



HAL
open science

Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactivés

Frédéric Perry

► **To cite this version:**

Frédéric Perry. Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactivés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1996. Français. NNT : 1996NAN10324 . tel-01753538

HAL Id: tel-01753538

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753538>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R. Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés

Ecole Doctorale PROMEN, Procédés, Mécanique, Energie

Thèse

présentée devant l'Université Henri Poincaré, Nancy 1

par

Frédéric PERRY

en vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 en Physique des Plasmas et Optoélectronique



**DIAGNOSTIC D'UN PLASMA DE PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON :
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES POSSIBILITES DE CONTROLE D'UN PROCEDURE
DE DEPOT D'ALUMINE EN CONDITIONS REACTIVES**

travail effectué au
Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (URA 1402), INPL, Nancy
en collaboration avec le
Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (URA 835), Université Henri Poincaré, Nancy 1

soutenance publique le 15 novembre 1996 devant le jury composé de

Président : Mr. M. FABRY
Rapporteurs : Mme C. LEBORGNE
Mr B. GROLLEAU
Examineurs : Mr. C. FRANTZ
Mr. G. HENRION
Mr. P. PIGEAT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS URA 1402) de l'Institut National Polytechnique de Lorraine en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés (LPMI URA 835) de l'Université Henri Poincaré Nancy 1.

Je tiens à remercier messieurs les professeurs Michel GANTOIS et Jean René CUSSENOT, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Madame Chantal LEBORGNE, chargée de recherche au CNRS, et Monsieur le professeur Bernard GROLLEAU ont accepté de participer au jury et de porter un jugement critique sur ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Ma reconnaissance s'adresse également à monsieur le professeur Michel FABRY, actuel directeur du LPMI qui s'est joint au jury et qui a examiné avec attention mon travail.

Pour m'avoir associé aux travaux de son équipe de recherche, pour l'intérêt qu'il a porté à l'aboutissement de ces recherches et pour sa participation au jury, je remercie monsieur le professeur Claude FRANZ.

Je tiens particulièrement à remercier messieurs Gérard HENRION et Philippe PIGEAT, d'avoir dirigé ce travail. Outre les discussions que nous avons eues ensemble, leurs conseils, leur soutien, leurs encouragements et leur disponibilité de chaque instant m'ont été très précieux pour mener à bien ce travail.

J'exprime ma sincère gratitude à l'ensemble des personnels du LSGS et du LPMI pour leur accueil au sein des deux laboratoires avec une mention particulière pour les équipes techniques (sans oublier les membres de l'atelier fer de l'Ecole des Mines) qui ont su répondre à mes diverses demandes avec compétence et bonne humeur.

Henri MICHEL m'a offert l'opportunité d'effectuer mes stages de maîtrise puis de DEA au

LSGS qui ont été à l'origine de ce travail. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

Ces propos ne seraient pas complets s'ils ne mentionnaient l'ensemble des personnes qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide et leur soutien. Un grand merci donc à :

Mes parents pour m'avoir incité à poursuivre dans cette voie,

Bruno, dit le "professeur Stauder" pour m'avoir révélé, initié et fait comprendre, sans l'aide d'un dictionnaire, ce qu'est la pulvérisation cathodique magnétron. Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans son art de la bidouille,

"Papa Tchouf" pour ses bons conseils,

Alain pour avoir accepté de parler de PVD avec un PDV,

Robert (amoureux s'il en est de la physique) pour nos réflexions scientifiques intenses et nocturnes, et Isabelle pour sa gentillesse et sa patience,

Nathalie pour les folles nuits passées avec nostalgie à pianoter sur un clavier de Mac Intosh,

Carole et Christian, Denis, les Freds, Gêrôme, Hamidou, J'mi le roi de la confiture, Jeff, Linda, Martine, Maud, Sylvère, Thierry la ratatouille de l'espace, et tous les autres que je n'oublie pas mais qu'il serait trop long de citer ici.

Enfin, les mots me manquent pour exprimer ma gratitude et mes remerciements à Isabelle pour m'avoir soutenu, supporté et encouragé pendant ces années.

Que Côme et Lucas veuillent bien me pardonner mes absences et mes sautes d'humeur lors de la phase finale de mise en forme de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
1 : Pulvérisation cathodique magnétron	9
1.1 : La pulvérisation cathodique	9
1.1.1 : Interaction ion-surface	
1.1.2 : Rendement de pulvérisation	
1.1.3 : Vitesse de pulvérisation	
1.2 : La configuration magnétron	13
1.2.1 : Principe	
1.2.2 : Mouvements des électrons	
1.2.3 : Densité d'ionisation	
1.2.4 : Caractéristique courant - tension	
1.2.5 : Conclusion	
2 : Pulvérisation réactive : approche microscopique	20
2.1 : Introduction	20
2.2 : Modification de la surface de la cible	20
2.3 : Modification des propriétés physiques de la cible	21
2.3.1 : Influence de l'état de surface sur le taux de pulvérisation (S)	
2.3.2 : Emission électronique secondaire	
2.4 : Particules présentes dans la décharge	24
2.4.1 : Atmosphère neutre	
2.4.2 : Atmosphère réactive	
2.4.3 : Cas du système aluminium-oxygène	
2.5 : Mécanismes d'élaboration du dépôt sur le substrat	31
2.5.1 : Enrichissement du dépôt en métalloïde : influence de la réactivité du couple métal-métalloïde	
2.5.2 : Propriétés des dépôts	
3 : Le procédé de pulvérisation réactive. Phénoménologie, modélisation et contrôle	32
3.1 : Le phénomène d'instabilité en pulvérisation réactive	33
3.1.1 : Débit croissant	
3.1.2 : Débit décroissant	
3.1.3 : Existence d'un domaine d'instabilité et conséquences	

3.2 : Interprétation physique	36
3.2.1 : Critères de stabilité	
3.2.2 : Vitesse critique et couplage des paramètres	
3.2.3 : Stabilisation du système	
3.2.4 : Réduction du domaine inaccessible en concentration dans le dépôt	
3.3 : Modélisation	42
3.3.1 : Bilan de consommation de gaz réactif à l'équilibre	
3.4 : Contrôle du procédé	48
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL	53
1 : Le réacteur de traitement	53
2 : Dispositif d'analyse du plasma	56
2.1 : La spectrométrie d'émission optique	57
2.1.1 : Principe	
2.1.2 : Appareillage	
2.2 : Sondes électrostatiques	62
2.2.1 : Principe	
2.2.2 : Détermination des paramètres électroniques	
2.2.3 : Dispositif expérimental de mesure par sonde électrostatique	
2.2.4 : Détermination des paramètres du plasma	
2.2.5 : Influence de la contamination de la sonde par le dépôt sur les mesures	
2.2.6 : Nouveau dispositif de sonde de Langmuir	
2.3 : Spectrométrie de masse	75
CHAPITRE III : EVALUATION DES POSSIBILITES DE CONTROLE DU PROCEDE	77
Introduction	77
1 : Caractérisation du dispositif magnétron triode en pulvérisation réactive	78
1.1 : Paramètres expérimentaux extérieurs accessibles pour caractériser la décharge Al-O ₂	78
1.1.1 : Caractère périodique de la décharge	
1.1.2 : Evolution des paramètres expérimentaux choisis en fonction du débit d'oxygène introduit	
1.2 : Stabilité du dispositif expérimental	85
1.2.1 : Vitesse de pompage critique du système	
1.2.2 : Influence de la pression totale sur la vitesse de pompage critique	
1.2.3 : Cas du système Al-Ar-O ₂	
1.2.4 : Remarques	

1.3 : Caractérisation des dépôts obtenus	88
1.3.1 : Composition chimique et structure des dépôts élaborés	
1.3.2 : Qualité des dépôts d'alumine réalisés	
1.3.3 : Conclusion	
2 : Evolution de la décharge au cours du traitement - modification du dispositif expérimental	94
2.1 : Modification du plasma primaire	94
2.1.1 : Croissance d'un dépôt d'aluminium sur l'anode circulaire	
2.1.2 : Croissance d'un dépôt d'alumine sur l'anode circulaire	
2.2 : Conception d'un nouveau magnétron	96
2.2.1 : Caractéristiques techniques et cartographie du champ magnétique	
2.2.2 : Comportement de la configuration diode dans l'argon	
2.3 : Conclusion	101
3 : Nouvelle approche du contrôle du procédé de pulvérisation réactive	103
3.1 : Introduction	103
3.2 : Contrôle du procédé de pulvérisation réactive par une modulation de la puissance appliquée à la cible	103
3.3 : pulvérisation réactive en régime transitoire : première approche	105
3.3.1 : Influence de la périodicité d'un paramètre expérimental sur l'état d'équilibre d'un système	
3.3.2 : Systèmes de pulvérisation réactive	
3.4 : Conclusion	115
CHAPITRE IV : ETUDE ET INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DE LA DECHARGE	117
Introduction	117
1 : Evolution de la décharge au cours du traitement selon la configuration substrat à la masse ou substrat au potentiel flottant	118
1.1 : Configuration substrat à la masse (CSM)	118
1.2 : Configuration substrat au potentiel flottant (CSPF)	119
2. Architecture de la décharge	121
2.1 : Analyse de la décharge en configuration CSPF par sonde de Langmuir	123
2.2 : Mesures par SEO	125
2.2.1 : Luminosité de la décharge dans l'argon	
2.2.2 : Evolution des différentes raies dans la zone ZC dans l'argon	

2.2.3 :	Evolution des différentes raies dans la zone ZI dans l'argon	
2.2.4 :	Evolution des différentes raies dans la zone ZPS	
3 :	Intensité des raies dans la zone ZPS en transitoire	140
3.1 :	Protocole expérimental	141
3.1.1 :	Evolution du système dans l'oxygène	
3.1.2 :	Evolution du système avec l'azote	
3.2 :	Influence de la puissance sur la variation de $\langle Al^*_{sub} \rangle$	144
3.2.1 :	Modification de l'équilibre de la décharge	
3.2.2 :	Conclusion	
4 :	Evolution et origine de AIO	149
4.1 :	Rappel sur l'évolution des différents paramètres du système en fonction de DO_2	149
4.1.1 :	Etat de la surface de la cible	
4.1.2 :	Evolution de AIO	
4.2 :	Origine de AIO	152
CONCLUSION		159
ANNEXE A :	Utilisation des sondes de Langmuir en plasma réactif	163
ANNEXE B	Evolution spatiale de l'intensité en SEO. Influence du dispositif de mesure	169
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		177

INTRODUCTION

Toute interaction avec un solide, quel que soit le phénomène physique mis en jeu, passe obligatoirement par la discontinuité que représente sa surface. "L'épaisseur de surface" impliquée dans cette interaction est fonction du phénomène physique considéré. Pour exemples, l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide se fera, selon la longueur d'onde, sur une épaisseur de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Lors de la mise en contact de deux solides, le frottement et l'usure des matériaux seront liés à l'affinité chimique des éléments présents et dépendront donc de la nature des premières monocouches de chaque solide. Le comportement mécanique (déformation, écrouissage, initiation de fissures ...) sera conditionné par la nature de la couche superficielle du matériau sur une épaisseur d'une centaine de micromètres.

Les propriétés de la surface d'un solide (réactivité chimique, dureté, conductivité, émissivité, compacité, travail de sortie électronique) vont donc déterminer en grande partie la réponse du matériau aux sollicitations extérieures (frottement, usure, corrosion). Ainsi, si l'on veut améliorer ou conférer une propriété à un objet, il peut s'avérer suffisant et souvent plus avantageux de ne modifier que "l'épaisseur de surface" concernée par cette propriété.

Les activités scientifiques et technologiques regroupées sous le terme "traitement de surface" visent à modifier les propriétés de surface des solides sans en modifier les propriétés à cœur. Les travaux de recherches développés dans ce cadre au sein du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces comprennent l'étude et la mise en œuvre de nouveaux procédés ou le perfectionnement de procédés déjà connus de transformation des surfaces, la caractérisation structurale de ces surfaces modifiées ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

De manière générale, la transformation des propriétés de surface d'un solide peut résulter de deux processus distincts. L'un consiste en une modification des caractéristiques physiques ou chimiques du matériau, sur une épaisseur plus ou moins importante, sous-jacente à la surface. Cette modification peut être mécanique (galetage, grenailage), thermique (trempe par induction), thermo-chimique (cémentation, nitruration). Le second processus consiste à recouvrir la surface du solide par une couche d'un matériau possédant les propriétés souhaitées.

Il s'agit alors de dépôt de films minces qui peuvent être élaborés par voie électrolytique, chimique ou physique, certains procédés pouvant être assistés par plasma : Physical Vapour Deposition (PVD), Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition PACVD ou Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD).

Parmi les procédés de dépôts PVD, la réalisation de films minces par pulvérisation cathodique est un phénomène connu depuis longtemps et dont les premières applications datent du début du siècle [Collobert (1982)]. Cependant, si ces techniques sont largement utilisées dans l'industrie, la compréhension des processus mis en jeu reste de nos jours encore très incomplète. Bien que de nombreuses études permettent de mieux appréhender les phénomènes fondamentaux [Sigmund (1977), Nender-et al (1990), Yamamura et al (1991)], la transposition des réacteurs de laboratoire à la taille et aux exigences industrielles reste souvent difficile. Ainsi, pour optimiser ces procédés de traitement, il est nécessaire de déterminer des moyens de contrôle et des modèles de fonctionnement permettant la régulation et la maîtrise du procédé en milieu industriel.

Dans ce cadre, nous avons entrepris des travaux expérimentaux afin d'améliorer les méthodes de diagnostic du plasma mises en œuvre sur un réacteur semi-industriel de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron réactive, en vue d'établir un (des) moyen(s) de contrôle en temps réel du procédé.

La pulvérisation cathodique est la conséquence de l'interaction entre des particules et une surface. Sous l'effet d'un bombardement ionique, une cible émet notamment un flux de matière [Carter et al (1968)]. La condensation à la surface d'un substrat des diverses particules éjectées (atomes ou agrégats d'atomes) conduit alors à la croissance d'une couche [Chapman (1980)].

La mise en œuvre d'un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique est relativement simple. Dans une atmosphère raréfiée, une polarisation négative suffisamment élevée de la cathode (indifféremment appelé cible ou cathode) conduit à l'ionisation du gaz. Le plasma ainsi créé (décharge luminescente diode en régime anormal) constitue la source d'ions nécessaires à la pulvérisation de la cathode. Dans le cas d'une cible constituée d'un matériau isolant ne permettant pas l'écoulement des charges électriques apportées par les ions, il faut avoir recours à une polarisation alternative de la cible; on parle alors de pulvérisation radio fréquence ou RF [Chapman (1980)].

Les faibles vitesses de dépôt obtenues en décharge diode (critère d'importance économique), peuvent être accrues par la configuration dite magnétron. Dans ce cas, les électrons sont confinés au voisinage de la cible par un champ magnétique parallèle à sa surface [Thornton (1978)]. Le fort taux d'ionisation du gaz porteur qui en résulte entraîne un accroissement significatif de la vitesse de pulvérisation. De plus, la configuration magnétron permet d'amorcer la décharge à de plus faibles pressions que dans le cas d'une décharge diode. Les dépôts peuvent ainsi être réalisés à des pressions plus faibles, ce qui améliore la pureté et la qualité

structurale des couches élaborées. Cependant, le confinement magnétique génère un gradient d'érosion au niveau de la cible. Outre le désavantage économique qui en résulte, car seule une faible proportion de la cible est utilisée, l'usure hétérogène de cette dernière entraîne une modification des caractéristiques électriques de la décharge et du flux de matière pulvérisée. Les paramètres de traitements évoluant au cours du temps, il sera nécessaire de "corriger" ces variations afin de maintenir constantes les conditions d'élaboration des dépôts.

Une amélioration supplémentaire peut être apportée au procédé magnétron par l'adjonction d'une source d'électrons (constituée généralement d'un filament thermoémissif) et d'une anode accélératrice. Ce dispositif supplémentaire produit un faisceau électronique de forte densité et de faible énergie qui donne lieu à un plasma "primaire" (résultant de l'ionisation du gaz par ce faisceau). Cette configuration dite "triode" favorise le fonctionnement du procédé pour de faibles pressions et permet d'améliorer la procédure de décapage ionique in situ de la surface à traiter, phase indispensable à une bonne adhérence des couches. De la même manière, l'efficacité du bombardement ionique du film lors de son élaboration (qui peut s'avérer être un paramètre déterminant quant à la nature et à la structure des couches élaborées) s'en trouve également améliorée. L'utilisation de magnétron non équilibré (unbalanced magnetron) induit une plus grande extension de la décharge entre la cathode et le substrat [Sproul (1992)]. Dans ce type de configuration, des courants ioniques de haute densité peuvent être collectés sur le substrat. De plus, cette technique permet de gérer séparément la densité du courant ionique et l'énergie des ions.

Ces différentes techniques de pulvérisation cathodique permettent ainsi de réaliser des dépôts d'éléments simples sous forme de film mince. L'utilisation de cibles multicomposants (poudres agglomérées, alliages, inserts) ou de plusieurs cibles simultanément, conduit à l'élaboration de films d'alliages; la réalisation de films multicouches pourra également être obtenue par l'utilisation de plusieurs cibles en alternance.

L'ajout de gaz réactif au gaz plasmagène correspond au procédé de pulvérisation cathodique "réactive". Les avantages de cette technique découlent de l'interaction de la surface de la cible et des surfaces réceptrices du réacteur (substrat, parois...) avec le plasma qui est un milieu hors équilibre thermodynamique. La pulvérisation réactive permet la synthèse de composés dans une gamme de pressions et de températures inaccessible à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, il est possible de synthétiser du nitrure d'aluminium (AlN) par pulvérisation cathodique d'une cible d'aluminium dans un mélange argon-azote à faible pression sur des substrats à la température ambiante. La synthèse de ce produit par voie chimique classique nécessite quand à elle des températures de substrat de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Kelvin. De même, l'élaboration de Diamond Like Carbon (DLC), composé carboné proche du diamant, nécessitant à l'équilibre thermodynamique des températures de 1500°K et des pressions de l'ordre de la dizaine de GPa, peut être effectuée par pulvérisation cathodique basse pression de cible en graphite sur des substrats à des températures très inférieures.

La composition des couches synthétisées par cette méthode s'étend de la solution métallique enrichie en métalloïde jusqu'au composé stœchiométrique (oxyde, nitrure). Les dépôts sont, selon les conditions expérimentales et les corps choisis, microcristallisés ou amorphes.

Le traitement de surface par pulvérisation cathodique, réactif ou non, permet de synthétiser de manière homogène, sur des substrat de grande taille et à des températures proches de l'ambiante, une grande variété de composés. La bonne homogénéité chimique des dépôts obtenus leur confère des propriétés qui sont souvent supérieures à celles du matériau massif.

Face aux procédés de traitement de surface par voie chimique humide (traitement électrolytique généralement polluant) ou par voie chimique en phase vapeur (traitements qui nécessitent généralement des températures de synthèse élevées et des précurseurs gazeux complexes), le procédé de pulvérisation cathodique, présente une alternative intéressante dont les applications couvrent de nombreux domaines. Par exemple, le revêtement d'outils de coupe par des dépôts de grande dureté (nitrure de titane, DLC) améliore leurs propriétés mécaniques. Dans ce cas, l'accroissement de leur résistance à l'usure a pour conséquence une augmentation de la durée d'utilisation.

En pulvérisation cathodique magnétron réactive, dont les aspects physico-chimiques et les implications macroscopiques seront rappelés dans le premier chapitre, "la réactivité du couple métal-métalloïde" (affinité chimique entre le métal et les molécules de gaz réactif) détermine les mécanismes d'enrichissement en métalloïde des dépôts (apport de métalloïde dans le composé). Pour des couples fortement réactifs, l'adsorption des molécules de gaz réactif sur les sites résultant de la condensation de la vapeur métallique, conduit à la formation d'un composé lorsque ces sites sont saturés. L'enrichissement en métalloïde des couches sera dans ce cas directement lié à la quantité de gaz réactif présent dans la phase gazeuse (pression partielle du gaz réactif).

Inversement, pour des systèmes faiblement réactifs, l'enrichissement en métalloïde nécessite une augmentation de la "réactivité du couple métal-métalloïde". Cette accroissement de réactivité est obtenu par la création au sein du plasma d'espèces qui présentent une plus forte affinité chimique vis à vis du métal considéré. En effet, les interactions entre les molécules de gaz réactif et les électrons ou les métastables du gaz porteur conduisent à des processus d'ionisation, de dissociation, et de peuplement des niveaux énergétiques (électroniques, vibrationnels, rotationnels) supérieurs à ceux de l'état fondamental. Cependant, pour que cet accroissement de réactivité soit conséquent (enrichissement notable des dépôts), les divers processus cités précédemment devront avoir lieu à proximité de la surface à traiter de manière à ce que le maximum d'espèces métalloïdes incidentes sur la couche en cours de croissance réagissent avec le métal et contribuent à la formation du composé (utilisation de sources d'excitation annexes de façon à créer un plasma secondaire au voisinage du substrat).

Par ailleurs, l'introduction du gaz réactif induit une modification de l'état de surface physico-chimique de la cible qui correspond à l'état d'équilibre entre la formation du composé (résultant de l'interaction des espèces réactives sur la partie métallique de la cible) et de sa pulvérisation.

La formation du composé sur la cible, accompagnée généralement d'une diminution du taux de pulvérisation, est qualifiée de phénomène d'empoisonnement ou de contamination de la cible. Sur la cible la croissance de la couche, bien qu'elle soit de type diffusionnel dépend, tout comme sur le substrat, de la réactivité du couple métal-métalloïde choisi. Dans le cas de systèmes peu réactifs, la fraction d'ions réactifs créés dans la zone de confinement du magnétron devient un paramètre prépondérant; tant au niveau de la croissance de la couche du composé sur la partie métallique de la cible qu'au niveau de sa pulvérisation. La complexité des mécanismes mis en jeu ne permettant pas de connaître précisément l'état de surface de la cible, celui-ci est généralement décrit par une grandeur moyenne appelée taux de recouvrement de la cible.

La pulvérisation d'une cible métallique en atmosphère réactive entraîne l'éjection "d'éléments métalloïdes" sous diverses formes : atomes, molécules excitées, radicaux de type M_xR_y (M = métal, R = métalloïde). Ce flux "d'éléments métalloïdes" incidents sur le substrat contribue à l'enrichissement du film élaboré (sa stœchiométrie lorsqu'il s'agit d'un revêtement céramique) mais, dans certains cas, détermine également sa structure cristallographique. Ainsi, dans le cas de systèmes peu réactifs, le phénomène d'empoisonnement constitue parfois une étape nécessaire à l'élaboration d'un composé stœchiométrique (cas du nitrure d'aluminium).

Le phénomène bien connu d'instabilité en pulvérisation réactive correspond à une transition instable entre un régime de pulvérisation pour lequel la cible est métallique (RPE : Régime de Pulvérisation Élémentaire) et un régime pour lequel la cible est totalement recouverte d'une couche de composé (RPC : Régime de Pulvérisation du Composé). Cette transition est provoquée par un emballement du système : la réduction de la quantité de vapeur métallique pulvérisée de la cible, résultant de la formation du composé à sa surface, induit une diminution de la quantité de gaz réactif consommé par la vapeur métallique sur l'ensemble des parois du dispositif (effet de parois). Il en découle une augmentation de la pression partielle de gaz réactif qui, en retour, conduit à un accroissement du taux de recouvrement de la cible. Cette transition instable entre les deux régimes de pulvérisation (RPE-RPC) induit l'existence d'un domaine inaccessible en concentration de métalloïde dans les dépôts. Il appert que ce phénomène d'instabilité est favorisé par un couple métal-métalloïde présentant à la fois une forte réactivité et une forte diminution du taux de pulvérisation lors de la contamination de la cible. Dans ce cas, la valeur de la pression partielle nécessaire à l'élaboration d'un composé stœchiométrique n'est obtenue qu'en régime de pulvérisation de composé. Il en résulte une faible vitesse de croissance du dépôt sur les pièces à revêtir, ce qui représente un handicap du point de vue de l'application industrielle.

D'autre part, la transition RPE-RPC d'un système s'accompagne généralement de fortes variations des caractéristiques électriques de la décharge, variations qui découlent de la modification du coefficient d'émission électronique secondaire de la cathode, de la nature des parois du réacteur et de la composition du gaz plasmagène. Ces phénomènes compliquent

notamment la compréhension des différents processus mis en jeu en pulvérisation réactive (interaction plasma surface, rôle joué par la décharge ...).

En réponse aux problèmes liés à la transition RPE-RPC (instabilité du système, perte économique, inaccessibilité de certaines compositions des dépôts), l'étude des critères de stabilité pour les systèmes de pulvérisation réactive ainsi que la modélisation de ce phénomène ont amené à envisager deux types de solutions :

- l'adaptation des caractéristiques géométriques du dispositif expérimental (surface des parois, vitesse de pompage, lieu d'introduction du gaz réactif...) afin de supprimer l'instabilité du système ou de pouvoir obtenir les compositions désirées avant la transition RPE-RPC;
- le contrôle du procédé par la régulation de l'un des paramètres expérimentaux de la décharge (courant, tension, débit de gaz réactif ...) de manière à gérer la pression partielle du gaz réactif. Il est alors possible de faire évoluer le système de manière continue entre les deux régimes de pulvérisation. Cette technique nécessite la mesure de la pression partielle ou de toute autre grandeur (paramètres du plasma, caractéristiques électriques ...) représentative de l'évolution du système lors de la transition RPE-RPC. A l'aide d'analyses ex situ des échantillons réalisés, la grandeur représentative choisie peut être reliée à la nature des dépôts réalisés (concentration en métalloïde par exemple). La stœchiométrie du film élaboré peut alors être contrôlée : la régulation du système au point de fonctionnement correspondant à la stœchiométrie désirée, sera effectuée par l'ajustement de l'un des paramètres expérimentaux, de manière à maintenir la grandeur représentative à une valeur consigne préalablement déterminée.

Nous avons tenté de maîtriser le fonctionnement d'une enceinte de type semi-industriel (configuration triode magnétron) qui sera décrite dans le deuxième chapitre, de manière à mettre au point si possible une gestion du procédé de traitement. Dans ce but, nous avons cherché à relier entre eux les paramètres expérimentaux, la nature des dépôts obtenus et les grandeurs caractéristiques du plasma. L'essentiel de notre étude s'est alors porté sur le couple aluminium-oxygène. Ce cas est en effet défavorable pour la mise au point d'un contrôle de procédé. Ces deux éléments possèdent une forte affinité chimique l'un pour l'autre (induisant un effet getter important de l'oxygène par la vapeur d'aluminium), et l'empoisonnement de la cible conduit à une forte diminution du flux de vapeur métallique (taux de pulvérisation de l'alumine 20 à 30 fois plus faible que celui de l'aluminium). Ce couple présente donc une instabilité marquée en pulvérisation réactive, avec une transition très rapide. Le moyen de contrôle d'un tel système est d'autant plus difficile à étudier qu'il devra posséder un très faible temps de réponse.

Le choix de ce type de dépôt semble d'autant plus pertinent que les applications potentielles des films d'aluminium et d'alumine sont nombreuses. Les revêtements d'aluminium pur ou peu allié peuvent être utilisés en micro-électronique pour la réalisation de contacts ou de circuits, et

comme supports d'enregistrement optique ou magnéto-optique. Les propriétés anodiques de l'aluminium vis à vis de nombreux alliages peuvent être utilisées pour leur protection contre la corrosion.

Les propriétés physiques et physico-chimiques de l'alumine conduisent à l'application de ce type de revêtement dans divers domaines. Le corindon (α Al_2O_3 , variété stable de l'alumine de structure rhomboédrique) possède une dureté élevée (22000 MPa) et est utilisé pour la protection mécanique des outils de coupe. L'alumine possède une bonne inertie chimique et présente donc également un intérêt pour les problèmes de résistance à la corrosion. Enfin, elle possède une constante diélectrique élevée et une conductivité thermique relativement importante ce qui permet de nombreuses applications en électronique ou en micro-électronique.

Une des techniques de diagnostic du plasma que nous avons principalement utilisée (aussi bien pour l'étude des processus mis en jeu dans la décharge que pour ses possibilités dans le contrôle de procédé) est la Spectrométrie d'Émission Optique (SEO), technique largement employée pour étudier ce type de procédé de traitement de surface. La SEO permet d'obtenir des mesures relatives de la densité d'atomes métalliques dans le plasma, représentative de la quantité de métal pulvérisé de la cible. La mise en œuvre de cette technique de diagnostic étant relativement simple et d'un coût modéré, son utilisation comme moyen de contrôle de procédé dans le contexte industriel semble beaucoup mieux adaptée que d'autres techniques telles que la spectrométrie de masse. Cette dernière méthode de diagnostic que nous avons également utilisée dans cette étude, permet une analyse quantitative des éléments de la phase gazeuse et, dans certaines configurations, la détermination de la nature et de l'énergie des espèces incidentes sur le substrat. Cependant, si l'utilisation de la spectrométrie de masse comme moyen de mesure de la pression partielle de gaz réactif est relativement aisée à mettre en œuvre (ponction de la phase gazeuse à l'aide d'un capillaire), la détection des espèces condensables dans les gammes de pression utilisées pour ce type de traitement implique quant à elle des investissements techniques et économiques importants.

Le principe de la SEO et son application à notre cas particulier (conception d'une fibre optique adaptée) sera décrit dans le deuxième chapitre. Nous y décrirons également la méthode de diagnostic par sonde de Langmuir que nous avons utilisée pour tenter d'accéder aux paramètres électriques du plasma, paramètres qui régissent de nombreux processus de la décharge. Néanmoins, nous verrons que son utilisation dans des décharges de type pulvérisation réactive n'est pas aisée et ne connaît pas un développement important comme moyen de contrôle. En présence d'oxygène, la croissance d'un dépôt d'alumine isolant sur la sonde la rend rapidement inutilisable. Nous avons ainsi été amenés à concevoir une sonde originale [Pigeat et al. (1996)] permettant l'utilisation de ce moyen de diagnostic dans ces conditions sévères de traitement.

Le comportement de notre dispositif expérimental en pulvérisation réactive (évolution du système en fonction du débit de gaz réactif) sera décrit dans le troisième chapitre. Nous y présenterons les corrélations obtenues entre l'analyse des dépôts et les mesures par SEO, et discuterons les modifications que nous avons été amenés à faire suite à ces résultats. En effet, la

croissance de dépôt, sur les différentes parties du réacteur au cours du traitement, induit de profondes modifications de la décharge dans le temps. La réalisation d'un nouveau magnétron plus performant a autorisé le fonctionnement de la décharge en configuration diode pour des pressions équivalentes. Cette nouvelle configuration expérimentale a permis de limiter l'évolution de la décharge en cours de traitement. De plus, on montrera que l'étude et le contrôle du plasma par les différentes méthodes de diagnostic se trouveront simplifiés par cette modification qui réduira le nombre des paramètres expérimentaux influençant la décharge.

Dans la configuration initiale et dans la configuration modifiée diode, on montrera que la mesure par SEO d'une raie d'émission de l'aluminium peut être retenue comme une grandeur représentative de l'évolution du système. La composition des dépôts peut aussi être reliée à l'intensité de la raie suivie. De plus, on montrera que l'élaboration d'alumine sur le substrat coïncide avec la valeur maximale d'une raie d'émission de la molécule AlO que nous avons identifiée dans la phase gazeuse. Bien que l'alimentation électrique de notre dispositif expérimental (générateur redressé double alternance) confère un caractère pulsé à la décharge, on montrera que la mesure non résolue dans le temps de l'intensité des raies d'émission, s'avère être une des grandeurs utilisables pour le contrôle du procédé. De manière intrinsèque, notre dispositif expérimental ne présente pas de phénomène d'instabilité en pulvérisation réactive pour des pressions voisines de 1 Pa. Cependant, afin d'améliorer la compacité des dépôts, il est nécessaire de travailler à plus faible pression (0,3-0,4 Pa). Le système présente alors le phénomène d'instabilité caractéristique du couple aluminium-oxygène en pulvérisation réactive. En outre, la croissance de la couche d'alumine sur la cible conduit à la formation de nombreux arcs sur la cathode, résultant du claquage du diélectrique. L'existence de ces arcs entraîne la pulvérisation de matière sous forme de gouttelettes qui sont à l'origine des défauts de croissance dans le dépôts.

Le caractère pulsé de notre décharge et la nécessité d'améliorer la qualité structurale des dépôts nous ont amené à proposer l'utilisation d'un nouveau type de générateur [Stauder et al. (1992) et (1993)]. Celui-ci permet d'une part de supprimer les arcs sur la cible (utilisation de moyenne fréquence) et d'autre part de contrôler la stabilité du procédé de pulvérisation réactive de manière originale (gestion de la réactivité de la cible par modulation à basse fréquence). Des études plus approfondies de ce type de générateur ont été depuis entreprises au laboratoire. On discutera dans ce chapitre des implications sur les possibilités de gestion de ce type de procédé.

L'autostabilisation de notre dispositif nous a permis d'étudier l'évolution du système de pulvérisation réactive du couple Al-O₂ dans la zone de transition RPE-RPC. Dans le quatrième chapitre nous présenterons les résultats concernant l'étude du plasma proprement dite par les moyens de diagnostic précédemment décrits. La structure de la décharge (répartition spatiale entre la cathode et le substrat) s'est avérée être fortement dépendante des conditions de traitement. Nous discuterons également des différents mécanismes permettant d'expliquer le comportement particulier de la raie d'émission de la molécule AlO (variations en fonction de la pression partielle d'oxygène et évolution spatiale).

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 : PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

1.1 : LA PULVERISATION CATHODIQUE

Dans une atmosphère raréfiée (pression allant de 0,1 à 100 Pa), l'application d'une différence de potentiel suffisamment élevée entre une cathode et une anode (qui peut être constituée par les parois du réacteur) entraîne l'amorçage d'une décharge. L'émission de matière de la cathode sous l'impact des ions, créés dans la décharge et attirés sur la cible, constitue le phénomène de pulvérisation cathodique.

1.1.1 : Interaction ion-surface

L'interaction d'un ion avec une surface engendre de nombreuses réactions (figure I-1) :

- pulvérisation de particules neutres;
- éjection d'un électron secondaire;
- implantation d'ions incidents;
- réflexion ou rétrodiffusion des ions incidents neutralisés dans le processus;
- réarrangement structural du matériau cible.

La pulvérisation physique¹ (éjection d'un atome ou d'un groupement d'atomes) peut se faire suivant trois phénomènes (figure I-1) [Chapman (1980)]:

- le régime de simple collision;
- le régime de cascade linéaire de collisions;
- le régime de pointes thermiques.

¹ Le phénomène de pulvérisation chimique (réaction chimique entre des molécules gazeuses et la surface de la cathode conduisant à la formation d'un produit volatil [Gautherin (1983)] ne fera pas l'objet de notre discussion

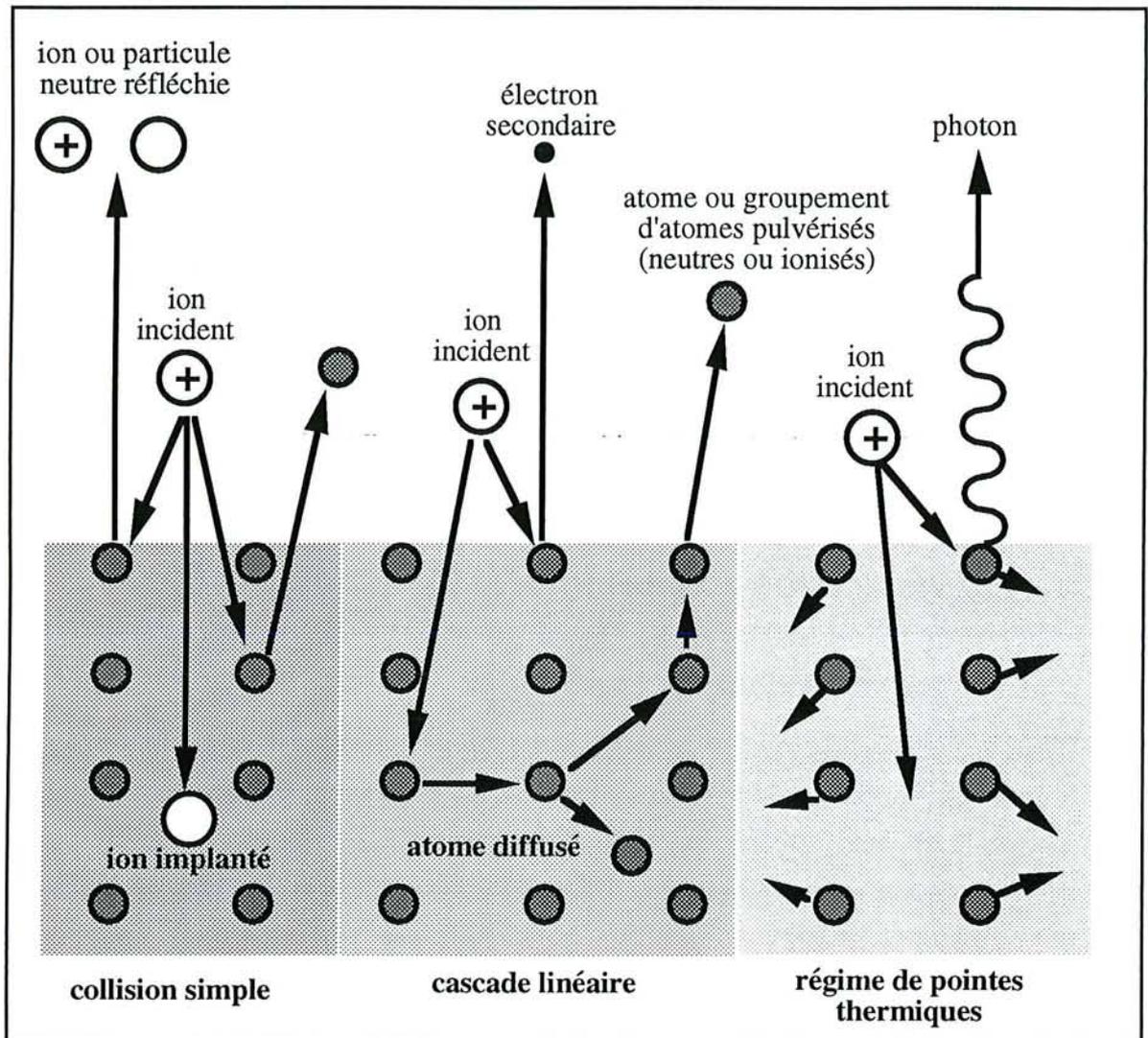


Figure I-1 : Représentation schématique de l'interaction ion-surface et des mécanismes de pulvérisation.

1.1.2 : Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S est défini comme le rapport du nombre d'atomes pulvérisés de la cible à celui du nombre d'ions incidents. Il est fonction de :

- l'énergie des ions incidents (celle-ci est proportionnelle à la tension appliquée à la cible),
- la nature (chimique et cristallographique) de la cible,
- l'angle d'incidence des ions par rapport à la cible,
- la nature du gaz,
- l'état physico-chimique de la surface de la cible (contamination).

Pour des ions d'énergie inférieure à 1 keV, pour un matériau donné et à incidence normale, S peut s'écrire [Chapman (1980)] :

$$S(E) = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)} \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{E}{U_0} \quad [I-1]$$

avec :

- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses m_1/m_2
- m_1 : masse de l'ion incident
- m_2 : masse de l'atome pulvérisé
- E : énergie de l'ion incident
- U_0 : énergie de liaison des atomes à la surface du solide.

La distribution en énergie des atomes éjectés est peu sensible à la valeur de l'énergie des ions incidents. La majeure partie des atomes éjectés ont une énergie inférieure à 20 eV. L'énergie la plus probable se situe autour de 5 eV [Carter et al. (1968)]. La loi d'émission (distribution spatiale du flux d'atomes éjectés) dépend fortement de l'angle d'incidence et de l'énergie des ions incidents.

1.1.3 : Vitesse de pulvérisation

La vitesse pulvérisation ou d'érosion de la cible $V_{p,c}$ peut s'exprimer comme :

$$V_{p,c} = A.S.\Phi^+ \quad [I-2]$$

où A représente la surface érodée de la cible et Φ^+ le flux ionique incident par unité de surface et de temps. Pour un système de pulvérisation cathodique, Φ^+ correspond à la densité de courant ionique J^+ sur la cible:

$$\Phi^+ = \frac{J^+}{e} = \frac{I^+}{A.e} \quad [I-3]$$

Le courant ionique sur la cible (I^+) s'exprime en fonction du courant de décharge I et du coefficient d'émission électronique secondaire γ_i par la relation :

$$I^+ = \frac{I}{(1 + \gamma_i)} \quad [I-4]$$

En combinant les relations I-2 et I-4, l'expression de $V_{p,c}$ devient :

$$V_{p,c} = \frac{I}{e(1 + \gamma_i)} S \quad [I-5]$$

En configuration diode, les courants de décharge sont de quelques milliampères, les vitesses de dépôt (proportionnelles aux vitesses de pulvérisation) sont relativement faibles (10 à 100 nm h^{-1}). Une augmentation de la vitesse de pulvérisation $V_{p,c}$ peut être obtenue soit par un accroissement de S , soit par un accroissement de I .

1.1.3.1 : Accroissement du taux de pulvérisation

Comme le montre la figure I-2, la valeur du taux de pulvérisation dépend de la masse de l'ion incident et de son énergie cinétique. Dans les procédés de pulvérisation cathodique, l'argon est généralement le gaz porteur utilisé : il présente en effet un bon rapport taux de pulvérisation/coût. L'accroissement de l'énergie cinétique des ions, par l'augmentation de la tension de polarisation de la cathode, est limitée par la transition à l'arc de la décharge.

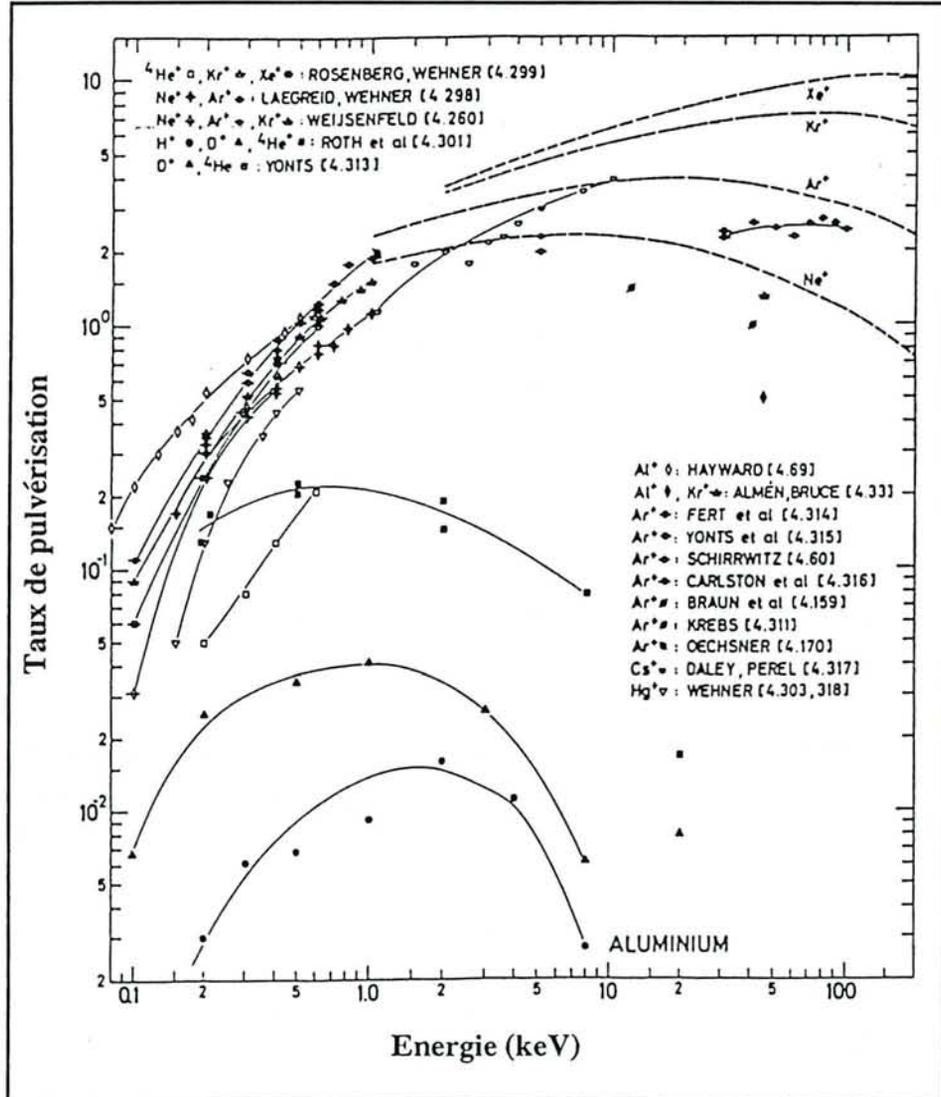


Figure I-2 : Valeurs expérimentales du taux de pulvérisation de l'aluminium en fonction de l'énergie des ions incidents [Andersen et al. (1981)].

Un effet d'amplification du taux de pulvérisation, dû à la présence d'impuretés de masse atomique supérieure à la masse atomique des ions incidents et des atomes de la cible, a été introduit par Berg et al (1992-a) ainsi que par Nender et al (1990). La présence de ces impuretés induit une augmentation du transfert d'énergie en surface de la cible, notamment par la diminution du paramètre d'impact et l'augmentation de la quantité d'ions rétrodiffusés vers la

surface. Dans un dispositif de pulvérisation par faisceau d'ions l'effet d'amplification est induit par un flux d'atomes de platine incidents sur des cibles en silicium et en carbone. Les auteurs observent un bon accord entre les résultats expérimentaux et les calculs [Berg et al (1992-b)] . Cet effet d'amplification peut également intervenir pour une cible ayant une configuration multicouches : le calcul du taux de pulvérisation de l'aluminium, pour un dépôt d'aluminium sur un substrat en tungstène, indique une augmentation de 50% de cette grandeur à l'interface Al-W [Berg et al. (1994)].

1.1.3.2 : Accroissement du courant de décharge

Les décharges de pulvérisation cathodiques étant du type anormal, un accroissement du courant de décharge peut être obtenu par une élévation de la valeur de la tension appliquée à la cible (limitation exposée ci-dessus) et par une élévation de la pression de travail. Cependant, l'élévation de la pression induit une augmentation de la quantité d'atomes rétrodiffusés vers la cible, suite aux collisions avec les atomes du gaz plasmagène [Rossnagel (1988-b)], et en conséquence une diminution de la vitesse de dépôt. Par ailleurs, les dépôts présentent une morphologie colonnaire défavorable du fait de la diminution de l'énergie des espèces incidentes [Thornton (1978)].

L'expression de $V_{p,c}$ en fonction de I (relation I-3) est d'usage relativement commode : elle relie entre elles des grandeurs accessibles par l'expérience ($V_{p,c}$, I) et dans la littérature (S , γ_i). Cependant, elle occulte une relation physique simple : $V_{p,c}$ est directement proportionnelle au flux ionique incident sur la cible, soit à la quantité d'atomes de gaz plasmagène ionisés au voisinage de la cathode par les électrons primaires², phénomène dépendant du premier coefficient de Townsend.

1.2 : LA CONFIGURATION MAGNETRON

L'utilisation de la configuration magnétron dans les décharges de pulvérisation cathodique vise à augmenter la production d'ions par un accroissement du nombre de collisions entre les électrons primaires émis de la cathode et le gaz porteur au voisinage immédiat de la cible.

1.2.1 : Principe

L'effet magnétron résulte d'un confinement des électrons près de la cathode par l'effet conjugué du champ électrique \vec{E} , créé par le gradient de potentiel dans la chute cathodique, et d'un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à \vec{E} . Le champ \vec{B} est créé soit par des aimants

² Le groupe d'électrons primaires est constitué par les électrons émis de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Leur énergie correspond à celle acquise dans la chute cathodique soit $e \cdot V_{décharge}$

permanents, soit par un électroaimant. On distingue généralement les magnétrons cylindriques et les magnétrons plans (circulaire ou rectangulaire). Dans le cas du magnétron plan (figure I-3), la cible doit être amagnétique afin que les lignes du champ magnétique puissent se refermer dans la phase gazeuse.

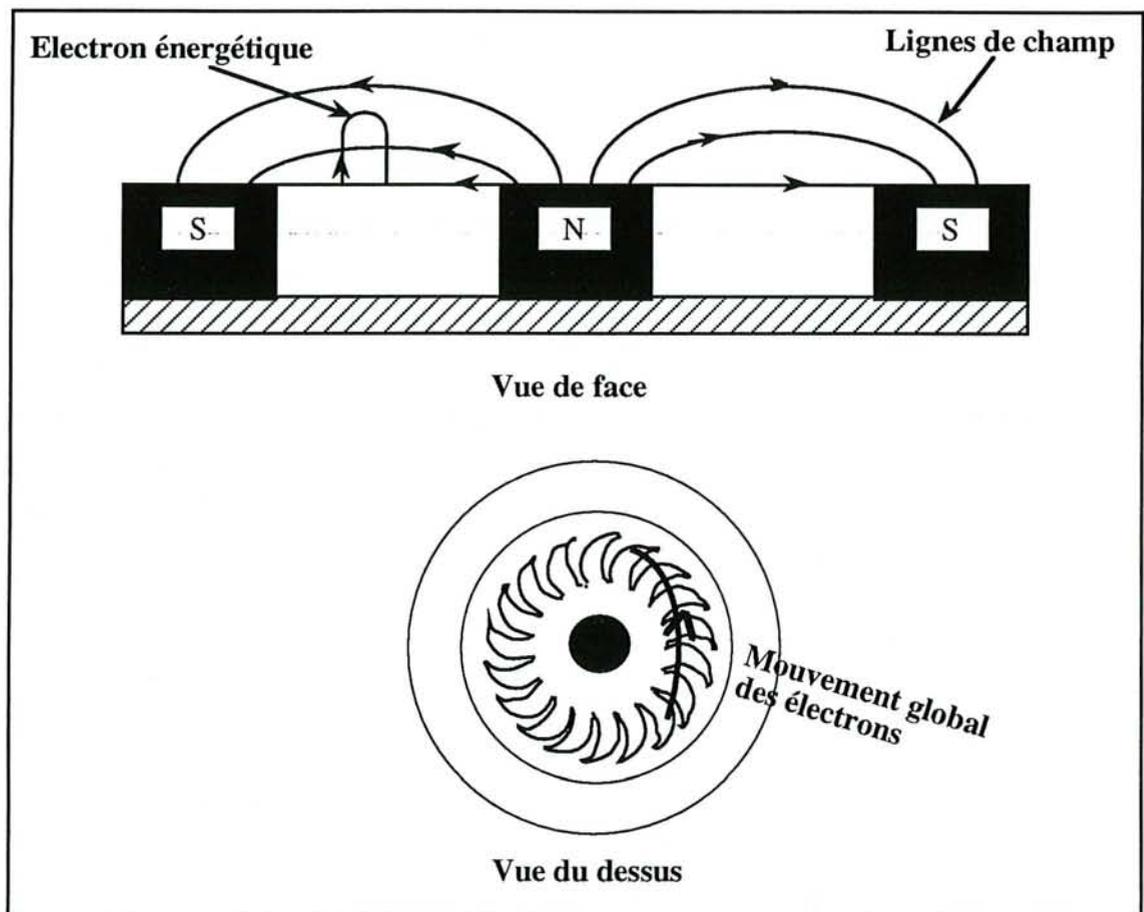


Figure I-3 : Trajectoire des électrons dans un magnétron cylindrique.

