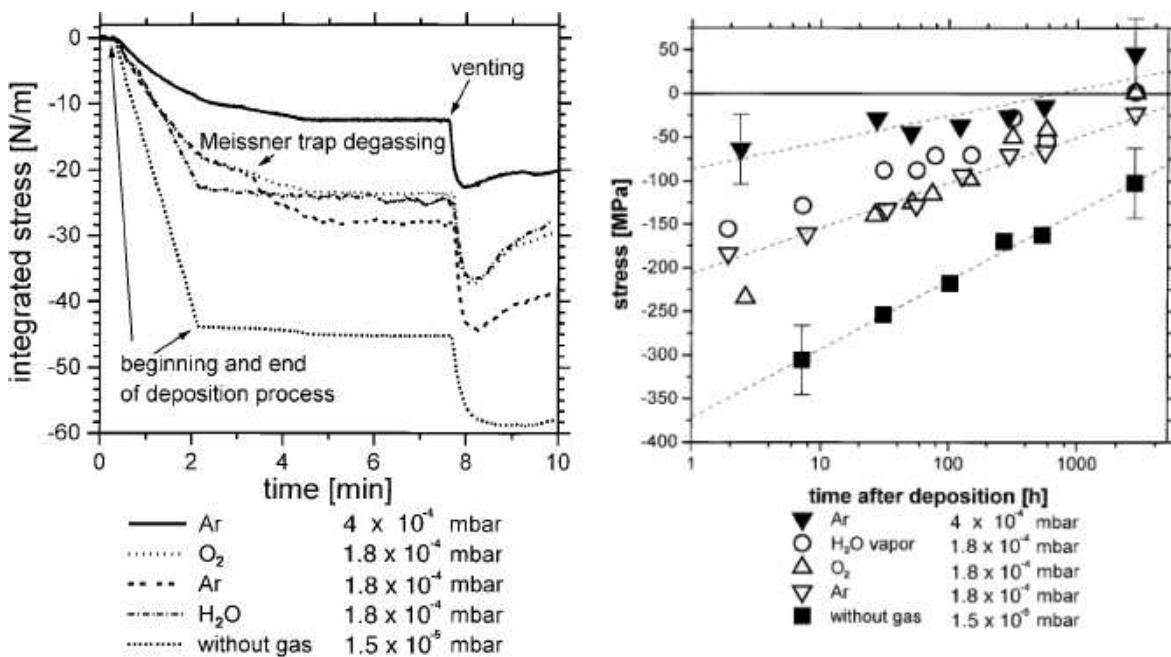


FIGURE 1.15. Contraintes résiduelles dans des films de  $\text{SiO}_2$  déposés sous différentes conditions. **Gauche** : Mesure *in situ* de la contrainte intégrée en fonction du temps. **Droite** : Contrainte moyenne en fonction du temps, mesurée après déposition. Les figures sont tirées de [41].

- À la mise à l'air, on observe dans tous les cas un saut de contrainte en compression. Pour le dépôt sans gaz additionnel, le film se comprime d'environ 120 MPa en 1 min.

Les contraintes mesurées *ex situ* sont reportées sur la figure 1.15(droite). On voit que quel que soit le dépôt, la contrainte croît logarithmiquement avec le temps, sur plus de 2000 h. Les dépôts sous atmosphère d'argon se mettent même sous tension après environ deux mois.

La densité est évaluée par ellipsométrie spectroscopique et sonde à quartz ou par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (SRR). Les résultats sont reportés sur la figure 1.16. De manière générale, la densité décroît lorsque la pression de gaz dans l'enceinte augmente. Sans gaz additionnel, elle est de  $2.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Pour les dépôts avec du gaz additionnel (argon ou eau) à  $1.8\cdot 10^{-4}$  mbar, elle est de l'ordre de  $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Avec une pression d'argon de  $4\cdot 10^{-4}$  mbar, la densité obtenue est de  $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Notons que la densité de la silice amorphe, à température ambiante et pression atmosphérique, est de  $2.21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

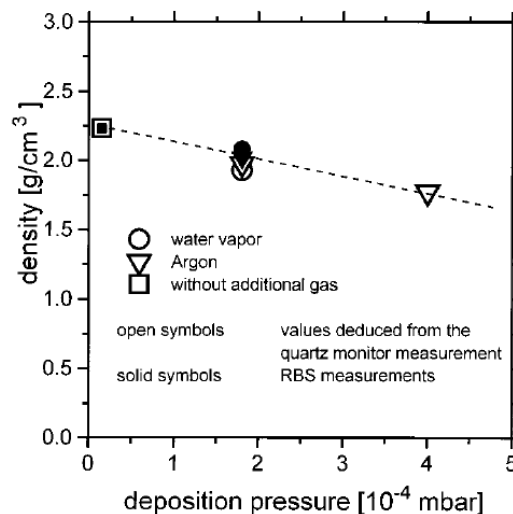


FIGURE 1.16. Densité de films de silice déposés sous différentes conditions. La figure est tirée de [41].