1.2.2 : Mouvements des électrons

Le mouvement des électrons au voisinage d'un magnétron est relativement complexe, du fait notamment de la non uniformité des champs électriques et magnétiques, et dépend du type de magnétron considéré [Thornton (1978)].

1.2.2.1 : Orbite de confinement

Dans le cas de magnétrons plans cylindriques, des simulations numériques du mouvement des électrons secondaires ont été effectuées [Wendt et al (1988); Shidoji et al. (1994)] : l'électron est émis avec une vitesse faible, qui peut être négligée devant celle qu'il va acquérir dans la chute cathodique. Il est soumis à la force de Coulomb et de Lorentz : $\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B})$. Les électrons énergétiques ne décrivent pas le mouvement hélicoïdal caractéristique des électrons dans un champ magnétique \vec{B} [Sheridan et al. (1990)]. Au bout d'une demi-révolution autour

des lignes de champ, ils retombent vers la cathode. Arrivant près de la gaine, si l'effet de miroir magnétique³ est insuffisant, ils sont repoussés par le champ électrique et repartent en sens inverse : la trajectoire décrite précédemment se reproduit et conduit au mouvement représenté sur la figure I-3. Le nombre d'orbites décrites dépend entre autres du lieu de création de l'électron (position sur la surface de la cible).

1.2.2.2 : Mouvement global

Le confinement des électrons au niveau de la cathode est généralement décrit comme un mouvement d'ensemble des électrons dans la direction $\vec{E} \times \vec{B}$ [Sheridan et al. (1990), Thornton (1978), Rossnagel et al. (1987), Fujita et al. (1986)] (figure I-3).

Ce mouvement est attribué à la vitesse de dérive $V_{d\vec{E}}$ induite par la présence simultanée du champ électrique et du champ magnétique :

$$V_{d\vec{E}} = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad [I-6]$$

Cependant, il existe également d'autres vitesses de dérive liées à la non uniformité du champ magnétique (gradient de \vec{B} , courbure de \vec{B} [Chen (1984)]).

Pour la distance au centre de la cible correspondant à la valeur maximale de \vec{B}_\perp ⁴ dans notre dispositif expérimental (entrefer des aimants permanents), la figure I-4 représente les valeurs calculées de $V_{d\vec{E}}$ et de $\vec{V}_{d\nabla\vec{B}}$ en fonction de la distance azimutale z à la cathode (en cette position, $\vec{B}_\parallel \cong 0$ et $\vec{B}_\perp \cong \vec{B}$).

$$\vec{V}_{d\nabla\vec{B}} = \pm \frac{1}{2} V_\perp R_L \frac{\vec{B} \times \nabla\vec{B}}{B^2} \quad [I-7]$$

avec :

V_\perp vitesse des électrons perpendiculaire au champ magnétique

R_L rayon de Larmor électronique.

Le champ \vec{E} est approximé par une répartition linéaire du potentiel dans la chute cathodique d'une épaisseur de 2,5 mm. La détermination de \vec{B} a été faite à l'aide de mesures par sonde de Hall. Pour des faibles valeurs de l'énergie des électrons, $\vec{V}_{d\nabla\vec{B}}$ est comparable à $V_{d\vec{E}}$.

D'après ces résultats, il apparaît que la vitesse de dérive liée au gradient du champ magnétique $\vec{V}_{d\nabla\vec{B}}$ doit être prise en compte comme le signalent Thornton (1978), Hoga et al. (1991), notamment lorsque l'on s'éloigne de la cible.

³ Le confinement par miroir magnétique résulte de la conservation du moment magnétique [Chen (1984)].

⁴ Le champ magnétique \vec{B} est généralement décrit par la somme de \vec{B}_\perp et de \vec{B}_\parallel , composantes perpendiculaire et parallèle de \vec{B} par rapport à la direction du champ électrique \vec{E} .

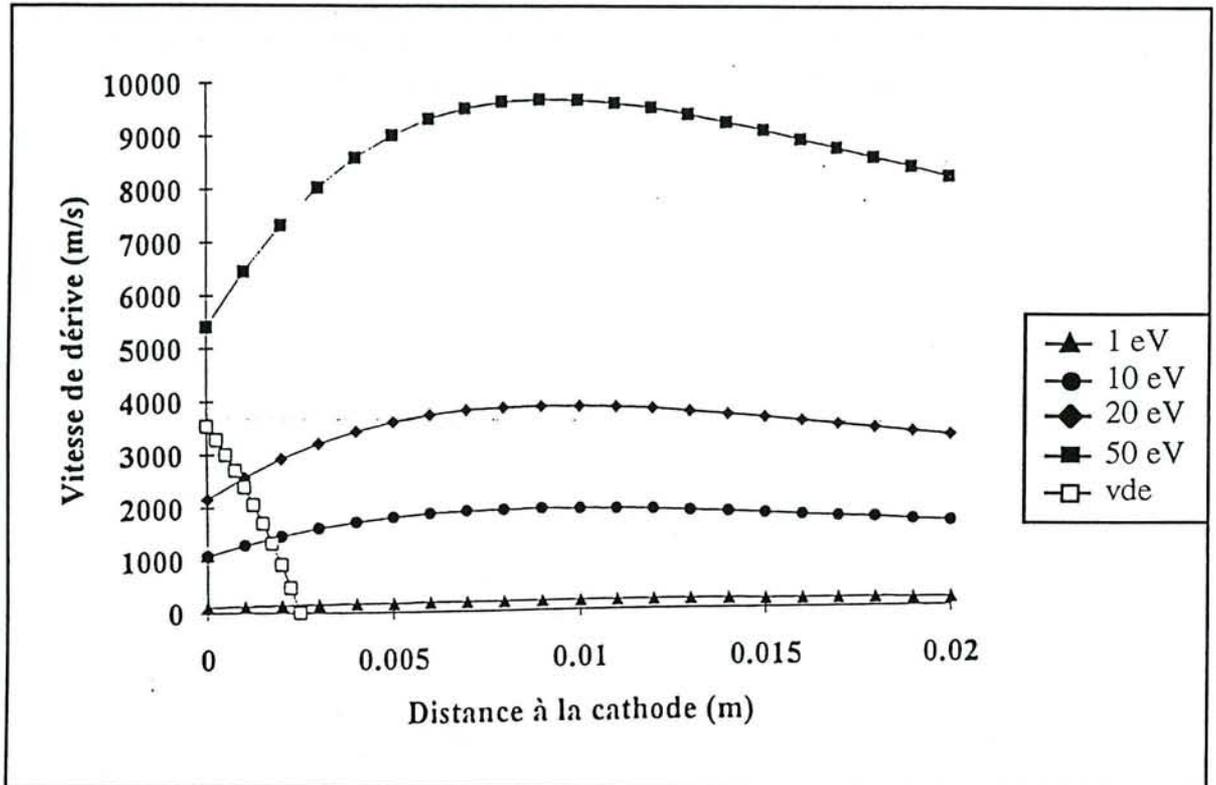


Figure I-4 : Variation des vitesses de dérives des électrons en fonction de la distance à la cathode au niveau de l'entrefer des aimants ($\vec{B}_{//} \approx 0$, $\vec{B}_{\perp} = \vec{B}$). Pour le calcul de $\vec{V}_{d\vec{E}}$ le champ électrique est estimé en considérant une chute de potentiel linéaire sur 2,5 mm ($\Delta U = 400$ V). La vitesse de dérive $\vec{V}_{d\nabla\vec{B}}$ est calculée à partir des mesures du champ par sonde de Hall (figure III-10) et pour différentes valeurs de l'énergie des électrons.

Fujita et al (1986) ont déterminé la vitesse de dérive des électrons à l'aide de sondes planes de Langmuir par comparaison des courants de sonde collectés en deux positions symétriques de la sonde suivant l'axe du magnétron. La vitesse de dérive ainsi déterminée est de l'ordre de $7 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ et reste sensiblement constante dans la direction azimutale. D'après les résultats présentés figure I-4, la valeur constante de V_d suivant la distance à la cathode observée par Fujita et al (1986) peut s'expliquer, selon nous, non pas en considérant une dérive des électrons due à $V_{d\vec{E}}$ mais due à $\vec{V}_{d\nabla\vec{B}}$. Ces auteurs émettent l'hypothèse de l'existence d'une vitesse de dérive des ions identique, en direction et en module, à la vitesse de dérive des électrons, hypothèse en contradiction avec de nombreux auteurs qui considèrent le mouvement des ions comme non affecté par le champ magnétique [Sheridan et al. (1990), Wendt et al. (1988) et Petrov et al. (1988)]. De plus, $V_{d\vec{E}}$ est indépendant de la charge (relation I-6) : le mouvement des ions et des électrons s'effectuant dans la même direction, il ne pourrait donc pas induire une boucle de courant au voisinage de la cathode, phénomène décrit par Thornton (1978) et vérifié expérimentalement par Rosnagel et al (1987).

1.2.2.3 : Courant induit

Par un abus de langage, la boucle de courant induite par le mouvement d'ensemble des électrons est associée à $V_{d\vec{E}}$. Ceci n'est physiquement possible que parce que le comportement des ions est indépendant du champ magnétique. D'après Thornton (1978), dans le cas d'un magnétron cylindrique, le champ magnétique induit par la boucle de courant de dérive, peut réduire d'environ 10% le champ magnétique permanent au voisinage de la cathode. Pour la configuration magnétron plan, la boucle de courant induit un champ qui tend à s'opposer à la composante parallèle $\vec{B}_{//}$ du champ magnétique, diminuant notamment l'efficacité du miroir magnétique. Cet effet a été utilisé par Rossnagel et al (1987) pour mesurer la valeur du courant de dérive. Suivant les conditions expérimentales (nature du gaz et de la cible, pression totale) les auteurs trouvent une variation linéaire de $I_{d\text{érive}}$ en fonction de $I_{d\text{écharge}}$ dans un rapport de l'ordre de 3 à 9.

1.2.3 : Densité d'ionisation

La qualité d'un dispositif magnétron est souvent décrite par l'efficacité du confinement magnétique des électrons. Sheridan et al (1990) ont calculé que si l'on ne tenait pas compte des collisions, les électrons émis par la cathode sur des orbites de confinement resteraient piégés indéfiniment. Dans ce cas de figure, un confinement magnétique optimum est en contrepartie totalement inintéressant en ce qui concerne la pulvérisation. Il nous semble donc plus adéquat d'assimiler "l'efficacité du magnétron" au nombre de chocs ionisants provoqués par un électron primaire.

1.2.3.1 : Mécanismes de création des ions

Considérons un électron émis par la cathode et accéléré par le potentiel cathodique. Il sera apte à ioniser des atomes d'argon tant que :

- son énergie cinétique, qui va diminuer lors des différentes interactions avec les atomes d'argon (tableau I-1), sera supérieure au potentiel d'ionisation de l'argon.
- il ne passera pas, à la suite de l'une de ces interactions, sur une orbite de non confinement.

Pour une décharge à 1 Pa d'argon, avec une polarisation de la cathode de -400 V et pour un champ magnétique d'une valeur de 300 G, Sheridan et al (1990) trouvent par le calcul un nombre moyen d'ionisations provoquées par un électron primaire égal à 14, avec un nombre d'ionisations le plus probable de 20 (pour une énergie cinétique de 400 eV, le nombre maximum d'ionisations possibles est de 25). Les auteurs expliquent ces résultats par :

- une anisotropie des sections efficaces différentielles des différents processus pour des énergies cinétiques supérieures à 60 eV, qui induit une rétrodiffusion importante des électrons lors des chocs avec l'argon et de fait un faible taux de passage vers une orbite de non confinement,

- la prédominance des collisions ionisantes par rapport aux interactions excitatrices (de par la différence des sections efficaces). Les collisions élastiques, bien supérieures en nombre, n'ont majoritairement lieu que lorsque l'énergie cinétique des électrons est inférieure à 11,6 eV.

interaction :	variation de l'énergie cinétique :
ionisation	15,8 eV (ionisation par rapport à l'état fondamental)
excitation	11,6 - 15,8 eV (idem)
choc élastique	$\frac{\Delta E_c}{E_c} = \frac{4m_e}{M} \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right)$

Tableau I-1 : Variation de l'énergie cinétique E_c des électrons pour le type d'interaction électron-atome d'argon prise en compte dans le modèle de Sheridan et al (1990).

Ces résultats indiquent qu'un grand nombre d'électrons restent confinés jusqu'à ce qu'ils aient perdu une partie importante de leur énergie cinétique.

Dans le cadre d'un modèle en 3 dimensions, Shidoji et al (1994) ont montré que pour un magnétron plan rectangulaire, la prise en compte des électrons secondaires⁵ pour le calcul du profil d'érosion avait une faible influence, ceci bien que le rapport du nombre d'électrons primaires sur le nombre total d'électrons soit de 0,07 en régime stationnaire. Ce résultat peut s'interpréter comme le fait que l'électron secondaire participe très peu à l'ionisation. Il reste néanmoins confiné plus longtemps que les électrons primaires. Les collisions dues aux électrons secondaires sont essentiellement des chocs élastiques qui conduisent à une faible perte d'énergie (voir tableau I-1)

1.2.3.2 : Densité ionique

Le confinement des électrons dans un magnétron permet d'obtenir des densités ioniques élevées au voisinage de la cathode par rapport à la configuration diode (5 à 50 mA.cm⁻²). Mais il en résulte également une vitesse de pulvérisation inhomogène de la cible.

Les densités d'ionisation radiale calculées sont en bon accord avec l'observation expérimentale des profils d'érosion [Sheridan et al (1990); Shidoji et al (1994)] et des mesures de courant résolues spatialement sur la cathode [Wendt et al (1988)] ainsi que des mesures de densité ionique par sonde de Langmuir [Fujita et al (1986); Petrov et al (1988)].

⁵ Les électrons secondaires résultent de l'ionisation du gaz porteur par les électrons primaires. Leur énergie est de quelques électrons volts.

Le calcul de la répartition axiale du taux d'ionisation est également en bon accord avec les observations expérimentales; l'épaisseur de la chute cathodique varie entre 1 et 3 mm suivant les résultats.

La position du maximum de densité d'ionisation coïncide avec la valeur maximale de la composante B_{\perp} du champ magnétique. La largeur de la couronne d'ionisation est proportionnelle à $B_{\perp}^{-1/2}$ et à $U_{d\text{ charge}}^{1/4}$. L'utilisation d'un champ magnétique fort, s'il permet un fonctionnement à plus faibles pression et tension, entraîne une hétérogénéité plus importante au niveau de l'érosion de la cible et donc une diminution du rendement de la cible défini comme le rapport de la masse de matière pulvérisée à sa masse initiale.

1.2.4 : Caractéristique courant tension

Les caractéristiques courant tension sont généralement données par la relation semi-empirique :

$$I = kU^n \quad [I-8]$$

k et n étant des paramètres dépendant de la configuration expérimentale considérée (intensité du champ magnétique, valeur de la pression totale, nature du gaz plasmagène et de la cible) [Thornton (1978)]. Dans ce formalisme, la valeur de n (de 5 à 15) est considérée comme représentative de l'efficacité du confinement magnétique des électrons.

Par l'étude de différentes combinaisons gaz-cible, Rossnagel et al (1988-c) ont déterminé une corrélation entre la valeur de l'exposant n dans la relation I-7 et la diminution de la densité du gaz au voisinage de la cathode. Ce phénomène, résultant de l'échauffement du gaz, est principalement attribué aux collisions entre atomes pulvérisés et molécules du gaz [Rossnagel (1988-a)]. Ils observent (toutes choses étant égales par ailleurs) une diminution de la valeur de n en fonction :

- du taux de pulvérisation de la cible (pour un gaz donné);
- de la masse du gaz; plus grande section efficace de collision, taux de pulvérisation plus important (pour une cible donnée), plus faible conductivité thermique.

L'allure des caractéristiques courant-tension pour un système magnétron est donc reliée selon les auteurs, au phénomène de réduction de la densité gazeuse au niveau de la cathode : une élévation du courant (accroissement du flux d'atomes pulvérisés) diminue davantage la densité du gaz au voisinage de la cathode. La décroissance de la fréquence de collisions électron-atome de gaz qui en résulte induit un plus faible taux d'ionisation et une plus faible mobilité des électrons à travers les lignes de champ. L'augmentation de l'impédance du plasma entraîne donc une variation de I plus faible pour une variation de U donnée. Une faible valeur de n, associée à un effet de réduction de la densité important, peut être mise en parallèle avec une faible efficacité du confinement magnétique. Considérons qu'un électron est perdu (passage sur une orbite de non confinement) après avoir effectué N collisions. Si la fréquence de collisions diminue

(grandeur dépendant de la densité), le nombre de charges créées par seconde diminue, ce qui se traduit par une diminution de I .

1.2.5 : Conclusion

L'effet magnétron conduit à des densités d'ions relativement élevées au voisinage de la cathode induisant de fortes valeurs de la vitesse de pulvérisation. La pression de travail peut être diminuée avec l'utilisation d'une source annexe d'espèces chargées : configuration dite triode. L'inhomogénéité de l'érosion de la cible peut être techniquement réduite par l'utilisation de champ tournant.

2 : PULVERISATION REACTIVE : APPROCHE MICROSCOPIQUE

2.1 : INTRODUCTION

La pulvérisation réactive consiste en l'introduction, dans une enceinte de pulvérisation cathodique, d'un gaz réactif (O_2 , N_2 , CH_4) et ceci dans le but d'élaborer un matériau de composition M_xR_y (M = métal, R = gaz réactif). Plus globalement, ce terme regroupe l'ensemble des processus induits par l'interaction du gaz réactif avec le métal, en surface ou en phase gazeuse. Nous allons, dans ce paragraphe, nous intéresser à l'aspect microscopique du phénomène : modifications des propriétés et du comportement physique des éléments du système. Nous verrons ensuite les conséquences engendrées par ces modifications du point de vue du comportement macroscopique d'un procédé de pulvérisation réactive.

2.2 : MODIFICATION DE LA SURFACE DE LA CIBLE

Dans un procédé de pulvérisation réactive, la surface de la cible est soumise à deux phénomènes antagonistes [Heller (1973), Maniv et al (1980), Berg et al (1987) et Affinito et al (1984)] :

- réaction du gaz avec la surface entraînant la formation d'un film de composé M_xR_y (réaction généralement désignée par le terme d'empoisonnement ou de contamination);
- pulvérisation de cette couche de composé M_xR_y .

Si le second phénomène est prépondérant par rapport au premier, la pulvérisation de la cible correspond à celle de la cible métallique. Dans le cas inverse, la cible est entièrement recouverte d'un film de composé. Sa pulvérisation peut être comparée à celle d'une cible massive de composé. L'état physico-chimique de la surface de la cible, pour un point de fonctionnement du système donné, correspond à un état d'équilibre entre la formation de la couche et sa pulvérisation.

La formation du composé sur la cible résultant de l'interaction des différents éléments présents dans le plasma (molécules, atomes, neutres ou ionisés) et des atomes de la surface métallique,

le processus de réaction dépend de la réactivité du couple métal métalloïde. Selon Affinito et al (1984), pour l'aluminium, la formation de l'oxyde par chimisorption des molécules neutres peut être considérée comme le processus prépondérant. Pour un flux d'ions incidents constant, la formation de la couche d'oxyde est donc directement reliée à la valeur de la pression partielle d'oxygène. Dans ce cas, les autres mécanismes de formation de la couche d'oxyde (réactions des ions O_2^+ et de l'oxygène atomique créé dans la décharge de la cible) ont une influence négligeable. Par comparaison, dans le cas du couple Al-N₂, pour lequel le coefficient de collage de l'azote sur l'aluminium est très faible (<0,05), la formation de la couche de nitrure est alors reliée à la fraction d'ions N_2^+ créés dans la décharge. Cette quantité est elle-même proportionnelle au rapport de la pression partielle d'azote sur la pression totale [Affinito et al. (1984)].

La vitesse de pulvérisation de la couche de composé dépend directement de la valeur du taux de pulvérisation S_c du composé.

2.3 : MODIFICATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA CIBLE

La modification de l'état physico-chimique de la surface de la cible, induite par la présence de gaz réactif dans la décharge, entraîne à son tour une variation de ses propriétés physiques.

2.3.1 : Influence de l'état de surface sur le taux de pulvérisation (S)

Les taux de pulvérisation (notés S) des composés massifs (oxyde, nitrure) sont généralement plus faibles que ceux des métaux purs. Pour un procédé de pulvérisation réactive, le taux de pulvérisation d'une cible totalement recouverte d'un film de composé peut être assimilé à celui du composé massif correspondant. Dans le cas du couple Al-O₂, la différence entre S_{Al} et $S_{Al_2O_3}$ est très importante (voir Tableau I-2). Cette forte différence entre les taux de pulvérisation de l'aluminium et l'alumine peut s'expliquer notamment par la variation de la valeur de l'énergie de liaison des atomes à la surface correspondant à ces deux éléments : respectivement 3,2 eV et 19,2 eV.

Comme l'ont montré de nombreux auteurs, la présence sur la surface du matériau pulvérisé d'une couche d'atomes ou de molécules adsorbés modifie fortement le taux de pulvérisation [Gruen et al (1985), Jones et al (1968), Serikawa et al (1994), Wilsch (1992), Aita et al (1980)]. Ceci provient du fait que, lors de la pulvérisation d'une surface, la majorité des atomes pulvérisés provient des premières monocouches. Gruen et al (1985) ont en effet calculé que pour une surface de titane bombardée par des ions Ar^+ de 15 keV, 85% des atomes pulvérisés proviennent de la première monocouche. Dans le cas de l'adsorption d'oxygène sur de l'aluminium, les mesures par SNMS effectuées par Wilsch (1992) indiquent une diminution de l'ordre de 75 % du nombre d'atomes d'Al pulvérisés pour une exposition de la surface d'aluminium à l'oxygène conduisant à l'adsorption de 3 monocouches d'oxyde (figure I-5). Le taux de pulvérisation de la cible, lors de la croissance de la couche de composé, ne va donc

généralement pas transiter directement de S_m à S_c , mais passer par des valeurs intermédiaires correspondant à différents états de surface possibles : surface métallique, molécules adsorbées en surface, premier stade de croissance de la couche, présence de la couche.

E (keV) (Ar^+)	0,5	1	5	
S_{Al}	1,05 [1]		2,3[2] 3[3]	
$S_{Al_2O_3}$		0,2 [2]	0,1[2] 0,1[3]	
rapport $S_{Al}/S_{Al_2O_3}$				10[4] 25[5]
Vitesse d'érosion sous un bombardement d'ions Ar^+ de 0,5 keV [6] ...				
cible d'aluminium : 1,1				
cible d'alumine : 0,22				
cible d'aluminium (argon pur) : 23				
Vitesse de dépôt en pulvérisation cathodique réactive [7]				
en g d'aluminium $cm^{-2}.s^{-1}$				
tension $V_{cathode} = 1kV$				
cible oxydée (5 - 20 % d'oxygène) : 4,5-5				

Tableau I-2⁶: Valeurs relatives du taux de pulvérisation de Al et de Al_2O_3 par des ions Ar^+ .

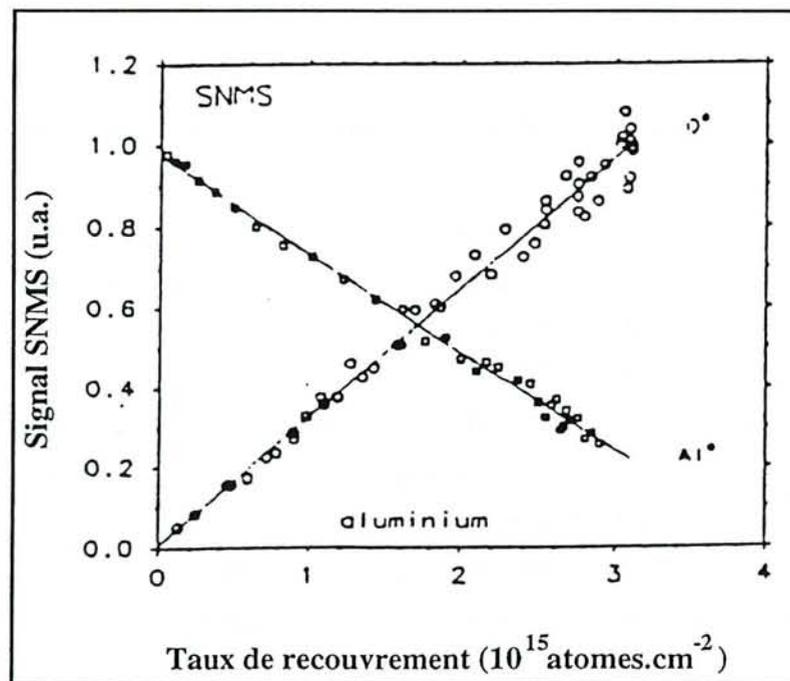


Figure I-5 : Variation du signal SNMS des atomes d'aluminium et d'oxygène en fonction du taux de recouvrement de la surface par l'oxygène [Wilsch (1992)].

⁶ Les références indiquées dans le tableau I.2 correspondent à : [1] Carter et al. (1968) ; [2] Betz et al. (1983); [3] Microcaractérisation ... (1989); [4] Maniv et Westwood (1988) ; [5] Westwood (1989) ; [6] Briggs et al ; [7] Wilsch (1992)

Dans le cas d'une configuration magnétron, le gradient de vitesse de pulvérisation de la cible induit un gradient comparable de l'érosion de sa surface (par rapport à un dispositif diode) qui atténue en principe la transition entre un état métallique et un état composé de l'ensemble de la cible. L'accroissement de la fraction d'ions de gaz réactif créés dans la décharge peut également induire une variation du taux de pulvérisation moyen du système qui est fonction de la nature des ions incidents. Selon Maniv et al (1980) pour le cas de l'alumine dans un mélange Ar-O₂, si la différence entre le taux de pulvérisation de l'alumine par des ions argon et des ions moléculaires d'oxygène est très faible, le taux de pulvérisation de la partie métallique de la cible par les ions O₂⁺ incidents est notablement différent de celui obtenu avec des ions Ar⁺.

Pour un état d'équilibre- donné d'un système de pulvérisation magnétron réactive, la connaissance de la nature d'un élément de surface ΔA de la cible (et de ses propriétés physiques) est, comme on le voit, fort complexe. Il est donc plus aisé de considérer la cible dans sa globalité. Son état de surface est décrit par le taux de recouvrement θ correspondant, de manière simplifiée, à la fraction de sites d'adsorption disponibles sur la surface considérée.

$$\theta = \frac{N_c}{N_c + N_m} \quad [I-9]$$

avec :

N_c : fraction recouverte de composé = fraction de sites d'adsorption occupés

N_m : nombre de sites d'adsorption disponibles

$\theta = 0$: cible métallique

$\theta = 1$: cible totalement recouverte d'un film de composé

Le taux global de pulvérisation de la cible S_{global} est donné par :

$$S_{global} = \theta S_c + (1 - \theta) S_m \quad [I-10]$$

2.3.2 : Emission électronique secondaire

L'émission d'un électron par une surface peut résulter de nombreux phénomènes :

- bombardement par un flux de particules (ion, neutre, métastable, électron, photon);
- effet de la température (émission thermoionique);
- effet d'un champ électrique (émission de champ).

Dans le cas d'une surface bombardée par des ions, l'émission d'électrons peut résulter de deux processus : l'émission cinétique et l'émission potentielle [Carter et al. (1968)].

Du fait de l'existence d'une énergie seuil dans le processus d'émission cinétique (450 V pour l'aluminium) [Lewis et al. (1989)], l'émission d'électrons secondaires dans le cas de la pulvérisation d'une cible portée à un potentiel inférieur à 500 V sera donc essentiellement due à l'émission potentielle.

2.3.2.1 : Emission potentielle

L'émission potentielle peut être un processus conduisant à l'émission d'un électron (neutralisation résonnante) ou à l'émission de deux électrons (neutralisation Auger) [Carter et al (1968)]. Ces électrons sont émis avec une énergie inférieure à $E_i - 2\phi$ [Hagstrum (1954)] où E_i représente l'énergie d'ionisation de l'ion incident et ϕ le travail de sortie électronique.

D'après certains auteurs, l'adsorption d'une monocouche en surface d'un solide tend à diminuer la valeur du coefficient d'émission électronique secondaire γ_i [Hagstrum (1956), Mahadevan et al. (1965), Parker (1954)]. Pour des taux de recouvrement de la surface plus importants, conduisant à la formation d'une couche d'oxyde ou de nitrure, les observations indiquent une augmentation de la valeur de γ_i [Affinito et al (1984), Lewis (1989), Goranchev et al. (1976)].

2.3.2.2 : Effet Malter

L'accroissement relativement important de γ_i dans le cas d'une surface d'aluminium recouverte d'un film d'alumine (voir tableau I-2) est attribué à l'effet Malter [Malter (1936 a et b)] : l'accumulation de charges positives à la surface du diélectrique crée un fort champ électrique dans le film isolant. Les électrons accumulés dans le film contribuent à augmenter l'émission potentielle et l'émission du champ.

Malter observe cet effet pour des films d' Al_2O_3 de 200 nm d'épaisseur. Les résultats obtenus par Goranchev et al (1978) indiquent que cet effet se produit déjà pour des épaisseurs de film d'alumine de l'ordre de 5 à 6 nm.

2.4 : PARTICULES PRESENTES DANS LA DECHARGE

2.4.1 : Atmosphère neutre

La pulvérisation d'une surface entraîne l'émission de nombreuses variétés de particules : atomes, ions, électrons, molécules. Sur des cibles d'aluminium et de cuivre bombardées avec des ions Ar^+ de 3,9 keV, Coon et al (1993) détectent l'émission de groupement d'atomes ou "cluster" M_n , avec des valeurs de n pouvant aller jusqu'à 10. Pour des énergies plus faibles, Abdullaeva et al mesurent un taux de pulvérisation relatif des molécules Al_2 supérieur à celui des atomes d'aluminium. Ce phénomène est d'ailleurs plus marqué pour les ions négatifs de type Al_n^- [Abdullaeva et al (1991)].

Lors de la pulvérisation de cible d'aluminium, Jellum et al (1990) observent une variation du profil de concentration des particules dans l'espace interélectrodes en fonction de la tension de décharge. Pour des potentiels cathodiques suffisamment élevés, les particules sont situées à l'extérieur de l'espace interélectrodes, phénomène qui semble indiquer que ces particules sont chargées négativement.

2.4.2 : Atmosphère réactive

En atmosphère réactive, la croissance d'un film de composé à la surface de la cible entraîne la pulvérisation de composé de type M_xR_y [Westwood (1989)]. Mais des réactions en phase gazeuse entre atomes pulvérisés, molécules de gaz réactif ou de gaz porteur sont également envisageables. Une des techniques d'analyse généralement utilisée pour identifier la nature des molécules présentes dans la décharge est la Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS) : une chambre d'analyse par spectrométrie de masse est située derrière le porte-substrat muni d'un orifice. Les ions positifs détectés résultent de l'ionisation Penning des espèces neutres dans la décharge⁷ [Coburn et al. (1975)].

2.4.2.1 : Pulvérisation moléculaire

Avec ce dispositif, Coburn et al (1974 et 1975) ont étudié la pulvérisation radiofréquence de différentes cibles d'oxyde massives. Les auteurs attribuent l'origine des différentes molécules d'oxyde MO présentes dans la décharge à une pulvérisation sous forme moléculaire de la cible et non pas à une formation en phase gazeuse. Ils ont notamment dégagé une relation entre la quantité de molécules pulvérisées et l'énergie de liaison de la molécule considérée (figure I-6). Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Okajima (1984) pour l'émission d'ions secondaires lors de bombardement de cibles d'oxyde avec un faisceau d'ions argon de 10 keV (l'auteur assimile l'énergie de liaison des molécules à l'enthalpie de formation). Les deux auteurs sont cependant en désaccord sur l'influence de la contamination de la surface. Selon Okajima (1984), l'introduction d'oxygène dans son dispositif expérimental n'affecte pas la formation des ions MO^+ et MO_2^+ . Coburn (1975), quant à lui, observe une augmentation de la quantité de molécules MO pulvérisées lorsque la vapeur d'eau chimisorbe en surface de la cible.

La variation du taux d'émission de molécules d'oxyde MO en fonction du pourcentage d'oxygène introduit dans la décharge a été étudiée pour différentes cibles (métal et oxyde) et par différents auteurs [Hecq et al (1977 et 1979), Aita et al (1980), Aita (1985 et 1993), Hanada et al (1990)]. D'après Aita et al, la quantité de molécules MO pulvérisées de la cible augmente avec le pourcentage d'oxygène introduit dans la décharge. Ces auteurs obtiennent des résultats similaires pour la pulvérisation du tantale en présence d'azote [Aita et al (1983)]. Une estimation du flux de molécules MO arrivant sur le substrat a été faite à l'aide de mesures par spectrométrie d'émission optique (suivi de l'intensité de l'espèce métallique) et de mesure de la vitesse de croissance du dépôt [Aita (1993)]. En accord avec Coburn et al (1974 et 1975), l'auteur indique que le flux de molécules MO peut être selon les cas très important et doit être pris en compte pour la vitesse de croissance du dépôt.

⁷ Les ions positifs pulvérisés éjectés par la cible ne peuvent pas atteindre le substrat : ils retombent sur la cathode sous l'effet du champ électrique présent dans la chute cathodique.

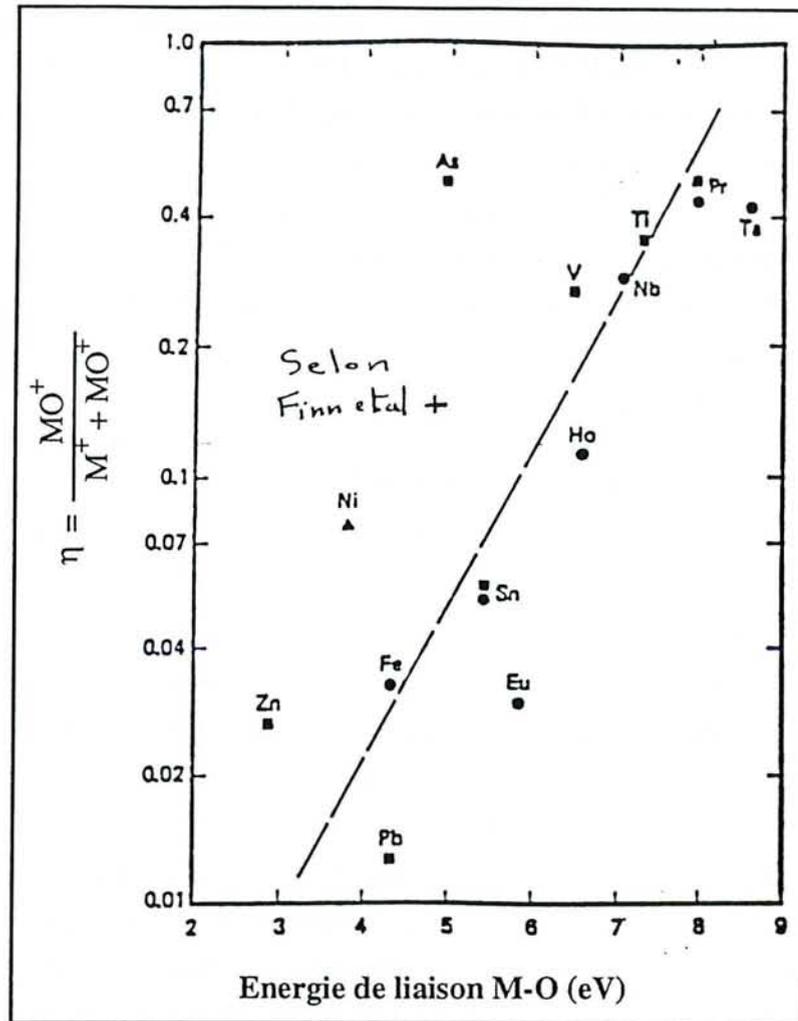
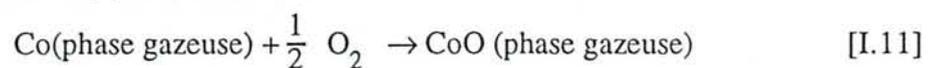


Figure I-6 : Variation du rapport η en fonction de l'énergie de liaison de la molécule [Coburn et al. (1975)]

2.4.2.2 : Création en phase gazeuse

Au vu des résultats obtenus pour l'étude sur la pulvérisation du cobalt dans un mélange Ar-O₂, Hecq et al (1977) concluent à une réaction de collision réactive entre les atomes de cobalt pulvérisés et l'oxygène du type :



parallèlement à la pulvérisation moléculaire du monoxyde de cobalt. Cette réaction en phase gazeuse a lieu selon les auteurs pour des débits d'oxygène induisant l'oxydation totale de la cible et des pressions partielles d'oxygène suffisamment élevées.

De même, l'analyse de la surface de cibles de platine pulvérisées dans 25% d'oxygène, révèle une très faible quantité d'oxyde présente dans les 2 premiers nm de la surface, ce qui indique selon les auteurs une création en phase gazeuse des molécules de PtO détectées par GDMS dans

ces conditions de pulvérisation. Le lieu de la réaction, très près de la surface de la cible ou dans la décharge, reste indéterminé [Hecq et al (1979)].

La formation des molécules d'oxyde en phase gazeuse est également avancée par Hanada et al (1990) suite à une étude comparative de la pulvérisation de cibles d'oxyde et de cibles métalliques pour différents pourcentages d'oxygène introduit dans la décharge. Les auteurs observent une variation linéaire du rapport MO^+/M^+ en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde. Leurs résultats (figure I-7) sont identiques que la cible soit du type métallique ou oxyde. Dans cette étude, l'état de surface des cibles métalliques n'a pas été analysé. Cependant, du fait des conditions de pulvérisation (diode, faible puissance RF), il nous semble que pour les pourcentages d'oxygène minimum considérés (5 à 20 % selon les cas), les cibles métalliques doivent être totalement recouvertes de film d'oxyde. De ce fait, le bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus et l'hypothèse d'une réaction en phase gazeuse (relation du type [I.10]) confirme, de notre point de vue, les conclusions avancées par Hecq et al (1977).

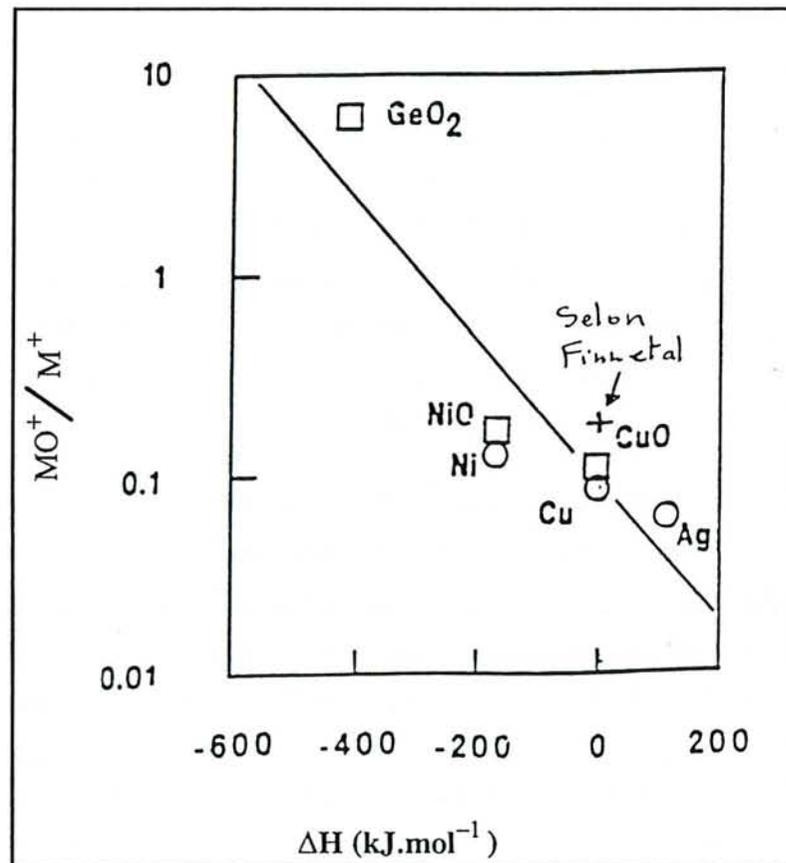


Figure I-7 : Variation du signal MO^+/M^+ en fonction de l'enthalpie de formation de la molécule MO [Hanada et al. (1990)]

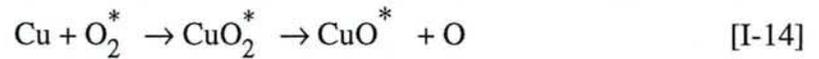
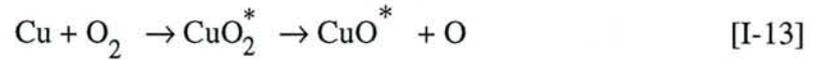
Dans ses travaux sur la synthèse d'oxyde de cuivre par pulvérisation réactive, Samirant (1970) propose plusieurs schémas réactionnels pour la formation d'oxyde de cuivre CuO :

- la réaction avec l'oxygène atomique doit, selon l'auteur, être à trois corps :



le troisième corps X (molécule, atome ou surface d'un solide) emporte l'excédent d'énergie de la réaction;

- une réaction avec l'oxygène moléculaire, à l'état fondamental ou excité peut également se produire :



La probabilité de choc à trois corps étant très faible dans les conditions expérimentales ($P_{\text{totale}} = 1$ torr, faible concentration en oxygène atomique) l'auteur interprète ses résultats par la formation de l'oxyde de CuO selon la relation [I-14] (l'espèce excitée de O_2 considérée est l'état métastable $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ (oxygène singulet)).

2.4.3 : Cas du système aluminium-oxygène

La pulvérisation de l'alumine massive ou de films d'alumine formés sur de l'aluminium induit l'émission de nombreuses espèces neutres (Al, O, AlO, Al_2O , AlO_2 , Al_2O_2) et ioniques (Al^+ , Al^{2+} , Al_2^+ , AlO^+ , AlO_2^+ , Al_2O^+ , AlO^- , AlO_2^-) [Finn et al (1976)]. Il est à noter que la présence d'oxygène sur une surface d'aluminium induit une forte augmentation de la quantité d'ion Al^+ pulvérisés du fait de l'accroissement du taux d'ionisation des particules éjectées, phénomène généralement observé par analyse SIMS de métaux recouverts d'une couche d'oxyde [Microcaractérisation ... (1989)].

2.4.3.1 : Nature des particules pulvérisées

Lors de la pulvérisation d'une cible d'aluminium dans un mélange Ar- O_2 , Stirling et al (1971) attribuent l'absence d'atomes d'aluminium à l'état fondamental dans la décharge (mesurée par spectrométrie d'absorption) lorsque la cible est totalement oxydée, à la pulvérisation sous forme moléculaire de la cible : éjection de groupe d'atomes d'aluminium Al_n ou de molécules Al_xO_y .

Finn et al (1976) ont déterminé le rapport du nombre d'atomes d'aluminium sur le nombre de molécules d'oxyde d'aluminium $N_{\text{Al}}/N_{\text{AlO}}$ dans le cas de la pulvérisation cathodique d'une cible d'aluminium pour différents pourcentage d'oxygène dans l'argon. Ce rapport décroît en fonction du pourcentage d'oxygène et passe de 10^4 dans l'argon pur à 5 dans l'argon avec 1% d'oxygène (cible totalement oxydée). Pour des cibles d'aluminium recouvertes d'un film d' Al_2O_3 bombardées par un faisceau d'ions Ar^+ de 50keV, le rapport $N_{\text{Al}}/N_{\text{AlO}}$ est du même ordre de grandeur.

En prenant comme valeur de l'énergie de liaison de la molécule d'oxyde d'aluminium 5,12 eV, nous avons placé le point correspondant à la molécule AlO suivant les résultats obtenus par Finn et al (1976), dans les diagrammes présentés par Coburn et al (1974) (figure I-6) et par Hanada et al (1990) (figure I-7). A partir de ces données bibliographiques, le bon accord

observé dans les deux cas⁸ ne nous permet pas de conclure si l'un des deux processus de formation de AlO proposés (formation en phase gazeuse ou pulvérisation de la molécule) est majoritaire par rapport à l'autre. Wilsch (1992) quant à lui estime que la pulvérisation de l'oxygène sous forme de molécule d'oxyde MO pour des surfaces métalliques exposées à l'oxygène est relativement faible dans le cas de l'aluminium (comparativement au fer, au silicium ou au molybdène).

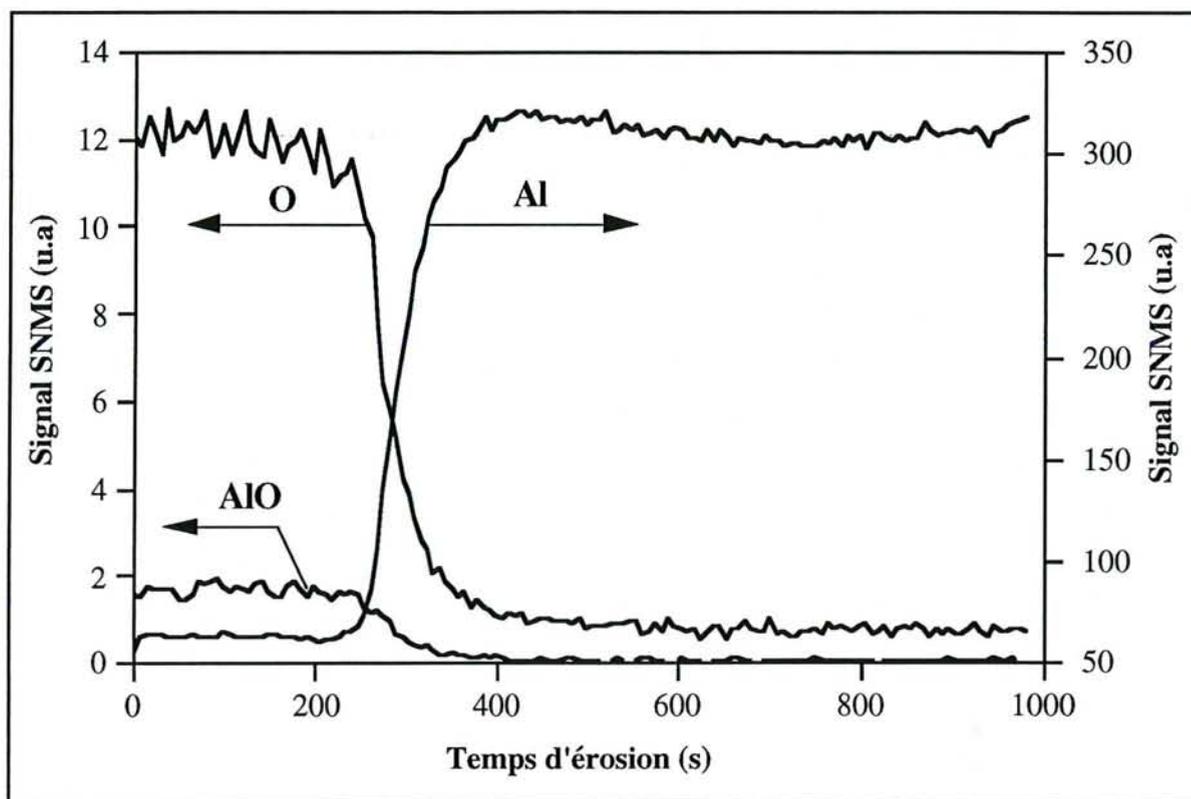


Figure I-8 : Variation des signaux de AlO, O et Al en SNMS. (Signaux obtenus pour un dépôt d' Al_2O_3 sur un substrat d'Al).

La figure I-8 représente les mesures que nous avons effectuées par SNMS sur un substrat d'aluminium recouvert d'un dépôt d'alumine amorphe. La valeur du rapport du signal de l'oxygène sur celui de l'oxyde d'aluminium (≈ 6) est en accord avec les résultats présentés par Wilsch (1992). Le signal d'aluminium étant très grand devant celui de l'oxygène et de l'oxyde d'aluminium, sa variation peut être considérée comme représentative de la variation du taux de pulvérisation de la cible. La diminution d'un facteur 5 de ce signal obtenu sur le dépôt d'alumine par rapport à celui obtenu sur l'aluminium, est nettement inférieure aux variations du

⁸ Sur le diagramme figure [I-6], le point correspondant à AlO est notablement au dessus de la droite comme pour Ni et As. Ce fort taux de pulvérisation de la molécule est dû selon les auteurs à une valeur importante de la quantité d'énergie cinétique transférée aux molécules de faible masse.

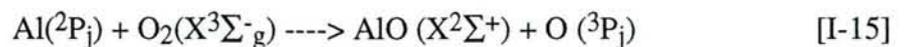
taux de pulvérisation entre l'aluminium et l'alumine reportées dans la littérature (Tableau I-2). Cette différence peut être attribuée à la technique de pulvérisation utilisée. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, les ions Al^+ éjectés ne peuvent quitter la cathode. L'augmentation importante de l'émission d'ions Al^+ due à la présence d'oxygène sur la surface de l'aluminium, peut donc être à l'origine des différences observées entre la pulvérisation cathodique et le bombardement par faisceaux d'ions. Ce phénomène nous permet également d'interpréter la valeur supérieure du rapport du signal d'aluminium sur le signal d'oxyde d'aluminium que nous obtenons par rapport au résultats présentés par Finn et al (1976) (30 et 5 à 13 respectivement).