Les mesures par SSR permettent de déterminer la composition des films, notamment le rapport  $S_{\text{O}/\text{Si}}$  du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium. Les données ne sont pas reportées pour chaque condition de dépôt, mais d'après les auteurs, la stœchiométrie varie de 2.03 à 2.09, ce qui semble être des écarts très faibles.

Scherer *et. al.* reportent aussi des modules élastiques obtenus par nanoindentation. Les films sont chargés (à l'aide de pointes en diamant de type Berkovich) sur une profondeur de 20 nm et le module d'Young est mesuré à partir des courbes de décharge. Scherer *et. al.* notent que lorsque la pression augmente le module d'Young passe de 48 à 35 GPa. À titre de comparaison, le module d'Young de la silice vitreuse vaut 65 GPa.

Pour finir, les auteurs mesurent les spectres infrarouges des films (hors de l'enceinte). Un exemple de spectre est reporté sur la figure 1.17. Scherer *et. al.* se concentrent sur la bande d'absorption autour de  $1050 \text{ cm}^{-1}$ . Cette région du spectre a fait l'objet de nombreuses études [90, 91, 92, 93, 94].

Elle correspond au mode de vibration de type élongation antisymétrique de l'atome d'oxygène [voir figure 1.17(droite)]. La position du pic de cette bande est une fonction croissante de l'angle de la liaison Si – O – Si [92]<sup>1</sup>. Il est situé à  $1085\text{ cm}^{-1}$  pour un angle de  $145^\circ$  (comme dans le cristal de quartz- $\alpha$  et la silice vitreuse [93, 92]).

L'évolution de la position du pic avec le temps, pour des dépôts réalisés en présence de différents gaz résiduels, est représentée sur la figure 1.18. D'abord, la position du pic est toujours inférieure à celle dans la silice vitreuse dans son état naturel. Scherer *et. al.* remarquent par ailleurs que lorsque la pression de gaz dans l'enceinte augmente (les films sont moins en compression), la position du pic augmente aussi. De la même manière, au cours du temps, alors que la contrainte dans les films évolue vers un état moins en compression, la position du pic augmente encore. Pour aller plus loin, ils représentent la contrainte dans les films en fonction de la position du pic et notent une relation monotone claire [voir figure 1.18(droite)]. Pour interpréter cette relation, Scherer *et. al.* s'appuient sur l'explication de Leplan *et. al.*, et suggèrent que l'oxydation du film contribue à diminuer l'angle de la liaison Si – O – Si. Cet écart des liaisons Si – O – Si par rapport à une configuration naturelle serait l'origine microscopique de la compression observée dans les films de silice.

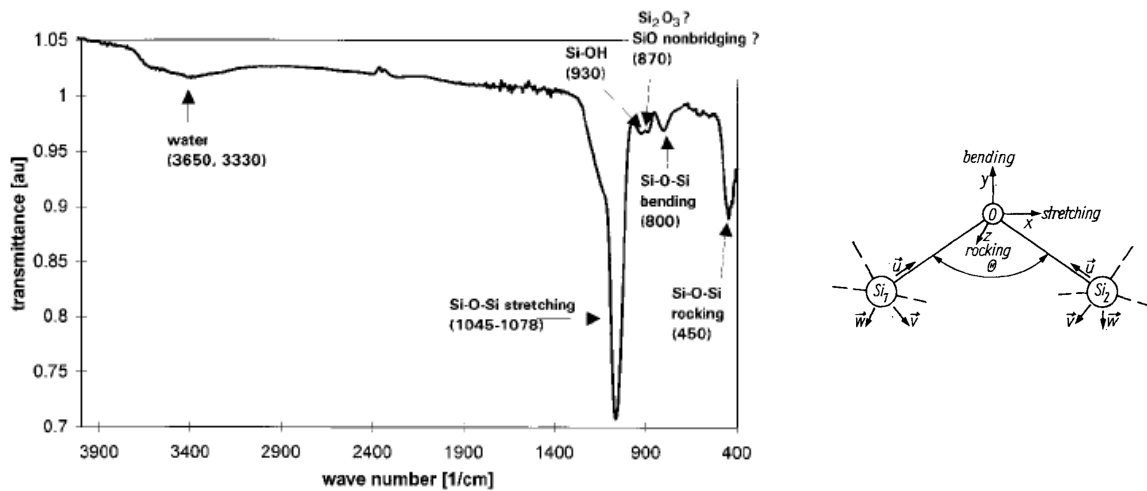


FIGURE 1.17. Spectre de transmission infrarouge, La figure de gauche est tirée de [41]. La figure de droite est extraite de [93]. Elle montre les modes de vibration en élongation de l'unité Si – O – Si : symétrique à droite, antisymétrique à gauche.