2.4.3.2 : Réaction en phase gazeuse

Le processus de formation de la molécule d'oxyde d'aluminium par réaction en phase gazeuse entre l'oxygène atomique et les atomes d'aluminium est avancé par Stirling et al (1971). Selon ces auteurs, cette réaction ne peut se faire que lorsque les atomes d'aluminium pulvérisés ont été thermalisés par collisions élastiques. Dans leurs conditions expérimentales, la présence de molécules d'oxyde d'aluminium AlO dans la décharge n'a pas été détectée par des mesures de spectrométrie d'émission optique. Ils concluent alors à une très faible contribution de l'apport d'oxygène au dépôt par cette voie (comparativement à la pulvérisation moléculaire de la cible). La réaction de formation de la molécule d'oxyde d'aluminium en phase gazeuse par l'interaction d'un atome d'aluminium et d'une molécule oxydante (O_2 , SO_2 , CO_2) a été étudiée par différentes techniques expérimentales :

- en configuration faisceaux gaz, avec une source effusive d'atomes d'aluminium [Dagdigian et al (1975) , Pasternack et al (1977)];
- en configuration faisceaux moléculaires croisés [Fontijn et al (1974 et 1979), Costes et al (1987), Benseddik (1988)];
- par réaction entre l'oxygène et des atomes d'aluminium produits par dissociation de triméthyle d'aluminium [Garland et al (1992)].

Selon Fontijn et al (1979), la constante cinétique de la réaction de formation de AlO est invariante à température ambiante entre 0,1 et 5 Pa. Ce phénomène est représentatif d'une réaction à deux corps :



Cette réaction exothermique possède une énergie d'activation très faible. La constante cinétique de la réaction $k \approx 3.10^{-11} \text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est à peu près constante pour une gamme de températures allant de 300 à 1700 K. Cette faible dépendance en température est attribuée à la formation d'un complexe intermédiaire AlOO lors de la réaction [I-15].

Dans la configuration faisceau gaz, Dagdigian et al (1975) opèrent avec des pressions d'oxygène inférieures à 0,026 Pa. Les énergies cinétiques des molécules d'oxygène et des atomes d'aluminium, dans la configuration faisceaux moléculaires croisés, varient de 0,07 à 0,30 eV et de 0,09 à 1,45 eV respectivement [Benseddik (1988)].

L'existence de la réaction [I-15] dans le cas de la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible d'aluminium dans un mélange Ar-O₂ est donc probable.

Signalons enfin les travaux concernant les réactions en phase gazeuse entre l'aluminium et des molécules de faibles dimensions [Felder et al (1976), Parnis et al (1989)] (comme AlO + O₂ --> AlO₂ + O par exemple) ou encore le "quenching" de l'état B²Σ⁺ de la molécule AlO (d'une durée de vie radiative de l'ordre de 120 ns [Dagdigian et al (1975), Johnson et al (1972)]) par différentes molécules gazeuses (O₂, N₂, H₂, He) [Salzberg et al (1991)].

2.5 : MECANISMES D'ELABORATION DU DEPOT SUR LE SUBSTRAT

Le substrat est soumis à divers flux de particules :

- atomes, clusters et molécules pulvérisés de la cible;
- flux de gaz réactif, proportionnel à la pression partielle du gaz réactif;

$$\Phi = P_R / (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad [I-16]$$

- électrons rapides.

Les mécanismes de croissance du dépôt sur le substrat, sa composition chimique, sa structure cristallographique et ses propriétés physiques vont être déterminés par l'ensemble des différentes grandeurs expérimentales : la pression totale et la température du substrat, l'importance relative et l'énergie des flux des différentes espèces (métalliques, réactives, gaz porteur, neutres ou ionisées) et d'électrons qui arrivent sur le substrat.

2.5.1 : Enrichissement du dépôt en métalloïde : influence de la réactivité du couple métal-métalloïde

Dans le cas de systèmes très réactifs (Al-O₂, Ti-N₂, Ti-O₂), l'enrichissement du dépôt en métalloïde peut se faire directement par réaction des molécules de gaz réactif sur les surfaces métalliques (non recouvertes). Ceci a pour conséquence :

- la détermination de la composition chimique du dépôt sur le substrat par le rapport des flux de molécules de gaz réactif et d'atomes métalliques adsorbés. La valeur de la pression partielle est alors un paramètre prépondérant pour la stoechiométrie du dépôt;
- la consommation par effet getter du gaz réactif par l'ensemble des surfaces recouvertes de vapeur métallique (parois, substrat). Il convient donc d'ajouter un terme D_R^M de consommation du gaz réactif par la vapeur métallique à $P_R \cdot V_p$, terme de consommation du gaz réactif par le groupe de pompage (V_p la vitesse de pompage).

Pour des systèmes dont la faible réactivité ne permet pas une réaction directe entre le gaz réactif et les surfaces recouvertes de métal, l'apport en métalloïde dans le dépôt provient :

- de la décharge où se créent des espèces plus réactives que les molécules de gaz réactif à l'état fondamental (atomes, ions, métastables);

- de différentes espèces contenant des atomes de métalloïde (R, R₂, MR ...) éjectées lors de la pulvérisation de la couche de composé recouvrant la cible.

2.5.2 : Propriétés des dépôts

Les propriétés physiques du dépôt (adhérence, contraintes internes, dureté, orientation cristalline) sont reliées aux cinétiques de croissance et vont être fortement dépendantes de la température, de la nature et de l'énergie des particules arrivant sur le substrat. [Thornton (1974)]

La diminution de la pression de travail augmente la compacité des dépôts (augmentation de l'énergie cinétique des espèces incidentes). L'utilisation d'une décharge pulsée moyenne fréquence permet de supprimer les défauts de croissance résultant de la pulvérisation de gouttelettes de matières due à l'existence d'arcs lors de la pulvérisation d'une cible recouverte d'un film diélectrique (figure I-9).

3 : LE PROCÉDE DE PULVERISATION REACTIVE : PHENOMENOLOGIE, MODELISATION ET CONTROLE

Du point de vue macroscopique, l'évolution d'un système de pulvérisation cathodique donné, en fonction du débit de gaz réactif introduit, est lié aux réactions et modifications physico-chimiques induites par l'introduction du gaz réactif (voir paragraphes précédents).

L'existence d'un phénomène d'instabilité, généralement lié à un couple métal-métalloïde fortement réactif, provient de la variation interdépendante de l'ensemble des paramètres du système. Nous rappellerons l'interprétation physique du phénomène d'instabilité et sa description par des modèles mathématiques. Les conséquences de l'instabilité pouvant être, dans certain cas, drastiques au niveau de l'élaboration des dépôts, nous insisterons tout au long de ce paragraphe sur les différentes approches possibles permettant néanmoins l'obtention d'un matériau de stoechiométrie désirée avec des vitesses de croissance économiquement satisfaisantes :

- réduction ou suppression du domaine instable;
- asservissement et contrôle du procédé permettant un fonctionnement dans le domaine instable.

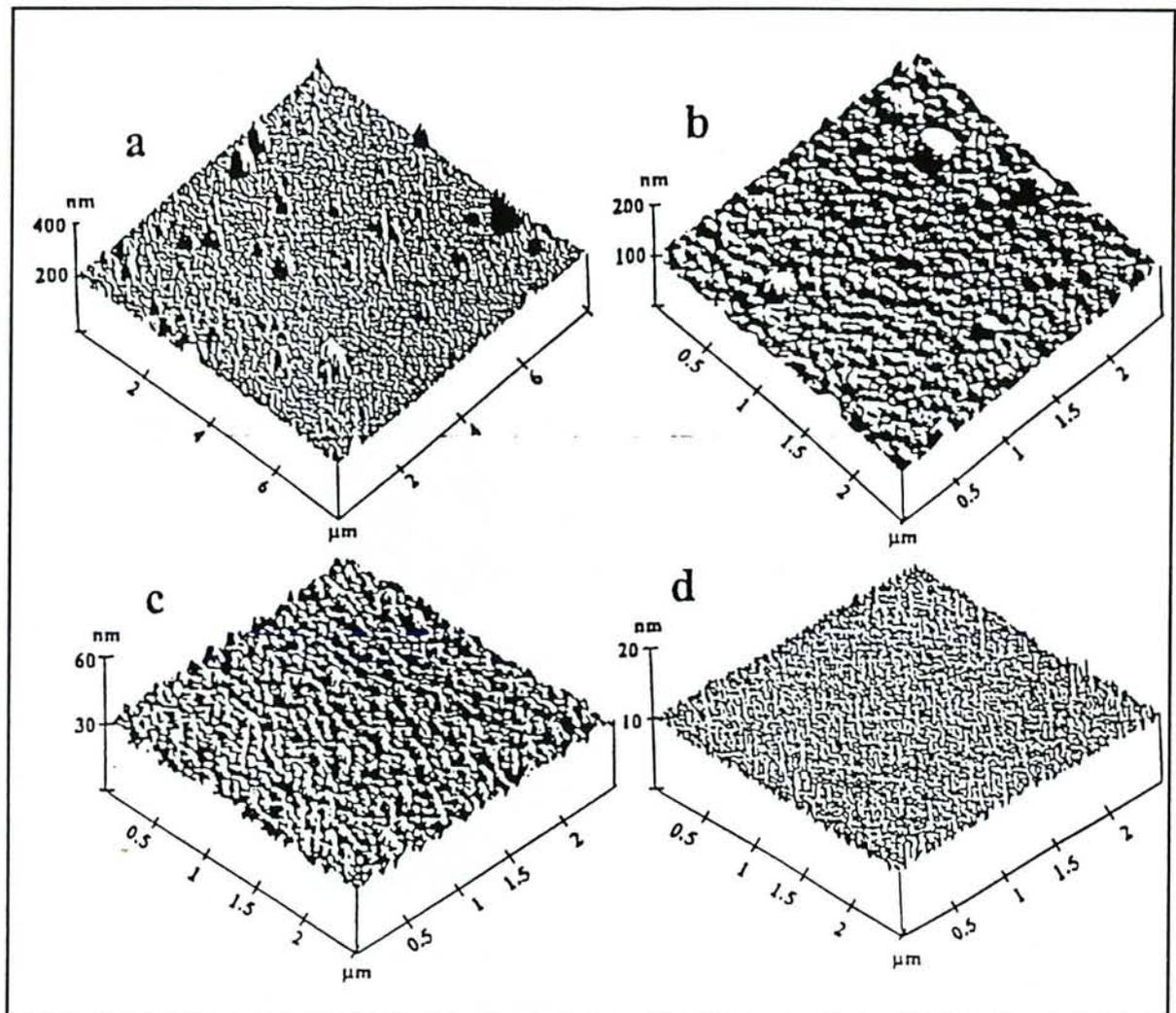


Figure I-9 : Evolution de la topographie de surface (observée par microscopie à force atomique) de dépôts d'alumine amorphe de $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, en fonction des conditions d'élaboration (différents types de décharge).
a), b) DC ; c) DC pulsée (50 kHz) ; d) DC pulsée (50 kHz) modulée basse fréquence (environ 1 Hz). Pour les cas a, b et c, la pression est de 0,9 Pa. Pour le cas d, la pression est de 0,3 Pa [Billard et al. (1996)].

3.1 : LE PHENOMENE D'INSTABILITE EN PULVERISATION REACTIVE

Considérons un système de pulvérisation cathodique tel que la réactivité du couple métal-métalloïde induise un effet getter relativement important du gaz réactif par le flux de vapeur métallique provenant de la cible (Al-O_2 , Ti-O_2 , Ti-N_2), et tel que le taux de pulvérisation du composé soit inférieur au taux de pulvérisation du métal. Le comportement d'un tel système peut être décrit schématiquement par l'évolution de la pression partielle de gaz réactif P_R , de la vitesse de dépôt V_d , de la concentration en métalloïde dans le dépôt C_m , des caractéristiques électriques de la décharge en fonction d'une variation croissante ou décroissante du débit de gaz réactif D_R (figure I-10).

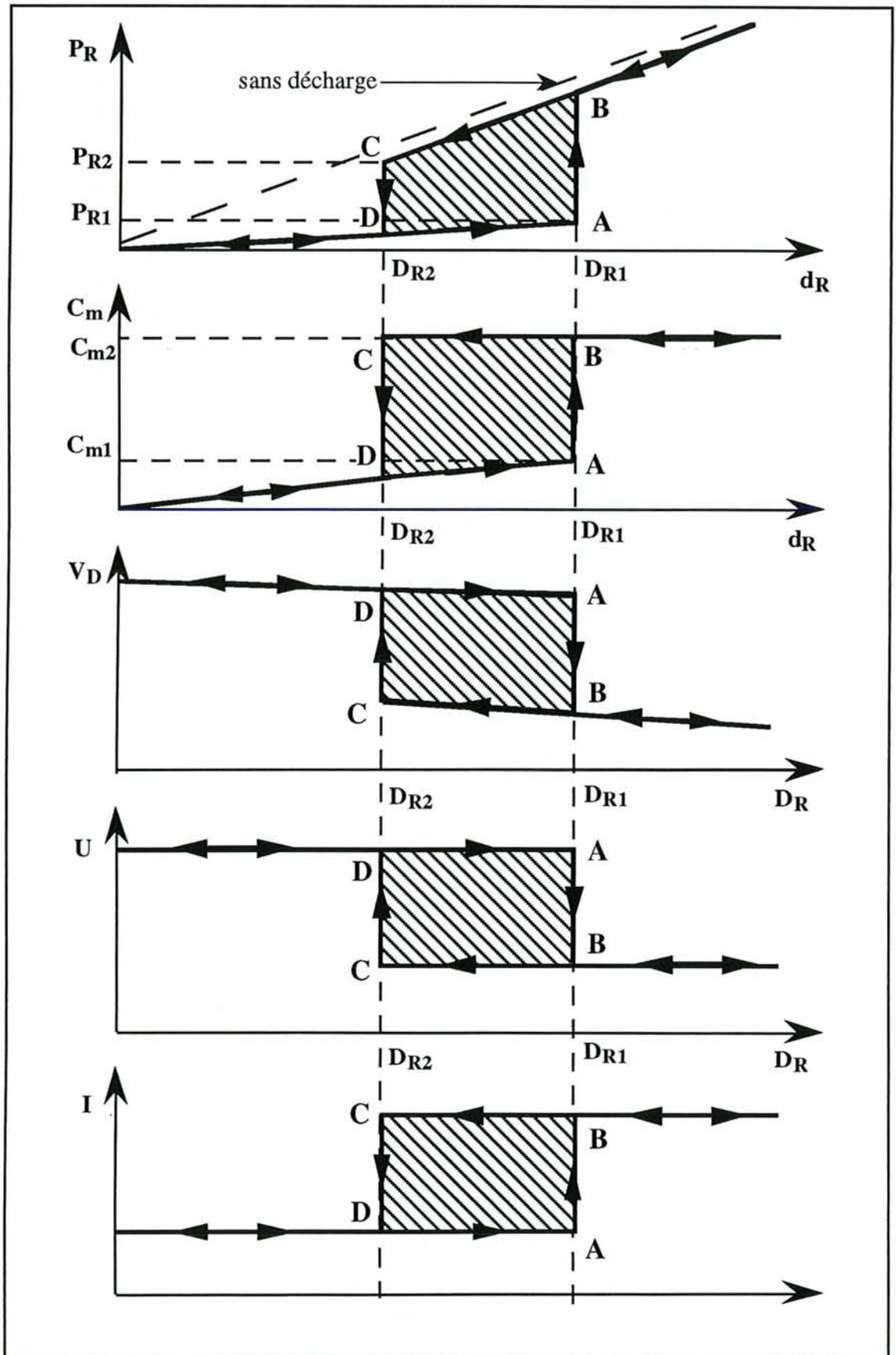


Figure I-10 : Représentation schématique de l'évolution des grandeurs macroscopiques pour un système de pulvérisation réactive présentant une transition RPE - RPC instable.

3.1.1 : Débit croissant

Pour de faibles valeurs de D_R ($D_R < D_{R1}$), la pression partielle de gaz réactif augmente faiblement, et reste de beaucoup inférieure à celle obtenue sans décharge; la majeure partie du gaz réactif introduit est consommé par effet getter sur l'ensemble des surfaces recevant le flux de vapeur métallique provenant de la cible (parois, substrat). La vitesse de croissance du composé sur la cible V^{c+} est inférieure à sa vitesse de pulvérisation V^{c-} ; $\theta \approx 0$, la cible est essentiellement métallique. Les caractéristiques électriques de la décharge varient peu. Ce régime est appelé régime de pulvérisation élémentaire RPE. Le dépôt est de nature métallique et la vitesse de dépôt V_d est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'argon pur.

Pour la valeur critique D_{R1} du débit de gaz réactif, les grandeurs macroscopiques se modifient brusquement et le système bascule de manière irréversible vers le point de fonctionnement B (figure I-10). La pression partielle est comparable à celle obtenue sans décharge. Le dépôt s'enrichit fortement en métalloïde et atteint la stœchiométrie du composé le plus riche en métalloïde. La décroissance de la vitesse de dépôt résulte de la diminution du taux de pulvérisation de la cible. Les variations des caractéristiques électriques découlent de la modification de l'impédance de la décharge (fonction du coefficient d'émission électronique secondaire, de la nature du gaz plasmagène, de la nature des parois de l'enceinte constituant l'anode du dispositif). Ce nouvel état d'équilibre correspondant au régime de pulvérisation de composé RPC : la cible est recouverte d'un film de composé, $\theta \approx 1$.

Pour des débits de gaz réactif supérieurs à D_{R1} , la variation de P_R est similaire à celle observée en l'absence de décharge. La différence correspond à la quantité d'espèces réactives consommées par effet getter sur les parois lors de la pulvérisation d'une cible totalement recouverte du composé.

3.1.2 : Débit décroissant

Pour des valeurs de D_R décroissantes, la transition RPE - RPC se fait pour une valeur critique D_{R2} du débit inférieure à D_{R1} (points C-D). Cette valeur D_{R2} du débit de gaz réactif correspond à un point de fonctionnement, en régime RPC, à une valeur de la pression partielle de gaz réactif P_{R2} en dessous de laquelle la vitesse de pulvérisation du composé devient supérieure à sa vitesse de croissance sur la cible.

3.1.3 : Existence d'un domaine d'instabilité et conséquences

La différence entre les débits critiques D_{R1} et D_{R2} se traduit par un hystérésis des différentes grandeurs macroscopiques du système, phénomène caractéristique de l'existence d'un domaine d'instabilité (zones hachurées figure I-10). Il en découle tout un intervalle inaccessible de concentration en métalloïde dans le dépôt : les valeurs de C_m comprises entre C_{m1} et C_{m2} (figure I-10) correspondent à des points de fonctionnement instables. L'obtention du composé stœchiométrique ne peut se faire qu'en régime RPC avec de faibles vitesses de dépôt

(diminution d'un facteur 20 dans le cas du système aluminium-oxygène, voir Tableau I-2). Dans ce cas, le point de fonctionnement le plus favorable (vitesse de dépôt la plus grande) correspond au plus faible débit de gaz réactif (Point C, débit D_{R2} sur la figure I-10).

3.2 : INTERPRETATION PHYSIQUE

Une interprétation physique de l'instabilité en pulvérisation réactive a été donnée par l'étude de la consommation du gaz réactif par la décharge [Kadlec et al. (1986), Spencer et al. (1988)]. La pression partielle de gaz réactif P_R obtenue pour un débit de gaz réactif D_R introduit dans le réacteur est inférieure à celle obtenue sans décharge (courbes 1 et 2 figure I-11 a). Dans ce dernier cas, P_R est donnée par la relation :

$$D_R = V_p P_R \quad [I-17]$$

où V_p est la vitesse de pompage. Pour une même valeur de la pression partielle P_R de gaz réactif, la différence entre la valeur du débit de gaz réactif introduit avec ou sans décharge correspond à la quantité de gaz réactif $D_R^M(P_R)$ consommé par la décharge (effet getter). $D_R^M(P_R)$ vérifie également l'équation du groupe de pompage :

$$D_R^M(P_R) = D_R - V_p P_R \quad [I-18]$$

Le point de fonctionnement de du système, pour une valeur de D_R , est donné par l'intersection de la courbe $D_R^M(P_R)$ (obtenue à partir des courbes 1 et 2 figure I-11 a) et de la droite de pente $-V_p$ et d'ordonnée à l'origine D_R (figure I-11 b). Pour une vitesse de pompage V_p fixée, si quel que soit P_R , il n'existe qu'un seul point de fonctionnement le système est stable (courbe 3 figure I-11 b). Si sur un domaine $[P_{R1}; P_{R2}]$ il existe plusieurs points de fonctionnement, le système est instable sur ce domaine (courbe 4 figure I-11 b). Il décrit dans ce cas, l'hystérésis ABCD (figure I-11 b). Pour un système donné, il existe donc une vitesse critique V_{pc} du groupe de pompage (courbe 5 figure I-11 b).

3.2.1 : Critères de stabilité

Kadlec et al (1986) ont énoncé le formalisme mathématique de cette interprétation physique. Soit $D_R(P_R)$ la variation du débit total en fonction de la pression partielle P_R qui vérifie l'équation de conservation :

$$D_R(P_R) = D_R^M(P_R) + V_p P_R \quad [I-19]$$

Le critère de stabilité pour cette fonction est donnée par le signe de sa dérivée par rapport à P_R :

$$\frac{dD_R(P_R)}{dP_R} = \frac{dD_R^M(P_R)}{dP_R} + V_p \quad [I-20]$$

$$\frac{dD_R(P_R)}{dP_R} > 0, D_R(P_R) \text{ est stable} \quad [I-21]$$

$$\frac{dD_R(P_R)}{dP_R} < 0, D_R(P_R) \text{ est instable} \quad [I-22]$$

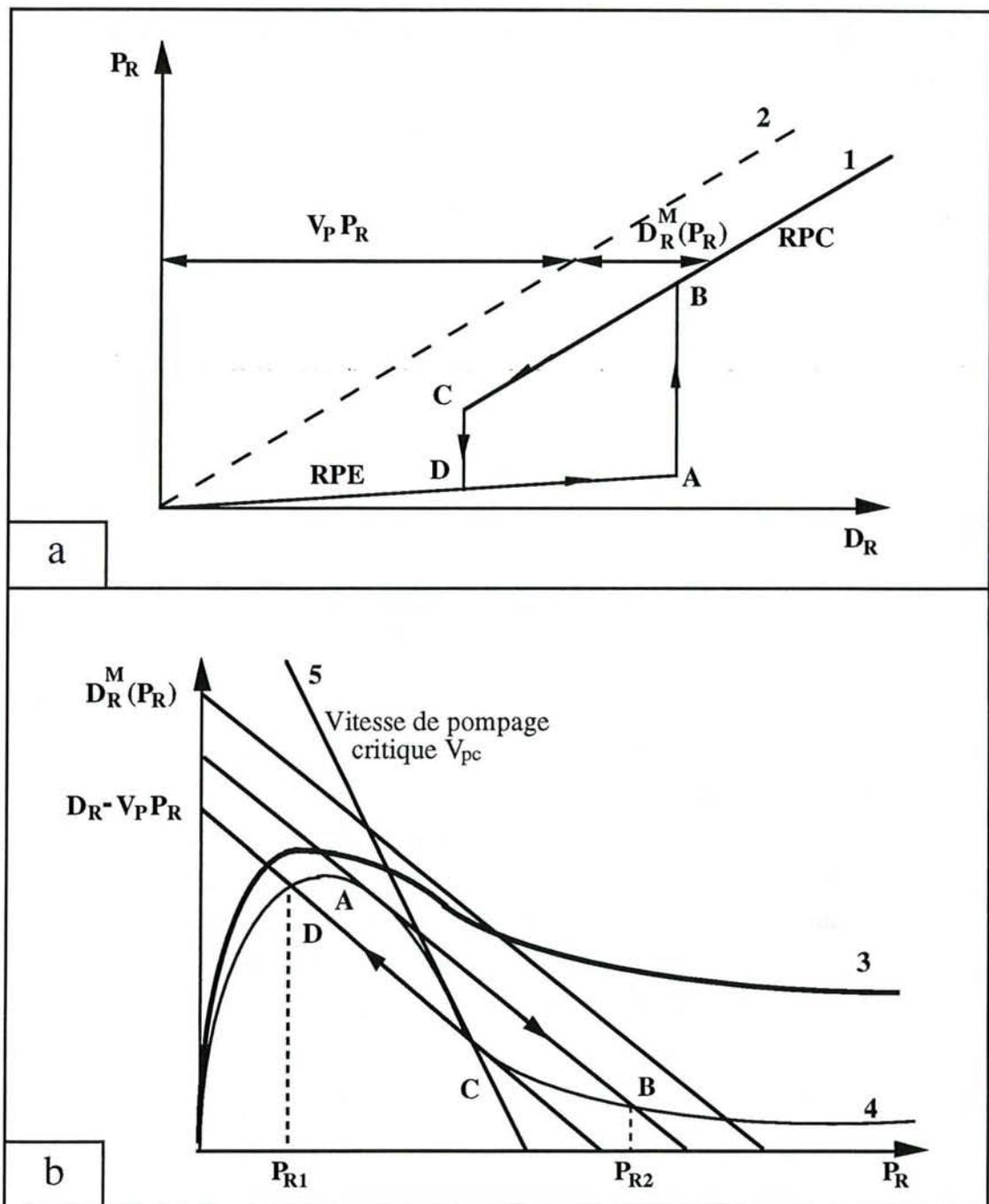


Figure I-11 : Interprétation physique du phénomène d'hystérésis en pulvérisation réactive (d'après Kadlec et al (1986)).

a) évaluation de la consommation de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif, avec (1) et sans (2) décharge.

b) stabilité (3) et instabilité (4) du système selon "l'allure" de $D_R^M(P_R)$

3.2.2 : Vitesse critique et couplage des paramètres

En introduisant la vitesse de pompage critique du système V_{pc} , les relations I-21 et I-22 sont équivalentes à:

$$V_p > V_{pc} \text{ le système est stable} \quad [I-23]$$

$$V_p < V_{pc} \text{ le système est instable} \quad [I-24]$$

avec

$$V_{pc} = - \left(\frac{dD_R(P_R)}{dP_R} \right)_{Max} \text{ équivalent à } \frac{d^2 D_R^M(P_R)}{dP_R^2} = 0 \quad [I-25]$$

Il apparaît que la stabilité du système est liée, non pas à la quantité de gaz réactif consommé par la décharge, mais à sa variation en fonction de P_R . Le terme $\frac{dD_R^M(P_R)}{dP_R}$ correspond à la

réponse globale du système pour une variation de la pression partielle.

Suivant les configurations expérimentales envisagées, il peut alors exister un couplage des paramètres du système.

Considérons les relations pouvant relier trois paramètres principaux : P_R , D_R^M et Φ_M .

1 : la pression partielle de gaz réactif P_R est fonction du terme de pompage du gaz réactif par le groupe de pompage d'une part et de celui induit par la décharge d'autre part

2 : la quantité de gaz réactif consommée par la décharge D_R^M dépend du nombre de sites métalliques disponibles sur l'ensemble des surfaces du réacteur sur lesquels s'adsorbent les molécules de gaz réactif (substrat, parois, cible). En première approximation, D_R^M est proportionnel au produit du flux de vapeur métallique Φ_M émis de la cible et de l'aire de l'ensemble des surface A_M soumises à Φ_M

3 : le flux de vapeur métallique Φ_M qui dépend de l'état de surface de la cible, est fonction de la pression partielle P_R (variation du taux de pulvérisation suivant la nature de la surface de la cible).

Si l'une au moins de ces deux dernières relations reste négligeable devant les autres, les paramètres du système ne sont pas couplés entre eux (cas a, b et c figure I-12). L'évolution de ce type de système est stable.

Le cas b correspond notamment au phénomène d'autostabilisation,

$$\frac{dD_R^M(P_R)}{dP_R} > 0 \quad [I-26]$$

observé pour certains systèmes métal-métalloïde (Al-N₂, Si-O₂) [Schiller et al. (1989)]. Il est à noter qu'en l'absence d'effet getter (faible réactivité du couple métal-métalloïde), le terme D_R^M provient de :

- la croissance du composé⁹ sur de la cible,
- la fraction du flux de métalloïde pulvérisé de la cible (composé ou molécules de gaz réactif adsorbées) qui se retrouve incorporée dans les dépôts sur les diverses surfaces du réacteur¹⁰.

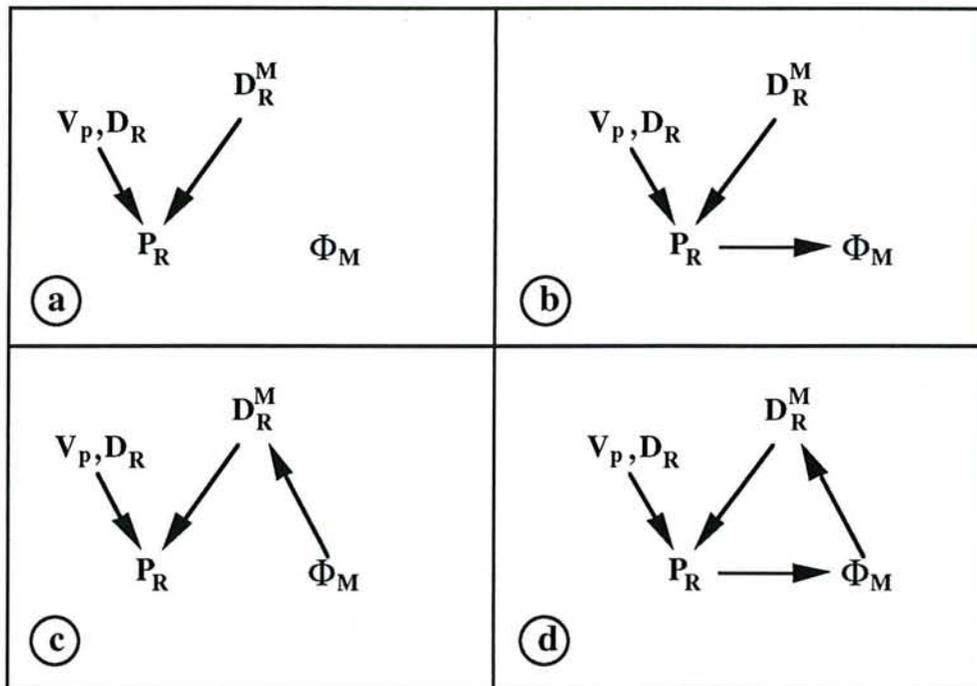


Figure I-12 : Représentation schématique du couplage des paramètres.

- a) D_R^M indépendant de Φ_M (pas d'effet getter), Φ_M indépendant de P_R (taux de pulvérisation du métal égal à celui du composé),
- b) D_R^M indépendant de Φ_M , Φ_M dépendant de P_R (variation du taux de pulvérisation),
- c) D_R^M dépendant de Φ_M , Φ_M indépendant de P_R ,
- d) D_R^M dépendant de Φ_M et Φ_M dépendant de P_R

⁹ Ce terme de consommation est très faible dans le cas de la formation du composé par un processus de type diffusionnel. Il sera plus important si la formation du composé est un processus de type croissance d'un dépôt entraîné par la redéposition d'atomes métalliques sur les zones non érodées de la cible.

¹⁰ Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses espèces sont présentes dans la pulvérisation cathodique en mélange réactif.

Dans certaines conditions (densité de puissance élevée sur la cible), ce second terme (fonction de Φ_M) ne peut plus être négligé et induit un couplage des paramètres. Il est ainsi possible d'observer un phénomène d'instabilité pour des systèmes de faible réactivité (Al-N₂) [Öfner et al (1991)].

Si les relations 1, 2 et 3 existent simultanément (cas d figure I-12), les paramètres sont couplés et leurs variations sont interdépendantes : une modification de l'un d'entre eux induit une variation des deux autres qui se répercute sur le premier. Le phénomène d'instabilité en pulvérisation réactive est donc dû à la coexistence d'un terme important de consommation du gaz réactif par la vapeur métallique et d'une décroissance du taux de pulvérisation de la cible lors de sa contamination, et qui induit un couplage des paramètres du système.

La transition irréversible du système pour le débit critique D_{R1} (figure I-10) peut s'interpréter comme suit : pour le débit critique D_{R1} , la valeur correspondante de la pression partielle P_{R1} est telle que la vitesse de croissance du composé sur la cible V^{c+} devient supérieure à sa vitesse de pulvérisation V^{c-} . Le couplage du système entraîne alors un phénomène d'emballement qui peut être schématisé par le diagramme de la figure I-13.

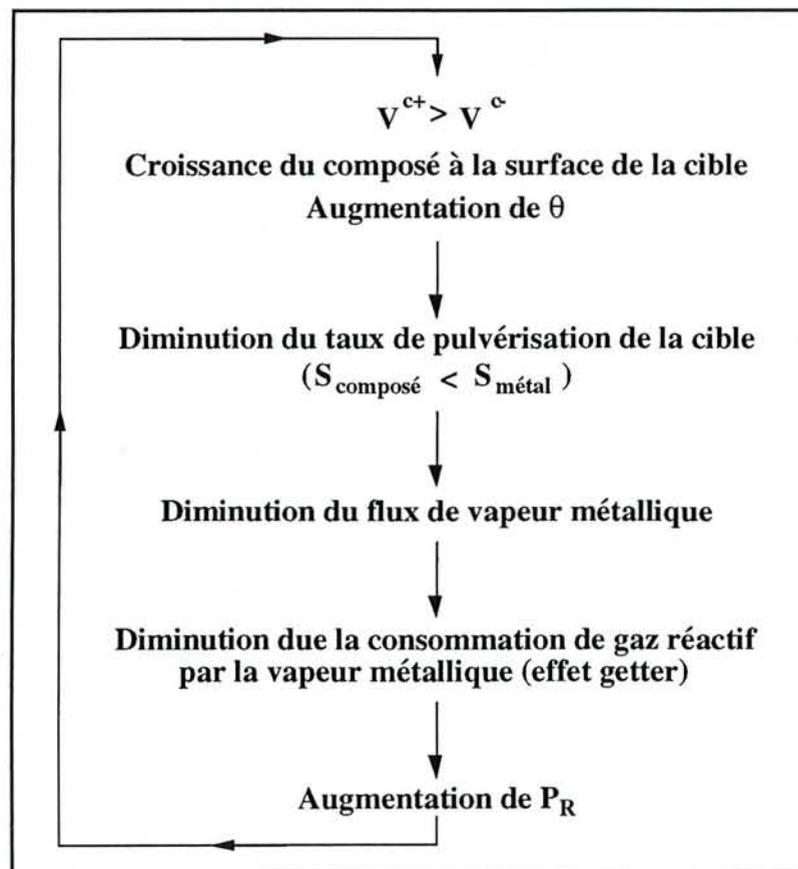


Figure I-13 : Diagramme représentatif du phénomène d'emballement d'un système de pulvérisation réactive lors de la transition RPE - RPC.

3.2.3 : Stabilisation du système

En exprimant D_R^M en fonction de la vitesse de pompage du gaz réactif par la décharge $V_R^d(P_R)$ défini par [Schiller et al. (1989)] :

$$V_R^d(P_R) = \frac{D_R^M(P_R)}{P_R} \quad [I-27]$$

la vitesse critique V_{pc} du groupe de pompage s'écrit :

$$V_{pc} = - \left(V_R^d(P_R) + \frac{dV_R^d(P_R)}{dP_R} P_R \right)_{Max} \quad [I-28]$$

Le critère de stabilité, relation [I-21] est équivalent à :

$$V_p + V_R^d(P_R) > - \frac{dV_R^d(P_R)}{dP_R} P_R \quad [I-29]$$

Le terme $\frac{dV_R^d(P_R)}{dP_R}$, représentatif du couplage des paramètres, est négatif pour l'ensemble des systèmes connus [Schiller et al. (1989)]. Le critère de stabilité peut être obtenu par :

- **une augmentation de la vitesse de pompage V_p**

La vitesse de pompage du groupe à vide, nécessaire à la stabilisation d'un système de pulvérisation réactive peut s'avérer être très élevée¹¹. Cette manière d'opérer subit donc une limitation technologique et économique;

- **une augmentation de la vitesse de pompage du gaz réactif par la décharge.** Soit $V_R^{d'}(P_R) = V_R^d(P_R) + C^{ste}$ (augmentation de $V_R^d(P_R)$ indépendamment de la pression partielle). La vitesse critique V_{pc}' correspondant à ce nouveau système est égale à :

$$V_c' = - \left(V_R^{d'}(P_R) + \frac{dV_R^{d'}(P_R)}{dP_R} P_R \right)_{Max} = - \left(V_R^d(P_R) + C^{ste} + \frac{dV_R^d(P_R)}{dP_R} P_R \right)_{Max} \quad [I-30]$$

$$V_{pc}' = V_{pc} - C^{ste} < V_{pc} \quad [I-31]$$

- **un découplage des paramètres**

Cette démarche consiste à faire en sorte qu'une modification du terme de consommation $D_R^M(P_R)$, due à une variation d'un paramètre, induise en retour (par l'existence même du couplage) une variation négligeable des autres paramètres du système. Pour une variation Φ_M donnée, la modification du terme $D_R^M(P_R)$ sera d'autant plus faible que les termes Φ_M et A_M le seront également. Cependant, une variation du flux de vapeur métallique (variation de la puissance appliquée à la cible) modifie l'ensemble du

¹¹ La vitesse de pompage du gaz réactif par la pompe peut être améliorée en introduisant le gaz réactif au voisinage de l'orifice de pompage.

système. Non seulement, elle modifie le terme de consommation $D_R^M(P_R)$ mais également l'état de surface de la cible qui résulte en effet, pour une pression partielle donnée, de l'équilibre entre la vitesse de croissance du composé V^{c+} et sa vitesse de pulvérisation V^{c-} . Comme l'ont observé Kadlec et al (1987), une variation de la puissance ne modifie pas la valeur de la vitesse critique de pompage. La modification de l'écart entre les deux débits critiques DR_1 et DR_2 induit par une variation de la puissance appliquée, n'entraîne pas de modification de l'intervalle inaccessible en concentration de métalloyde dans le dépôt [Berg et al. (1988)].

En revanche, l'aire de l'ensemble des surfaces soumises au flux de vapeur métallique est une grandeur dépendant uniquement de la géométrie du système. Sa réduction permet de diminuer l'effet de couplage des paramètres de manière à être négligeable devant le terme de consommation dû au groupe de pompage. Par ce biais, il est possible de supprimer le phénomène d'instabilité de certains systèmes : confinement de la décharge à l'aide d'un manchon, ajout de surfaces réceptrices entre la cible et le substrat.

3.2.4. Réduction du domaine inaccessible en concentration dans le dépôt

Il est possible d'augmenter la concentration en métalloyde dans les dépôts, tout en conservant une vitesse de croissance économiquement satisfaisante, par la modification des conditions physiques au niveau du substrat. Il ne s'agit pas, dans cette optique, de supprimer l'instabilité des systèmes considérés mais d'accroître l'enrichissement en métalloyde du dépôt en régime RPE par une augmentation du rapport flux d'espèces réactives sur flux d'atomes métalliques dans ce régime de fonctionnement.

Pour des systèmes présentant un forte réactivité ($Al-O_2$, $Ti-O_2$, $Ti-N_2$) l'introduction du gaz réactif au niveau du substrat est une solution adéquate. Dans les cas contraires, pour lesquels l'apport en métalloyde dans le dépôt provient de la cible, une solution consiste à accroître la réactivité des espèces gazeuses, par l'ajout d'une source d'excitation supplémentaire au niveau du substrat.

Enfin, un enrichissement élevé en métalloyde d'un dépôt peut être obtenu en régime RPE si le flux de vapeur métallique sur la surface du substrat n'est pas le plus important par rapport à l'ensemble des surfaces du dispositif. Cette solution revient en fait à découpler l'enrichissement en métalloyde du dépôt (assimilable à la consommation de gaz réactif par la vapeur métallique) des autres paramètres du système.

3.3. MODELISATION

L'interprétation physique que nous avons détaillée ci-dessus, bien qu'elle mette en évidence des critères de stabilité et l'influence de certains paramètres, ne permet pas, par exemple, de prévoir les compositions des dépôts réalisés. De plus, il est nécessaire de déterminer expérimentalement pour chaque cas considéré le terme de consommation du gaz réactif en fonction de la pression

partielle. La prédiction du comportement d'un réacteur de pulvérisation cathodique réactive (évolution de la surface de la cible et de la nature du dépôt) nécessite l'établissement de modèles mathématiques.

La modélisation d'un réacteur de pulvérisation cathodique réactive, prenant en compte l'ensemble des processus mis en jeu, regrouperait un large éventail de domaines scientifiques (physico-chimie des surfaces, physique des plasmas, mécanique des fluides, physique des matériaux, génie des procédés, ...). La figure I-14 représente schématiquement l'ensemble des phénomènes qu'il conviendrait de considérer dans un traitement global du procédé de pulvérisation réactive. La mise en équations d'un tel procédé est relativement complexe du fait du caractère non linéaire d'un tel système, non linéarité induite par les couplages des différents processus.

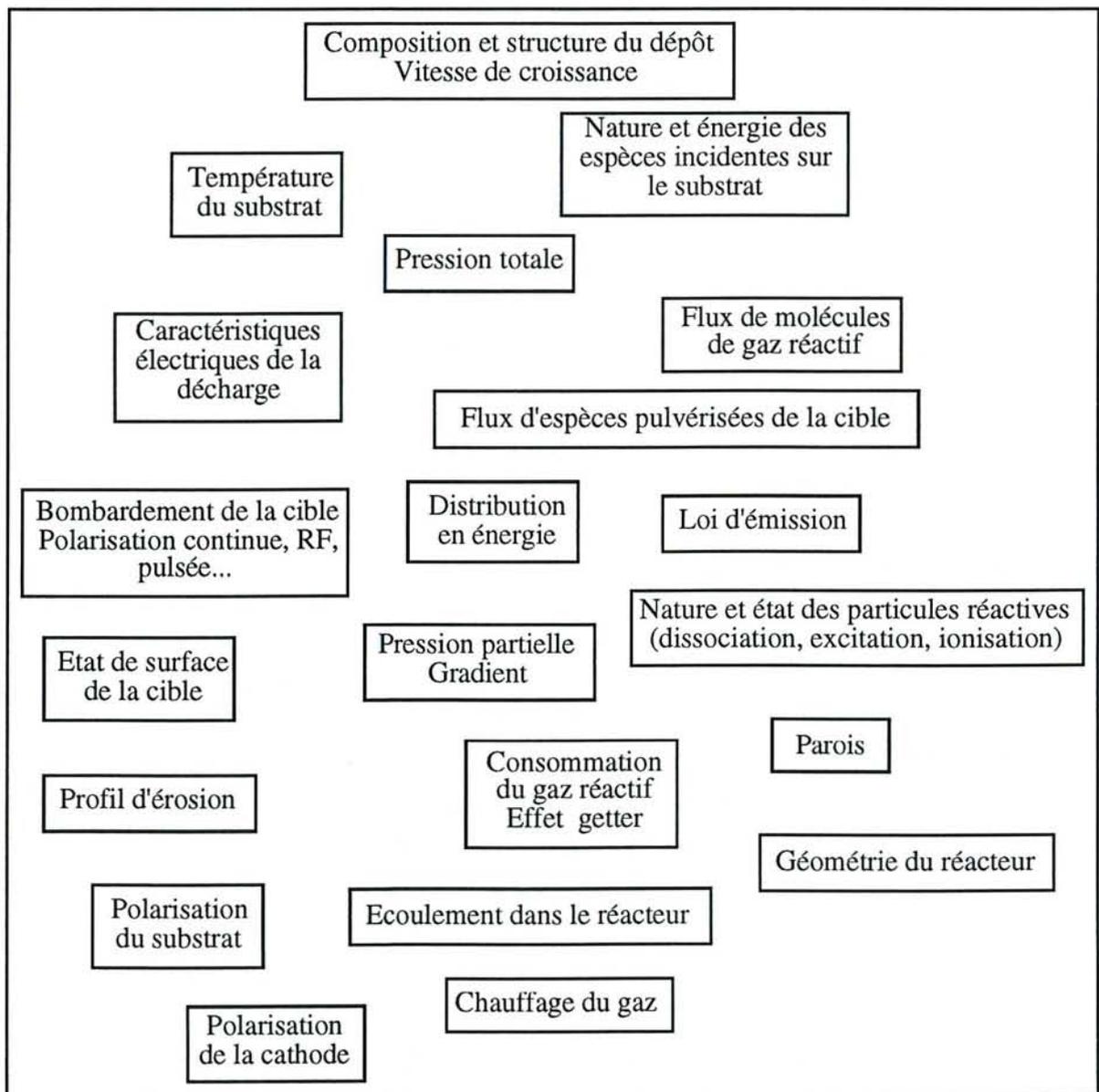


Figure I-14 : Représentation des différents paramètres mis en jeu dans un procédé de pulvérisation réactive.

3.3.1 : Bilan de consommation du gaz réactif à l'équilibre

Une des descriptions de la pulvérisation réactive par des modèles mathématiques repose sur la résolution point par point de l'équation I-18 de bilan de consommation du gaz réactif par le système à l'équilibre. Le terme $D_R^M(P_R)$ de consommation de gaz réactif par la décharge est composé, selon les modèles :

- d'un terme de consommation par l'ensemble des surfaces réceptrices du réacteur $D_R^S(P_R)$
- du précédent terme $D_R^S(P_R)$ plus un terme de consommation par la cible $D_R^C(P_R)$ [Berg et al. (1987), Billard et al (1993)].

3.3.1.1 : Consommation sur les surfaces

La consommation de gaz réactif sur les diverses surfaces réceptrices du réacteur (parois, substrat) résulte de l'adsorption des molécules de gaz réactif sur les sites métalliques disponibles. De même que pour la cible, il est plus aisé de caractériser l'état de ces surfaces à l'aide d'un taux de recouvrement θ_S .

$$\theta_S = \frac{N_S^{\text{comp}}}{N_S^{\text{comp}} + N_S^{\text{met}}} \quad [\text{I-32}]$$

où N_S^{comp} est le nombre de sites recouverts de composé et N_S^{met} le nombre de sites métalliques. Par unité de surface, le terme $D_R^S(P_R)$ s'exprime alors dans le cas de gaz réactifs diatomiques (O_2 , N_2) comme :

$$D_R^S(P_R) = 2\Phi_R^G \alpha_S (1 - \theta_S) \quad [\text{I-33}]$$

avec α_S = coefficient de collage d'une molécule de gaz réactif sur un atome métallique au niveau des parois et Φ_R^G = flux incident de molécules de gaz réactif déterminé par la loi cinétique des gaz (relation [I-16]).

Pour le système à l'équilibre, θ_S est constant : la variation du nombre de sites métalliques est nulle $dN_S^{\text{met}}/dt = 0$. Les termes de création $N_S^{\text{met}+}$ et de consommation $N_S^{\text{met}-}$ des sites métalliques sont égaux. La création des sites d'adsorption est due au flux d'atomes métalliques Φ_M incident sur la fraction θ_S des surfaces recouvertes de composé :

$$N_S^{\text{met}+} = \Phi_M \theta_S \quad [\text{I-34}]$$

La consommation des sites d'adsorption sur la fraction $1 - \theta_S$ de la surface métallique du substrat et des parois du réacteur résulte:

- de l'adsorption des molécules réactives de la phase gazeuse;

$$2\Phi_R^G \alpha_S (1 - \theta_S) \quad [\text{I-35}]$$

- du flux incident d'atomes ou de molécules métalloïdes provenant de la cible

$$\Phi_R \alpha_S (1 - \theta_S) \quad [I-36]$$

L'importance relative de ces deux contributions, qui dépend fortement de la réactivité du couple métal-métalloïde considéré, peut être prise en compte par l'attribution de coefficients de collage spécifiques à chacun des processus.

Les flux de l'ensemble des particules pulvérisées de la cible (atomes métalliques et particules réactives) peuvent s'exprimer en fonction du taux de recouvrement de la cible θ_C et des grandeurs expérimentales :

$$\Phi_M = \frac{IS_{\text{met}}(1 - \theta_C)}{A_C e(1 + \gamma_i)} \quad \text{et} \quad \Phi_R = \frac{IS_{\text{comp}}\theta_C}{A_C e(1 + \gamma_i)} \quad [I-37 \text{ et } I-38]$$

où I est le courant de décharge, A_C la surface de la cible pulvérisée, e la charge de l'électron, γ_i le coefficient d'émission électronique secondaire, S_{met} le taux de pulvérisation du métal et S_{comp} le taux de pulvérisation du composé.

La fermeture du système d'équations est obtenue en exprimant le taux de recouvrement de la cible θ_C à l'équilibre qui résulte de l'égalité entre le terme de consommation $N_C^{\text{met-}}$ et de création $N_C^{\text{met+}}$ des sites d'adsorption sur la cible. Le premier terme provient de l'adsorption des molécules réactives de la phase gazeuse sur la fraction $1 - \theta_C$ métallique de la cible.

$$N_C^{\text{met-}} = 2\Phi_R^G \alpha_C (1 - \theta_C) \quad [I-39]$$

où α_C représente le coefficient de collage sur la cible d'une molécule de gaz réactif sur un atome métallique. Le second terme résulte de la pulvérisation du composé sur la fraction θ_C recouverte de composé de la cible.

$$N_C^{\text{met+}} = \frac{IS_{\text{comp}}(\theta_C)}{A_C e(1 + \gamma_i)} \quad [I-40]$$

3.3.1.2 : Consommation sur la cible

Le concept de consommation de gaz réactif par la cible, pour le système à l'équilibre peut apparaître ambigu; le nombre d'atomes réactifs adsorbés est égal au nombre d'atomes réactifs pulvérisés (si l'on néglige la consommation par diffusion dans la cible et la croissance du composé sur les zones non érodées de la cible).

Plusieurs auteurs [Berg et al (1987, 1988)] incluent un terme de consommation du gaz réactif sur la cible dans l'équation de bilan de consommation du gaz réactif. Il correspond à l'adsorption des molécules de gaz réactif sur la fraction métallique de la cible, ou sur la totalité de la cible. Il convient dans ce dernier cas de considérer des coefficients de collage spécifiques pour les fractions métalliques et recouvertes de la cible. Cependant dans leur modèle concernant le couple titane-azote, Berg et al (1988) estiment que la totalité de l'azote pulvérisé de la cible (sous quelque forme que ce soit N , N_2 , TiN ...) est adsorbé sur les parois de l'enceinte. Ils

négligent de cette manière l'existence d'un terme source dans l'équation qui constituerait la fraction de métalloïde pulvérisé sous forme de molécules d'azote, molécules qui pourraient de nouveau être consommées par les différents processus existants (adsorption sur la cible ou sur les parois, évacuation par le groupe de pompage). Au sein du laboratoire, Billard (1991) a développé un modèle dans lequel il ne prend pas en compte le terme de consommation sur la cible. Les mécanismes d'adsorption et de pulvérisation des molécules de gaz réactif sur la cible (égaux à l'équilibre) sont considérés comme une étape intermédiaire de transfert; une fraction du flux de métalloïde pulvérisé de la cible est pris en compte dans le calcul du taux de recouvrement des surfaces réceptrices; l'autre fraction contribue à l'augmentation de la pression partielle de gaz réactif.

La résolution mathématique du système consiste en la détermination du débit de gaz réactif introduit pour une valeur de la pression partielle fixée. Les différents modèles développés à partir de cette base commune se différencient par la prise en compte ou non de phénomènes particuliers. Ainsi, Billard et al (1993) traite séparément les parois de l'enceinte et le substrat. Ceci permet un calcul quantitatif de la composition des dépôts réalisés, notamment en fonction de la distance cible substrat. Cette différenciation permet également d'attribuer une réactivité spécifique (par l'intermédiaire des coefficients de collage) sur le substrat et sur les parois. Ces dernières étant plus éloignées de la cible, l'effet du plasma magnétron y sera moins marqué.

Le gradient d'érosion de la cible et la loi d'émission des espèces pulvérisées ont été incorporés dans ces modèles par divers auteurs. Öfner et al (1991) ont introduit une variation du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie dans le modèle développé par Berg et al (1987). La contribution des ions réactifs (au niveau de la pulvérisation et de la contamination de la cible) estimée négligeable par ces derniers auteurs, a été introduite par Affinito et al.(1984).

La modélisation du phénomène de pulvérisation réactive permet d'obtenir l'évolution point par point de différentes grandeurs du système en fonction du débit de gaz réactif introduit (figure I-15). L'instabilité du système se traduit par une courbe dite en "S" (changement du signe de la pente entre les deux valeurs critiques du débit de gaz réactif) caractéristique du phénomène d'hystérésis. L'utilisation des modèles permet de déterminer, d'une manière beaucoup plus rapide que par l'expérience, l'influence des différents paramètres expérimentaux (vitesse de pompage, puissance, débit, pression, géométrie du réacteur, réactivité du couple métal-métalloïde) sur le comportement d'un dispositif de pulvérisation en atmosphère réactive (stabilité) et sur les caractéristiques des dépôts (composition, vitesse de croissance).

Par leur conception, ces modèles ne prennent pas en compte la phase transitoire résultant du passage d'un régime permanent à un autre observé expérimentalement par de nombreux auteurs. Kusano et al. (1990 et 1993) ont développé un modèle dans lequel les points de fonctionnement à l'équilibre (pour un débit de gaz réactif donné) sont obtenus à partir du calcul du bilan de gaz réactif consommé lors de la mise à l'équilibre du système. Pour ce faire, les auteurs introduisent un terme source de gaz réactif constitué par la pulvérisation des molécules réactives absorbées sur la fraction θ_c de la cible. Dans ce modèle, la totalité de l'oxygène pulvérisé de la cible l'est sous forme moléculaire O_2 .

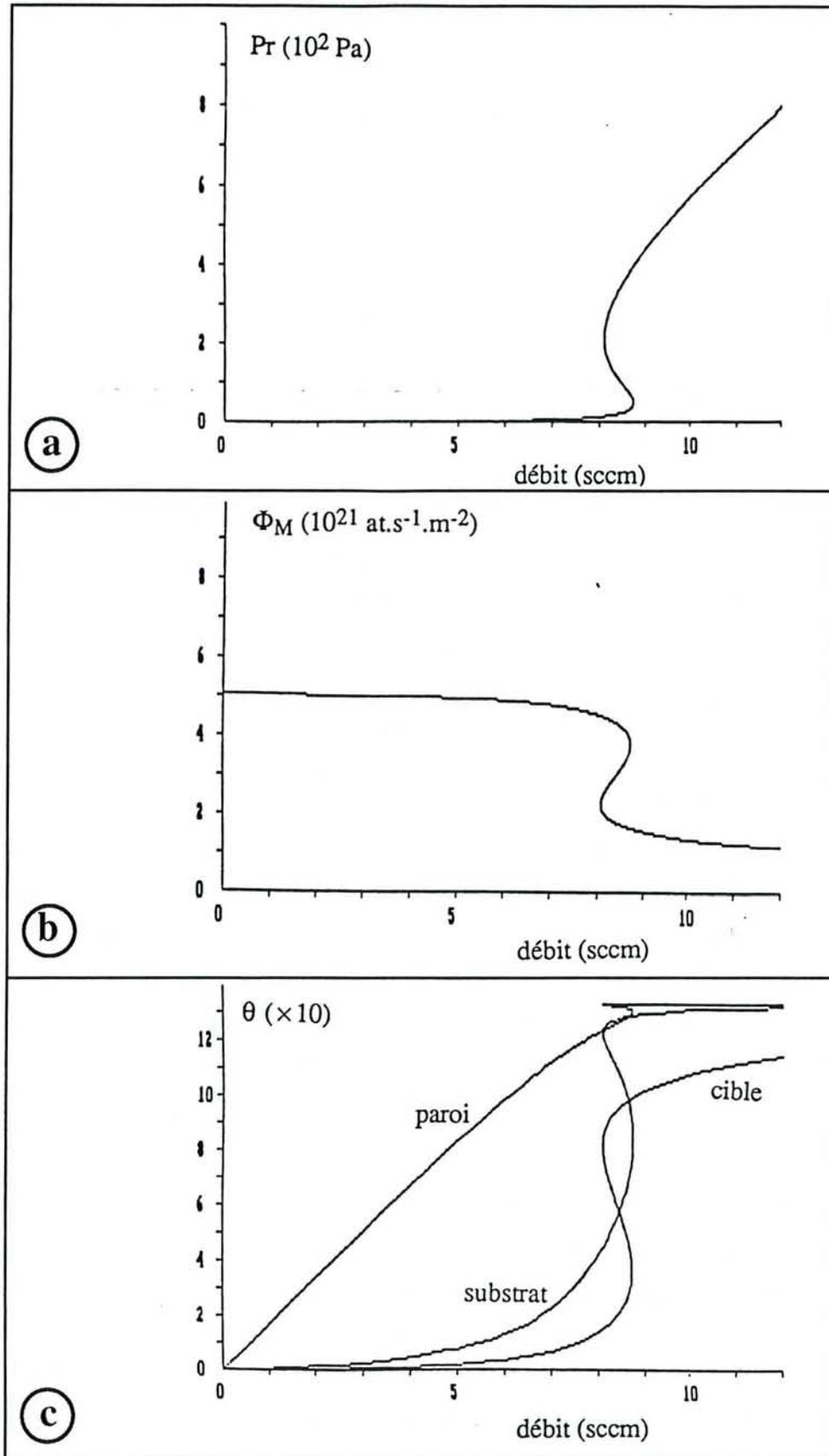


Figure I-15 : Calcul de l'évolution de la pression partielle (a), du flux de vapeur métallique (b) et du taux de recouvrement (c) en fonction du débit de gaz réactif (d'après Billard (1993)).

L'évolution des différentes grandeurs du système (θ , P_R , flux de titane) en fonction du temps est calculée par une méthode d'incrémentation des valeurs par pas de 1 seconde. Ce modèle, s'il ne permet pas d'obtenir l'évolution des paramètres dans la zone de transition (courbe en S) constitue une approche intéressante du phénomène transitoire en pulvérisation réactive. Il faut cependant noter que la croissance de la couche d'oxyde sur la cible n'est pas prise en compte (la contamination de la cible est traitée comme l'absorption d'une molécule d'oxygène par atome de titane). Cette condition sur la nature de la surface de la cible complètement oxydée explique selon nous, des temps de désoxydation de la cible (variation de $\theta=1$ à $\theta=0$) relativement faibles par rapport à ceux observés expérimentalement par d'autres auteurs [Goranchev et al (1978)].

Il est à noter qu'au niveau de l'étude expérimentale d'un dispositif de pulvérisation réactive, les résultats peuvent être fortement dépendants du rapport entre le temps de mise à l'équilibre du système et la durée séparant la variation d'un des paramètres expérimentaux et la prise de mesure. Kadlec et al (1987) ont ainsi observé une modification du cycle d'hystérésis pour un système instable en fonction de la périodicité des prises de mesure. De même, ces auteurs ont montré que l'évolution en fonction du débit de gaz réactif d'un système stable ($V_p > V_{pc}$) pouvait présenter un hystérésis pour une prise de mesure trop rapide.

L'évolution du système de pulvérisation réactive en régime transitoire (transition entre deux états d'équilibre) sera développée plus longuement à la fin du chapitre III, suite à la présentation du nouveau moyen de contrôle du procédé de pulvérisation réactive développé au laboratoire. [Stauder et al (1993)]

Le calcul des grandeurs caractéristiques des dépôts qui seraient obtenues pour les points de fonctionnement instables indique l'existence de couples composition chimique-vitesse de dépôt inaccessibles pour les deux régimes de pulvérisation stables (figure I-15). Le maintien du système sur un point de fonctionnement instable, par la régulation d'un paramètre expérimental, est à la base des procédés de contrôle de la pulvérisation réactive actuellement développés, permettant l'accroissement des vitesses de dépôt de composés stœchiométriques ou l'élaboration de composés de composition chimique "normalement" inaccessible.

3.4 : CONTROLE DU PROCEDE

En pulvérisation réactive, les objectifs d'un contrôle du procédé seront, pour un dispositif expérimental ne présentant pas de phénomène d'instabilité :

- un ajustement d'une ou de plusieurs grandeurs expérimentales de manière à maintenir constantes dans le temps les conditions d'élaboration du produit. Ces dernières vont en effet se modifier au cours du traitement, du fait de l'évolution des caractéristiques physiques du système (usure de la cible, modification de la nature des surfaces des parois) ;
- la détermination, sans avoir à effectuer des analyses ex situ, des caractéristiques des produits élaborés (composition, épaisseur).

Dans le cas d'un dispositif de pulvérisation réactive présentant une instabilité, le contrôle du procédé, en plus de l'ajustement et du choix des conditions d'élaboration, consiste à piloter en temps réel le système de manière à obtenir les conditions d'élaboration correspondant au point de fonctionnement instable. Ceci afin de pallier aux "inconvéniens" inhérents au phénomène d'instabilité (faible vitesse de dépôt en régime RPC, domaine de compositions inaccessibles).

Afin de maintenir le système autour d'un point de fonctionnement instable, il est nécessaire qu'il présente une évolution monotone en fonction du paramètre de contrôle choisi ($P_{\text{contrôle}}$). La relation liant $P_{\text{contrôle}}$ aux paramètres du système (dont le graphe correspond à l'ensemble des points de fonctionnement stables et instables) doit être une bijection : pour chaque valeur de $P_{\text{contrôle}}$, il ne doit exister qu'un seul point de fonctionnement (stable ou instable) du système. L'impossibilité de contrôler un procédé de pulvérisation réactive en utilisant le débit de gaz réactif comme paramètre de contrôle apparaît clairement au regard des figures I-15. En effet, dans l'intervalle compris entre les deux valeurs critiques du débit réactif, il existe deux points de fonctionnement stables pour la même valeur D_R . La courbe en S (figure I-15) est de nature virtuelle et ne peut donc pas être obtenue en utilisant D_R comme paramètre de contrôle.

En choisissant la pression partielle de gaz réactif comme paramètre de contrôle, Hmiel (1985) ont observé de manière expérimentale une transition continue de leur système de pulvérisation réactive entre les deux régimes stables. La variation de D_R en fonction de P_R déterminée par ces auteurs (figure I-16) correspond à la courbe en S ($P_R=f(D_R)$) obtenue par les modèles de pulvérisation réactive. A chaque valeur de P_R correspond une seule valeur de D_R . La partie de la courbe (figure I-16) de pente négative est caractéristique des points de fonctionnement instables : une variation de la pression partielle induite, soit par une fluctuation de D_R , soit par une modification de la quantité de gaz réactif consommé par la décharge, a pour effet de faire "basculer" le système vers l'un des deux régimes de pulvérisation stable. Le maintien du système en un point de fonctionnement instable est obtenu par la régulation en temps réel du débit de gaz réactif de manière à maintenir la pression partielle à la valeur choisie.

Ce type de dispositif de contrôle en boucle du procédé de pulvérisation réactive peut être obtenu par différents couples paramètre de contrôle-paramètre de régulation :

- pression partielle - débit de gaz réactif. Cette technique implique l'utilisation d'un spectromètre de masse et se trouve être influencée par la géométrie du dispositif;
- potentiel de la cathode - intensité ou débit de gaz réactif. Les caractéristiques électriques dépendent en effet de l'état de surface de la cible (modification du coefficient d'émission électronique secondaire γ_i avec le taux de recouvrement de la cible);
- flux d'atomes métalliques pulvérisés - débit de gaz réactif ou puissance dissipée sur la cible. Dans ce cas, les mesures par SEO de l'intensité d'émission optique des atomes métalliques s'avèrent :
 - être représentatives de l'évolution du système dans la zone instable;
 - être une mesure relative de la composition et de la vitesse de croissance du dépôt.

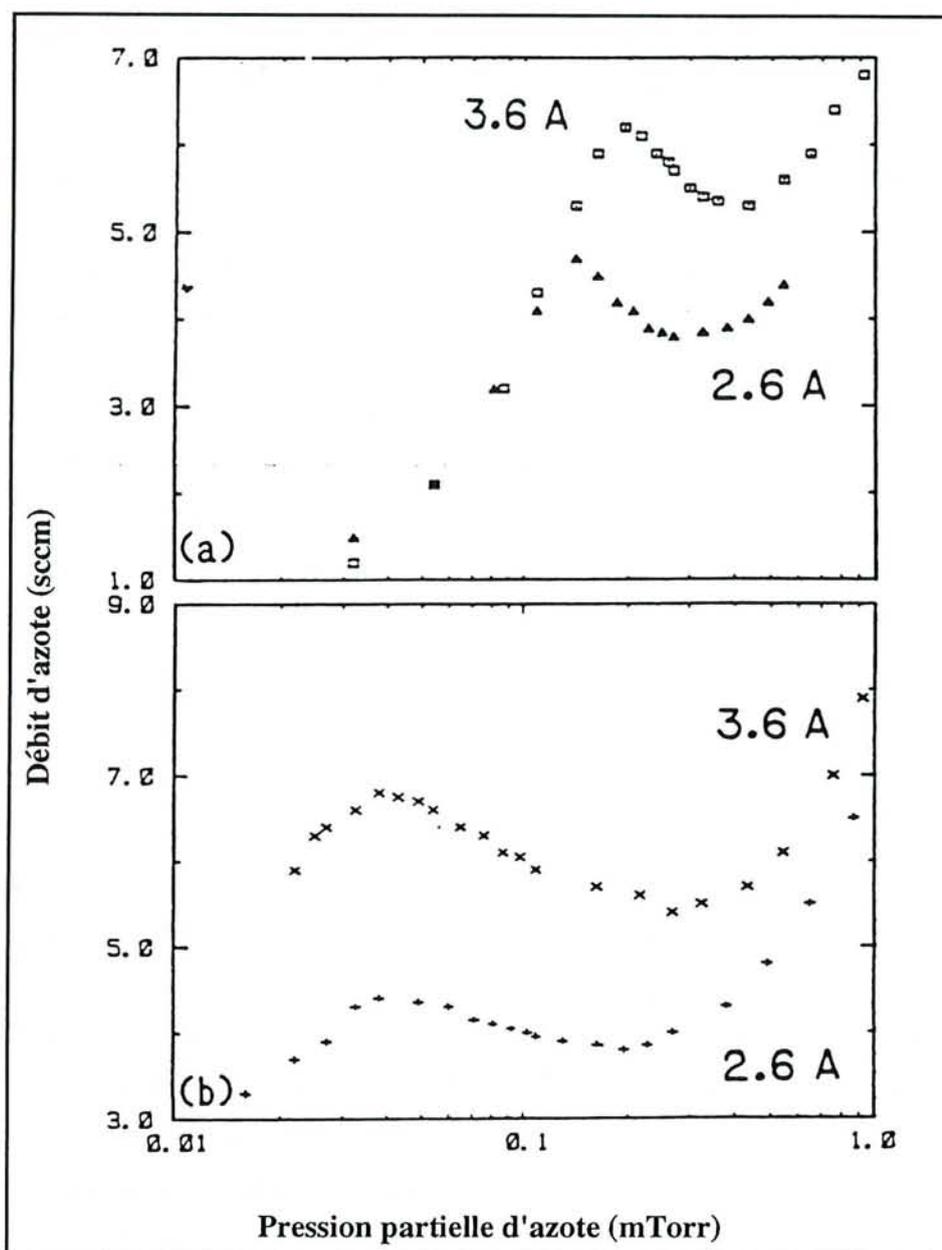


Figure I-16 : Evolution du débit massique d'azote $D(N_2)$ en fonction de la pression partielle $P(N_2)$ utilisée comme paramètre de contrôle (d'après Hmiel (1985)).

L'utilisation de cette technique de diagnostic (non perturbatrice, d'un faible coût économique et d'une grande souplesse d'utilisation) dans les systèmes de contrôle du procédé de pulvérisation réactive est actuellement la configuration la plus développée.

Si les temps de transition RPE - RPC généralement observés sont de l'ordre d'une dizaine de secondes, la modification de la pression partielle pour les points de fonctionnement instables peut induire une variation extrêmement brutale des conditions de fonctionnement du système. En effet, pour une variation ΔP_R de la pression partielle, le régime RPE ou RPC sera obtenu bien avant que la pression partielle ait atteint l'une des deux valeurs correspondant à l'équilibre

du système pour le débit de gaz réactif considéré. Le maintien du système en un point de fonctionnement instable nécessite donc un dispositif de contrôle en boucle rapide et d'une grande sensibilité afin de pouvoir gérer en temps réel l'état de surface de la cible. De même, afin de maintenir constantes les caractéristiques du dépôt élaboré (concentration en métalloïde), la fluctuation des paramètres d'élaboration inhérente à ce type de système de contrôle autour des valeurs correspondant à celles du point de fonctionnement instable choisi, doit être la plus faible possible, en intensité et en durée. La possibilité d'un contrôle "efficace" d'un procédé de pulvérisation réactive va donc être fonction de plusieurs critères :

- temps de réponse du dispositif de contrôle en boucle (mesure de la variation du paramètre de contrôle et modification du paramètre de régulation en conséquence),
- réponse temporelle du dispositif à une modification du paramètre de régulation,
- variation du paramètre du système pendant le temps de réponse du dispositif de contrôle. Cette variation est reliée à la "vitesse" d'emballement du système et à la cinétique de formation du composé sur la cible.

L'acquisition instantanée du potentiel cathodique ou de l'intensité d'émission optique permet de réduire les temps de réponse du dispositif de contrôle par rapport à ceux obtenus avec la mesure de la pression partielle de gaz réactif. Le traitement de l'information recueillie et la modification de la valeur du procédé de régulation sont également relativement rapides : modification de la puissance, ouverture ou fermeture d'une vanne piézo-électrique. Néanmoins, la variation de la pression partielle de gaz réactif suite à une modification du débit introduit va être également fonction de la géométrie du système (temps de séjour des espèces dans l'enceinte, gradient de pression partielle). En revanche, une modification de la puissance (ou de l'intensité) appliquée à la cible entraîne instantanément une variation de la vitesse de pulvérisation. L'utilisation de cette grandeur comme paramètre de régulation devrait donc a priori permettre un contrôle plus rapide et plus efficace du procédé.

Pour des couples métal-métalloïde peu réactifs et n'introduisant pas de variation drastique du flux de vapeur métallique entre les deux régimes de pulvérisation stable, le contrôle du procédé est généralement réalisable en utilisant comme paramètres de contrôle la tension de la cathode et l'intensité d'émission optique de l'espèce métallique, et comme paramètre de régulation le débit de gaz réactif.

Mais dans les cas les plus "défavorables", forte réactivité, variation importante du taux de pulvérisation entre le métal et le composé (cas typique : Al-O₂), le contrôle du procédé par les méthodes décrites précédemment s'avère extrêmement difficile, voir impossible.

C'est à la résolution de ce type de problème que nous nous sommes attachés. Nous avons étudié en particulier le cas du couple aluminium-oxygène. Cette étude a été réalisée sur une enceinte de type semi industriel, initialement conçue pour l'élaboration du produit et non pas pour l'étude fondamentale des différents phénomènes (physico-chimie des surfaces, réactions en phase gazeuse, ...) liés à ce type de procédé.

CHAPITRE II :

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'étude que nous avons entreprise a été réalisée dans un réacteur de traitement semi-industriel auquel nous avons apporté quelques modifications afin de permettre une analyse du plasma plus aisée. L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure II.1; les principaux éléments sont décrits ci-après.

1 : LE REACTEUR DE TRAITEMENT

La chambre de traitement est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 50 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur, soit un volume d'environ 100 litres. Un groupe de pompage primaire, comprenant une pompe à palettes, une pompe "Roots" et une pompe à diffusion d'huile, permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-4} Pa. La pression est contrôlée à l'aide d'une jauge à ionisation pour les pressions inférieures à 10^{-2} Pa, et d'une jauge capacitive couvrant la gamme de pression de 10^{-2} à 10^2 Pa. Le contrôle de l'introduction des gaz dans le réacteur est assuré au moyen de débitmètres massiques de débit maximum de 30 centimètres cubes par minute dans les conditions normales de température et de pression (sccm).

La décharge est initiée et entretenue à l'intérieur du réacteur grâce à un système du type triode comprenant :

- une cathode magnétron de 50 mm de diamètre; le champ magnétique est créé par deux aimants permanents concentriques de polarité inverse. La cible à pulvériser est placée au centre du magnétron. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau;
- un filament thermoémissif servant à produire un faisceau d'électrons primaires;
- une anode accélératrice permettant d'accélérer les électrons émis par le filament afin de leur communiquer une énergie suffisante pour créer un plasma primaire et ainsi faciliter l'amorçage de la décharge de pulvérisation.

Les caractéristiques détaillées de ces trois éléments ainsi que leurs fonctions sont reportées dans le tableau II-1.

Les substrats sont fixés sur un support refroidi, polarisable, et situé en regard de la cible, la distance cible substrat étant ajustable; dans nos conditions expérimentales, cette distance est fixée à 70 mm.

Un cache amovible empêche la condensation de vapeur métallique sur les substrats lors de la phase de mise en équilibre du système ou de décapage ionique des substrats.

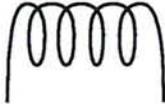
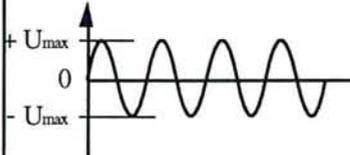
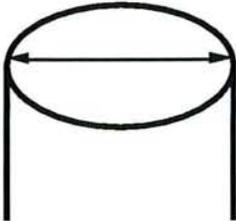
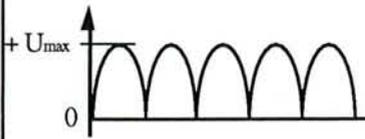
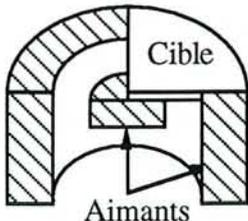
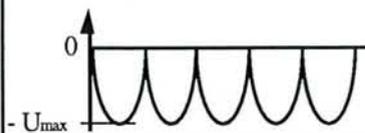
Elément	Caractéristiques électriques	Fonctions
<p><u>Filament</u></p> <p>Fil de tungstène ($\varnothing=1$ mm) 4 spires</p> 	<p>Alimentation</p> <p>Alternatif 50 Hz Valeurs efficaces 20 V ; 30 A</p> 	<p>Création faisceau d'électrons Apport de charges</p>
<p><u>Anode accélératrice</u></p> <p>Anneau de cuivre refroidi par circulation d'eau</p> 	<p>Alimentation</p> <p>Tension redressée double alternances 50 V ; 3 A ; 100 Hz</p> 	<p>Accélération des électrons émis par le filament Création d'un plasma primaire</p> <p>→ diminution de la pression de travail</p> <p>→ amorçage de la décharge au niveau de la cathode à plus faible tension.</p>
<p><u>Cathode magnétron</u></p>  <p>Aimants concentriques. Refroidissement de l'ensemble par circulation d'eau</p>	<p>Alimentation</p> <p>Tension redressée double alternances -400V ; 0,6 A ; 100 Hz (typiques) régulée en puissance</p> 	<p>Cible : Al 99,5% =matériau à pulvériser</p> <p>Confinement magnétique des électrons au voisinage de la surface de la cible</p> <p>→ augmentation de la vitesse de pulvérisation</p> <p>→ diminution de la pression de travail</p> <p>→ diminution de la tension d'amorçage</p>

Tableau II-1 : Descriptif du système triode magnétron.

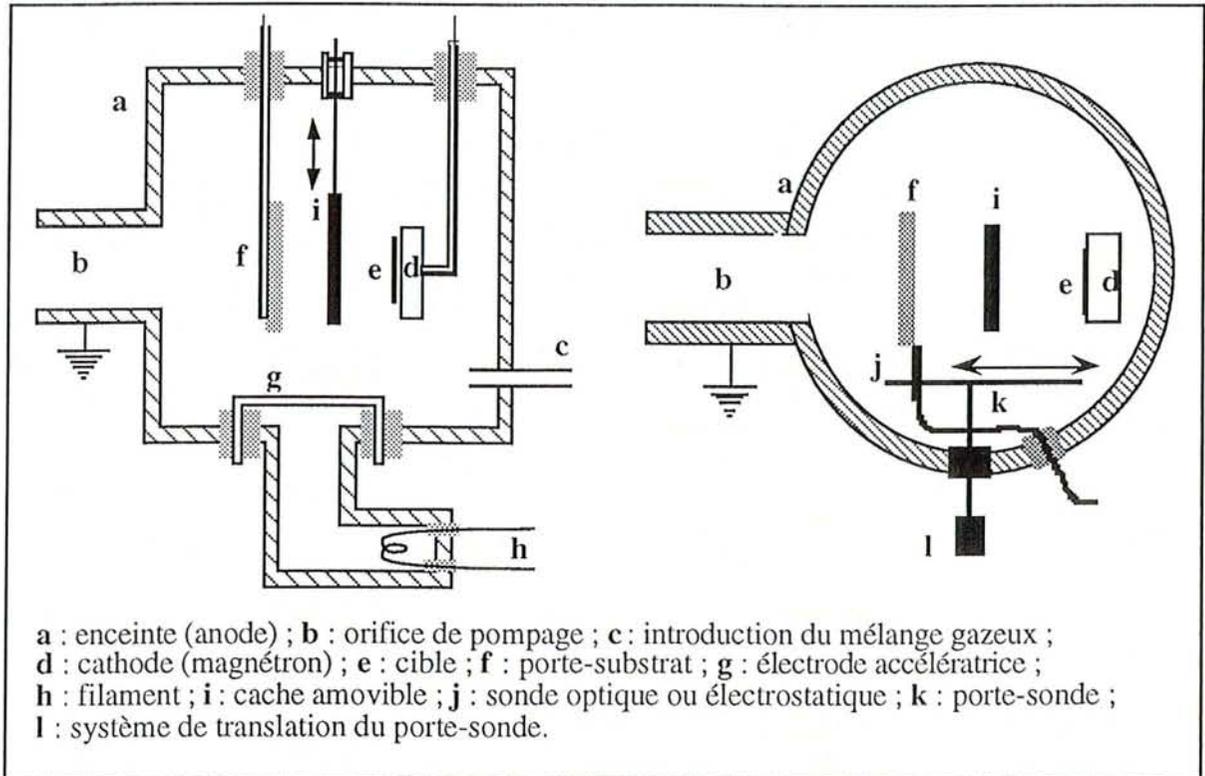


Figure II-1a : Schéma du réacteur expérimental.

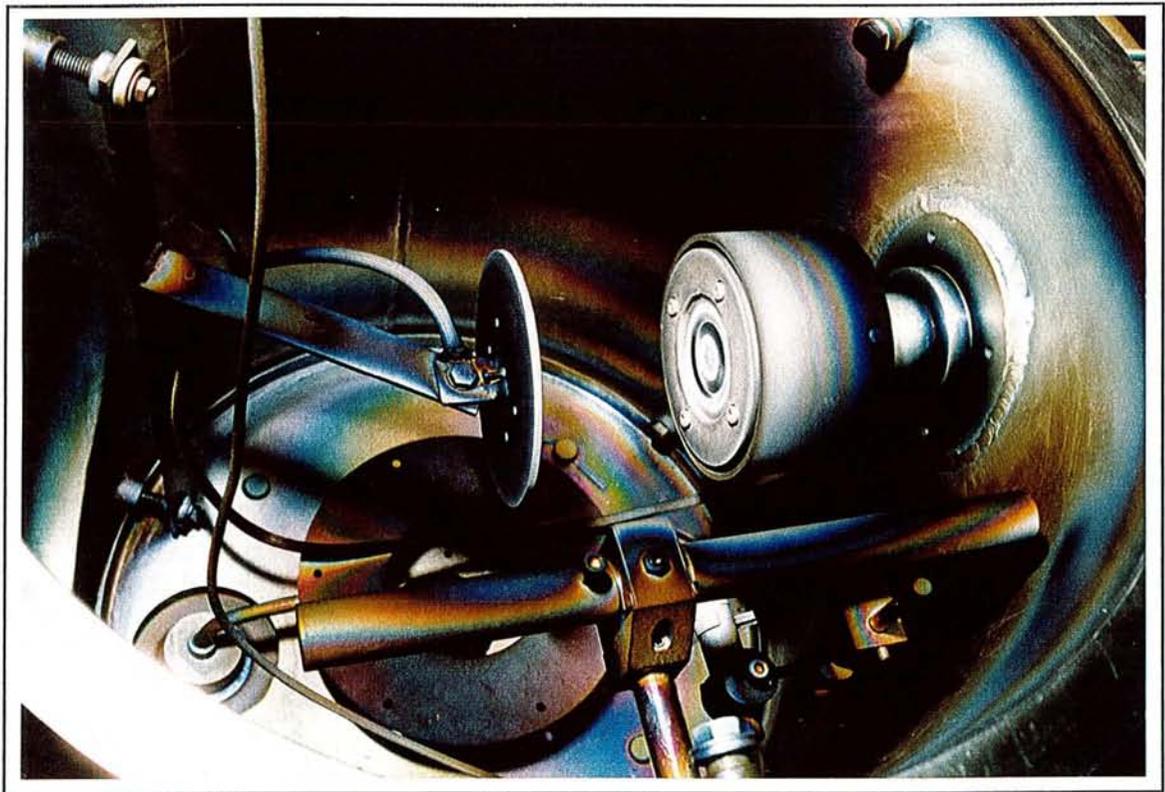


Figure II-1b : Vue intérieure du réacteur.

2 : DISPOSITIF D'ANALYSE DU PLASMA

La caractérisation du plasma peut se faire à l'aide de différents moyens d'analyse donnant accès à des paramètres différents. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on peut citer :

- la spectroscopie d'émission optique (SEO) qui permet de caractériser les états radiatifs des différentes espèces présentes dans le plasma;
- la spectroscopie d'absorption optique (SAO) et la fluorescence induite par laser (FIL) qui offrent l'avantage d'accéder aux états non radiatifs (fondamentaux et métastables);
- la spectrométrie de masse, qui donne accès à la densité des différentes espèces présentes dans la phase gazeuse (radicaux, ions, neutres, ...);
- les sondes électrostatiques qui donnent des informations quant aux particules chargées : densité électronique, énergie des électrons, ...

Dans le cadre de notre étude, les moyens les mieux adaptés à la caractérisation des espèces réactives sont essentiellement les méthodes optiques. En effet, les méthodes de spectroscopie d'absorption et de fluorescence induite par laser nécessitent une source de lumière stable que nous ne possédons pas. De plus, la SAO suppose un plasma optiquement épais, ce qui n'est pas le cas dans les décharges basse pression que nous utilisons¹². Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique pour déterminer et suivre l'évolution des espèces excitées de la décharge, après avoir "adapté" l'utilisation de cette technique à notre configuration expérimentale.

La nature et l'importance relative des flux des différentes espèces incidentes sur le substrat provenant de la phase gazeuse ou pulvérisées de la cible, vont déterminer la nature du dépôt élaboré. Nous avons donc mis en œuvre un dispositif d'analyse par spectrométrie de masse. D'autre part, de nombreux processus de création et/ou de destruction des espèces réactives mettent en jeu les particules chargées, principalement les électrons. Nous avons donc effectué des mesures par sonde électrostatique, bien que ce moyen de diagnostic implique une technologie particulière dans le cas de plasmas à forte réactivité.

¹²Il est possible de rendre le plasma optiquement "épais" en augmentant la longueur d'absorption c'est-à-dire en augmentant le chemin optique de la lumière incidente, essentiellement au moyen de miroirs judicieusement placés à l'intérieur du réacteur. Cependant, l'utilisation de cette solution technologique n'est pas facilement envisageable dans notre cas en raison de la condensation de la vapeur métallique sur les diverses surfaces situées à l'intérieur du réacteur.

2.1 : LA SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE

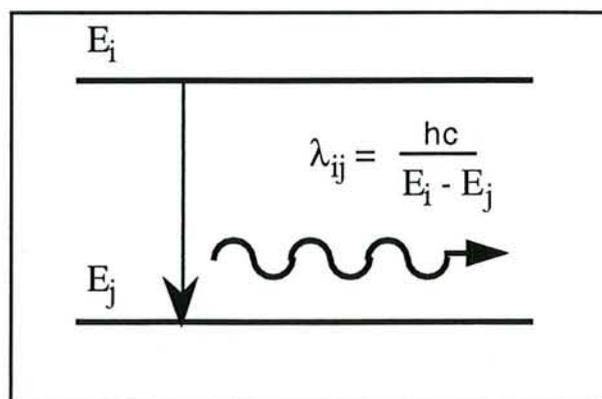
2.1.1 : Principe

La spectrométrie d'émission optique (SEO) consiste à analyser les radiations émises lors de la désexcitation radiative des atomes ou des molécules (neutres ou ionisés). L'émission lumineuse correspondant à des transitions "liée-liée" [Griem (1964)], on observe alors un spectre de raies à des longueurs d'onde fonction des niveaux excités mis en jeu. La transition d'un état d'énergie E_i vers un état d'énergie E_j donne lieu à une raie de longueur d'onde λ_{ij} et d'intensité I_{ij} donnée par :

$$I_{ij} = K(\lambda_{ij}) n_i h \nu_{ij} A_{ij} \quad [\text{II-1}]$$

avec :

- $K(\lambda_{ij})$ = constante dépendant de l'angle solide d'observation et de la réponse spectrale du système optique utilisé;
- n_i = densité du niveau d'énergie E_i (particules.cm⁻³);
- h = constante de Planck ($h = 6,625.10^{-34}$ J.s⁻¹);
- ν_{ij} = fréquence de la transition (s⁻¹); elle est reliée à la longueur d'onde λ_{ij} et aux énergies E_i et E_j par la relation $h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} = |E_i - E_j|$;
- A_{ij} = probabilité d'émission spontanée de la transition de l'état i vers l'état j (s⁻¹).



L'utilisation de cette méthode permet donc, au regard de l'équation II-1, de déterminer la densité n_i du niveau supérieur de la transition. Néanmoins, la détermination de la constante $K(\lambda_{ij})$ reste très délicate car elle nécessite un étalonnage précis de l'ensemble du système optique au moyen d'une source calibrée, ainsi que la connaissance exacte des dimensions du volume de plasma analysé. Pour cette dernière raison, nous avons choisi d'effectuer uniquement des mesures relatives. Cet aspect n'est pas un handicap majeur car notre intérêt est essentiellement de suivre l'évolution des espèces étudiées en fonction des différents paramètres. En revanche, l'observation de la transition $i \rightarrow j$ peut être considérée selon les cas comme :

- une représentation indirecte de l'évolution de la densité n_0 de l'espèce considérée dans son état fondamental (le plus peuplé); l'hypothèse principale, dans ce cas, étant de supposer que le taux de peuplement de l'état i est constant et qu'il s'effectue essentiellement à partir de l'état 0, les autres sources de peuplement étant alors négligées;
- une représentation indirecte de l'évolution du taux de peuplement de l'état i (à partir de l'état 0), en supposant n_0 constant, ce qui est généralement le cas; les taux d'excitation et d'ionisation étant faibles, $n_0 \gg n_i$.

2.1.2 : Appareillage

L'ensemble du dispositif SEO utilisé est représenté sur la figure II-2. Nous donnons ci-après une description des différents éléments qui le composent.

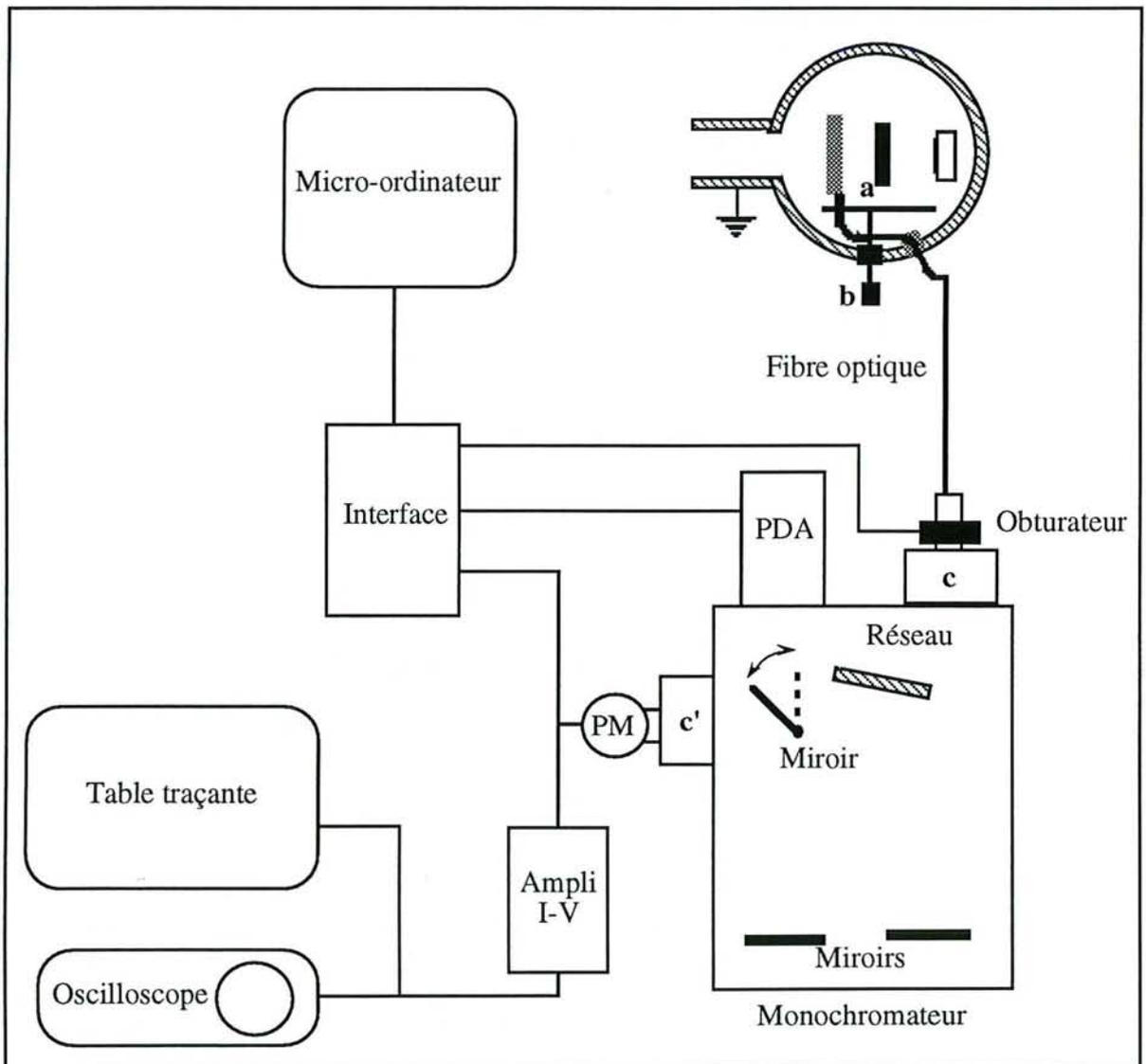


Figure II-2 : Dispositif de mesure par spectrométrie optique.

a =collimateur ; b =système de déplacement du porte-fibre ; c =fente d'entrée ; c' =fente de sortie latérale ; PDA=barrette de photodiodes.

2.1.2.1 : Réalisation d'une fibre optique (haute température basse pression)

Nous avons conçu et réalisé au laboratoire une fibre optique spécialement adaptée à notre dispositif expérimental (figure II-3).

Cette fibre se compose de 800 brins monofibre en silice/silice dopée, de 50 μm de diamètre de cœur et de 65 μm de diamètre extérieur. La réalisation du faisceau de brins a été effectuée au laboratoire sur un dispositif de filage spécialement mis au point à cet effet.

La protection mécanique et thermique du faisceau de fibres est assurée par une gaine isolante (fibres de quartz). A chaque extrémité de la fibre, les brins sont disposés de manière à former une surface de collection¹³ rectangulaire de 0,6 mm x 6 mm. Cette disposition permet de faire correspondre au mieux le faisceau de lumière collecté et transmis à l'ouverture optique du monochromateur (figure II-3b).

L'extrémité extérieure de la fibre est reliée à l'entrée du monochromateur par un système mécanique muni d'une optique de focalisation. Cet ensemble assure d'une part l'isolation optique du monochromateur ainsi que l'adéquation entre le faisceau issu de la fibre et les caractéristiques d'ouverture du monochromateur.

L'extrémité de la fibre placée à l'intérieur du réacteur est protégée par un collimateur en graphite muni d'un diaphragme rectangulaire (0,6 mm x 6 mm) (figure II-3 a) afin d'éviter tout dépôt de vapeur métallique sur la surface optique. La combinaison de l'ouverture numérique de la fibre, du diaphragme et du collimateur confère au "capteur" de lumière une résolution spatiale de 5 mm à 100 mm de la surface optique.

Au niveau du passage entre l'intérieur et l'extérieur de l'enceinte, le faisceau de fibres est inséré dans une pièce en métal (figure II-3 c). L'étanchéité vis à vis du vide est réalisée à la fois, entre l'enceinte et la pièce en métal, et entre la pièce en métal et le faisceau de fibres.

La fibre réalisée a un faible rayon de courbure (30 mm). De ce fait, l'extrémité de la fibre placée à l'intérieur du réacteur et fixée sur un manipulateur mécanique, peut être aisément déplacée dans l'espace cible-substrat.

¹³ Il faut noter que la surface réelle de collection est de $800 \times (25 \cdot 10^{-3})^2 \times \pi = 1,57 \text{ mm}^2$ ce qui constitue 44 % de la surface de l'embout ($0,6 \times 6 = 3,6 \text{ mm}^2$).

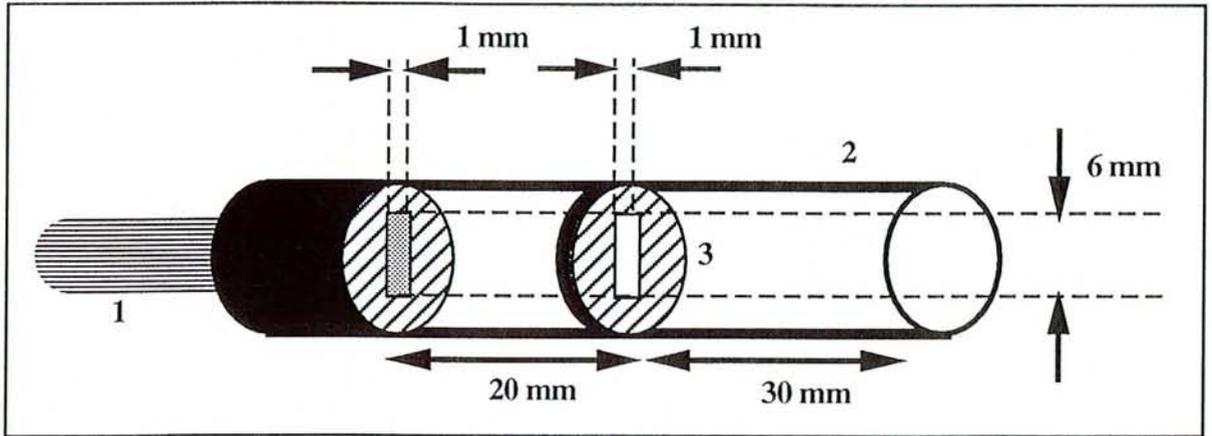


Figure II-3 a : Schéma du collimateur en graphite.

1: fibre optique ; 2=collimateur en graphite ; 3=diaphragme rectangulaire.

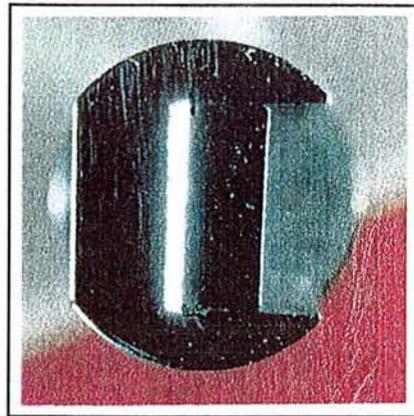


Figure II-3 b : Photographie de la surface optique.

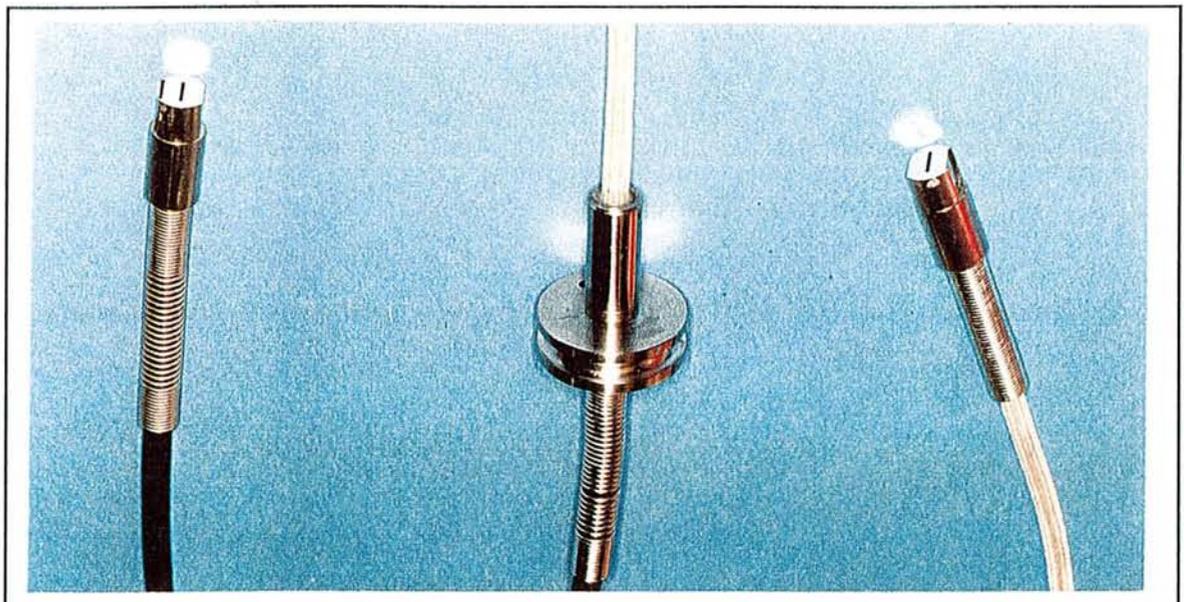


Figure II-3 c : Photographie de la fibre optique.

2.1.2.2 : L'appareil dispersif

L'appareil dispersif utilisé est un monochromateur Jobin Yvon HR640, de distance focale égale à 640 mm. Equipé d'un réseau holographique 1200 traits/mm "blasé" 500 nm, sa résolution est de $\Delta\lambda=0,016$ nm à $\lambda=500$ nm. Un obturateur mécanique placé au niveau de la fente d'entrée permet "d'isoler" optiquement le monochromateur et donc de mesurer le bruit de fond qui pourra ensuite être soustrait du signal, améliorant ainsi le rapport signal/bruit.

Le faisceau lumineux diffracté par le réseau est ensuite collecté soit par un photomultiplicateur, soit par un détecteur multicanaux (PDA). Ces deux systèmes de détection étant installés en permanence sur les deux sorties du monochromateur, un miroir de renvoi escamotable est alors utilisé pour diriger le faisceau de sortie sur l'un ou l'autre des détecteurs.

2.1.2.3 : Le photomultiplicateur

Nous disposons d'un photomultiplicateur Hamamatsu R636 à 9 étages (PM figure II-2) possédant une réponse plane dans la gamme de longueur d'onde 280-800 nm. L'efficacité quantique est comprise entre 10% (à 800 nm) et 25% (à 280 nm); le gain est de $1.6.10^5$. Ce détecteur est utilisé pour réaliser des mesures finement résolues en longueur d'onde, la largeur de la bande $\Delta\lambda$ mesurée est alors fonction de la largeur des fentes d'entrée et de sortie.

2.1.2.4 : La détection multicanaux

Pour réaliser des mesures de portion du spectre, nous utilisons un détecteur PDA constitué de 1024 pixels, chaque pixel ayant une largeur de 25 μm . La réponse en longueur d'onde de ce détecteur permet de travailler dans le domaine 300-750 nm avec une résolution en longueur d'onde $\Delta\lambda = \text{taille pixel} \cdot \text{dispersion} = 0,03$ nm. Il présente en outre l'avantage de pouvoir mesurer directement une portion du spectre de 30 nm de large.

L'ensemble du système de détection (monochromateur, CCD, PM) est géré par le logiciel JYSpectra Max[®] qui contrôle les différents éléments : rotation du réseau, ouverture et fermeture de l'obturateur, alimentation et régulation en température de la tête de détection multicanaux, lecture et acquisition des données, visualisation et traitement des données ...

2.1.2.5 : Réponse spectrale du système optique

Les réponses spectrales des deux systèmes de mesures obtenues à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène sont présentées figure II-4.