1. En fait, la position du pic dépend également de la stœchiométrie du film déposé : elle diminue lorsque le rapport  $S_{O/Si}$  diminue [95].

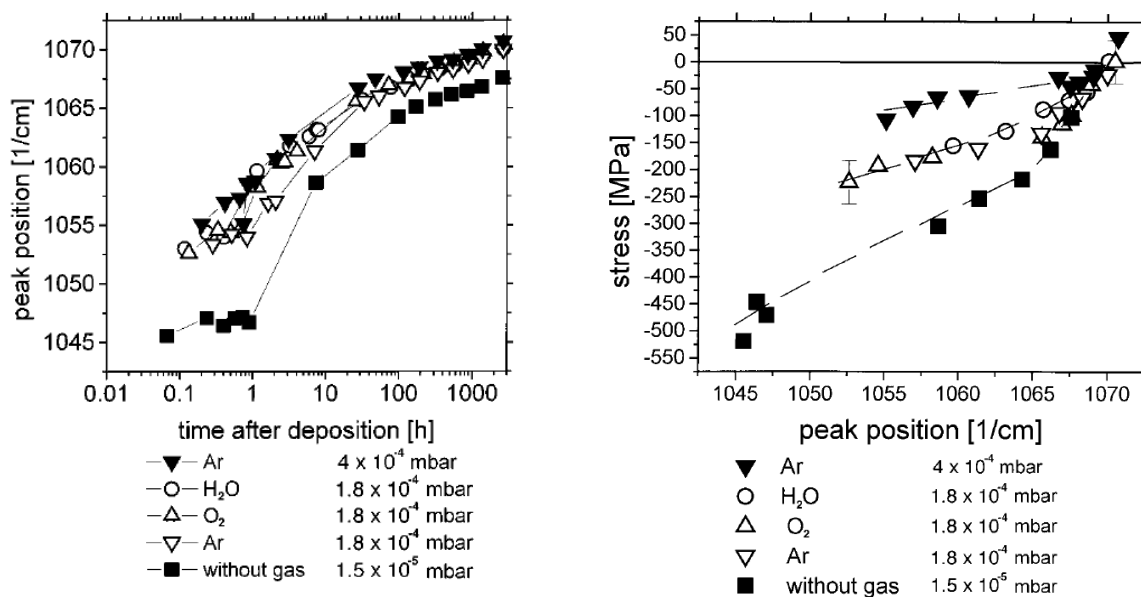


FIGURE 1.18. *Gauche* : Position du pic d'absorption infrarouge, pour l'élongation antisymétrique de l'oxygène dans les liens Si – O – Si. *Droite* : Contrainte résiduelle dans les films en fonction de la position du pic. Les figures sont tirées de [41].

## 1.4. Conclusions et questions posées par l'état de l'art

De nombreuses techniques existent pour déposer des films d'oxyde de silicium. Lorsque les substrats sont peu résistants aux températures élevées (comme c'est le cas pour les verres ophtalmiques), c'est l'évaporation sous vide qui est utilisée. Dans ce chapitre, nous avons présenté les travaux les plus complets qui ont étudié le dépôt de films d'oxyde de silicium en utilisant cette méthode.

### 1.4.1. Structure et état de contrainte des films

Tout d'abord, tous les travaux expérimentaux portant sur la microstructure des films d'oxyde de silicium préparés par évaporation sous vide indiquent que ces films sont amorphes et ne développent aucune morphologie spécifique (îlots, colonnes,...) pendant la croissance. Ces conclusions sont tirées de mesures de diffraction d'électrons [56, 96], de microscope électronique en transmission [96] et à balayage [75], et de mesures de la rugosité de leur surface par microscopie à force atomique [75]. Par ailleurs, ces films sont généralement moins denses que les verres de même composition chimique produits par trempe, mais on ne sait pas s'ils contiennent des pores, comme cela est suggéré dans [40, 96], et quel serait leur taille.

Les films déposés par évaporation sous vide de SiO ou SiO<sub>2</sub> sont le siège de contraintes résiduelles qui peuvent atteindre plusieurs centaines de MPa. Ces contraintes apparaissent dès la phase de croissance (on parle alors de contraintes intrinsèques) et évoluent pendant toute la durée de la fabrication (notamment à cause d'éventuels changements de température, de l'ouverture de l'enceinte ou du contact prolongé avec l'air ambiant). Comme le montrent les données de Hill et Hoffman et Scherer *et al.*, sous vide poussé la contrainte est quasi stationnaire, depuis le tout début du dépôt jusqu'à ce que les films soient mis à l'air (voir figure 1.15). Cette observation fournit deux informations sur les films qui croissent sous vide poussé :

- Si des hétérogénéités de structure existent à grande échelle, elles ne jouent aucun rôle dans l'établissement de la contrainte pendant leur croissance.
- La contrainte n'est pas affectée par les éventuels mécanismes de relaxation (de temps caractéristique compris entre quelques secondes et quelques minutes) qui pourraient se produire sous vide, pendant ou après le dépôt.