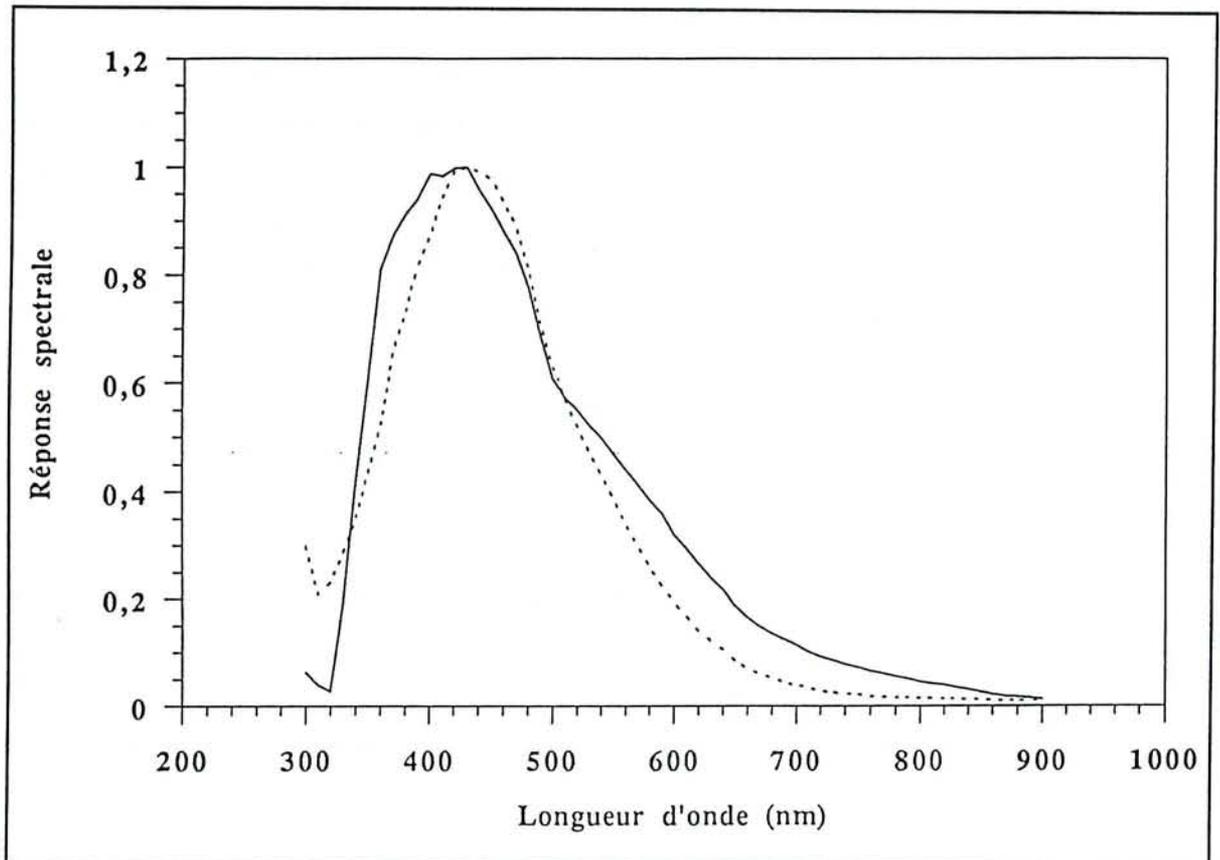


Figure II 4 : Réponses spectrales du système optique avec les deux détecteurs utilisés.

2.2 : SONDES ELECTROSTATIQUES

2.2.1 : Principe

Une sonde électrostatique consiste en un conducteur de faible dimension placé à l'intérieur de la décharge. Polarisé par rapport à l'une des électrodes (le plus souvent l'anode ou la masse), ce conducteur collecte un courant dont la valeur est fonction de la polarisation appliquée (figure II-5). L'analyse de la caractéristique courant-tension permet de déterminer les paramètres électriques du plasma tels que densité électronique, énergie des électrons, potentiel flottant, potentiel plasma ...

De nombreuses théories ont été développées pour l'exploitation des caractéristiques de sonde [Swift et al. (1970); Chen (1965); Hutchinson (1987)]. Ces différentes méthodes traitent toutes du mouvement des particules chargées dans la gaine qui entoure la surface collectrice, dans différents cas : gaine collisionnelle ou non collisionnelle, présence d'un champ magnétique, plasma électronégatif (présence d'ions négatifs)...

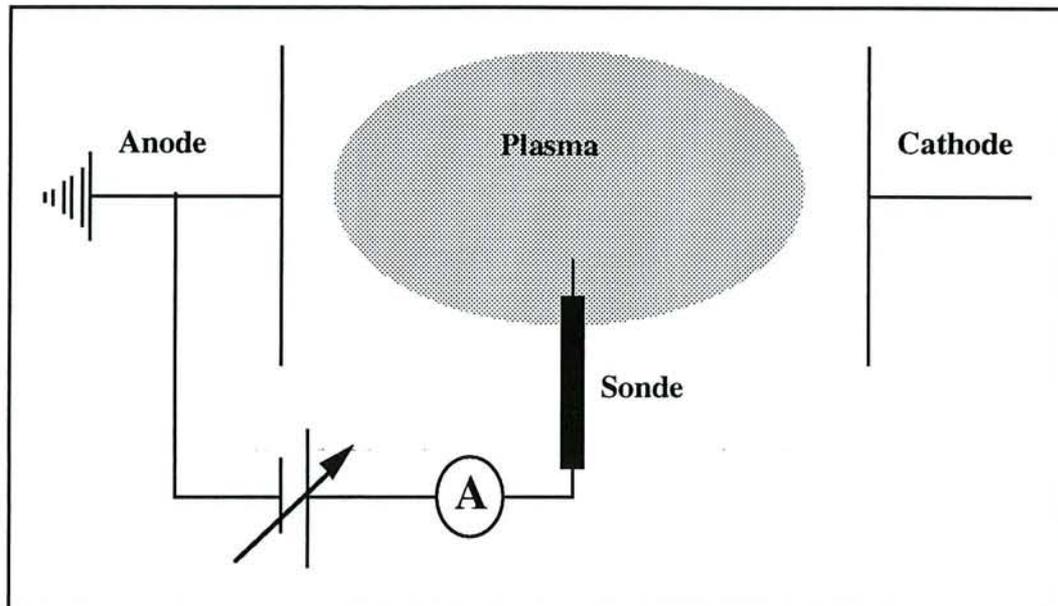


Figure II-5 : Schéma de principe des mesures par sonde électrostatique.

La théorie classique dont l'origine est due à I. Langmuir et al (1924) reste, dans de nombreux cas, la plus utilisée. Elle nécessite certaines hypothèses dont nous discutons ci-dessous la validité dans notre cas.

- 1 Le plasma est supposé infini et isotrope ; les dimensions de notre réacteur (et donc les dimensions du plasma) étant très grandes devant la dimension de la sonde et devant la longueur de Debye, on peut aisément considérer notre plasma comme infini. De plus, la symétrie cylindrique du plasma entre la cible et les substrats permet de remplir la clause d'isotropie;
- 2 La sonde ne perturbe pas le plasma au delà de la gaine qui l'entoure, et dont la dimension est de l'ordre de grandeur de la longueur Debye. Cette condition est vérifiée si le rayon de la sonde est petit par rapport à la longueur de Debye $r_s \ll \lambda_d$;
- 3 La gaine entourant la sonde est fine et non collisionnelle; ceci permet de considérer que les particules entrant dans la gaine sont collectées par la sonde. Cette condition se traduit par l'inégalité :

$$\lambda_e \gg \lambda_d \quad \text{[II-2 et II-3]}$$

où λ_e représentent le libre parcours moyen des électrons.

Dans notre cas ($T_e \approx 2\text{eV}$; $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $P = 1 \text{ Pa}$; $\sigma \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ [Schram (1965 et 1966)]), la longueur de Debye et le libre parcours moyen des électrons valent approximativement : $\lambda_d \approx 100 \mu\text{m}$; $\lambda_e \approx 4 \text{ cm}$

L'hypothèse de gaine fine non collisionnelle est bien vérifiée;

- 4 Les distributions en énergie des électrons et des ions sont maxwelliennes, caractérisées par des températures électronique et ionique T_e et T_i telles que $T_e \gg T_i$.

La condition sur les fonctions de distribution est nécessaire pour le calcul classique de la température électronique et de la densité électronique. Néanmoins, d'après Swift et al (1970), ces paramètres peuvent être déterminés directement par la dérivée seconde du courant de sonde; dans ce cas, seule la condition d'isotropie est nécessaire.

Enfin, l'exploitation classique des caractéristiques de sonde suppose un plasma non magnétisé. Dans le cas des plasmas magnétron, la théorie classique peut être considérée comme valide si le rayon de Larmor des électrons est grand devant le rayon de la sonde :

$$r_{le} \gg r_s \quad (r_{li} \gg r_{le}) \quad [\text{II-4}]$$

La relation [II-4] peut être considérée comme un corollaire de l'hypothèse N°1 ci-dessus en présence d'un champ magnétique. Cette relation est vérifiée pour de faibles valeurs du champ magnétique. Le tableau II-3 présente les valeurs du champ magnétique \vec{B} , calculées de telle sorte que $r_s/r_{le} = 0,1$ pour différentes températures T_e et pour une sonde de 100 μm de diamètre.

T_e (eV)	0,05	0,1	1	5	10
\vec{B} (T)	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$10,65 \cdot 10^{-3}$

Tableau II-3 : valeur du champ magnétique tel que $r_s/r_{le} = 0,1$ pour différentes valeurs de T_e avec $r_s = 50 \mu\text{m}$.

Nous pouvons donc utiliser la théorie classique des sondes électrostatiques dans la zone "proche des substrats".

2.2.2 : Détermination des paramètres électroniques

Une caractéristique courant-tension de sonde (figure II-6) peut être divisée en trois zones :

- la région de saturation ionique, zone AB. La polarisation de la sonde est fortement négative, le courant collecté est essentiellement un courant d'ions positifs;
- la région de sélection ou région de transition, zone BC; la tension de sonde V_s augmentant, le courant collecté est alors constitué d'un courant d'ions positifs et d'électrons¹⁴. Au point E ($V_s = V_f$), l'annulation du courant de sonde résulte de l'égalité entre les flux d'ions et d'électrons arrivant sur la sonde. V_f appelé potentiel flottant ou potentiel de parois est égal au potentiel pris par un corps isolé placé dans le plasma.
- la région de saturation électronique, zone CD; la polarisation de sonde, fortement positive, repousse les ions, le courant collecté est essentiellement un courant électronique.

¹⁴Notre plasma étant fortement électropositif, nous négligerons les ions négatifs.

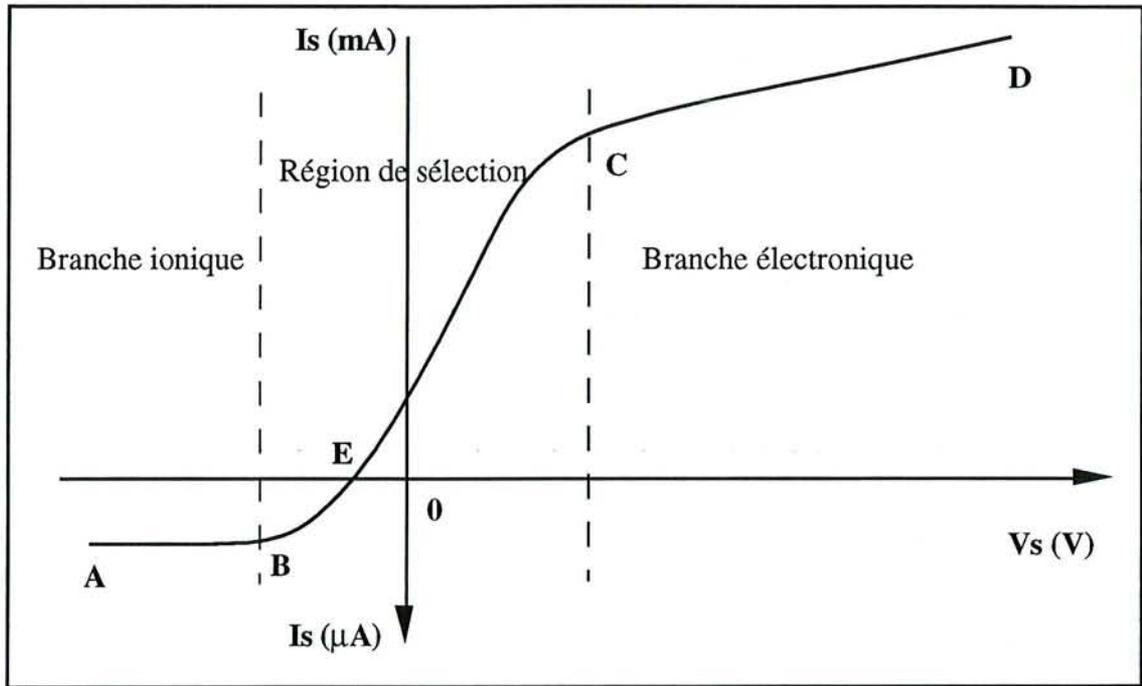


Figure II-6 : Allure schématique d'une caractéristique de sonde.

Au point C, correspondant au passage de la région de sélection à la zone de saturation électronique, la sonde est au même potentiel que le plasma ($V_s = V_p$; V_p est le potentiel plasma, ou potentiel de charge d'espace). Aucune gaine ne se forme autour de la sonde.

Le courant collecté par la sonde pour cette valeur de V_s est égale à la somme des courants statistiques électronique et ionique :

$$I_s(V_p) = eA_s \left(\frac{n_i \langle v_i \rangle}{4} - \frac{n_e \langle v_e \rangle}{4} \right) \quad [\text{II-5}]$$

où A_s représente la surface de collection, le plus souvent assimilée à la surface de la sonde, et $\langle v_i \rangle$ et $\langle v_e \rangle$ la vitesse moyenne des ions et des électrons.

Du fait de la plus grande mobilité des électrons par rapport à celle des ions, le terme $n_i \langle v_i \rangle$ peut être négligé devant le terme $n_e \langle v_e \rangle$ dans la relation [II-5].

Dans le cas d'une distribution maxwellienne en énergie des électrons,

$$\langle v_e \rangle = \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad [\text{II-6}]$$

On a donc:

$$I_s(V_p) = en_e A_s \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \quad [\text{II-7}]$$

Dans la région de saturation électronique ($V_s > V_p$ (C à D)) la sonde repousse les ions et attire les électrons. Une gaine de charge d'espace positive se forme autour de la sonde. Le courant de saturation I_s pour une sonde cylindrique s'écrit alors [Perrin (1983)] :

$$|I_s| = |I_e| = en_e A_s \left(\frac{k_B T_e}{2\pi m_e} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(1 - \frac{e(V_p - V_s)}{k_B T_e} \right)^{1/2} \quad [\text{II-8}]$$

Dans le cas inverse, $V_s < V_p$ (saturation ionique), la contribution électronique devient négligeable devant celle des ions et le courant collecté I_s s'écrit :

$$|I_s| = I_i = en_i A_s \left(\frac{k_B T_i}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(1 + \frac{e(V_p - V_s)}{k_B T_e} \right)^{1/2} \quad [\text{II-9}]$$

Enfin, dans la région de sélection, le courant électronique varie exponentiellement selon :

$$|I_e| = I_s(V_p) \exp\left(-\frac{e(V_p - V_s)}{k_B T_e}\right) \quad [\text{II-10}]$$

avec $I_s(V_p)$ défini par la relation [II-7].

Il s'en suit que la température électronique T_e peut être déterminée expérimentalement à partir de la pente p de la droite $\ln(I_e) = f(V_p - V_s)$ dans la région de transition :

$$T_e = \left| \frac{e}{k_B \cdot p} \right| \quad [\text{II-11}]$$

Le potentiel plasma V_p étant déterminé par le point d'inflexion entre la région de sélection (droite $\ln(I_e) = f(V_p - V_s)$) et la région de saturation électronique, la relation [II-7] permet alors la détermination de la densité électronique :

$$n_e = \frac{1}{e A_s} \left(\frac{2\pi m_e}{k_B T_e} \right)^{1/2} I_s(V_p) \quad [\text{II-12}]$$

Néanmoins, cette méthode de détermination des paramètres électroniques du plasma reste imprécise, essentiellement parce que la distribution énergétique des électrons est rarement maxwellienne dans les types de décharge utilisées en traitement de surface. De plus, la détermination de V_p peut être entachée d'erreurs dues à la mauvaise définition, sur les caractéristiques expérimentales, des différentes zones mentionnées précédemment.

Une autre méthode d'exploitation consiste à déterminer tout d'abord la fonction de distribution en énergie des électrons $f(\epsilon)$ à partir de la dérivée seconde du courant de sonde [Swift et al. (1970)]. En effet, on peut montrer que la distribution en énergie des électrons est directement proportionnelle à la dérivée seconde du courant :

$$f(\varepsilon) = -\frac{4}{A_S e^2} \sqrt{\frac{-m_e(V_S - V_p)}{2e}} \frac{d^2 I}{dV^2} ; \left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = -e(V_S - V_p) \\ (V_S - V_p) < 0 \end{array} \right\} \quad [\text{II-13}]$$

En outre, la validité de cette relation ne nécessite qu'une condition d'isotropie sur la fonction de distribution.

L'obtention de $d^2 I / dV_S^2$ pouvant se faire, soit numériquement, soit analogiquement¹⁵.

Dans le cas d'un traitement numérique, le calcul intermédiaire de dI / dV_S , permet de déterminer le potentiel plasma V_p :

La densité électronique peut être calculée à partir des relations :

$$g(v) = (2m_e \varepsilon)^{1/2} f(\varepsilon)$$

$$n_e = \frac{4I_S(V_p)}{e \langle v \rangle A_S}$$

2.2.3 : Dispositif expérimental de mesure par sonde électrostatique

Le caractère pulsé de notre décharge (voir tableau II-1 la forme des tensions appliquées) nous impose d'effectuer des mesures résolues dans le temps afin que chaque couple courant-tension ($I_S; V_S$) de la caractéristique de sonde soit obtenu dans des conditions similaires de décharge.

Pour cela, deux solutions sont envisageables :

- enregistrer une caractéristique de sonde sur un temps très court pendant lequel la tension de décharge peut être considérée comme constante;
- enregistrer chaque point de la caractéristique de sonde à des intervalles de temps correspondant à un multiple entier de la période de la tension de décharge.

La première solution nécessite d'enregistrer la caractéristique de sonde complète (256 points) en un temps de l'ordre de la micro seconde, compte tenu des brusques variations de la tension de décharge. Cela correspond à une fréquence d'échantillonnage d'environ 250 MHz, ce qui n'est pas compatible avec les temps de mise à l'équilibre de la gaine autour de la sonde. Nous avons donc opté pour la seconde solution qui consiste à synchroniser les mesures avec la tension de décharge avec un retard variable. Le banc de mesure est une version modifiée de celui mis au point et utilisé par Czerwiec (1992). Il se compose de la sonde, d'un bloc de mesure, d'un bloc d'acquisition et d'un bloc de synchronisation (figure II-7).

¹⁵ Dans ce cas, une des méthodes les plus utilisées pour s'affranchir du bruit consiste à superposer à la tension de polarisation V_S de la sonde une tension périodique : $V_S = V_{S0} + V_0 \cos \omega t$. La détection du signal à 2ω est alors directement proportionnelle à la dérivée seconde du courant de sonde.

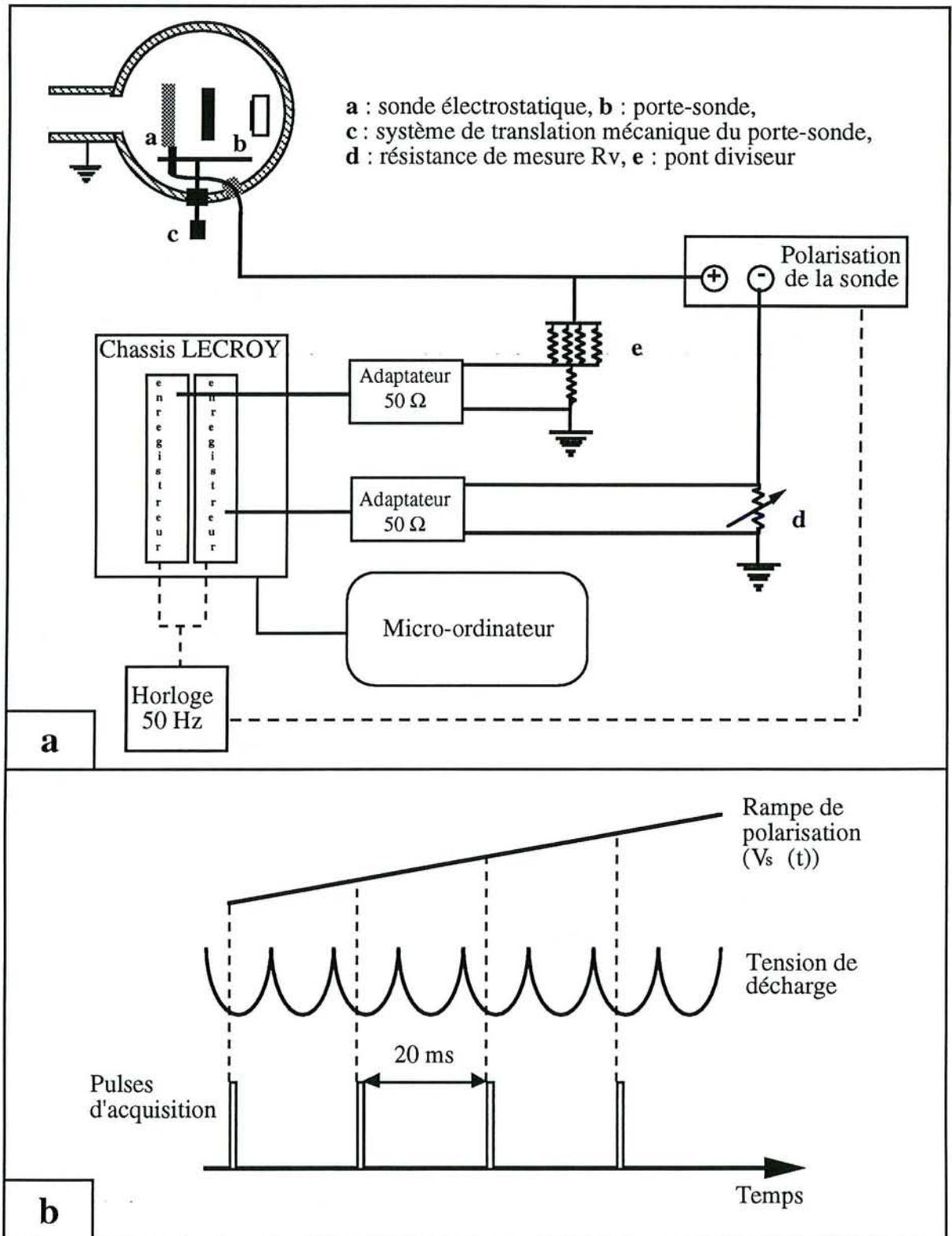


Figure II-7 : Dispositif de mesures par sonde (a) et chronogramme de synchronisation des mesures (b).

2.2.3.1 : La sonde et le bloc de mesure

Dans une décharge du type pulvérisation cathodique, la vapeur métallique provenant de la cible se condense sur la sonde. Il en résulte une modification de la nature physico-chimique du fil collecteur et l'apparition d'un contact électrique entre le fil collecteur et le corps de la sonde transformant l'ensemble de la sonde en élément collecteur. Ce dernier inconvénient peut être évité en utilisant une sonde du type de celle représentée sur la figure II-8 [Lempérière (1985)]. La longueur de l'alumine de garde par rapport à son diamètre intérieur doit être adaptée aux conditions expérimentales (pression totale, flux de vapeur). Les dimensions indiquées sur la figure II-8 correspondent à la sonde simple que nous avons utilisée.

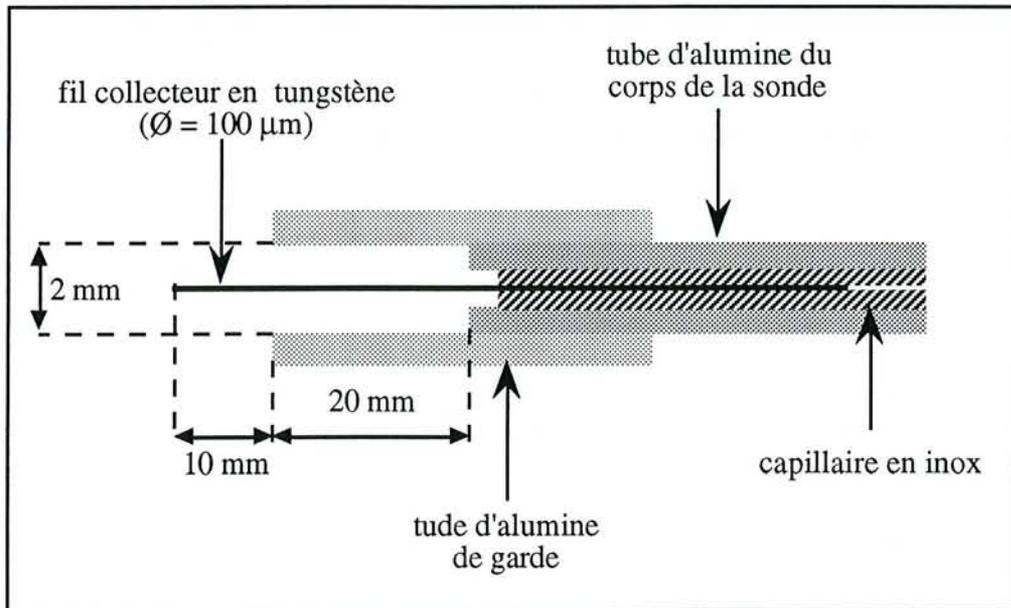


Figure II-8 : Schéma de la sonde cylindrique simple.

Le matériau utilisé pour l'élément collecteur doit posséder les propriétés suivantes :

- température de fusion T_F élevée;
- travail de sortie électronique ϕ élevé;
- affinité à former des oxydes en présence d'oxygène faible.

Nous avons réalisé des sondes cylindriques avec des fils de tungstène ($\phi = 4,5$ eV; $T_F = 3422$ °C), matériau généralement utilisé, de même que l'or ou le platine. Le fil collecteur est inséré dans un capillaire en acier inoxydable. Il peut ainsi être renouvelé et examiné. Cette technique, précédemment utilisée au laboratoire [Perry (1992)], permet l'observation et l'analyse du dépôt recouvrant le fil collecteur.

Un générateur de fonction (Toellner TOE 7751) polarise la sonde par rapport à l'enceinte du réacteur reliée à la terre. Le potentiel appliqué à la sonde varie linéairement de V_{\min} à V_{\max} . La

mesure de I_s se fait indirectement par la mesure de V_{Rv} , tension aux bornes de la résistance variable de mesure R_v placée dans le circuit de "retour" de la sonde¹⁶ (d figure II-7).

$$I_s = \frac{V_{Rv}}{R_v} \quad [\text{II-14}]$$

2.2.3.2 : Le bloc d'acquisition

Le système d'acquisition est composé d'un châssis LECROY comprenant deux tiroirs échantillonneur-bloqueur TR8837 LECROY de 32 MHz. Ils sont composés d'une mémoire tampon de 8 koctets et d'un convertisseur analogique numérique de 8 bits. Un bus CAMAC et une interface GPIB assurent la gestion des signaux fonctionnels du bus de transfert et des données entre le micro-ordinateur (PC Logabax PI600) et l'ensemble des modules LECROY. Du fait des caractéristiques internes des tiroirs d'acquisition (impédance d'entrée de 50Ω , tension d'entrée maximum de 0,512 V) le circuit de mesure est complété par :

- un diviseur de tension à gain variable et un adaptateur d'impédance 50Ω pour l'acquisition de V_s ;
- un adaptateur d'impédance 50Ω pour l'acquisition de V_{Rv} , la valeur de R_v étant choisie de manière à ce que la valeur maximum de V_{Rv} soit inférieure à 0,512 V.

La précision sur V_{Rv} et V_s est déterminée par celle du convertisseur analogique numérique qui peut être définie comme le rapport de la tension maximum sur le nombre de points de codage : $\Delta V_{Rv} = \frac{0,512}{8K_0} = 2 \text{ mV}$ dans notre cas. L'amélioration de la précision des mesures peut être obtenue par l'utilisation d'un convertisseur analogique numérique de 12 ou 16 bits.

2.2.3.3 : Le bloc de synchronisation

La synchronisation temporelle des mesures est réalisée au moyen d'une horloge 50 Hz qui génère un pulse synchrone avec la tension appliquée à la cathode. Ce pulse peut être retardé par rapport à la tension, sur toute une période de celle-ci. Il déclenche la rampe de polarisation de la sonde et échantillonne l'acquisition de V_s et I_s (Chronogramme figure II-7).

Nous avons choisi d'effectuer des acquisitions sur 256 points, ce qui conduit, compte tenu de la fréquence de la tension de décharge, à une durée totale de 5,12 s pour l'acquisition complète de la caractéristique de sonde.

¹⁶ La différence de potentiel aux bornes de R_v est prise par rapport à la masse. Ceci permet sa visualisation ou son enregistrement directement puisque la plupart des appareils de mesure de tension ont une référence à la masse. La résistance de mesure R_v peut être placée dans le circuit "aller" de la sonde : entre le générateur de fonction et la sonde. Dans ce cas, la mesure de V_{Rv} est flottante. Il faut alors intercaler un amplificateur différentiel entre R_v et les appareils de mesures. De plus, la tension de polarisation de la sonde est alors : $V_s = V - V_{Rv}$.

2.2.4 : Détermination des paramètres du plasma

L'allure typique des caractéristiques de sonde obtenues avec notre dispositif de mesure sont présentées figure II-9. Dans une décharge d'argon pur, les signaux mesurés sont fortement bruités (figure II-9a).

Ce bruit est généré à la fois :

- par le système de mesure lui-même. L'amélioration du blindage des fils et des appareils de mesures en a notablement réduit la valeur;
- par les variations intrinsèques des paramètres électriques de la décharge.

Cette deuxième contribution, inhérente au dispositif expérimental (générateur non stabilisé) n'a pas pu être réduite.

La configuration actuelle du système de sonde ne nous permet pas d'obtenir le courant et la tension de sonde moyennés sur un grand nombre d'acquisitions. L'exploitation de nos caractéristiques de sonde a été faite en collaboration avec R.Hugon (1994) selon une méthode numérique qu'il a développée. La détermination de $f(\varepsilon)$ par cette méthode n'est pas envisageable, dans notre cas, du fait du fort bruitage des signaux expérimentaux.

2.2.5 : Influence de la contamination de la sonde par le dépôt sur les mesures.

La contamination de la surface de la sonde (gaz adsorbé ou croissance d'un film) induit une distorsion des caractéristiques et des valeurs erronées des paramètres électriques mesurés. Une revue de l'influence de la contamination sur le résultat des mesures et des différentes techniques utilisées pour y remédier est présentée dans l'Annexe A. Dans nos conditions expérimentales, nous pouvons considérer deux cas de figure :

- la pulvérisation de la cible d'aluminium dans l'argon pur;
- la pulvérisation de la cible d'aluminium en atmosphère réactive.

Dans le premier cas, la sonde se recouvre d'un dépôt métallique parfaitement conducteur. L'élément collecteur peut être assimilé à un fil d'aluminium. Les modifications induites par ce type de contamination sont relativement faibles et constantes d'une mesure à l'autre¹⁷. De plus, nous avons observé qu'un bombardement ionique de la sonde entre les mesures, dû à sa polarisation négative ($V_s = -350$ V) empêchait la croissance du dépôt d'aluminium sur sa surface.

¹⁷ La modification de la surface de collection (assimilée à la surface de la sonde) induite par la croissance du dépôt peut être prise en compte dans la détermination des paramètres du plasma si la vitesse de croissance du dépôt a été déterminée.

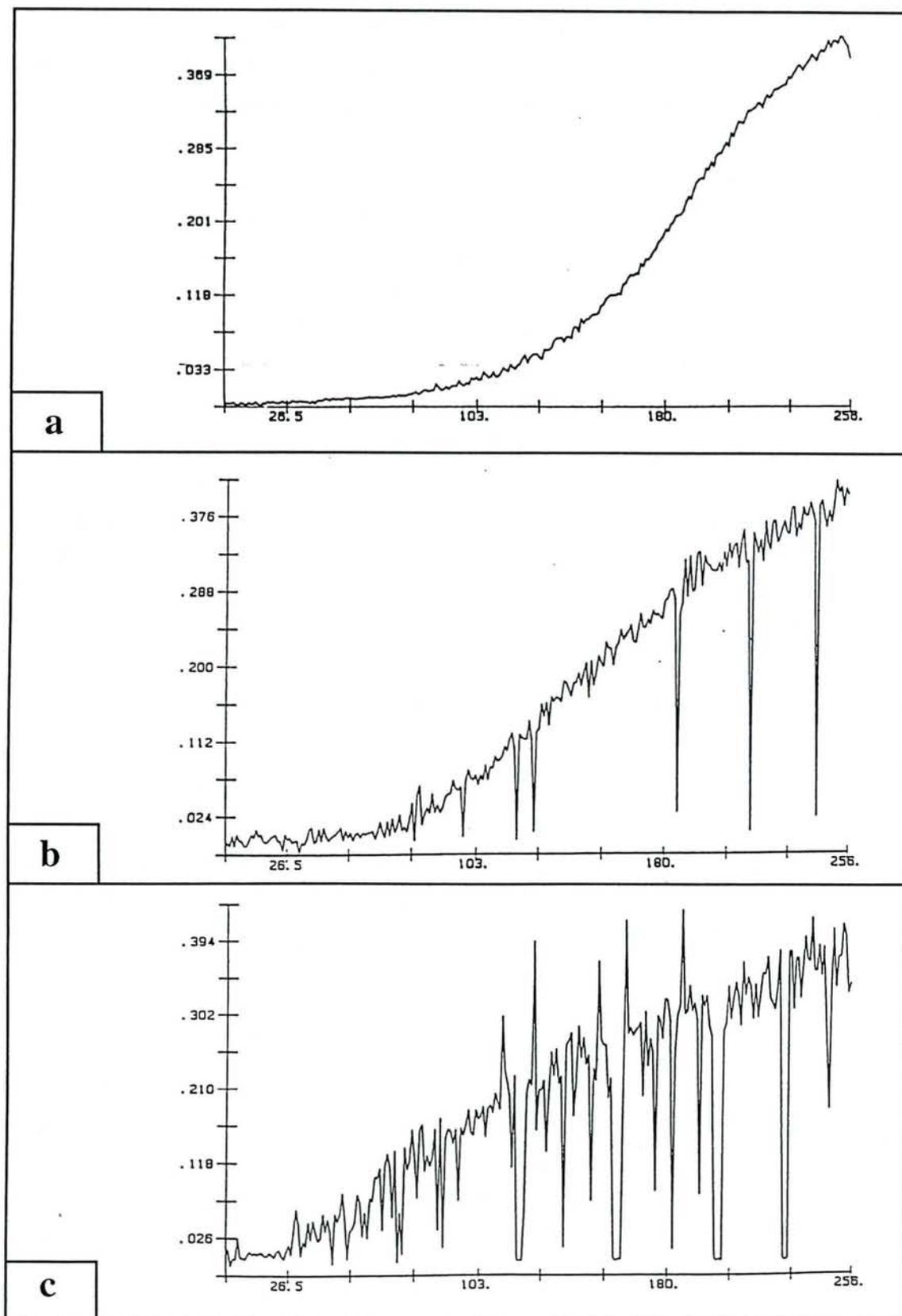


Figure II-9 : Evolution de l'allure des caractéristiques de sondes suivant les conditions de décharge. **a)** dans l'argon pur ; **b)** et **c)** dans un mélange Ar-O₂ respectivement 15 mn et 60 mn après l'introduction de l'oxygène.

Dans le second cas, la croissance d'un dépôt d'alumine sur la sonde rend rapidement I_s nul. Cependant, l'élévation de la température de la sonde par bombardement électronique ($V_s = 30$ V) à une valeur suffisamment élevée¹⁸ peut empêcher la formation du dépôt d'alumine. Il est donc possible d'empêcher globalement la croissance d'un dépôt sur la surface du fil collecteur. Mais pendant la durée de l'acquisition d'une caractéristique (5,12 s), l'état de surface de la sonde se modifie de manière non uniforme (vue directe ou indirecte du flux de vapeur métallique). La nature et les propriétés physiques de la sonde sont donc non uniformément modifiées du début à la fin d'une mesure¹⁹. Enfin, si la sonde se recouvre d'un dépôt d'alumine suffisamment épais et devient non conductrice, il est impossible de la soumettre à un bombardement ionique ou électronique afin de la nettoyer. La seule technique in situ permettant alors de la rendre opérationnelle (conductrice) est de la recouvrir d'un dépôt d'aluminium. Cette configuration conducteur-isolant-conducteur ainsi créée perturbe fortement les mesures (voir annexe A).

2.2.6 : Nouveau dispositif de sonde de Langmuir

Dans notre dispositif expérimental, la croissance en atmosphère réactive (Ar-O₂) d'un film d'oxyde sur la cible provoque l'apparition de nombreux arcs dus au claquage du diélectrique à la surface de la cathode. L'existence de ces arcs perturbe alors grandement les mesures de sonde comme le montrent les caractéristiques enregistrées dans ces conditions (figure II-9b et II-9c). Dans ce cas, bien que la détermination par sonde de Langmuir des paramètres de la décharge ne soit pas envisageable, il nous est cependant apparu intéressant de mettre au point un dispositif de sonde de Langmuir original [Pigeat et al (1996)] adapté à une utilisation dans les décharges de pulvérisation réactive.

Le principe de fonctionnement de cette sonde repose sur la possibilité de renouveler in situ l'élément collecteur. Sur le prototype réalisé au laboratoire, ce dernier est constitué par un fil de tungstène de 50 μm de diamètre inséré dans deux tubes en Pyrex coudés et fixés en vis à vis sur un boîtier métallique lui-même connecté à la masse (figure II-10). Une des extrémités du fil est reliée à une bobine métallique connectée au système de mesure. Sur cette bobine, isolée électriquement du boîtier métallique, est enroulée la réserve de fil propre. L'autre extrémité du fil s'enroule autour d'une bobine fixée sur l'axe d'un moteur électrique. La rotation de cette bobine en PVC, déclenchée depuis l'extérieur de l'enceinte, assure la régénération de l'élément collecteur couvert de dépôt par un élément propre (de manière continue ou discrète). La protection contre une éventuelle métallisation entre le fil collecteur et le corps de la sonde est obtenue, comme pour la sonde cylindrique simple, par des tubes de garde isolants.

¹⁸La température de la sonde est estimée "visuellement" d'après sa couleur ≈ 1500 K.

¹⁹Le travail de sortie électronique est fortement dépendant de l'état de surface.

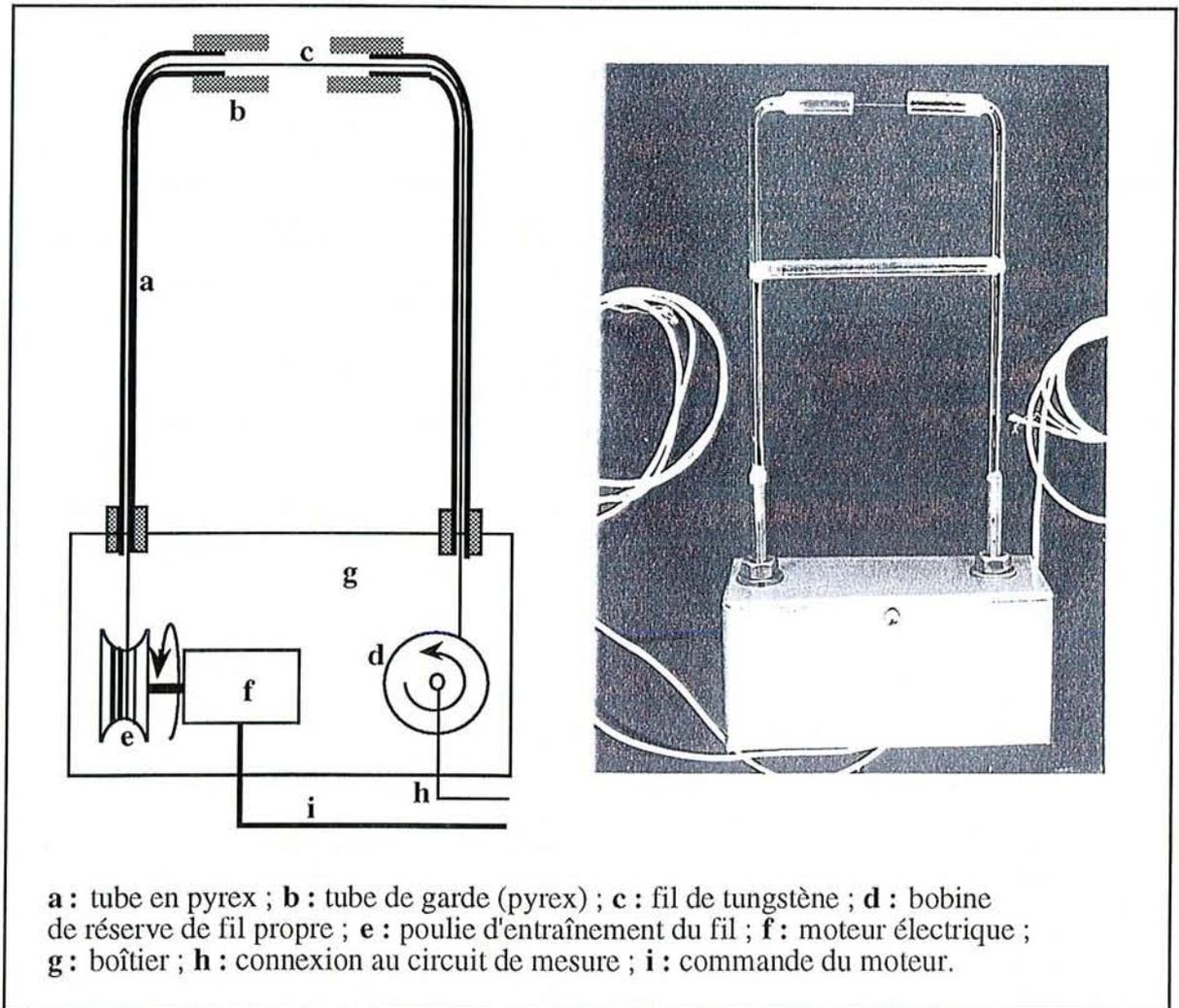


Figure II-10 : Schéma et photographie de la sonde de Langmuir à élément collecteur renouvelable.

Il est à noter que l'annulation du courant de sonde collecté lors de la croissance d'un film d'alumine isolant à la surface de la sonde peut être exploitée de manière avantageuse.

Pour une tension appliquée à la sonde suffisamment élevée, l'existence ou la non existence d'un courant de sonde ($I_s = 0$ ou $I_s \neq 0$) dépend de la nature de la surface de la sonde (conductrice ou isolante). La contamination "volontaire"²⁰ de la sonde, placée au voisinage du substrat, donne une indication sur la nature du dépôt élaboré dans les conditions expérimentales considérées; dans notre cas, il s'agit d'un dépôt d'aluminium ou d'un dépôt d'alumine. De plus, comme l'ont montré Sahli et al (1995), la variation en fonction du temps du courant de

²⁰ Par opposition à la démarche généralement adoptée vis à vis du phénomène de contamination par un dépôt isolant qui consiste à utiliser diverses techniques de décapages (bombardement ionique ou électronique, chauffage par effet Joule) entre les mesures de manière à prévenir la croissance du dépôt sur l'élément collecteur.

sonde I_s collecté pour une tension de polarisation U_s constante constitue une mesure indirecte de la vitesse de croissance d'un dépôt de résistivité donnée. La polarisation de la sonde contaminée avec une tension en créneaux permet de plus d'accéder à la résistance et à la capacité du film contaminant. Notre modèle original de sonde est, de par sa conception, particulièrement bien adapté pour ce genre d'utilisation. En effet, même dans le cas d'un dépôt contaminant fortement isolant, la croissance d'un dépôt à la surface de l'élément collecteur ne constitue pas une "détérioration" irrémédiable de la sonde²¹. Il suffit simplement de régénérer l'élément de fil collecteur contaminé par un élément de fil "propre".

L'étalonnage de cette méthode au cas par cas avec des déterminations ex situ des vitesses de croissance, permettrait ensuite une mesure quantitative in situ en temps réel de la vitesse de croissance des dépôts de composés isolants ou faiblement conducteurs.

2.3 : SPECTROMETRIE DE MASSE

La mise en œuvre de l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse sur notre dispositif expérimental (utilisation d'un spectromètre à quadripôle de type Balzers QMG511 présent au laboratoire) a nécessité une adaptation technique qui a réduit les potentialités de cette méthode d'analyse. Le fort gradient existant entre la pression maximale dans l'enceinte de l'appareil d'analyse ($1,5 \cdot 10^{-6}$ Pa) et la pression dans le réacteur en condition de traitement (~ 1 Pa) nous a conduit à imposer une forte perte de charge entre le dispositif expérimental et le dispositif d'analyse. Le prélèvement de l'atmosphère gazeuse est donc réalisé par pompage différentiel à l'aide d'un capillaire en inox introduit dans le réacteur et relié à l'enceinte d'analyse. Dans cette configuration, le trajet des espèces gazeuses prélevées dans le réacteur jusqu'à la tête d'analyse du spectromètre est de l'ordre de 1 m; trajet sur lequel sont disposées plusieurs vannes (microfuites notamment). Il est donc impossible dans ces conditions de pouvoir détecter les espèces condensables prélevées dans le réacteur (vapeur métallique). Une analyse "complète" de la phase gazeuse nécessiterait l'utilisation d'un dispositif adapté, dans lequel la tête de détection serait directement adaptée sur l'enceinte du réacteur.

La spectrométrie de masse a donc été utilisée, dans notre cas, pour déterminer la pression partielle de gaz réactif. Bien que limitative, cette méthode de ponction du gaz par un capillaire présente cependant une plus grande sensibilité que la mesure de pression partielle à l'aide d'une jauge de pression absolue. Elle constitue de plus une mesure locale de la pression. Il serait donc envisageable, en utilisant un capillaire souple, de déterminer des gradients de pression (totale ou partielle) par un déplacement de l'orifice du capillaire au sein du réacteur.

²¹ Dans le cas d'une sonde "classique", la présence à sa surface d'un film isolant ne permettrait plus de régénérer sa surface par la mise en œuvre des techniques de décantage habituellement utilisées, la sonde serait alors définitivement inutilisable.

CHAPITRE III :

EVALUATION DES

POSSIBILITES DE CONTROLE DU PROCEDE

INTRODUCTION

Dans l'optique de la mise au point d'un contrôle du procédé de pulvérisation réactive sur le dispositif expérimental magnétron triode décrit au deuxième chapitre, nous avons été amené à étudier le comportement de ce dispositif pour le couple aluminium-oxygène. Le choix de ce couple métal-métalloïde, outre les applications potentielles des dépôts d'alumine, se justifie par l'existence d'une forte instabilité inhérente à ce système : un système de régulation apte à contrôler le procédé pour ces conditions "extrêmes" sera facilement transposable à des couples métal-métalloïde présentant une plus faible instabilité. La détermination de relations phénoménologiques entre les mesures par spectrométrie d'émission optique et la nature des dépôts (caractérisés par des techniques d'analyse ex situ) mettra en évidence l'existence de la possibilité du contrôle d'un tel type de procédé. L'étude du comportement de l'ensemble du dispositif en pulvérisation réactive nous a amené à effectuer des modifications du dispositif expérimental de manière à minimiser la dérive des conditions de traitement au cours du temps. En outre, ces modifications induiront, par la réduction du nombre de paramètres expérimentaux, une simplification de l'étude de la décharge proprement dite (cette étude fera l'objet du chapitre suivant).

Suite à une réflexion sur l'influence des variations instantanées de la décharge sur l'état de surface de la cible (variations engendrées par la nature particulière de notre générateur) un nouveau type de contrôle du procédé de pulvérisation réactive a fait l'objet d'un dépôt de brevet [Stauder (1992 et 1993)]. Actuellement, ce nouveau type de contrôle du procédé, basé sur la régulation temporelle de la réactivité de la cible [Stauder et al. (1993) et (1995)], est en cours de développement au laboratoire [Billard et al. (soumis), Lapostolle et al. (soumis)]. Nous

proposerons à la fin de ce chapitre une interprétation physique des phénomènes transitoires liés à ce nouveau type de contrôle du procédé.

1 : CARACTERISATION DU DISPOSITIF MAGNETRON TRIODE EN PULVERISATION REACTIVE

Afin de pouvoir réguler un procédé de pulvérisation réactive, il est nécessaire d'établir des relations simples entre les paramètres expérimentaux et la nature des dépôts élaborés. La composition du dépôt dépend, comme nous l'avons rappelé dans le premier chapitre, du rapport entre les flux (incidents sur le substrat) d'atomes d'aluminium et de molécules d'oxygène. L'oxydation de la cible d'aluminium lors de sa pulvérisation dans une atmosphère argon-oxygène s'accompagne d'une forte réduction de la quantité d'aluminium pulvérisé (diminution du taux de pulvérisation). Il sera donc nécessaire de déterminer, parmi les différents paramètres expérimentaux pouvant être considérés comme représentatifs de l'état de surface de la cible, celui qui pourra être relié à la nature du dépôt et qui sera exploitable pour la gestion du procédé.

1.1 : PARAMETRES EXPERIMENTAUX EXTERIEURS ACCESSIBLES POUR CARACTERISER LA DECHARGE Al-O₂

Sur notre dispositif expérimental (réacteur et système de diagnostic voir chapitre II) les paramètres accessibles représentatifs de l'évolution du système Al-O₂ sont :

- le courant et la tension de décharge. Ceux-ci dépendent, entre autres, de la valeur du coefficient électronique secondaire de la cible [Goranchev et al. (1976 et 1978)]. Le générateur utilisé étant régulé en puissance, ces deux grandeurs évoluent librement en fonction du taux de recouvrement de la cible. Un pont diviseur par 100 disposé en parallèle de la cathode dans le circuit permet d'obtenir directement la tension appliquée à la cible. Le courant de décharge collecté par la cathode est obtenu par la mesure du potentiel aux bornes d'un shunt placé en série entre le générateur et la cible;
- la pression partielle d'oxygène, déterminée par le biais de la spectrométrie de masse ou mesurée directement par jauge de pression absolue²²;
- l'intensité d'émission des désexcitations radiatives d'atomes ou de molécules présents dans la phase gazeuse par le système de diagnostic par SEO (chapitre II). Les raies d'émission correspondant à une transition sur l'état fondamental de l'élément métallique sont généralement considérées comme une mesure relative des variations de la densité d'atomes métalliques présents dans la phase gazeuse. Nous mesurons donc l'intensité d'émission optique de la transition $4s^2S \rightarrow 3p^2P^0$ à 396,15 nm de l'atome d'aluminium (que nous noterons IAl*);

²² La pression partielle est estimée par : $P_R = P_t(D_R) - P_t(D_R=0)$. Elle représente donc directement l'augmentation de pression totale.

- les paramètres électroniques du plasma (température, densité et fonction de distribution en énergie des électrons) peuvent être obtenus par l'utilisation du système de mesure par sonde de Langmuir. Ces grandeurs sont liées aux processus fondamentaux de la décharge et dépendent fortement de la nature de la cible et de la composition de la phase gazeuse. Cependant, il n'est pas nécessaire pour caractériser un dispositif de pulvérisation réactive (nature du régime de pulvérisation par exemple RPE ou RPC) d'avoir accès à des informations aussi pointues. La variation des caractéristiques électriques de la cible est souvent suffisante. De plus, outre les problèmes de contamination de la sonde liés à ce type de procédé, la détermination des paramètres électriques par sonde électrostatique nécessite :

- une optimisation des paramètres de mesure (valeur de la résistance de mesure du courant de sonde, valeur maximale et minimale de la rampe de polarisation de la sonde) en fonction des conditions expérimentales,
- un traitement (informatique ou analogique) des caractéristiques de sonde.

Le diagnostic par sonde de Langmuir ne constitue donc pas une technique adaptée pour le contrôle instantané d'un procédé de pulvérisation réactive.

1.1.1 : Caractère périodique de la décharge

L'enregistrement (obtenu sur un oscilloscope numérique) du courant, de la tension de décharge et de la tension (proportionnelle à l'intensité d'émission optique de l'aluminium) délivrée à la sortie de la chaîne de mesure par SEO (figure III-1), présente une alternance périodique de temps de pulvérisation de la cible et de temps d'extinction de la décharge ($I = 0$, $Al^* = 0$). L'extinction de la décharge est due à l'existence de la tension d'amorçage U_a , grandeur intrinsèque qui est fonction des conditions expérimentales considérées (pression, intensité du champ magnétique, nature du gaz plasmagène et de la cible) et de la tension de coupure U_c du magnétron. La figure III-2 représente schématiquement ce phénomène pour une valeur moyenne de la tension de décharge $\langle U \rangle$; $U_0(t)$ et $U(t)$ correspondent respectivement à la variation instantanée de la tension à vide²³ du générateur utilisé pour polariser la cathode (50 Hz redressée double alternance voir tableau II-1) et la tension instantanée de décharge.

Sur l'intervalle de temps Δt_1 ($t \in [0; t_1]$) $U_0(t)$ est inférieure à la tension d'amorçage U_a du magnétron. La décharge est éteinte, et sur cet intervalle de temps, $U(t) = U_0(t)$. Pour $U_0(t) = U_a$ ($t=t_1$), la décharge s'amorce. Au delà de ce point, la variation instantanée de la tension $U(t)$ appliquée à la cathode diffère notablement de la tension à vide $U_0(t)$ du fait de l'impédance de la décharge et de la régulation en puissance du générateur. Au temps t_2 , $U(t)$ est égal à la tension de coupure U_c . Sur l'intervalle de temps Δt_2 ($t \in [t_2; T]$) la décharge est éteinte et $U(t) = U_0(t)$.

²³ La tension à vide d'un générateur correspond à la tension mesurée aux bornes du générateur lorsque celui-ci ne débite pas de courant.

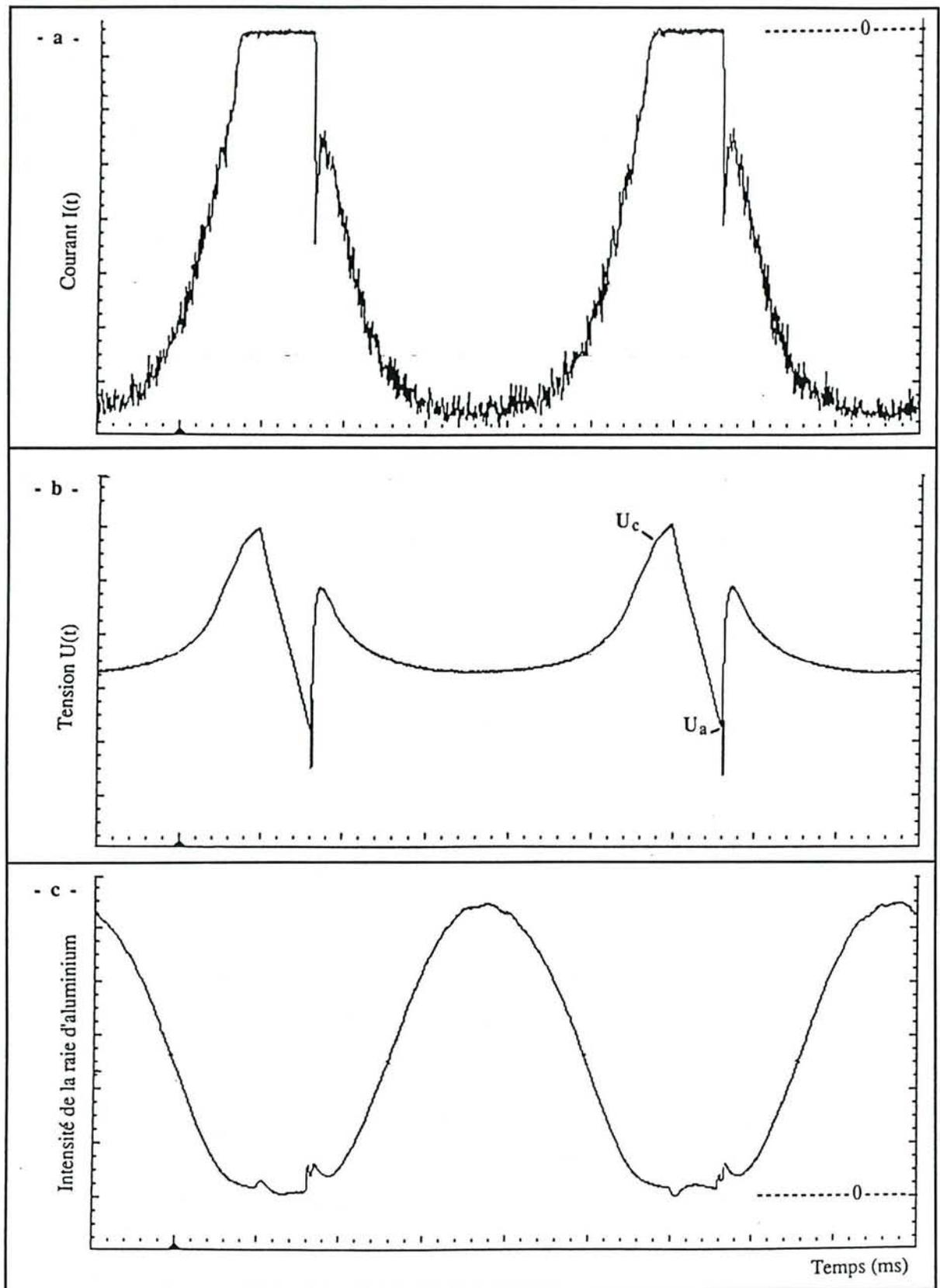


Figure III-1 : Evolution temporelle des grandeurs instantanées de la décharge.

a) courant ; b) tension (U_a = tension d'amorçage ; U_c = tension de coupure)
 c) intensité de la raie d'aluminium.

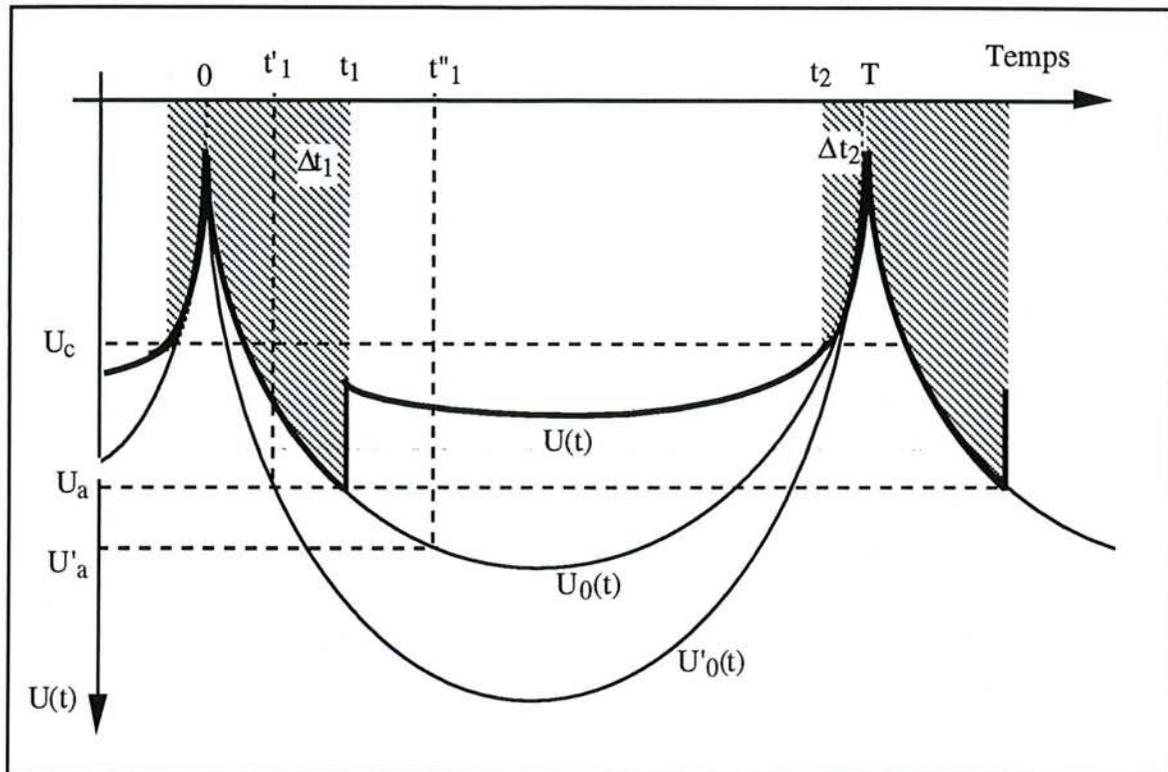


Figure III-2 : Représentation schématique de la tension à vide $U_0(t)$ et de la tension de décharge $U(t)$ en fonction du temps sur une alternance. Le temps de coupure de la décharge correspond à l'ensemble des zones hachurées sur une période.

Périodiquement, la décharge s'éteint donc pendant un temps de coupure t_c égale à la somme de Δt_1 et de Δt_2 . L'utilisation d'un générateur de type redressé 50 Hz double alternance pour polariser la cathode confère à la décharge un caractère pulsé. Le rapport temps de pulvérisation sur temps de coupure est fonction des conditions expérimentales :

- ainsi, à $\langle U \rangle$ constant, une variation de Δt_1 découle de la modification de la tension d'amorçage U_a ;
- pour une tension d'amorçage U_a constante, Δt_1 est fonction de $U_0(t)$ et donc de la valeur moyenne de la tension $\langle U \rangle$ de décharge.

Dans un mélange argon - oxygène, le caractère pulsé de la décharge induit, au niveau de la cible, une alternance de phénomènes microscopiques fortement différents. En première approximation, on peut considérer que :

- pendant le temps de coupure, la cible s'oxyde;
- pendant le temps de pulvérisation, la cible est à la fois oxydée et pulvérisée.

Cependant, pour un temps de coupure de 3 ms, la valeur de la pression partielle susceptible d'entraîner l'adsorption d'une monocouche d'atome sur la fraction métallique de la cible est d'environ 0,1 Pa (en considérant un coefficient de collage de 1). Cette valeur de pression

partielle n'est obtenue, pour notre dispositif expérimental, qu'en régime de pulvérisation de composé : le taux de recouvrement de la cible égal à 1 ne serait alors pas modifié.

De même, la valeur du courant de décharge, considérée comme constante sur un temps de pulvérisation de 7 ms nécessaire pour pulvériser une monocouche de composé sur la fraction de la cible oxydée, devrait être supérieure à 5 A.

Les temps de coupure et de pulvérisation sont donc trop faibles par rapport aux cinétiques des différents processus mis en jeu pour induire, au cours d'une période, une modification notable de l'état de surface de la cible (modification du taux de recouvrement) et de l'équilibre du système (au sens de la pulvérisation réactive).

Le comportement de notre dispositif expérimental en pulvérisation-réactive peut donc, dans une première approche, être considéré comme équivalent à celui obtenu avec une décharge continue. Si les caractéristiques physiques du dépôt découlent de processus microscopiques se déroulant à sa surface, les analyses ex-situ des dépôts donnent accès à des grandeurs macroscopiques (composition, cristallographie, vitesse de croissance) résultant de la somme, sur la durée du traitement, des processus microscopiques mis en jeu.

Lors de l'étude effectuée précédemment par Czerwiec et al (1991) sur la pulvérisation d'acier inoxydable en atmosphère azotée dans ce même dispositif expérimental, les valeurs moyennes des paramètres expérimentaux ont été corrélées de manière satisfaisante à la composition du dépôt. Ces mesures moyennes, obtenues par l'intégration des valeurs instantanées sur une ou plusieurs périodes (valeurs du courant et de la tension de décharge indiquées par le générateur; acquisition de tensions proportionnelles à $\langle U \rangle$, $\langle I \rangle$ et $\langle Al^* \rangle$ sur une table traçante ou un multimètre) constituent des grandeurs expérimentales macroscopiques "directement" accessibles.

Nous avons donc choisi de caractériser le comportement de notre dispositif expérimental en fonction des valeurs moyennes des différents paramètres, ceci afin de déterminer des relations phénoménologiques entre la nature du dépôt obtenu et l'évolution de ces valeurs moyennes.

1.1.2 : Evolution des paramètres expérimentaux choisis en fonction du débit d'oxygène introduit

La figure III-3 représente l'évolution du courant $\langle I \rangle$, de la tension $\langle U \rangle$ de décharge, de la pression partielle d'oxygène PO_2 et de l'intensité d'émission de la transition $4s^2S \rightarrow 3p^2P^0$ à 396,15 nm de l'atome d'aluminium $\langle Al^* \rangle$ en fonction du débit d'oxygène introduit DO_2 pour une pression totale de travail de 0,9 Pa. Nous pouvons schématiser l'évolution de ces grandeurs suivant trois gammes de débit d'oxygène :

- zone 1
 - la pression partielle d'oxygène PO_2 augmente faiblement
 - les caractéristiques électriques sont sensiblement constantes
 - l'intensité d'émission $\langle Al^* \rangle$ diminue

- zone 2

- PO₂ augmente fortement pour atteindre une valeur proche de celle obtenue sans décharge
- le courant de décharge augmente et la tension diminue
- l'intensité d'émission $\langle Al^* \rangle$ diminue pour atteindre une valeur 40 fois plus faible que celle mesurée dans l'argon pur

- zone 3

- l'augmentation de PO₂ est identique à celle obtenue sans décharge
- les caractéristiques électriques sont sensiblement constantes
- l'intensité d'émission $\langle Al^* \rangle$ diminue très faiblement

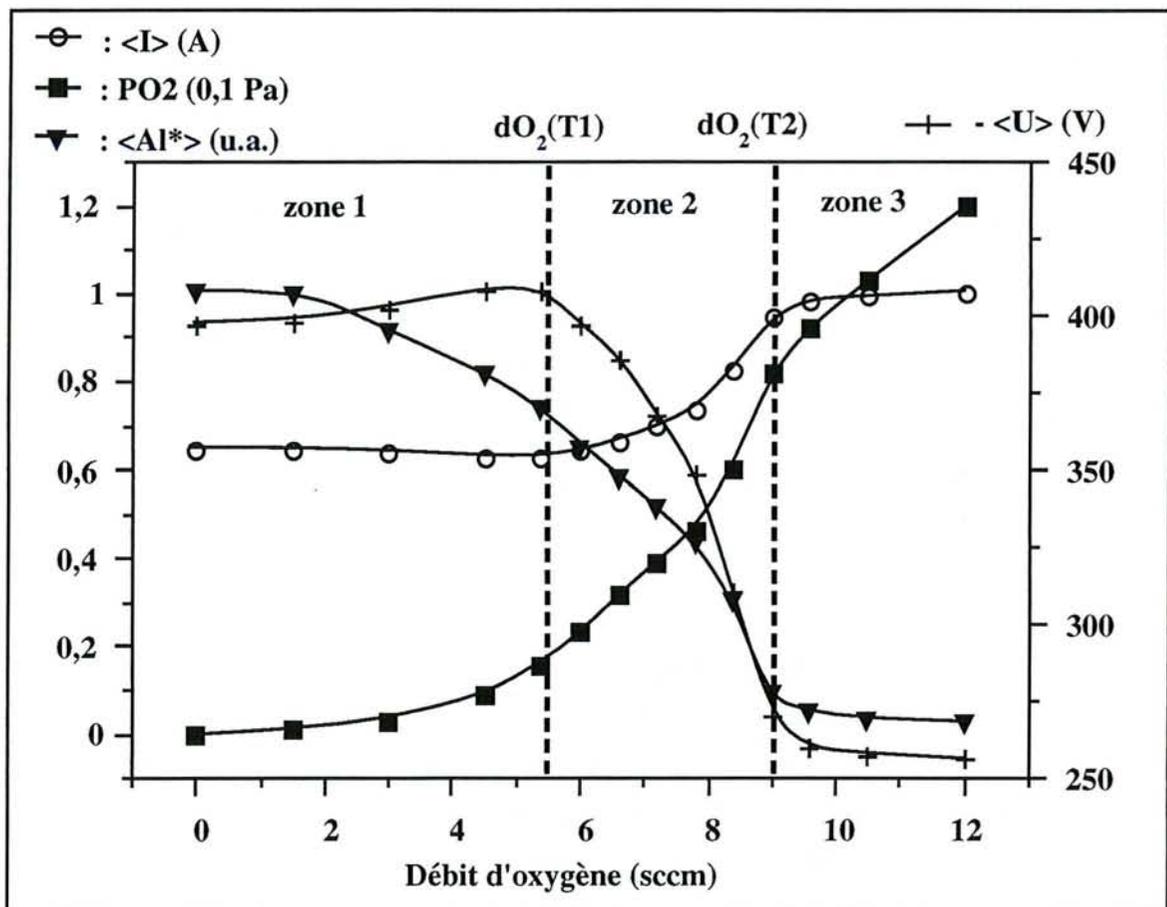


Figure III-3 : Evolution des différents paramètres du système en fonction du débit d'oxygène. Pression = 0,9 Pa ; Puissance = 250 W

Par référence à l'évolution "classique" des paramètres expérimentaux d'un système en pulvérisation réactive décrit dans le premier chapitre, les trois zones que nous venons de décrire s'interprètent comme :

- zone 1, régime de pulvérisation élémentaire ou métallique RPE;
- zone 3, régime de pulvérisation de composé RPC;
- zone 2, transition entre les deux régimes RPE et RPC.

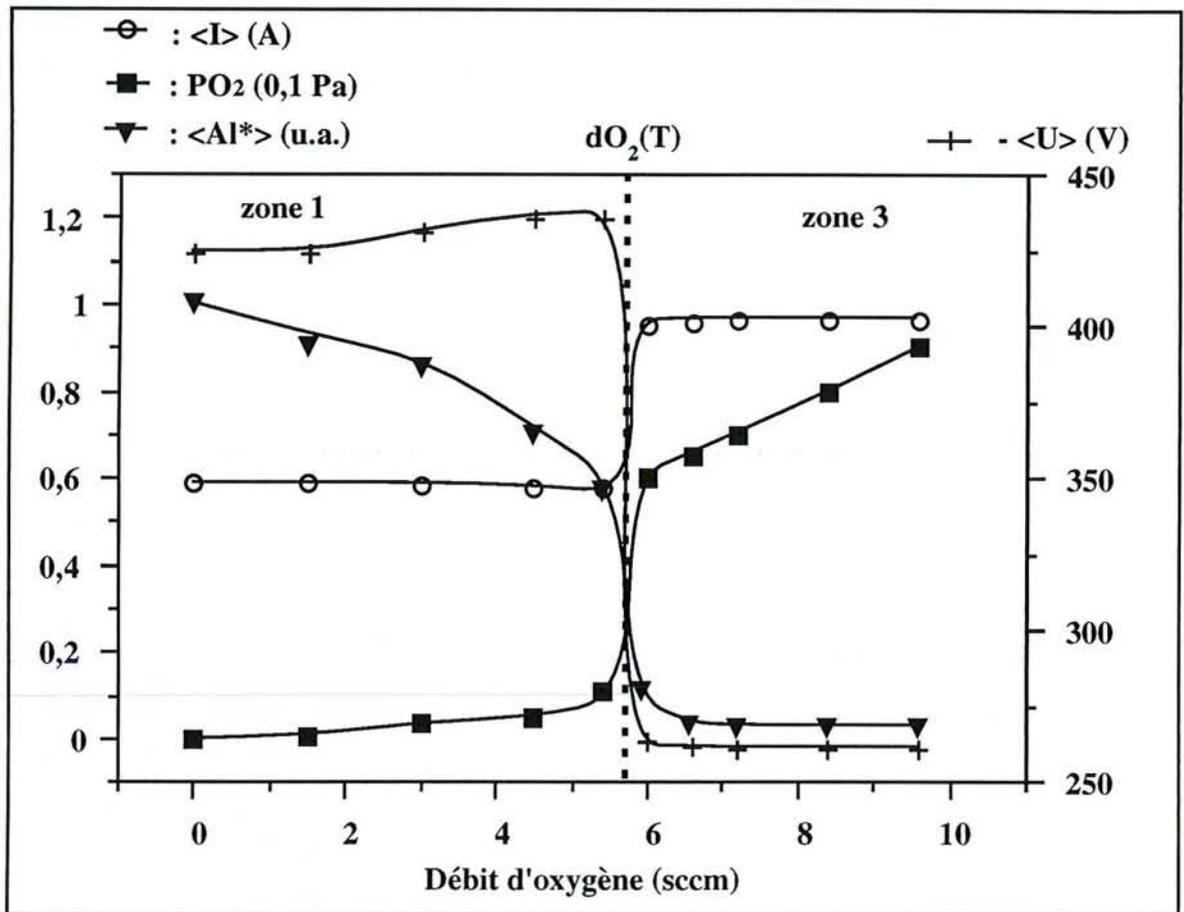


Figure III-4 : Evolution des différents paramètres du système en fonction du débit d'oxygène. Pression = 0,4 Pa ; Puissance = 250 W

Pour une pression totale de 0,4 Pa (figure III-4), la zone 2 n'est pas accessible. Lorsque le débit introduit DO_2 devient supérieur à un débit critique de transition (DO_{2T}), tous les paramètres évoluent brusquement de manière discontinue et prennent leurs valeurs associées au fonctionnement en régime RPC. Cette transition instable du système entre les deux régimes de pulvérisation RPE-RPC, suivant le phénomène d'emballement décrit au chapitre I, est caractéristique du phénomène d'instabilité en pulvérisation réactive.

De l'évolution des différentes grandeurs macroscopiques présentées figures III-3 et III-4 nous pouvons déduire que :

- l'évolution de la mesure moyenne des différentes grandeurs expérimentales (intensité d'émission optique, courant et tension de la décharge, pression partielle d'oxygène) sont des grandeurs représentatives du comportement du système;
- le comportement du dispositif expérimental en pulvérisation réactive (phénomène d'instabilité) dépend de la pression totale de travail.

1.2 : STABILITE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le couple aluminium-oxygène, comme nous l'avons déjà signalé, conduit généralement à un phénomène d'instabilité très marqué. Pour ce couple métal-métalloïde, le mécanisme d'oxydation de la cible est essentiellement attribué [Affinito et al. (1984)] au flux de molécules d'oxygène incidentes sur la cible, c'est à dire à la valeur de la pression partielle d'oxygène PO_2 . Cependant, le comportement différent de notre dispositif en fonction de la pression totale (stable à 0,9 instable à 0,4 Pa) indique une influence de ce paramètre sur la réactivité du système Al-O et donc sur la stabilité du dispositif.

1.2.1 : Vitesse de pompage critique du système

Le comportement stable d'un dispositif de pulvérisation réactive correspond à la vérification du critère de stabilité (relation I-25) présenté dans le premier chapitre :

$$V_{pc} < V_p ,$$

avec : V_p : vitesse de pompage due à la pompe à vide

V_{pc} : vitesse critique de pompage du système, définie par la relation I-25.

Pour notre dispositif, la vitesse de pompage étant identique pour les deux valeurs de la pression totale considérées ($V_p = 110 \ell.s^{-1}$), la différence de comportement (stable 0,9 Pa, instable 0,4 Pa) peut se traduire par une relation du type :

$$V_{pc}(0,9 \text{ Pa}) < V_p < V_{pc}(0,4 \text{ Pa}) \quad [\text{III- 1}]$$

Stauder (1994) a déterminé dans le cas de l'évolution stable du dispositif (0,9 Pa) une valeur de la vitesse de pompage critique V_{pc} (0,9 Pa) de l'ordre de $100 \ell.s^{-1}$. La vitesse critique de pompage peut être déterminée soit en jouant sur la vitesse du groupe de pompage, soit à partir de la courbe expérimentale $D_M^R = f(P_R)$ (figure I-10 b). Pour cette dernière solution, il est nécessaire de pouvoir tracer de manière continue la courbe $D_M^R = f(P_R)$. Ne disposant pas sur notre dispositif expérimental, ni d'une vanne de laminage au niveau du groupe de pompage, ni d'un système de contrôle automatique du procédé, nous n'avons donc pas, à l'heure actuelle, accès à la valeur de V_{pc} pour la pression totale de 0,4 Pa.

P_t (Pa)	0,3	0,5	0,9
V_{pc} ($\ell.s^{-1}$)	230	155	95

Tableau III-1 Variation de la vitesse de pompage critique du système en fonction de la pression totale d'après les résultats de Kadlec et al (1987).

La relation III-1 indique un accroissement de la vitesse critique de pompage de notre système pour une diminution de la pression totale. Un comportement similaire peut être observé sur des résultats obtenus par Kadlec et al (1987) pour la pulvérisation du titane dans un mélange Ar-N₂ (tableau III-1).

1.2.2 : Influence de la pression totale sur la vitesse de pompage critique

En considérant la définition de la vitesse critique de pompage, la relation [III-1] peut s'écrire :

$$\left(\frac{dD_{O_2}^{Al}}{dPO_2} \right)_{P_t=0,9 \text{ Pa}} < \left(\frac{dD_{O_2}^{Al}}{dPO_2} \right)_{P_t=0,4 \text{ Pa}} \quad \text{[III- 2]}$$

avec $D_{O_2}^{Al}$ la consommation de l'oxygène par la vapeur d'aluminium.

La consommation de l'oxygène étant proportionnelle au flux d'atomes d'aluminium provenant de la cible²⁴ Φ_{Al}^C , la variation de la consommation de l'oxygène par la vapeur d'aluminium en fonction de sa pression partielle peut donc s'écrire :

$$\frac{dD_{O_2}^{Al}}{dPO_2} \propto \frac{d\Phi_{Al}^C}{dPO_2} \quad \text{[III- 3]}$$

Avec ces approximations, la relation [III-2] devient :

$$\left(\frac{d\Phi_{Al}^C}{dPO_2} \right)_{P_t=0,9 \text{ Pa}} < \left(\frac{d\Phi_{Al}^C}{dPO_2} \right)_{P_t=0,4 \text{ Pa}} \quad \text{[III- 4]}$$

La relation [III-4] indique que la diminution du flux d'aluminium émis par la cible, pour un accroissement identique de la pression partielle d'oxygène, est plus importante pour une pression totale P1 inférieure à une pression totale P2.

Ce type de relation peut être retrouvé à partir de considérations simples sur les mécanismes de pulvérisation mais nécessitant les deux conditions suivantes :

-1 : le flux d'atomes pulvérisés de la cible est proportionnel à la fraction d'ions réactifs créés dans la décharge et incidents sur la cible.

Pour un système métal-métalloïde M-R, le taux de pulvérisation du métal par les ions R+ est généralement plus faible que celui correspondant aux ions Ar⁺. De plus, l'interaction des ions R⁺ avec la partie métallique de la cible conduit à la formation du composé M_xR_y. Celui-ci ayant un taux de pulvérisation (pour des ions R⁺ ou Ar⁺) généralement plus faible que le métal pur, il apparaît donc, qu'une augmentation de la fraction d'ions R+ incidents sur la cible va entraîner une diminution de la quantité de métal pulvérisé.

²⁴ La dimension de la cible étant très petite devant l'ensemble des surfaces recevant le flux d'aluminium (parois et substrat), la consommation de l'oxygène sur les zones non érodées de la cible peut être dans une première approximation négligée devant celle provenant du substrat et des parois.

- 2 : la fraction d'ions réactifs créés dans la décharge est proportionnelle au rapport de la pression partielle de gaz réactif sur la pression totale :

$$\frac{\text{Concentration}(\text{R}^+)}{\text{Concentration}(\text{Ar}^+)} = C^{\text{ste}} \cdot \left(\frac{\text{Pression partielle (R)}}{\text{Pression partielle (Ar)}} \right) \quad [\text{III}- 5]$$

Pour un accroissement identique de la pression partielle de gaz réactif, l'augmentation de la fraction d'ion R^+ est donc d'autant plus importante que la valeur de la pression d'argon est faible.

Pour un système métal-métalloïde vérifiant les deux conditions ci-dessus, on aura donc la relation :

$$\left(\frac{d\Phi_M^C}{dPR} \right)_{P_1} < \left(\frac{d\Phi_M^C}{dPR} \right)_{P_2} \quad \text{avec } P_1 < P_2 \quad [\text{III}- 6]$$

1.2.3 : Cas du système Al-Ar-O₂

Dans le cas de la pulvérisation de l'aluminium dans un mélange argon-oxygène, le raisonnement que nous avons tenu ci-dessus ne permet pas a priori d'expliquer la différence de comportement que nous avons observée expérimentalement. En effet, pour ce couple métal-métalloïde, l'oxydation de la cible est généralement attribuée à la chimisorption de l'oxygène moléculaire [Affinito et al. (1984)], chimisorption directement proportionnelle à la valeur de la pression partielle d'oxygène. La contribution des ions O_2^+ au processus de contamination de la cible apparaît donc comme secondaire.

Sur notre dispositif expérimental, on peut noter que :

- pour une pression totale de 0,9 Pa, le rapport PO_2/P_t est inférieur à 0,15 pour le domaine de débit d'oxygène étudié (figure III-3);
- pour une pression totale de 0,4 Pa (figure III-4), le rapport PO_2/P_t est :
 - inférieur à 0,15 pour $\text{DO}_2 < \text{DO}_{2T}$
 - supérieur 0,15 pour $\text{DO}_2 > \text{DO}_{2T}$.

Cette valeur particulière (0,15) du rapport PO_2/P_t correspond, selon certains auteurs [Aita et al. (1981), Affinito et al. (1984), Lounsbury (1969)], à une modification des interactions entre l'oxygène et l'argon .

A 0,4 Pa de pression totale et pour une valeur de DO_2 supérieure à DO_{2T} , l'interaction des ions O_2^+ sur la cible constitue alors un mécanisme d'oxydation supplémentaire (par rapport à 0,9 Pa de pression totale). La vitesse de pompage de l'installation V_p étant légèrement supérieure à la vitesse de pompage critique $V_{pc}(0,9 \text{ Pa})$ pour 0,9 Pa de pression totale, cette augmentation de la "réactivité" du mélange gazeux à 0,4 Pa de pression totale peut être suffisante pour que la relation de stabilité du système ne soit plus vérifiée.

1.2.4 : Remarques

La pulvérisation réactive est un phénomène relativement complexe, notamment par l'effet de couplage des différents paramètres. Il nous apparaît donc judicieux d'évoquer d'autres phénomènes pouvant induire une variation du terme $\left(\frac{dD_{O_2}^{Al}}{dPO_2}\right)$ (variation de la consommation de l'oxygène par la vapeur d'aluminium en fonction de la pression partielle d'oxygène) suivant la valeur de la pression totale.

La figure III-5 représente les profils des surfaces de cibles d'aluminium pulvérisées dans l'argon pur à 0,4 et 0,9 Pa de pression totale. L'augmentation de volume sur les parties non érodées de la cible (zone centrale et zone périphérique) est nettement plus importante pour la pression la plus élevée. La croissance d'un dépôt sur les parties non érodées de la cible est due à la redéposition des atomes d'aluminium pulvérisés, rétrodiffusés par collision avec les atomes d'argon. Ce phénomène, observé par Rossnagel (1988-b), est d'autant plus marqué que la masse atomique des atomes pulvérisés de la cible est petite devant la masse atomique du gaz porteur et que la pression est élevée.

Une augmentation de la pression totale conduit à un accroissement du nombre de collisions en phase gazeuse entre les atomes d'aluminium et les molécules d'oxygène. Dans l'hypothèse où ces collisions entraînent à la formation de la molécule AlO, une élévation de la pression totale impliquerait donc un accroissement de ce terme de consommation de l'oxygène en phase gazeuse.

Enfin, l'importance relative du flux d'atomes d'aluminium rétrodiffusés au niveau de la partie érodée de la cible n'est sans doute pas sans incidence sur les processus et sur les cinétiques de formation et de pulvérisation de la couche d'oxyde.

1.3 : CARACTERISATION DES DEPOTS OBTENUS

Les premiers résultats que nous avons présentés (figures III-3 et III-4) indiquent que l'évolution de la mesure moyenne des paramètres choisis ($\langle I \rangle$, $\langle U \rangle$, $\langle Al^* \rangle$, PO_2) est représentative de celle du dispositif en pulvérisation réactive. Cependant, afin de pouvoir envisager l'utilisation de ce type de mesure comme moyen de contrôle du procédé, il est nécessaire d'établir une corrélation entre la nature du dépôt et un ou plusieurs des paramètres cités ci-dessus. Bien que l'utilisation de la spectrométrie de masse permette une mesure précise de la pression partielle de gaz réactif, paramètre prépondérant dans notre cas, nous avons choisi de comparer par la suite la composition des dépôts aux mesures obtenues par SEO. D'une part, cette technique de diagnostic est beaucoup plus facile à mettre en œuvre sur ce type de dispositif que la spectrométrie de masse.

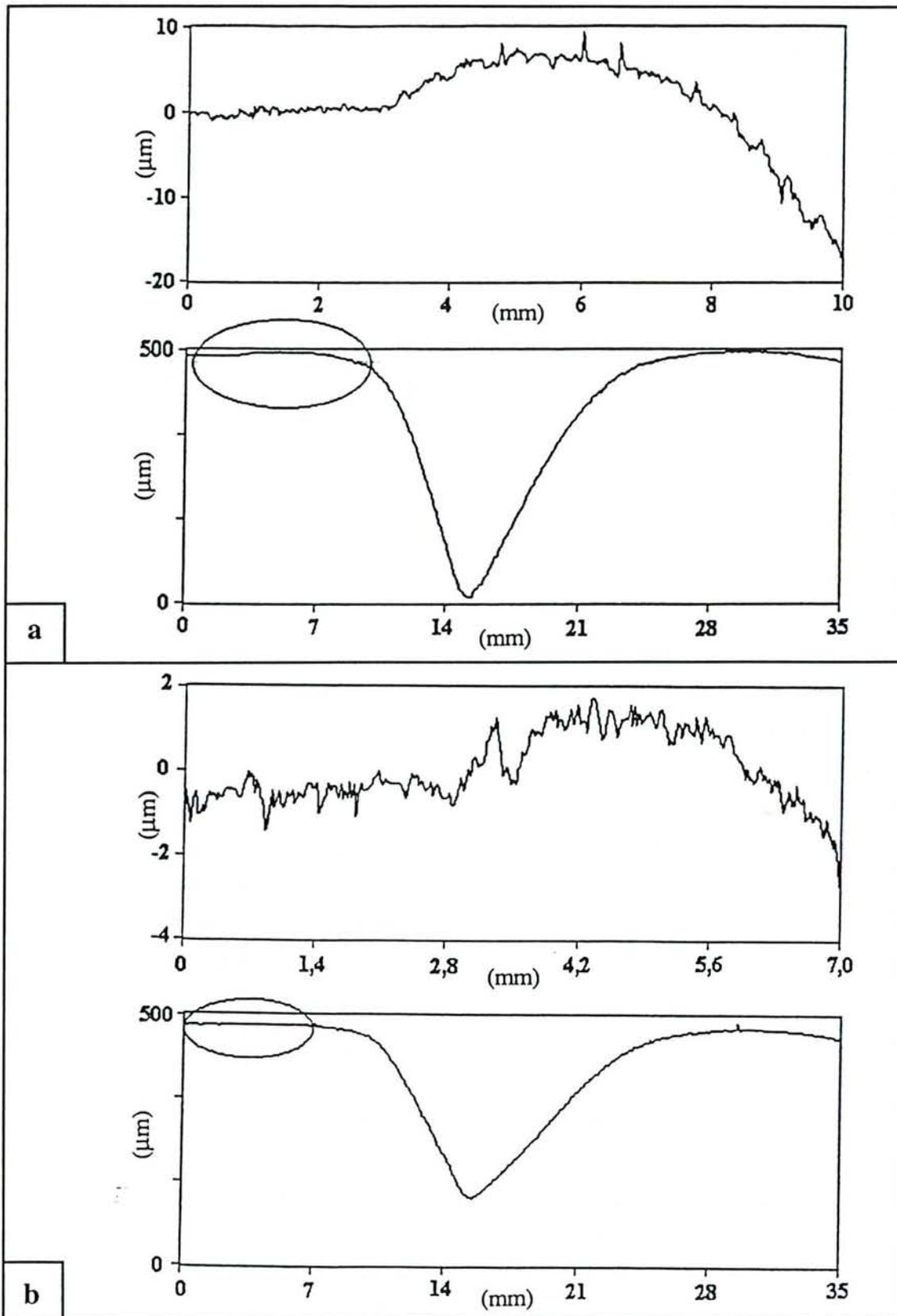


Figure III-5 : Variation de la quantité d'aluminium déposée sur la partie non érodée de la cible en fonction de la pression totale dans une décharge d'argon pur.
 a) Pression totale = 0,9 Pa ; b) Pression totale = 0,4 Pa.

D'autre part, les mesures par SEO d'une raie d'émission d'un élément métallique contiennent de manière sous-jacente une information sur la densité d'atomes métalliques dans la phase gazeuse.

La caractérisation ex-situ des dépôts réalisés (composition chimique, structure) a été faite en collaboration avec Stauder. Nous ne ferons ici qu'une présentation succincte des résultats obtenus et utiles à notre exposé. Le lecteur, particulièrement intéressé par ces aspects métallurgiques et microstructuraux, pourra se reporter à son manuscrit de thèse [Stauder (1994)].

1.3.1 : Composition chimique et structure des dépôts élaborés

La composition chimique des dépôts est obtenue par l'analyse à la sonde électronique de Castaing. Les substrats utilisés sont des lames de verre de 25*70 mm. Elles sont placées, après avoir subi une préparation chimique adéquate, dans l'axe du magnétron à une distance cible-substrat de 70 mm. Dans ces conditions expérimentales, la composition du dépôt sur les substrats peut être considérée uniforme. Il est alors possible, par la mesure de prise de masse des substrats de calculer le flux d'atomes métalliques $\Phi_{Al}^S(DO_2)$ reçu par le substrat pour les différentes valeurs de DO_2 . Dans ce calcul de $\Phi_{Al}^S(DO_2)$, la variation d'émission de la quantité de matière de la cible au cours du traitement, due à l'érosion de la cible, est négligée. La phase proprement dite d'élaboration des dépôts est précédée d'une période de pulvérisation de la cible de 30 mn, le substrat étant alors protégé du flux de vapeur métallique par un cache amovible. Cette phase préliminaire est utilisée pour décontaminer la cible, et débiter la deuxième phase (croissance sur le substrat) avec un meilleur vide résiduel (piégeage par effet getter sur les parois de l'enceinte). La structure cristallographique des dépôts a été étudiée par diffraction de rayon X et par microscope électronique en transmission.

La figure III-6 représente l'évolution de $\Phi_{Al}^S(DO_2)$ en fonction de $\langle Al^* \rangle^{25}$ normalisée par rapport à la valeur de $\langle Al^* \rangle$ mesurée dans l'argon pur.

Au vu de l'évolution monotone qui apparaît sur ce graphe, nous pouvons considérer, pour le dispositif expérimental utilisé, $\langle Al^* \rangle$ comme un paramètre représentatif de la teneur en aluminium du dépôt. Celle-ci peut, en première approximation, être considérée comme proportionnelle à la quantité d'aluminium pulvérisé de la cible. La variation du flux d'atomes d'aluminium émis de la cible à puissance constante étant relative à son taux de recouvrement par le film d'oxyde, la comparaison des figures III-3 et III-4 et de la figure III-6 indique également que $\langle Al^* \rangle$ est un paramètre représentatif de l'état d'oxydation de la cible.

²⁵ Les mesures de $\langle Al^* \rangle$ pour ces différentes expériences ont été faites avec des réglages identiques des paramètres du dispositif de diagnostic par SEO (position de la fibre, ouverture des fentes, gain de l'amplificateur courant-tension)

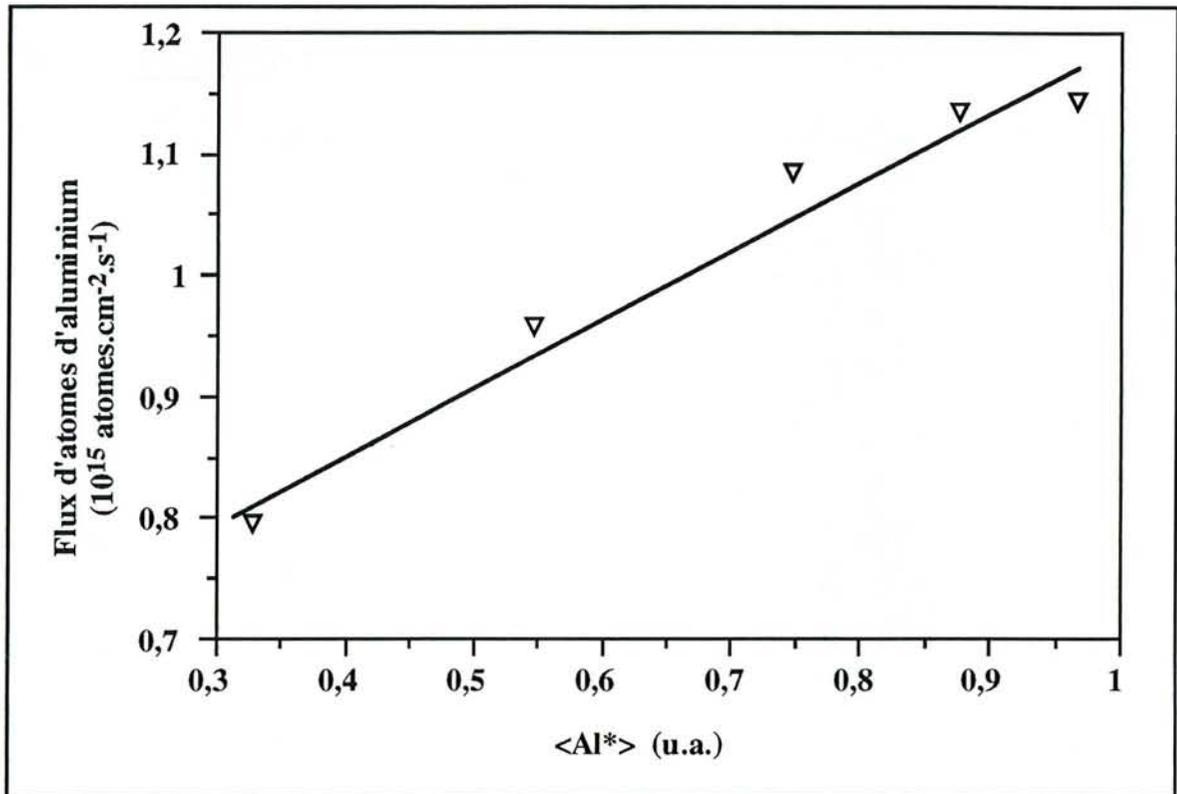


Figure III-6 : Variation du flux d'atomes d'Al reçu par le substrat en fonction de l'intensité du signal SEO de Al (correspondant à différents débits d'O₂)

La figure III-7 représente, en fonction de la pression partielle d'oxygène PO₂, l'évolution structurale et chimique des dépôts ainsi que <Al*> et <AlO*>. Cette dernière grandeur correspond à une mesure moyenne de l'intensité d'émission optique de la transition B²Σ⁺,v=0 → X²Σ⁺,v=0 à 484,2 nm de la molécule d'oxyde d'aluminium AlO.

Pour des faibles valeurs de PO₂ (PO₂ < 0,01 Pa) la concentration en oxygène dans le dépôt est inférieure à 40 atomes %. Le dépôt est constitué d'une solution solide sursaturée d'oxygène dans l'aluminium α-Al(O).

Pour des valeurs de PO₂ supérieures à 0,02 Pa, la concentration en oxygène des dépôts est supérieure à 50 atomes %. Le dépôt est constitué d'une phase amorphe a-Al₂O_{3-x}, l'élaboration d'alumine parfaitement stoechiométrique (x=0, concentration en oxygène de 60 atomes %) n'étant obtenue que pour des valeurs de PO₂ supérieures à 0,05 Pa.

La coexistence des deux phases a-Al(O) et a-Al₂O_{3-x} est observée pour des valeurs de PO₂ intermédiaires 0,01 Pa < PO₂ < 0,02 Pa.

L'élaboration de l'alumine amorphe stoechiométrique est obtenue pour un point de fonctionnement du système correspondant, comme le montre la figure III-7, à une diminution par deux de <Al*> (par rapport à la valeur de référence obtenue dans l'argon pur), ainsi qu'à la valeur maximale de <AlO*>. On peut alors envisager un moyen de contrôle de la stoechiométrie des dépôts élaborés par l'observation de ces raies d'émission.

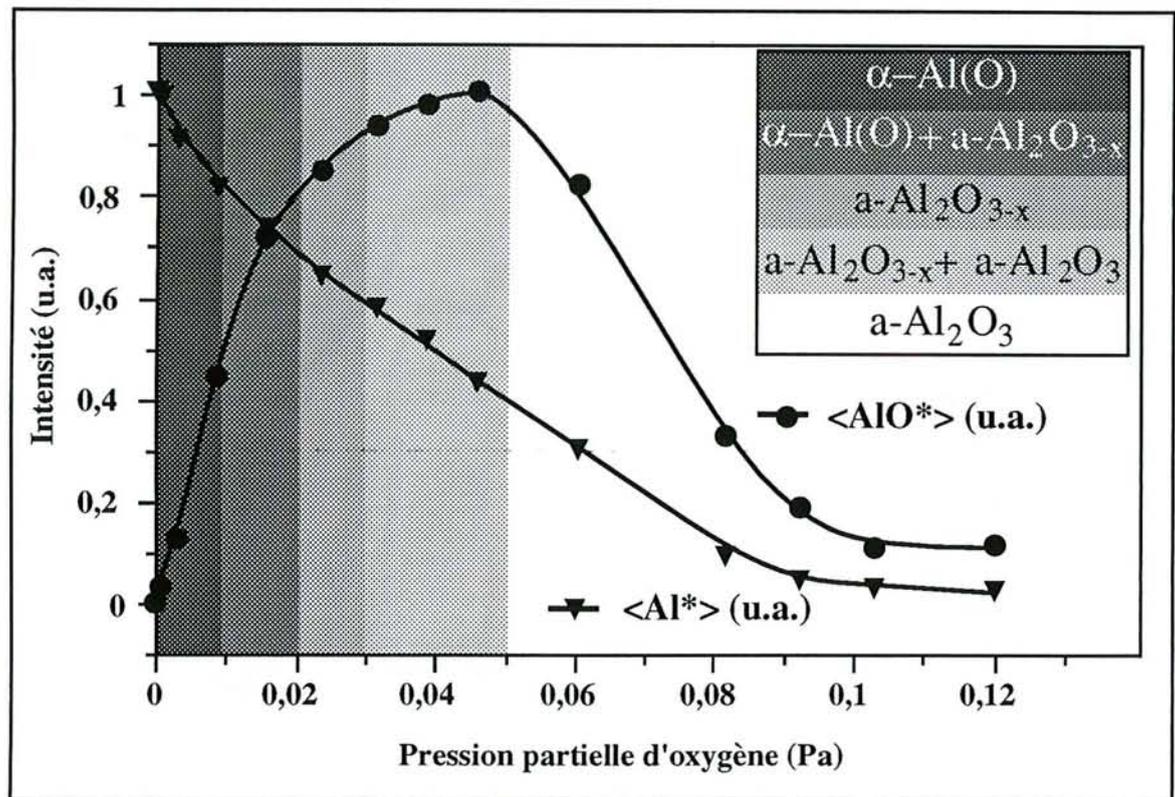
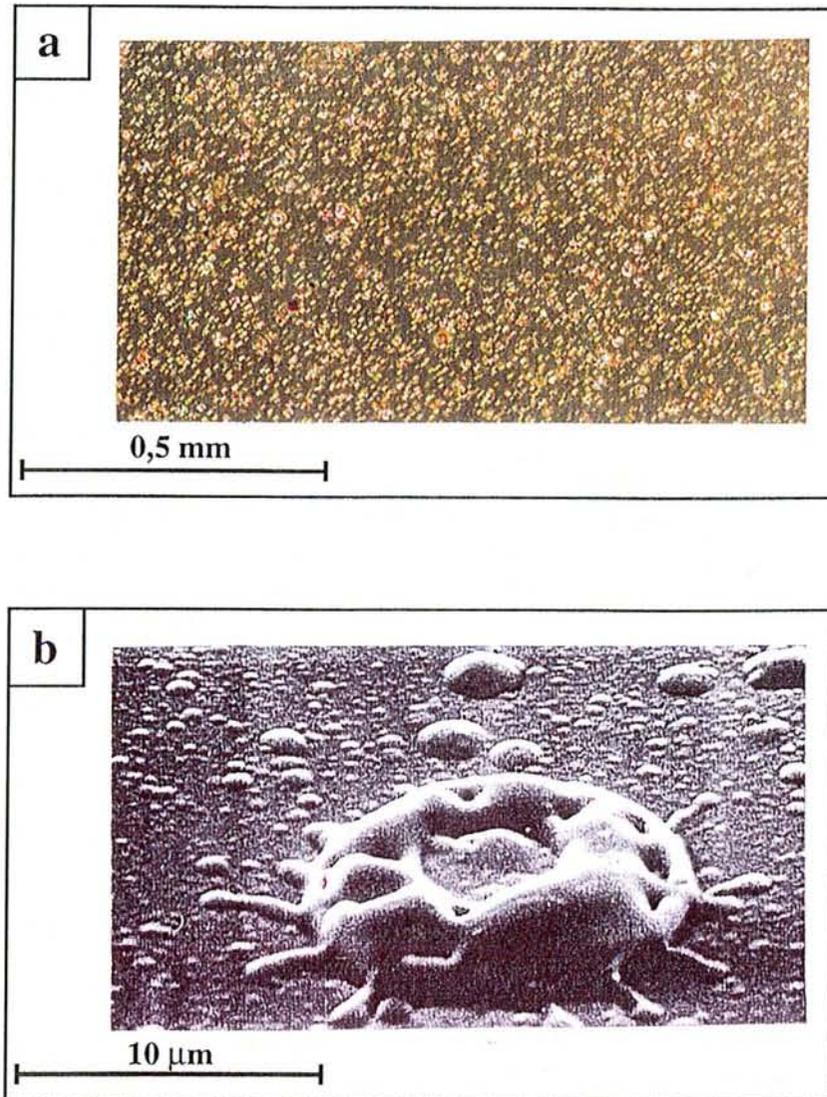


Figure III-7 : Corrélation entre la structure des dépôts réalisés et l'intensité des signaux SEO de Al et AlO en fonction de la pression partielle d'oxygène.