Nous reviendrons sur cette dernière observation au chapitre suivant.

Les faibles densités et les grandes contraintes dans les films d'oxyde de silicium déposés à température ambiante suggèrent qu'ils sont dans un état d'énergie beaucoup plus élevé que les verres produits par refroidissement d'un liquide qui aurait relaxé à haute température, et témoignent du caractère très hors d'équilibre du procédé de dépôt étudié.

### 1.4.2. Cohérence des résultats expérimentaux

Une conséquence de la nature hors d'équilibre du dépôt est que les propriétés des films dépendent très sensiblement des conditions de leur fabrication. Les études que nous avons présentées cherchent à décrire et comprendre cette dépendance, cependant, les données qui y sont reportées et les interprétations proposées comportent des incohérences majeures.

Par exemple, pour les dépôts à partir de monoxyde de silicium, les propriétés des films déposés par Hass [56], Novice [37], Priest *et al.* [33] dépendent très fortement de la température de la source (entre 1200 et 1600 °C, les contraintes résiduelles des films maintenus sous vide passent de compressives à tensiles). Au contraire, sur la même gamme de température Hill et Hoffman affirment que les contraintes intrinsèques ne dépendent pas de la température de la source.

Pour les dépôts à partir de silice, alors que les travaux de Leplan *et al.* [39, 38] et Scherer *et al.* [41] sont apparemment réalisés dans des conditions semblables et que leurs interprétations se rejoignent, les résultats obtenus sont en réalité très différents. Par exemple, Scherer *et al.* réalisent un dépôt sous une pression d'oxygène de  $1.8 \cdot 10^{-4}$  mbar et sur un substrat non chauffé. Dans ces conditions, la contrainte résiduelle mesurée juste après mise à l'air est de  $-230$  MPa et la densité est égale à  $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dans les mêmes conditions (pression d'oxygène de  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar, substrat non chauffé), Leplan *et al.* mesurent juste après mise à l'air des contraintes de  $-10$  MPa et une densité de  $\simeq 1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Ces différences sont très importantes et restent inexplicables.

Il y a donc des incohérences, au moins apparentes, entre les travaux que nous avons résumés, en

particulier concernant le rôle de la température de la source pour les dépôts à partir de SiO et les mesures de densité et de contrainte pour les films déposés à partir de SiO<sub>2</sub>.

### 1.4.3. Principales questions

La forte variabilité des résultats expérimentaux ne peut s'expliquer que par le manque d'information sur certains paramètres qui pourraient être déterminants. Une première question est donc d'identifier quels sont les paramètres process importants pour un dépôt d'évaporation sous vide (niveau de vide, technique de vaporisation de la source, vitesse de croissance, température du substrat, taille et configuration de l'enceinte,...), et comment ils affectent les conditions de dépôt au niveau du film en train de croître (composition et vitesse des particules incidentes,...).

Le deuxième problème concerne l'absence d'explication claire et cohérente de l'origine des contraintes intrinsèques. Alors que les contraintes thermiques (différence des coefficients de dilatation thermique du substrat et du film) et extrinsèques (adsorption d'eau à la remise à l'air et réaction d'hydrolyse) semblent bien comprises, on a vu que ce n'est pas du tout le cas pour les contraintes intrinsèques. Cela s'explique parce qu'elles sont difficiles à mesurer (il faut instrumenter l'enceinte de dépôt pour réaliser des mesures *in situ*), parce qu'elles résultent des détails des mécanismes de croissance (qui ne peuvent pas être déduits directement de mesures expérimentales), et parce que dans une expérience d'évaporation sous vide faire varier un seul paramètre du process peut avoir différents effets sur les conditions de dépôt à la surface du film. Par exemple, ajouter du dioxygène peut à la fois induire des effets d'oxydation et ralentir les particules éjectées. Ces difficultés sont absentes des simulations atomistiques, qui permettent de reproduire une croissance atome par atome, dans des conditions de dépôt parfaitement contrôlées. Nous allons donc mettre en œuvre des simulations numériques pour compléter les expériences et finalement essayer d'identifier l'origine des contraintes intrinsèques dans les films déposés par évaporation sous vide de SiO ou SiO<sub>2</sub>.