1.3.2 : Qualité des dépôts d'alumine réalisés

L'expression qualité des dépôts désigne en fait l'adéquation entre les propriétés physiques et/ou chimiques propres du dépôt et celles nécessaires au domaine d'application envisagé. Les revêtements d'alumine réalisés dans le dispositif expérimental à 0,9 Pa présentent une porosité importante et une densité de défauts élevée (figure III-8). La présence de ces défauts a été reliée à la formation d'arcs sur les parties les moins érodées de la cible. La formation de ces arcs, résulte du claquage du film de diélectrique qui croît à la surface de la cible. Ce phénomène peut être supprimé en polarisant la cible avec une tension qui permette l'écoulement des charges accumulées à la surface du diélectrique avant la formation de l'arc. L'utilisation d'un générateur pulsé moyenne fréquence (10-50 kHz) unipolaire (conduisant à une brève coupure de la décharge) ou bipolaire (polarisation de la cible à un potentiel positif) permet une forte réduction, voir la suppression totale des arcs sur la cible [Stauder et al. (1995)].

L'amélioration de la compacité des dépôts peut être obtenue, quant à elle, par une diminution de la pression de travail, de manière à favoriser le bombardement du dépôt pendant son élaboration par des espèces de plus grande énergie cinétique (cf. chapitre I). Notre réacteur présentant un phénomène d'instabilité à faible pression totale, il serait alors indispensable, afin de conserver des vitesses de dépôts économiquement acceptables, de mettre en œuvre un dispositif de contrôle du procédé.



*Figure III-8 : Défauts en surface d'un dépôt d'alumine résultant de projections.
a) microscopie optique ; b) microscopie à balayage [Stauder (1994)].*

1.3.3 : Conclusion

Pour notre configuration expérimentale particulière, la mesure moyenne des paramètres expérimentaux, et notamment la mesure d'une raie d'émission de l'atome d'aluminium par SEO, se révèle être représentative du comportement du dispositif en pulvérisation réactive. La comparaison des mesures obtenues par cette méthode de diagnostic in situ et non perturbatrice avec l'analyse des dépôts élaborés, fait apparaître des relations phénoménologiques susceptibles d'être utilisées pour contrôler le procédé. Pour une faible pression de travail entraînant un comportement instable du dispositif, les conditions d'élaboration de l'alumine avec des vitesses de croissance économiquement satisfaisantes, pourraient être maintenues constantes dans le domaine instable. D'une part, en asservissant le débit d'oxygène introduit de manière à maintenir maximale l'intensité d'émission de la molécule d'oxyde d'aluminium AlO , et d'autre

part, en régulant la puissance dissipée sur la cible de manière à maintenir l'intensité d'émission de l'atome d'aluminium à une valeur consigne (correspondant à celle mesurée lorsque $\langle AIO^* \rangle$ est maximale). Il serait possible de conserver une vitesse de dépôt constante en cours de traitement.

2 : EVOLUTION DE LA DECHARGE AU COURS DU TRAITEMENT - MODIFICATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les propriétés électriques de l'ensemble des surfaces du réacteur vont évoluer selon les conditions de traitement. Ces modifications, notamment au niveau de l'anode circulaire du dispositif triode, induisent une évolution des caractéristiques électriques de la décharge et du signal d'émission optique alors que l'ensemble des grandeurs expérimentales est maintenu constant (pression, débit et composition du gaz, générateurs régulés en puissance).

2.1 : MODIFICATION DU PLASMA PRIMAIRE

Au cours des expériences, nous avons été confronté à des modifications importantes des caractéristiques électriques de la décharge primaire (à paramètres expérimentaux constants), ceci, tant en pulvérisation réactive qu'en pulvérisation élémentaire (argon pur).

2.1.1 : Croissance d'un dépôt d'aluminium sur l'anode circulaire

Dans une décharge d'argon pur, l'accumulation de la vapeur d'aluminium émise par la cible à la surface de l'anode circulaire en augmente la conductivité et entraîne une diminution de l'impédance du plasma primaire. Les caractéristiques électriques de l'anode évoluent alors fortement au cours du temps : de 50 V, 3 A à 20 V, 7 A en 1 heure. La figure III-9 présente schématiquement les répercussions, au niveau de la décharge du magnétron, résultant de ces modifications. La différence de potentiel entre l'anode et le filament $U_{\text{anode}} - U_{\text{fil.}}$, correspond à l'énergie acquise par les électrons émis par le filament. Pour les alternances sur lesquelles la tension de polarisation du filament par rapport à la masse est négative ($U_{\text{fil.}} < 0$), les électrons accélérés vers l'anode circulaire par la différence de potentiel $U_{\text{anode}} - U_{\text{fil.}}$ acquièrent une énergie suffisante pour ioniser l'argon (potentiel d'ionisation de l'argon : 15,55 eV). Pour les alternances sur lesquelles $U_{\text{fil.}} > 0$ et pour une valeur de U_{anode} suffisamment faible, l'énergie des électrons devient trop faible pour ioniser l'argon ($U_{\text{anode}} - U_{\text{fil.}} < 15,5$ V). La décharge primaire est alors coupée sur une alternance et son extinction se répercute au niveau de la cathode.

Ce phénomène pourrait être supprimé par un accroissement de la tension appliquée à l'anode de manière à ce que la différence de potentiel $U_{\text{anode}} - U_{\text{fil.}}$ soit toujours supérieure à 15,5 eV. Cependant, l'augmentation importante du courant collecté par l'anode qui en résulterait

risquerait de provoquer une détérioration des joints d'étanchéité au niveau du passage de courant par une élévation trop importante de la température. Par contre, l'utilisation d'un générateur délivrant une tension continue pour alimenter le filament peut être une solution efficace.

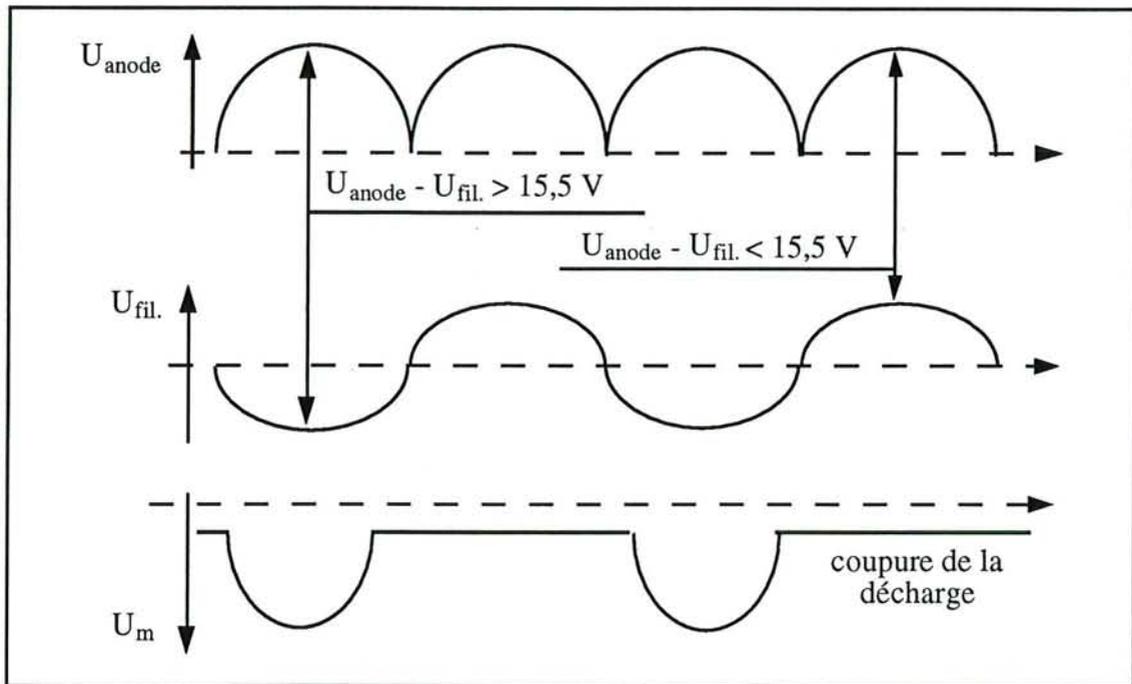


Figure III-9 : Représentation schématique de l'influence de la valeur de la tension appliquée à l'anode circulaire sur la décharge magnétron.

2.1.2 : Croissance d'un dépôt d'alumine sur l'anode circulaire

L'anode circulaire du dispositif étant située au fond de l'enceinte, elle reçoit un faible flux de vapeur métallique. De fait, même pour des faibles pressions partielles d'oxygène, sa surface va se recouvrir d'un film d'alumine. La réduction de la conductivité de l'anode se traduit par une augmentation de la tension et une diminution du courant délivré par le générateur alimentant l'anode. Ce phénomène peut être limité en utilisant une anode de forme géométrique adaptée. Dans notre cas, une rondelle de cuivre a été placée sur l'anode (constituée d'un tube de section circulaire). Dans cette configuration, la réduction de la vitesse de croissance du dépôt d'alumine sur la face non directement soumise au flux de vapeur métallique n'est cependant pas suffisante pour maintenir constants les paramètres de la décharge. La décroissance de la densité de particules chargées (ions et électrons) qui résulte de la diminution du courant, conduit à une "efficacité" moindre de la décharge primaire. Le potentiel d'amorçage du magnétron U_a augmente, ce qui implique un accroissement du temps de coupure t_c de la décharge. De plus, ces modifications au niveau de la décharge primaire et au niveau de la cathode, se répercutent sur les paramètres plasma mesurés soit par SEO, soit par sonde.

2.2 : CONCEPTION D'UN NOUVEAU MAGNETRON

Dans un dispositif fonctionnant en configuration diode, la modification des paramètres expérimentaux au cours du temps sera atténuée et ne dépendra seulement que de l'usure hétérogène de la cible et de la modification des parois du réacteur constituant l'anode du dispositif. En outre, la variation des paramètres du plasma (SEO, sonde) sera directement fonction des modifications de la décharge résultant du changement de la nature de la surface de la cible et de la nature du gaz plasmagène. Nous avons donc conçu et réalisé un nouveau magnétron.

2.2.1 : Caractéristiques techniques et cartographie du champ magnétique

Dans ce nouveau dispositif, les tubes de cuivre, utilisés pour le circuit de refroidissement et pour polariser la cathode, se trouvent isolés de la décharge par un tube de protection en inox relié à la masse (figure III-10). Dans le dispositif initial, les deux tubes de cuivre étaient directement placés dans la décharge. La nouvelle configuration permet de supprimer, sur ces tubes, l'apparition d'arcs en atmosphère réactive. L'ensemble du dispositif est protégé par un écran suppresseur relié à la masse. L'utilisation d'un écran suppresseur tronqué qui, certes, modifie la configuration expérimentale, nous a permis d'effectuer des mesures en incidence rasante à la surface de la cible. Dans ce cas, la cible d'aluminium est directement fixée sur la pièce de cuivre, de diamètre équivalent, assurant l'étanchéité du circuit de refroidissement.

La cartographie du champ magnétique a été obtenue à l'aide de mesures par sonde de Hall. Les lignes de champ magnétiques, ainsi que la valeur du champ parallèle à la cible (au niveau de l'entrefer) sont représentées figure III-10 a et b. Ce nouveau magnétron est fortement déséquilibré, la masse magnétique de l'aimant interne étant nettement plus faible que celle de l'aimant externe (anneau de section rectangulaire).

2.2.2 : Comportement de la configuration diode dans l'argon

L'intensité élevée du champ magnétique de ce nouveau magnétron (figure III-10) permet un fonctionnement de la décharge en diode pour des pressions totales limites inférieures de 0,3 Pa. Ceci conduit à une gamme de pression de fonctionnement équivalente à celle obtenue sur le dispositif initial en configuration triode.

2.2.2.1 : Caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques courant-tension moyennes obtenues pour différentes valeurs de pression d'argon sont représentées sur la figure III-11. Ces caractéristiques diffèrent fortement de celles généralement relevées dans la littérature et de celles obtenues avec un générateur de courant continu (représentées sur la figure III-12). Dans ce dernier cas, le courant et la tension de décharge varient selon une loi semi-empirique de type : $I = kU^n$ [Thornton (1978)].

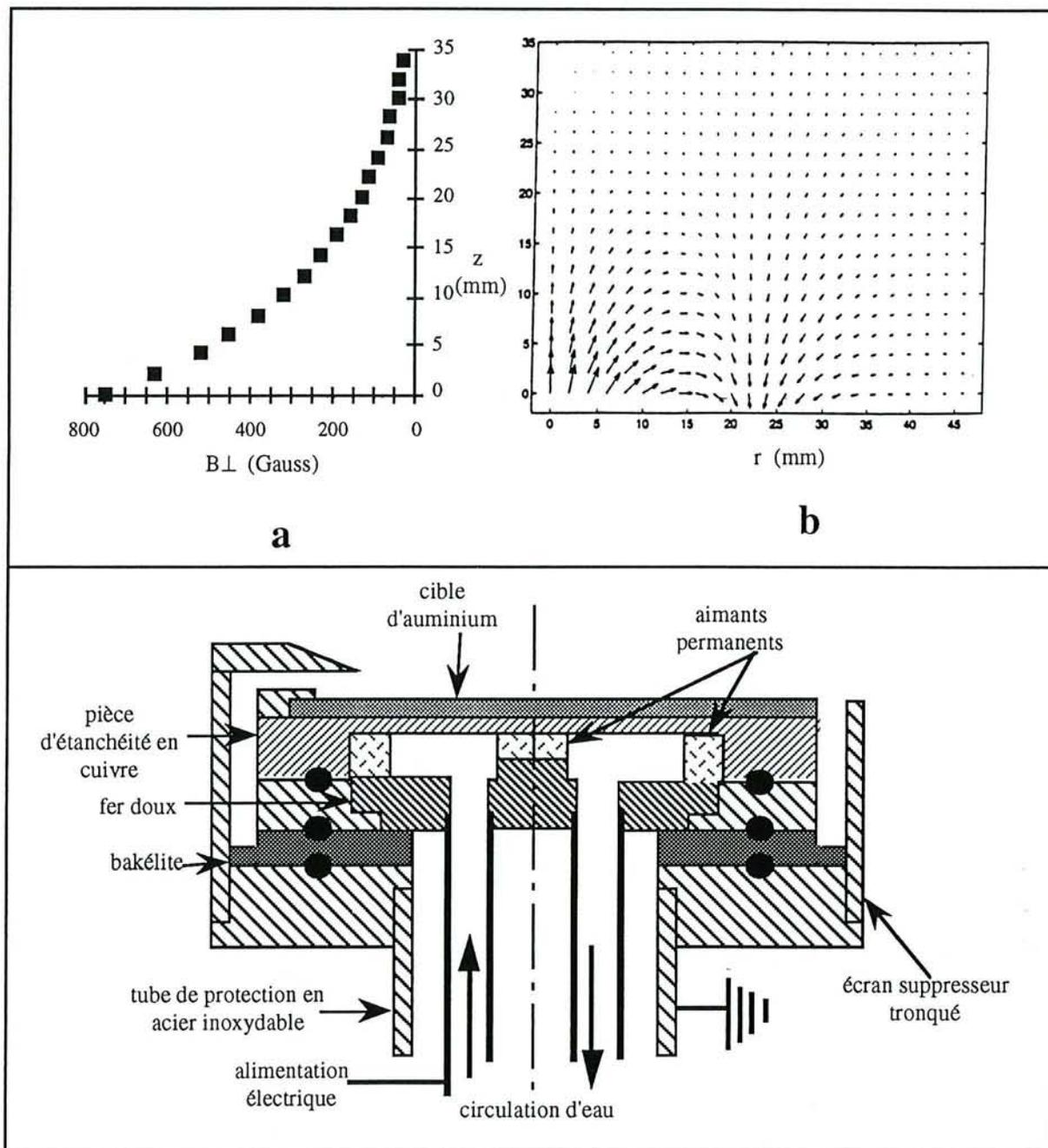


Figure III-10 : Schéma du magnétron et champ magnétique associé.

a) variations de B_{\perp} en fonction de la distance à la cathode (z) pour la position $r=15$ mm.

De plus, pour de faibles valeurs de la pression, la variation de $\langle U \rangle$ en fonction de $\langle I \rangle$ est représentative du passage du régime de fonctionnement normal à un régime de fonctionnement anormal de la décharge. Cependant, cette allure particulière ne représente pas un comportement physique de la décharge. Elle résulte de la nature des grandeurs expérimentales mesurées $\langle U \rangle$ et $\langle I \rangle$ données par :

$$\langle U \rangle = \frac{\int_0^T u(t) dt}{\int_0^T dt} \quad \text{et} \quad \langle I \rangle = \frac{\int_0^T i(t) dt}{\int_0^T dt} \quad [\text{III-7}]$$

En effet, la mesure de $\langle U \rangle$ inclue la valeur non nulle de $u(t)$ pendant le temps de coupure t_c . Pour une valeur de $\langle I \rangle$ donnée, la mesure de $\langle U \rangle$ est donc supérieure à la valeur de la tension "effective" de décharge, tension "effective" qui peut être définie comme la valeur moyenne de $u(t)$ sur le temps d'allumage $T - t_c$ de la décharge. Cette surévaluation de la tension moyenne de décharge diminue en fonction de la pression (tension d'amorçage plus faible) et du courant moyen $\langle I \rangle$ (diminution du temps de coupure). La décroissance de $\langle U \rangle$ en fonction de $\langle I \rangle$, observée pour 0,4 et 0,65 Pa de pression totale et pour les faibles valeurs de $\langle I \rangle$ (figure III-11), peut donc s'interpréter comme une réduction en valeur de l'intégrale de $u(t)$ sur t_c supérieure à l'augmentation en valeur de l'intégrale de $u(t)$ sur $T - t_c$.

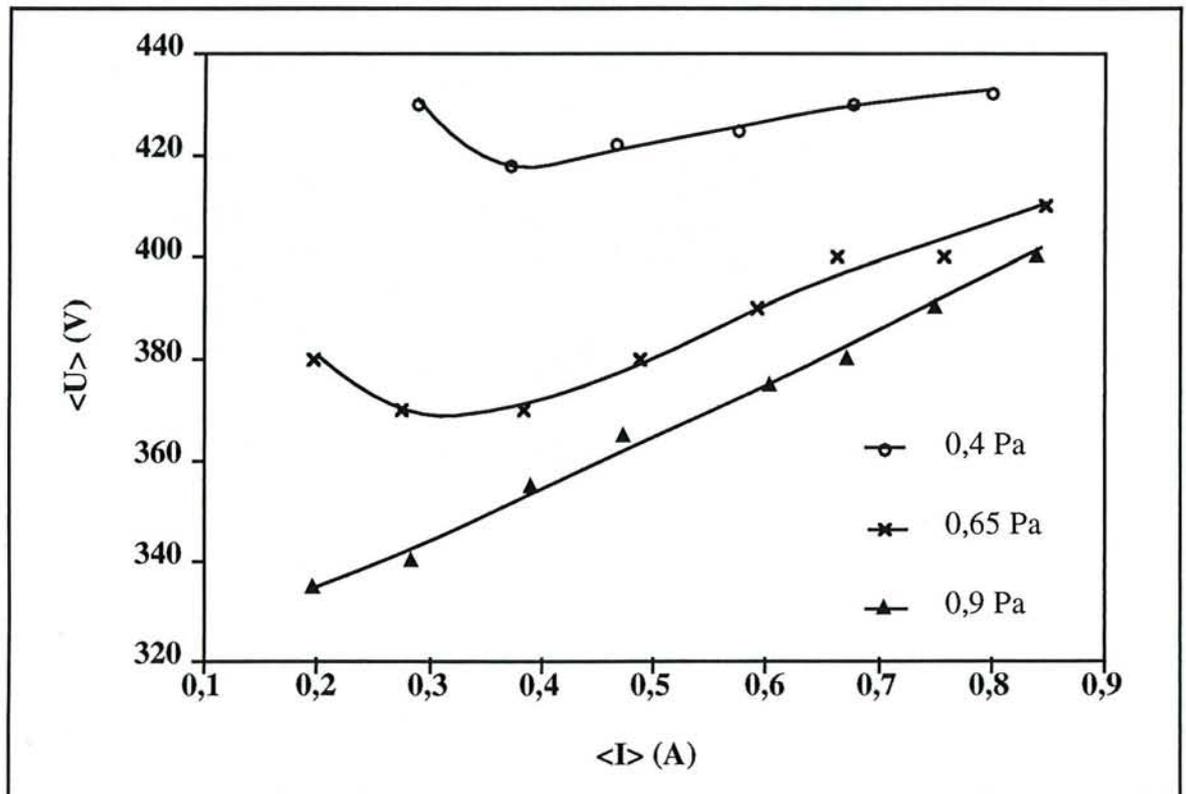


Figure III-11 : Caractéristiques courant-tension de la décharge alimentée avec le générateur "50 Hz" pour différentes valeurs de la pression totale dans l'argon.

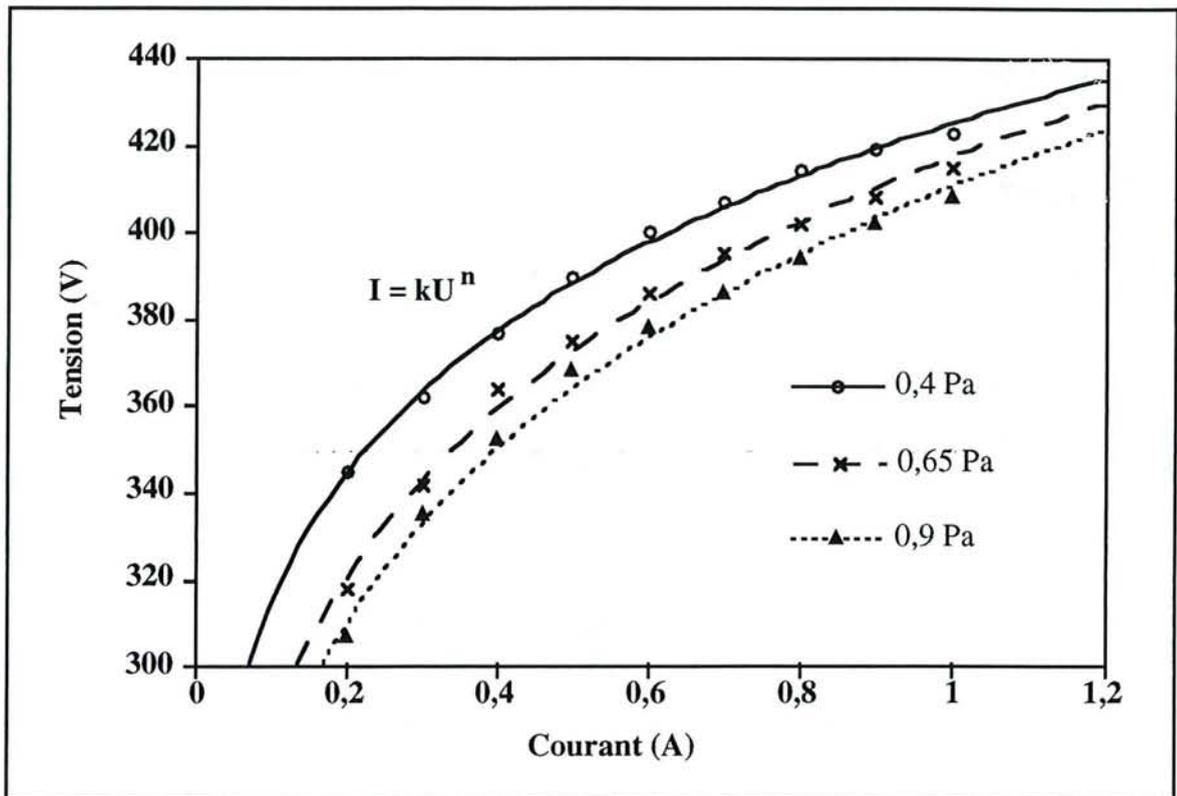


Figure III-12 : Caractéristiques courant-tension de la décharge alimentée avec le générateur continu pour différentes valeurs de la pression totale dans l'argon.

2.2.2.2 : Evolution de l'intensité d'émission optique émise par l'aluminium pulvérisé

Comme pour les caractéristiques courant-tension, l'évolution de l'intensité moyenne d'émission optique émise par l'aluminium pulvérisé $\langle Al^* \rangle$ en fonction du courant de décharge, diffère selon le type de générateur utilisé (figure III-13). Dans le cas d'un générateur continu, $\langle Al^* \rangle$ est une fonction de I^2 , relation observée dans de nombreux travaux [Mc Caig et al. (1992), Rossnagel et al. (1989), Brewer et al. (1991)]. Pour le dispositif diode polarisé avec le générateur redressé 50 Hz, $\langle Al^* \rangle$ évolue de manière linéaire en fonction de $\langle I \rangle$. Cette allure particulière découle entre autres de la mesure moyenne de ces deux grandeurs. Au vu de la relation linéaire entre $\langle Al^* \rangle$ et le flux d'atomes d'aluminium arrivant sur le substrat (figure III-14), $\langle Al^* \rangle$ peut être considéré comme un paramètre représentatif du système.

L'évolution du système avec le nouveau magnétron dans un mélange Ar-O₂ est similaire à celle que nous avons observée pour la configuration triode (figures III-15 et III-16).

L'amélioration de la "qualité" physique des dépôts par la mise en œuvre des solutions que nous avons décrites ci-dessus, ne sera pas traitée dans la suite de ce travail.

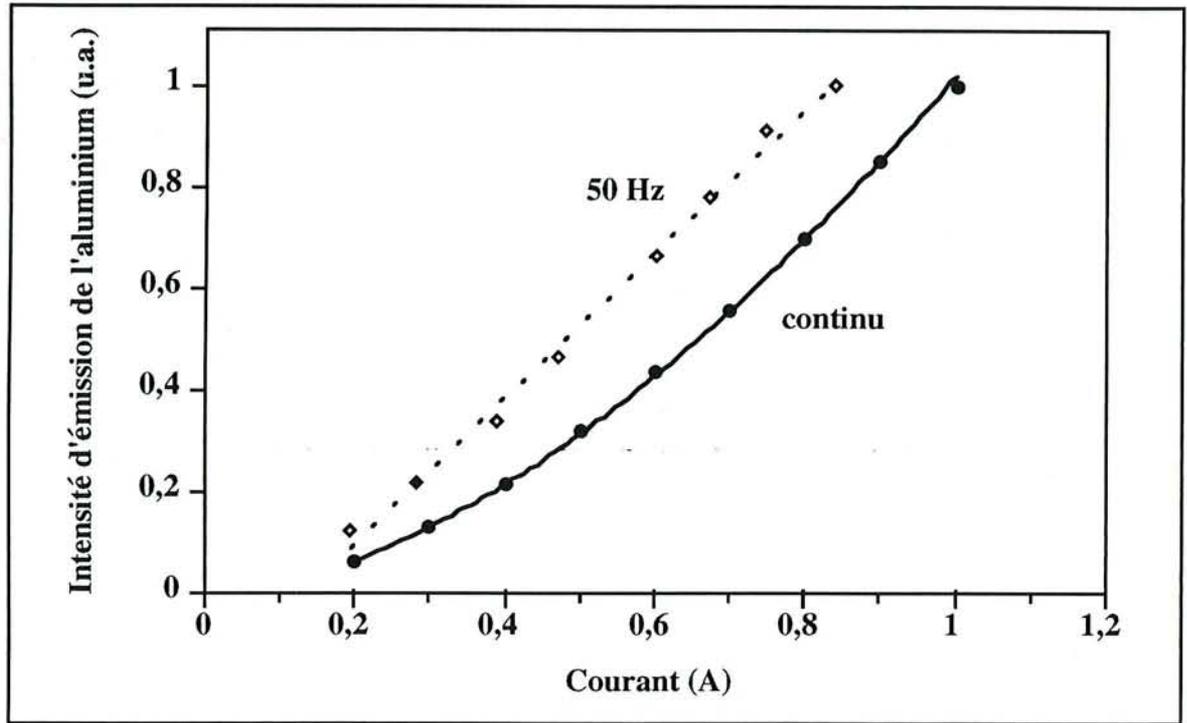


Figure III-13 : Evolution de l'intensité d'émission optique de Al en fonction du courant de décharge dans les cas d'un générateur 50 Hz et d'un générateur continu.

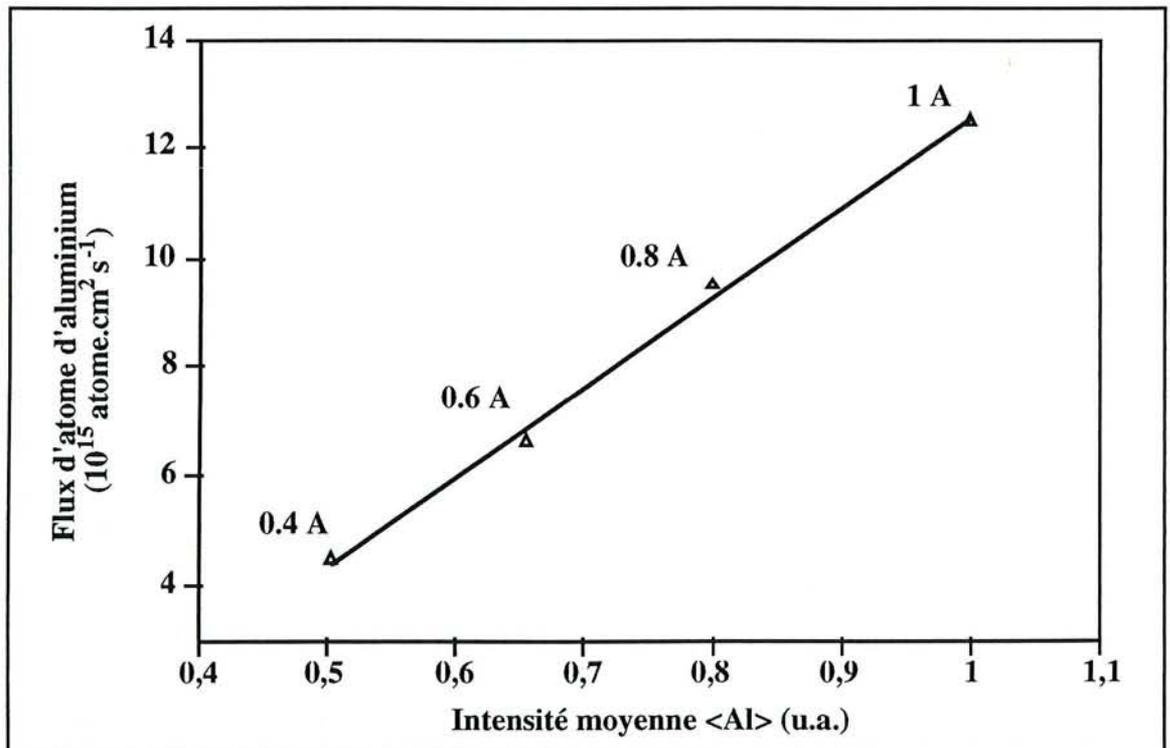


Figure III-14 : Variation du flux d'atomes d'Al en fonction de l'intensité moyenne du signal SEO de l'atome d'aluminium <Al> correspondant à différentes valeurs du courant de décharge moyen <I>.

2.3 : CONCLUSION

Les résultats obtenus par SEO dans les deux configurations expérimentales de notre dispositif de pulvérisation réactive (triode et diode) ont mis en évidence la possibilité d'établir des relations phénoménologiques entre des mesures moyennes et un comportement "global" du système. Mais il faut souligner que les mesures moyennes en SEO ne permettent pas de caractériser les processus microscopiques et "instantanés" de la décharge. L'intensité d'émission correspond à la transition d'une particule dans un état énergétique j vers un état i . Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, la densité de particule dans l'état j dépend de la densité de particules dans l'état i à partir duquel se fait le peuplement de l'état j , et du taux de peuplement de l'état j (dans le cas d'un peuplement dû à des collisions avec les électrons, de n_e et de $f(E)$).

Dans le cas d'une décharge de type pulsé et dont l'ordre de grandeur de la période entraîne une variation de ces deux grandeurs, une mesure moyenne correspond alors à l'intégrale sur le temps du produit de ces deux grandeurs. Seules des mesures résolues dans le temps peuvent donner accès aux différents processus physiques (en un temps t donné) et à leur évolution sur la période de la décharge. Comme l'ont montré Klingler et al. (1991), King et al. (1993), Cicala et al. (1992), la variation périodique de la tension (alternance temps on t_{on} et temps off t_{off}) conduit à l'existence de processus spécifiques lors de l'allumage et l'extinction de la décharge. L'existence de ces processus est reliée à la forme de la variation de la tension. Dans le cas d'une rampe triangulaire, ces processus sont peu apparents [Klingler et al. (1991)]. Le régime d'équilibre est fonction du rapport cyclique t_{on}/T . De plus, l'utilisation de la décharge pulsée engendre des modifications spatiales de sa structure. Ainsi que l'a montré Hugon (1994), la compréhension des mécanismes mis en jeu lors d'une décharge pulsée nécessite une caractérisation temporelle et spatiale.

Bien que le caractère pulsé de la décharge entraîne l'existence de processus particuliers évoluant au cours du temps, tant au niveau de la décharge qu'au niveau des réactions de surface, le comportement "global" du système en pulvérisation réactive a pu être décrit à l'aide de mesures moyennes des différents paramètres. En outre, le caractère pulsé de la décharge n'est pas un paramètre contrôlable :

- l'alternance de temps de coupure de la décharge résulte de la conception technologique du générateur utilisé et des conditions de traitement choisies (pression, $\langle U \rangle$, $\langle I \rangle$)
- les variations instantanées de la tension et du courant de décharge sont conditionnées par la régulation en puissance du générateur.

Notre dispositif expérimental ne constitue donc pas un outil adapté à l'étude (d'un intérêt fondamental incontestable) des processus particuliers inhérents aux décharges pulsées compte-tenu de l'impossibilité de contrôler la forme, la période et le rapport cyclique de notre alimentation de décharge. C'est pourquoi nous avons choisi de caractériser la décharge de notre réacteur de pulvérisation par des mesures moyennées dans le temps, tout en étant conscient que ce type de mesure implique des limites dans l'interprétation des processus (variables avec la tension de décharge) qui se produisent au sein de la phase gazeuse.

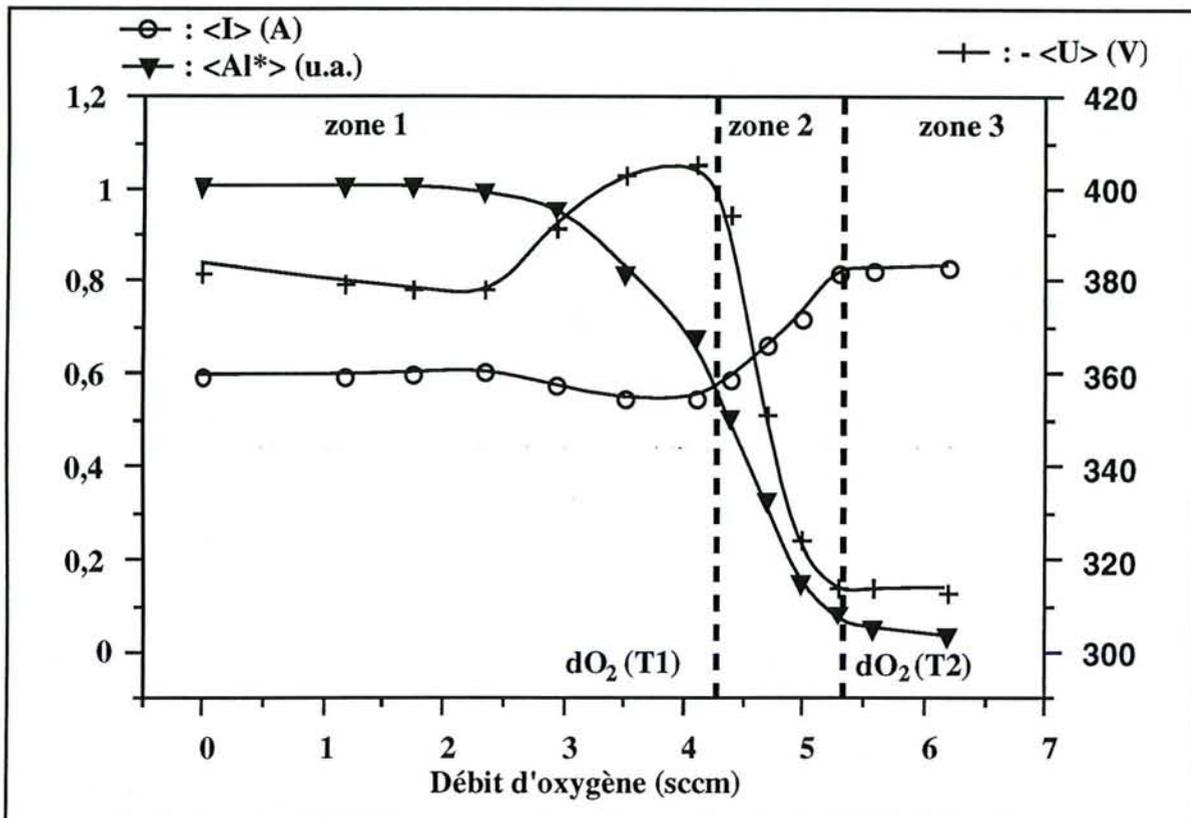


Figure III-15 : Comportement du système Al-O₂ dans la configuration du nouveau magnétron. Pression=0,9 Pa ; Puissance=240 W

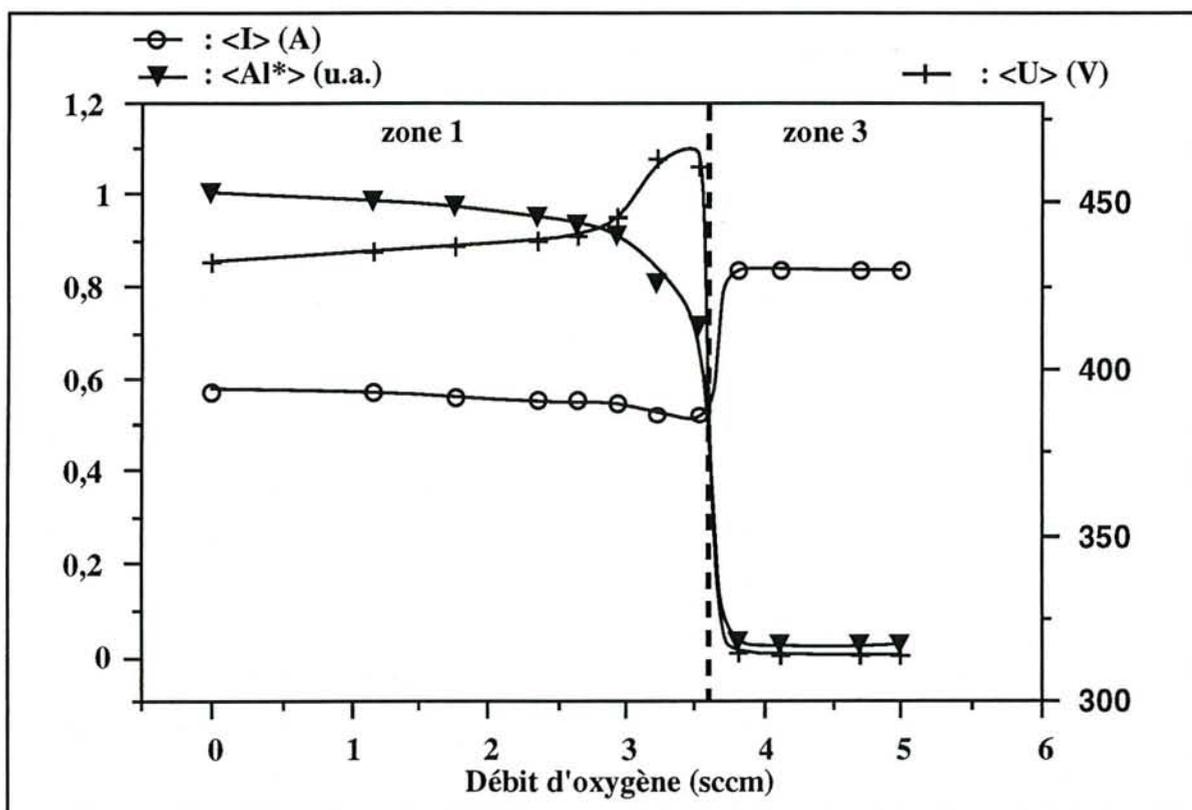


Figure III-16 : Comportement du système Al-O₂ dans la configuration du nouveau magnétron. Pression=0,4 Pa ; Puissance=250 W

3 : NOUVELLE APPROCHE DU CONTROLE DU PROCEDE DE PULVERISATION REACTIVE

3.1 : INTRODUCTION

Le comportement de notre réacteur de traitement en pulvérisation réactive, malgré la périodicité de la décharge, peut être décrit à l'aide de mesures moyennes des différents paramètres expérimentaux. La variation des processus physiques se déroulant sur la cible, induite par la périodicité du courant de décharge, n'entraîne pas de modification notable de son état de surface. Le système peut en effet être assimilé à un procédé de pulvérisation en courant continu. On conçoit donc aisément que pour des temps de coupure et de pulvérisation compatibles avec la cinétique d'oxydation et de désoxydation de la cible, le système, dans son ensemble, présentera un caractère périodique. Cette réflexion est à l'origine d'une approche originale du contrôle de procédé de pulvérisation réactive que nous allons décrire ici succinctement et qui est aujourd'hui développée au laboratoire.

3.2 : CONTROLE DU PROCEDE DE PULVERISATION REACTIVE PAR UNE MODULATION DE LA PUISSANCE APPLIQUEE A LA CIBLE

L'objectif de cette nouvelle technique de contrôle [Stauder et al. (1992 et 1993)], tout comme pour celles basées sur le maintien du système en un point de fonctionnement instable par l'asservissement d'un paramètre expérimental, est d'accroître la vitesse de synthèse du composé désiré. Son principe repose sur une transition alternative du régime de pulvérisation élémentaire au régime de pulvérisation de composé de manière à contrôler en temps réel le taux de recouvrement de la cible. La variation périodique de l'état d'équilibre du système est obtenue par la succession d'une phase de contamination et d'une phase de décontamination de la cible, dont les durées doivent :

- être compatibles avec les cinétiques de croissance et de pulvérisation du composé à la surface de la cible;
- conduire, au niveau du substrat, à la croissance d'un film de composition homogène dans son épaisseur. La "transmission" du caractère périodique du système au dépôt conduirait à la synthèse de composé de type multicouches. Ainsi, en introduisant de manière périodique l'oxygène dans leur réacteur, Gall et al (1996) ont réalisé des films multicouches Cr/Cr₂O₃.

Afin de maîtriser le taux de recouvrement de la cible par cette méthode, nous avons choisi de moduler la puissance dissipée sur la cible. La figure III-17 représente schématiquement la quantité de gaz réactif consommé par la vapeur métallique en fonction de la pression partielle pour différentes puissances appliquées à la cible [Stauder (1994)]. Pour un débit de gaz réactif D_R donné, le point stable de fonctionnement du système correspondra :

- au régime RPE pour la puissance W_1 (point A figure III-17)

- au régime RPC pour la puissance W_2 (point B figure III-17).

Considérons une application périodique des puissances W_1 et W_2 sur des durées telles que les conditions 1 et 2 ci-dessus soient vérifiées (transition du point A au point B). Dans ce cas, les caractéristiques du dépôt obtenu (composition et vitesse de croissance) sont équivalentes à celles qui seraient obtenues par le maintien du système au point C (figure III-17). Ce point correspond à un point de fonctionnement instable pour une puissance moyenne appliquée W . Par un choix judicieux de la fréquence et du rapport cyclique de la modulation de la puissance, ce point de fonctionnement équivalent peut être déterminé de manière à correspondre aux conditions optimum de formation du composé désiré (composition chimique et vitesse de croissance).

Il est à noter que la modulation des autres paramètres expérimentaux (débit de gaz réactif, vitesse de pompage, géométrie du système) dont la gestion s'avérerait cependant moins souple et moins rapide, conduirait à un comportement similaire. En pulsant le débit d'oxygène, Sekigushi et al. (1994) ont ainsi obtenu un accroissement de la vitesse de dépôt du composé stœchiométrique TiO_2 par rapport à celle obtenue en régime RPC.

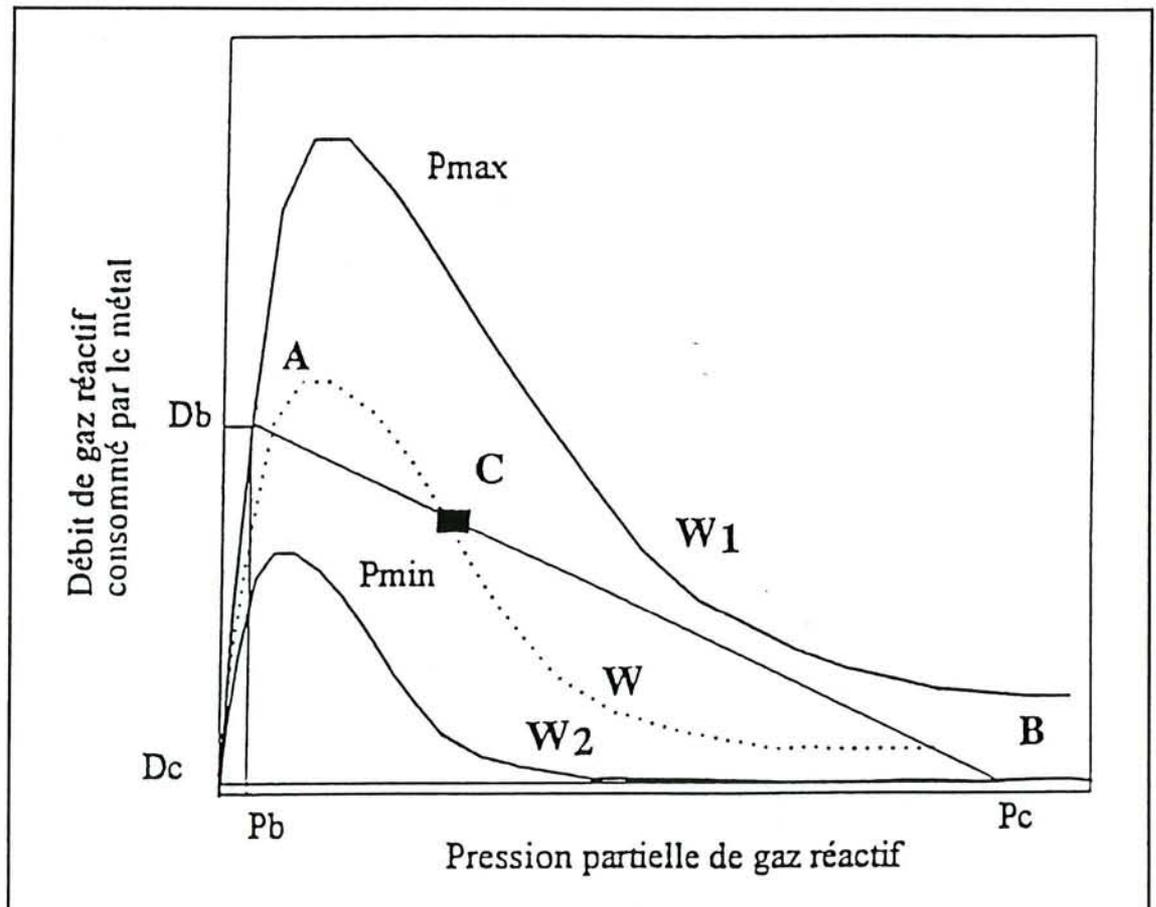


Figure III-17 : Points de fonctionnement du système (A, B, C) selon la valeur de W , à débit de gaz réactif constant. $W = \text{moyenne de } W_1 \text{ et } W_2$.

Cette méthode de contrôle du procédé de pulvérisation réactive par modulation de la puissance a fait l'objet d'un dépôt de brevet et a entraîné, dans le cadre d'un projet ANVAR, la conception,

avec la société SAIREM, d'un générateur prototype. Celui-ci est constitué d'un générateur de courant continu pouvant fonctionner en régulation de courant, de tension ou de puissance (3 kW, 1000 V et 6 A pour les valeurs maximales). La tension appliquée à la cible étant choisie comme paramètre de contrôle, la tension de sortie du générateur peut, quant à elle, être pilotée par le biais d'un générateur de fonction de manière à créer des impulsions basse fréquence (0,1-100 Hz). La tension en sortie du générateur continu peut être annulée (ou inversée) grâce à un dispositif d'interrupteurs rapides. L'application sur la cible d'un courant pulsé moyenne fréquence (5 kHz à 50 kHz en unipolaire avec des temps de coupure et d'allumage variant de 10 à 100 μ s; 2,5 kHz à 25 kHz en bipolaire avec des temps de coupure et d'allumage variant de 10 à 100 μ s) a pour but la suppression des micro-arcs sur la cible lors de la croissance d'une couche de diélectrique à sa surface. L'ensemble est muni d'un dispositif de détection et de coupure d'arc rapide (1-2 μ s) réglable en sensibilité.

Les résultats obtenus avec ce générateur ont permis de démontrer qu'il était possible d'améliorer la qualité des dépôts (diminution du nombre de défauts de croissance) en utilisant des moyennes fréquences, et qu'il était possible de contrôler le procédé de pulvérisation réactive par une modulation basse fréquence de la puissance appliquée à la cible [Stauder et al. (1995)]. Avec l'utilisation de pulses moyenne fréquence modulés en créneaux basse fréquence, nous avons obtenu, sur un autre banc de traitement et pour une pression totale de 0,4 Pa (pression pour laquelle le système présente une instabilité en courant continu), la synthèse d'alumine stœchiométrique avec des vitesses de croissance 10 fois supérieures à celles obtenues en régime RPC pour une puissance équivalente. Il est à noter que dans le cas du couple Al-O₂, suite à l'étape d'oxydation de la cible, l'application d'une tension suffisamment élevée pour permettre sa désoxydation, entraîne une valeur en crête du courant supérieure à celle permise par le générateur. Cette valeur élevée de l'intensité provient de la forte valeur du coefficient d'émission électronique secondaire de la cible recouverte d'une couche d'alumine. L'utilisation d'une rampe triangulaire en tension fortement dissymétrique (temps de montée de V_{min} à V_{max} très supérieur au temps de descente de V_{max} à V_{min}) permet de résoudre ce problème et donne au niveau du contrôle du procédé des résultats équivalents.

3.3 : PULVERISATION REACTIVE EN REGIME TRANSITOIRE : PREMIERE APPROCHE

La modulation de la puissance appliquée à la cible en tant que moyen de contrôle du procédé de pulvérisation réactive peut s'interpréter comme la transition périodique du système d'un état d'équilibre en régime RPE vers un état d'équilibre RPC. La compréhension complète des processus mis en jeu lors de ce type de phénomènes nécessite l'étude du procédé de pulvérisation réactive en régime transitoire. La non linéarité du système, induite par le couplage des paramètres expérimentaux entre eux, son évolution discontinue (transition entre les deux régimes de pulvérisation au delà d'un point critique de fonctionnement), rendent très complexe la description de l'évolution d'un tel système au cours du temps entre deux états d'équilibre.

Nous proposons donc de décrire de manière qualitative, l'évolution d'un système de pulvérisation réactif régulé par la méthode de contrôle que nous venons d'exposer brièvement ci-dessus.

3.3.1 : Influence de la périodicité d'un paramètre expérimental sur l'état d'équilibre d'un système

Soit un système physique dont l'état d'équilibre j peut être décrit par une grandeur intrinsèque \mathcal{E}_j fonction de la valeur d'un paramètre expérimental extérieur \mathcal{M}_j . La figure III-18a représentant les couples de valeurs $(\mathcal{M}_j; \mathcal{E}_j)$ mesurés à l'équilibre traduit la variation de \mathcal{E} en fonction de \mathcal{M} en régime stationnaire.

Pour une variation $\Delta\mathcal{M}$ "instantanée" de \mathcal{M} , le régime transitoire du système (\mathcal{E} passant de la valeur $\mathcal{E}(\mathcal{M})$ à $\mathcal{E}(\mathcal{M}+\Delta\mathcal{M})$) est caractérisé par un temps de transition ou temps de réponse τ (figure III-18 b). Ce temps τ est une grandeur intrinsèque du système physique considéré.

Considérons maintenant que \mathcal{M} est une fonction périodique dans le temps : $\mathcal{M}(t+T) = \mathcal{M}(t)$. Si T est très petit devant τ (figure III-18 c), pendant le laps de temps $t+T/2$, la réponse du système à la variation de \mathcal{M} est négligeable et celui-ci peut être considéré comme étant à l'équilibre. La valeur de \mathcal{E} correspondant à cet état pseudo-stationnaire est fonction de la valeur moyenne $\langle\mathcal{M}\rangle$ de $\mathcal{M}(t)$.

Si T est du même ordre de grandeur que τ (ou $T > \tau$), le système va évoluer de façon périodique entre les deux états d'équilibre associés aux deux valeurs de \mathcal{M} , et correspond donc à une suite d'états transitoires (figure III-18 d).

Le comportement d'un système physique vis à vis d'une variation périodique d'un de ces paramètres expérimentaux, dont la valeur en régime stationnaire détermine l'état d'équilibre du système, est fonction du rapport entre son temps de réponse caractéristique et la période de variation dudit paramètre.

3.3.2 : Systèmes de pulvérisation réactive

La transition entre deux points de fonctionnement d'un procédé de pulvérisation réactive, suite à la modification d'un des paramètres expérimentaux (débit de gaz réactif, puissance appliquée sur la cible, vitesse de pompage, géométrie du système) découle de l'évolution couplée des autres paramètres du système :

- flux de vapeur métallique;
- pression partielle de gaz réactif;
- état de surface de la cible.

Nous allons, dans une première approche volontairement simplifiée, poser l'hypothèse d'une transition indépendante du temps (instantanée) entre chaque état d'équilibre ou point de fonctionnement. Ce système "idéal" va nous permettre de décrire l'évolution des processus se

déroulant sur la cible et sur le substrat lorsque la puissance dissipée sur la cible varie de façon périodique.

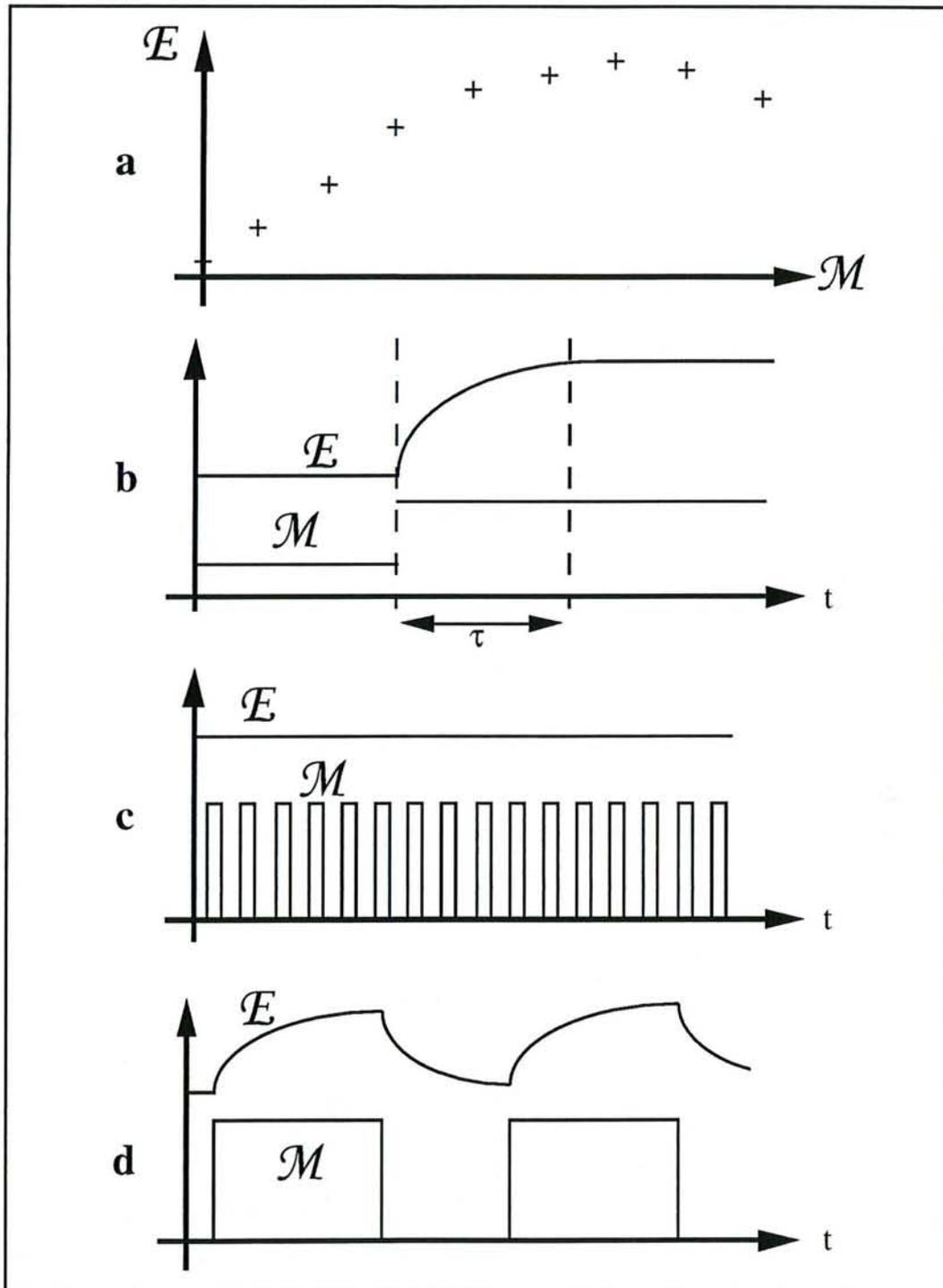


Figure III-18 : Relation entre une grandeur expérimentale \mathcal{E} et un paramètre \mathcal{M} pour différents régimes. a) stationnaire ; b) transitoire ; c) pseudo-stationnaire ; d) "transitoire périodique".

3.3.2.1 : Système idéal

Soit un dispositif de pulvérisation réactive présentant, pour un débit de gaz réactif fixé, une évolution instable en fonction de la puissance entre les deux régimes de pulvérisation. La figure III-19 représente de manière schématique pour ce système, l'évolution de la pression partielle de gaz réactif et du flux de vapeur métallique pulvérisée en fonction de la puissance, pour une valeur fixée du débit de gaz réactif. La transition entre deux points de fonctionnement à l'équilibre est supposée instantanée.

Pour une puissance W dissipée en continu, W étant compris entre les deux valeurs de puissance critique W_{c1} et W_{c2} , le point de fonctionnement du système est, selon l'état précédent de la cible, soit en régime de pulvérisation RPE (point A figure III-19), soit en régime de pulvérisation RPC (point B figure III-19).

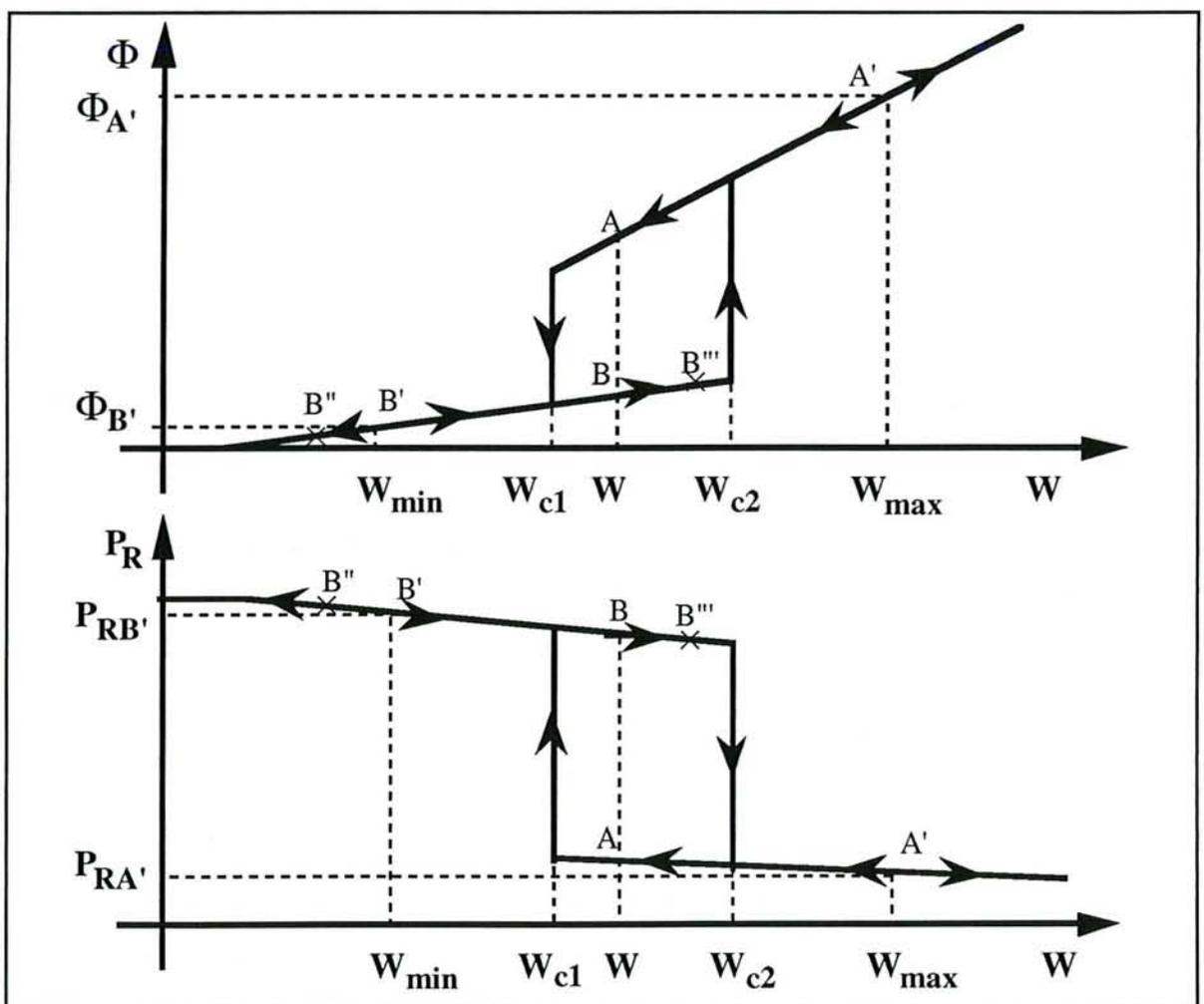


Figure III-19 : Points de fonctionnement du "système idéal" en fonction de la puissance.

Appliquons maintenant à ce système une variation périodique de la puissance dissipée sur la cible telle que :

- sur une première phase T_1 , la puissance W soit constante et ait pour valeur W_{\max}
- sur une deuxième phase T_2 , la puissance W soit constante et ait pour valeur W_{\min}
- la puissance moyenne dissipée sur une période soit égale à W :

$$\langle W(t) \rangle = \frac{T_1 \cdot W_{\max}}{T} + \frac{T_2 \cdot W_{\min}}{T} = W \quad [\text{III-7}]$$

La modulation de la puissance peut être caractérisée par la valeur de la période T ($T=T_1+T_2$) et par le rapport cyclique $a=T_1/T_2$.

Si l'on veut faire passer alternativement le point de fonctionnement du système d'un régime de pulvérisation à l'autre à l'aide de ce type de modulation de la puissance (points A' et B' figure III-19), il est nécessaire que les deux valeurs de puissance W_{\max} et W_{\min} ne soient pas comprises dans l'intervalle $[W_{c1}; W_{c2}]$. Cette condition n'étant pas respectée, les deux points de fonctionnement correspondant à W_{\max} et W_{\min} seront, suivant les cas, soit en régime RPE soit en régime RPC (point B'' et B''' figure III-19 par exemple).

Le chronogramme de la figure III-20 représente schématiquement l'évolution de la pression partielle de gaz réactif, du flux de vapeur métallique pulvérisée, l'état de surface de la cible et du substrat, induits par la succession périodique des points de fonctionnement A' et B' de la figure III-19.

Lors de la première phase T_1 :

- le taux de recouvrement de la cible est égal à zéro (surface de la cible métallique);
- la valeur de la pression partielle de gaz réactif $P_{RA'}$ est très faible;
- le flux d'atomes métalliques pulvérisés $\Phi_{A'}$ est important.

Sur le substrat, il se dépose durant cette phase une quantité de métal proportionnelle à Φ_A et qui conduit à la croissance d'un film d'une épaisseur e .

Lors de la deuxième phase T_2 :

- le taux de recouvrement de la cible est égal à 1 (cible totalement recouverte de composé);
- le flux d'atomes métalliques pulvérisés $\Phi_{B'}$ est faible;
- la pression partielle de gaz réactif $P_{RB'}$ est élevée.

Pendant cette phase, deux processus se déroulent simultanément sur le substrat :

- la croissance du composé stœchiométrique, avec une faible vitesse de croissance V_{dB} caractéristique du régime de pulvérisation RPC;
- l'adsorption des molécules de gaz réactif sur la couche de métal déposée lors de la phase précédente et conduisant à la transformation de ce film métallique en composé stœchiométrique.

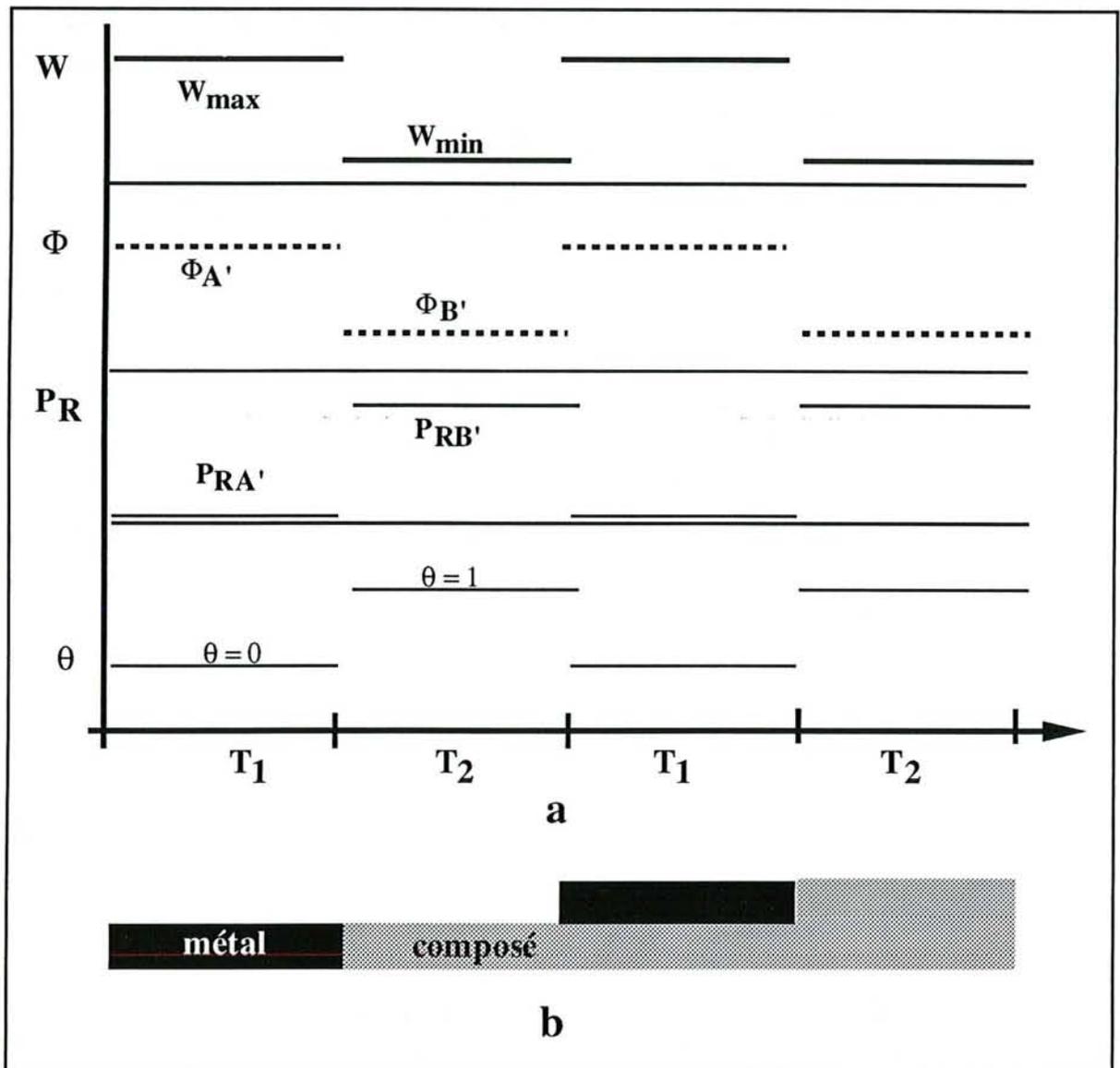


Figure III-20 : Application d'une modulation périodique de la puissance dans le cas du système réel.

a) évolution de la pression partielle, du flux de vapeur métallique et du taux de recouvrement de la cible ;

b) nature du dépôt sur le substrat à la fin de chaque phase.

Afin que la répétition périodique de ces processus conduise à la croissance d'un film stœchiométrique homogène sur le substrat, il faut que la quantité de métal déposé sur le substrat pendant la première phase soit consommée en totalité lors de la synthèse du composé au cours de la deuxième phase, par réaction avec les molécules de gaz réactif.

Si cette condition n'est pas vérifiée, le dépôt obtenu présentera alors une structure de type multicouches métal/composé.

Cette première approche à l'aide de ce système "idéal" fait ainsi apparaître une limite inférieure en fréquence pour la modulation de la puissance dissipée sur la cible en dessous de laquelle le caractère périodique de la décharge sera transmis au dépôt.

La quantité maximale de métal déposé sur le substrat pendant la phase T_1 , pouvant réagir totalement avec le gaz réactif pendant la phase T_2 , sera fonction de la cinétique de croissance du composé stœchiométrique par réaction du gaz réactif sur un film de métal. Ce facteur va donc dépendre du couple métal-métalloïde choisi et des conditions expérimentales (température du substrat). Une manière d'obtenir de façon certaine l'homogénéité du film quelque soit le cas envisagé, consisterait à ne déposer que l'équivalent d'une à deux monocouches de métal pendant la phase T_1 . A titre d'exemple, pour le cas du couple Al-O₂ dans notre dispositif expérimental et pour une puissance dissipée sur la cible de 330 W, cette quantité de métal déposé correspond à un temps de pulvérisation de l'ordre de 100 ms en régime de pulvérisation élémentaire.

Pour notre système idéal tel que les conditions nécessaires à l'obtention d'un composé stœchiométrique homogène soient satisfaites, la vitesse de croissance du dépôt peut être estimée comme étant la contribution de :

- la vitesse de croissance du composé avec une vitesse V_{dB} pendant la seconde phase;
- la vitesse de croissance du composé avec une vitesse $V_{dA'}$ pendant la première phase. $V_{dA'}$ étant la vitesse de croissance équivalente qui serait obtenue en régime de pulvérisation RPC pour un flux de vapeur métallique émis par la cible égal à Φ_a .

Pour un rapport cyclique égal à 1, la vitesse moyenne de croissance du dépôt est égale à :

$$\langle V_d \rangle = \frac{\int_0^T V_d dt}{\int_0^T dt} = \frac{\int_0^{\frac{T}{2}} V_{dA'} dt}{\int_0^{\frac{T}{2}} dt} + \frac{\int_0^{\frac{T}{2}} V_{dB} dt}{\int_0^{\frac{T}{2}} dt} \quad \text{[III-8]}$$

En prenant $V_{dA'}$ égale à V_{dA} et en négligeant V_{dB} devant V_{dA} on obtient :

$$\langle V_d \rangle = \frac{V_{dA}}{2} + \frac{V_{dB}}{2} \cong \frac{V_{dA}}{2} \quad \text{[III-9]}$$

La modulation périodique de la puissance dissipée sur la cible appliquée à un procédé de pulvérisation cathodique réactive, pour lequel en courant continu la synthèse du composé stœchiométrique n'est obtenue qu'en régime de pulvérisation RPC, conduirait à une augmentation de la vitesse de croissance du composé stœchiométrique jusqu'à une valeur d'environ 50% de la vitesse de dépôt de métal pur.

3.3.2.2 : Système réel

Dans le cas de systèmes réels, le passage d'un état d'équilibre du système à un autre correspond à un régime transitoire, caractérisé par le temps τ de mise à l'équilibre du système suite à la variation d'un des paramètres extérieurs (cf. figure II-18).

Considérons un système de pulvérisation réactive présentant une instabilité en fonction de la puissance pour un débit de gaz réactif constant (figure III-21). Pour une puissance appliquée W_{\max} supérieure à W_{c2} , le point de fonctionnement du système à l'équilibre correspond au régime de pulvérisation RPE (point n°1 figure III-21). La description que nous allons donner de l'évolution du système, induite par des variations de la puissance appliquée, serait analogue en considérant comme état d'origine le point de fonctionnement stable en régime de pulvérisation RPC (point n°3 figure III-21).

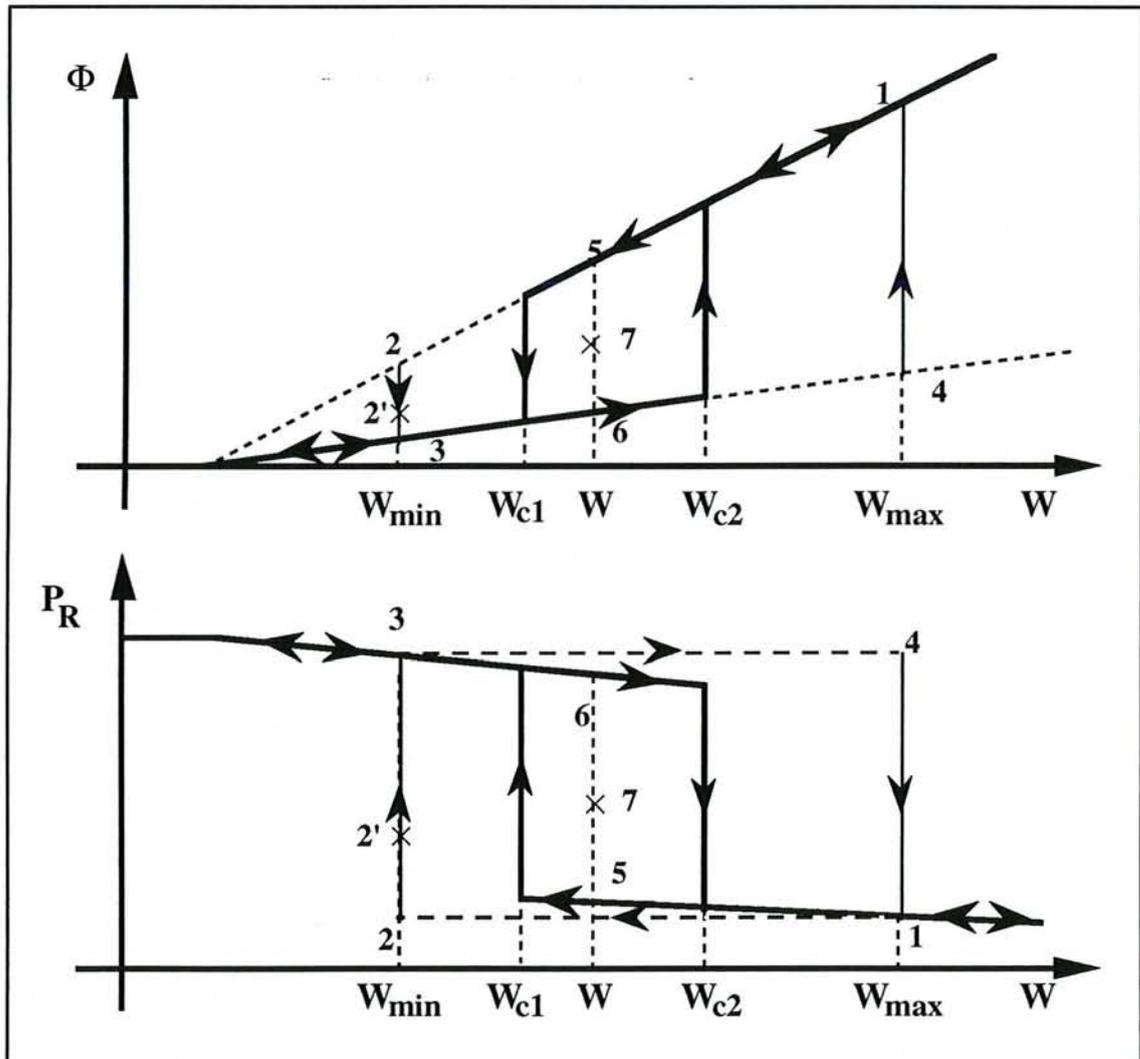


Figure III-21 : Evolution des points de fonctionnement pour un système réel dans le cas d'une modulation périodique de la puissance.

Le temps de transition d'un générateur entre deux valeurs consignées étant très faible devant les temps de mise à l'équilibre d'un dispositif de pulvérisation réactive, nous pouvons considérer comme "instantanée" la variation de la puissance W appliquée à la cible. Au temps t , W passe de la valeur W_{\max} à la valeur W_{\min} inférieure à W_{c1} . Au temps $t+\epsilon$, les caractéristiques physiques du système (pression partielle, état de surface de la cible) n'ont pas évoluées. Le

système est donc dans un état correspondant au point de fonctionnement n°2 sur la figure III-21 caractérisé par :

- une puissance W_{\min} appliquée à la cible; puissance qui, en régime stationnaire, induit un fonctionnement du système en régime de pulvérisation RPC (point n°3 figure III-21);
- une valeur de la pression partielle de gaz réactif P_{R2} égale à celle obtenue en régime de pulvérisation RPE pour la puissance W_{\max} (P_{R1} , point n°1 figure III-21);
- un flux de vapeur métallique Φ_2 équivalent à celui qui serait obtenu avec la puissance W_{\min} en atmosphère non réactive.

Le système, dans ces conditions, est hors d'équilibre. Sa variation au cours du temps vers le point de fonctionnement stable associé à la valeur W_{\min} de la puissance (point n°3 figure III-21), correspond à un régime transitoire. La pression partielle de gaz réactif, le flux de vapeur métallique et le taux de recouvrement de la cible se modifient (de manière non linéaire du fait du couplage des paramètres entre eux) pour atteindre les valeurs correspondantes au régime stationnaire (point n°3 figure III-21) :

- taux de recouvrement égal à un;
- flux de vapeur métallique égal à Φ_3 ;
- pression partielle de gaz réactif égale à P_{R3} .

Appliquons maintenant à ce système une modulation périodique de la puissance du même type que celle définie pour le système idéal (succession de deux phases T_1 et T_2).

Si la période T est très petite par rapport au temps τ caractéristique de transition du système entre les deux régimes de pulvérisation, la pression partielle de gaz réactif n'évoluera pas au cours d'une période. Quant à la variation périodique du flux de vapeur métallique (passage de Φ_1 à Φ_2 , ou de Φ_3 à Φ_4 suivant les conditions initiales), elle résulte uniquement de la modification de la puissance appliquée et non pas d'un changement d'état de surface de la cible. Le système passe périodiquement des points de fonctionnement n°1 à n°2 (ou n°3 à n°4 suivant les conditions initiales). Son comportement peut être considéré comme équivalent à celui qui serait obtenu pour une puissance moyenne W appliquée de façon continue à la cible; le point de fonctionnement à l'équilibre pour cette puissance moyenne W se situant, en fonction des conditions initiales, en régime de pulvérisation RPE ou RPC (point n°5 ou n°6 figure III-21) .

La limite supérieure en fréquence d'une modulation de puissance, permettant de passer d'un régime RPE à un régime RPC (et inversement), sera donc imposée par les temps de réponse des différents paramètres du système :

- temps de contamination et de décontamination de la cible;
- temps de mise à l'équilibre de la pression partielle; celui-ci étant fonction, en plus de la variation du flux de vapeur métallique (effet getter), du temps de séjour des espèces gazeuses dans l'enceinte.

Si T est plus grand que τ , alors le système atteindra au cours de chacune des phases le point de fonctionnement en régime permanent correspondant à la valeur la puissance dissipée sur la cible. L'évolution du système au cours du temps sera constituée par une succession de régimes transitoires, les points de fonctionnement du système décrivant périodiquement le cycle 1-2-3-4-1 (figure III-21). L'évolution du flux de vapeur métallique et de la pression partielle de gaz réactif correspondant à ce cas de figure, est représentée de manière schématique sur le chronogramme (figure III-22).

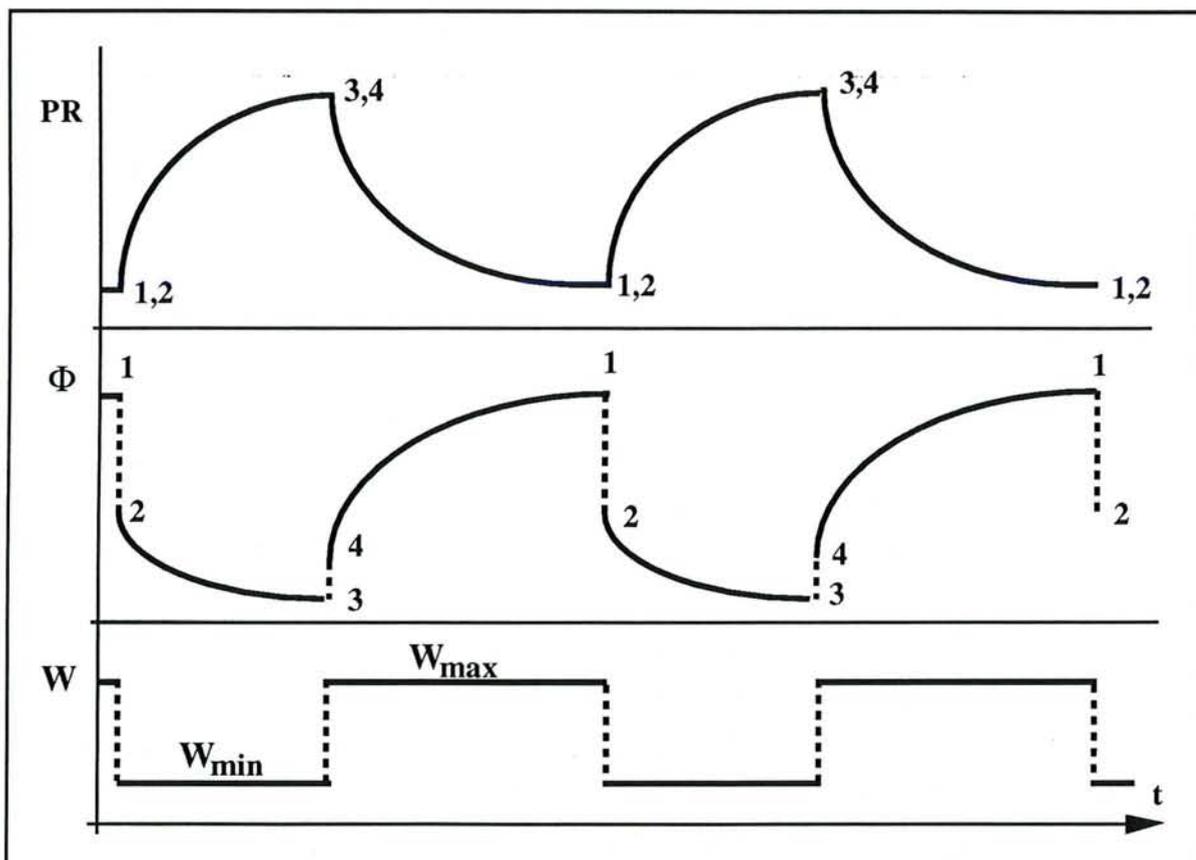


Figure III-22 : Chronogramme représentant l'évolution de la pression partielle de gaz réactif et du flux de vapeur métallique en régime transitoire pour lequel $T > \tau$.

En ajustant la valeur du rapport cyclique et les valeurs minimale et maximale de la puissance de manière à ce que le caractère périodique du système ne soit pas transmis au dépôt, la régulation temporelle de la puissance dissipée sur la cible conduit à l'élaboration sur le substrat d'un film de composé stœchiométrique chimiquement homogène [Billard et al. (à paraître), Lapostolle et al. (à paraître)]. Le dépôt élaboré dans ces conditions, "régime transitoire périodique", peut être considéré comme analogue à celui qui serait obtenu en régime permanent au point de fonctionnement associé à la valeur moyenne de la puissance, du flux de vapeur métallique et de la pression partielle de gaz réactif (point 7 figure III-21). Pour ce point de fonctionnement instable, qui se situe sur la courbe dite en "S" (cf. chapitre I), la vitesse de croissance du composé stœchiométrique est supérieure à celle obtenue en régime de pulvérisation RPC.

Le contrôle du procédé de pulvérisation réactive par la modulation périodique de la puissance peut donc s'interpréter comme le maintien du système dans un régime transitoire cyclique stable dans le temps, équivalent en moyenne au fonctionnement du système en un point instable de la zone de transition si la puissance était maintenue constante. Cette méthode constitue donc une proposition originale pour le contrôle de la pulvérisation réactive par rapport aux techniques de régulation habituellement mises en œuvre, ces dernières consistant à maintenir le système au point de fonctionnement instable par la régulation en boucle d'un des paramètres expérimentaux.

Dans le cas où T est du même ordre de grandeur que τ , la durée du régime transitoire (T_1 et $T_2 < \tau$) sera trop petite pour permettre au système d'évoluer jusqu'au point de fonctionnement stable associé à la valeur de W . En considérant par exemple que le point de fonctionnement à l'origine soit en régime de pulvérisation RPE (point n°1 figure III-21), le système sera à la fin de la phase T_1 au point de fonctionnement 2' (figure III-21). L'état du système à la fin du cycle, ainsi que l'évolution du cycle au cours du temps, est, dans ce cas, fort complexe à "extrapoler".

Le comportement d'un dispositif de pulvérisation réactive soumis à une modulation périodique de la puissance va être déterminé par :

- l'évolution temporelle propre de chacun des paramètres entre deux états d'équilibre. La différence de cinétique entre la décontamination de la cible (pulvérisation de quelques monocouches) et l'évolution de la pression partielle (temps de séjour des espèces) entraîne l'existence de constante de temps caractéristique différente;
- la non linéarité de l'ensemble du système (évolution couplée des paramètres entre eux);
- la différence (de constante de temps et de chemin suivi) pour les régimes transitoires $RPC \rightarrow RPE$ et $RPE \rightarrow RPC$;
- les conditions initiales qui vont déterminer l'évolution du système sur des échelles de temps supérieures (dérive).

3.4 : CONCLUSION

Cette première approche nous a permis de décrire et de comprendre qualitativement le comportement d'un système de pulvérisation réactive contrôlé par une modulation périodique de la puissance dissipée sur la cible. Il appert qu'une gestion efficace du procédé de pulvérisation réactive par la modulation périodique de la puissance nécessite l'établissement d'un "régime transitoire périodique" stable (succession de cycles identiques).

De récents résultats obtenus au laboratoire [Lapostolle et al. (à paraître)] indiquent une réponse différente du système selon le couple métal-métalloïde considéré et le paramètre électrique modulé (tension ou courant de décharge).

La compréhension des phénomènes transitoires en pulvérisation réactive est donc indispensable afin d'optimiser cette méthode de contrôle du procédé. Une étude expérimentale devrait

permettre de déterminer les constantes de temps propres aux différents paramètres en régime transitoire et d'appréhender le comportement du système en fonction de la modulation périodique considérée. La caractérisation de l'évolution temporelle et spatiale des différents paramètres de la décharge s'avère incontournable. Parallèlement, il serait souhaitable d'entreprendre une description mathématique du phénomène. Ceci de manière à élaborer un modèle permettant de prédire, en fonction du couple métal-métalloïde (réactivité), de l'installation expérimentale (géométrie, vitesse de pompage) et suivant le produit désiré (stœchiométrie, vitesse de croissance), la modulation périodique la mieux adaptée : fréquence, rapport cyclique, paramètre de contrôle (puissance, courant ou tension), valeurs minimale et maximale de ce paramètre de contrôle, forme de la modulation (créneau, rampe)...

CHAPITRE IV :

ETUDE ET INTERPRETATION DE LA STRUCTURE DE LA DECHARGE

INTRODUCTION

Les modifications d'ordre technologique que nous avons été amenés à faire (voir chapitre précédent) nous ont permis de réduire le nombre de facteurs influençant les mesures par SEO et d'optimiser le dispositif expérimental. Néanmoins, dans les conditions d'élaboration de l'alumine (mélange Ar-O₂), on observe une évolution de la décharge au cours du temps.

Pour mieux comprendre les différents phénomènes mis en évidence dans ce type de décharge et chercher à améliorer l'efficacité d'un diagnostic visant au contrôle du traitement de surface, il nous est apparu important de revenir plus précisément sur certaines observations faites au cours de cette étude et de mener des expériences complémentaires afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes. Dans ce chapitre, ces expériences seront réalisées à une pression totale de 0,9 Pa. La stabilité du système dans notre configuration expérimentale à cette pression (cf. chapitre III) nous permettra d'étudier les évolutions de la décharge et de la cible dans une zone de transition continue RPE-RPC.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, la caractérisation de la décharge par SEO sera réalisée à l'aide de mesures moyennes. Si ces mesures moyennes permettent de mettre en évidence l'existence de phénomènes suivant des conditions expérimentales données, elles ne nous permettront pas de remonter à des processus fondamentaux de la décharge. De plus, nous avons pu remarquer que le potentiel du substrat avait une influence importante sur les caractéristiques de la décharge, en particulier selon que le substrat est porté au potentiel de la masse ou laissé flottant. Nous allons donc, dans un premier temps, discuter des modifications apportées à la décharge en fonction du potentiel du substrat.

1 : EVOLUTION DE LA DECHARGE AU COURS DU TRAITEMENT SELON LA CONFIGURATION SUBSTRAT A LA MASSE OU SUBSTRAT AU POTENTIEL FLOTTANT

1.1 : CONFIGURATION SUBSTRAT A LA MASSE (CSM)

La modification de la décharge en cours de traitement est relativement importante dans le cas où le porte-substrat est relié à la masse. Dans l'argon pur, ce dernier, recouvert d'un film d'aluminium est parfaitement conducteur. Il constitue ainsi une anode placée en vis à vis de la cible. Le courant moyen $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ collecté par le porte-substrat est égal à la totalité de l'intensité débitée par le générateur. La figure IV-1 représente les variations de $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ ²⁶ et de PO_2 en fonction du temps²⁷ suite à l'introduction de 4 sccm d'oxygène dans l'enceinte (valeur du débit correspondant à la synthèse de l'oxyde sur le substrat au point de fonctionnement tel que l'intensité moyenne de la raie $\langle AlO^* \rangle$ soit maximale).

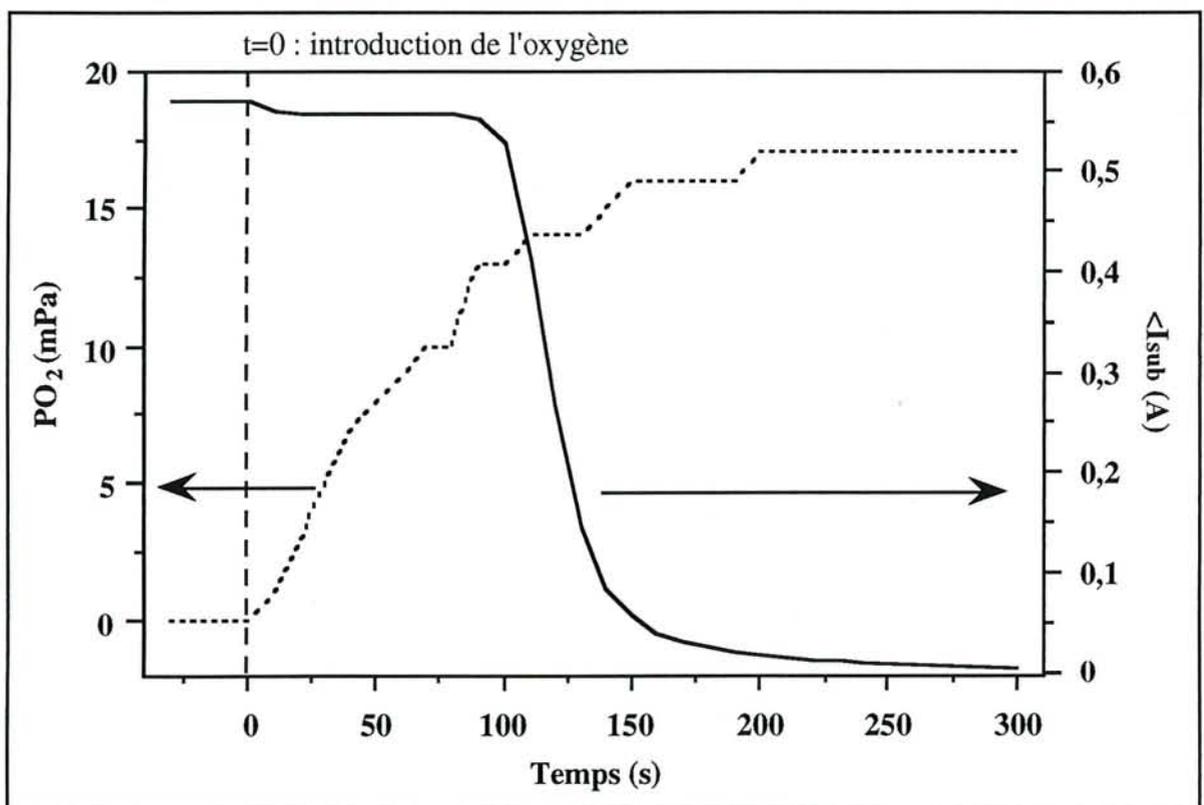


Figure IV-1 : Evolution du courant collecté par le substrat $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ et de la pression partielle d'oxygène PO_2 au cours du temps après l'introduction d'oxygène.

$DO_2 = DO_{2T1}$; puissance = 250 W ; pression totale = 0,9 Pa.

²⁶ La mesure de $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ se fait aux bornes d'un shunt placé entre le porte-substrat et la masse.

²⁷ La surpression transitoire créée lors de l'ouverture du débitmètre (10 premières secondes) n'a pas été représentée pour des raisons de clarté.

Comme le montre la figure IV-1, le courant collecté par le substrat reste sensiblement constant sur environ 100 s. On observe durant cette période une augmentation régulière de la pression partielle d'oxygène. Au delà de ce délai le courant $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ chute brutalement, pour devenir nul (environs 300 s). Cette chute de courant est significative de l'oxydation du substrat. Lorsque $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ est nul, la couche d'alumine est d'une épaisseur telle que le substrat est devenu totalement isolant. Au cours d'expériences réalisées en régime RPC, on a pu observer que le substrat restait conducteur pendant un temps beaucoup plus long. Ceci est lié au fait que la vitesse de dépôt de l'alumine associée à ce régime de pulvérisation est nettement plus faible. Lorsque $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ est égal à zéro, le courant de décharge est totalement collecté par les parois du réacteur qui constituent l'anode du dispositif. Le porte-substrat se retrouve alors au potentiel flottant.

1.2 : CONFIGURATION SUBSTRAT AU POTENTIEL FLOTTANT (CSPF)

Dans le cas de la configuration substrat au potentiel flottant, la croissance d'un film d'alumine sur les parois de l'enceinte induit également une variation des caractéristiques de la décharge. Ce phénomène est beaucoup plus lent en raison de la faible vitesse de croissance du film d'alumine sur les parois du réacteur. Celles-ci, jouant le rôle d'anode, présentent une surface plus importante et reçoivent en effet un très faible nombre d'atomes d'aluminium par unité de surface (de l'ordre de $5 \cdot 10^{14}$ atomes.cm⁻².s⁻¹). Même en considérant un faible coefficient de collage de l'oxygène moléculaire sur les parois recouvertes d'aluminium (par exemple 0,1), la synthèse de l'alumine serait obtenue pour une pression partielle d'oxygène de $1,4 \cdot 10^{-3}$ Pa. La croissance d'un film isolant sur les parois interviendra donc pour de très faibles valeurs du débit d'oxygène.

L'augmentation de l'épaisseur du dépôt d'alumine sur les parois du réacteur peut alors engendrer une modification importante de la structure de la décharge au cours du traitement. Par analogie avec la variation de $\langle I_{\text{sub}} \rangle$ en fonction du temps (figure IV-1), la durée nécessaire pour obtenir un film d'alumine rendant les parois totalement isolantes en régime RPC serait d'environ 90 minutes (les flux d'atomes d'aluminium reçus respectivement sur le substrat et sur les parois du réacteur diffèrent dans un rapport de 30). En pratique, les parois de l'enceinte ne sont jamais totalement isolantes. Certains éléments de surface, du fait de leur position par rapport à la cible, reçoivent en effet un flux d'aluminium très faible voir nul.

Au cours des expériences, nous avons observé une évolution de $\langle I \rangle$ et de $\langle U \rangle$ (diminution et augmentation) sur des échelles de temps similaires à celles extrapolées ci-dessus. Dans ce cas, la modification de la décharge est particulièrement spectaculaire. On observe en effet l'apparition de zones lumineuses sur les parties de l'enceinte recevant un très faible flux d'atomes d'aluminium (orifice de pompage, orifice situé dans le fond du réacteur correspondant à la source d'électrons du système triode). Dans le même temps, la partie lumineuse de la décharge se confine au niveau de la cible, alors qu'une lueur verte caractéristique de la transition de la molécule d'AlO s'étend et semble occuper tout le volume du réacteur (figure IV-2). Toutes ces modifications de la décharge sont liées à la forme du champ électrique dans cette nouvelle

configuration. La répartition de potentiel de la cathode aux parois (anode) est telle que la chute de potentiel cathodique se trouve diminuée et que s'établit une chute de potentiel au niveau des parois. Cette chute de potentiel (attraction des électrons) permet de compenser la perte de surface conductrice et de maintenir la fermeture électrique du circuit. Les électrons thermalisés accélérés dans cette chute de potentiel, acquièrent une énergie suffisamment élevée pour induire l'excitation de certains niveaux radiatifs correspondant aux lueurs observées dans les cavités latérales du réacteur.



Figure IV-2 : Photographie de la décharge dans un mélange Ar-O₂ pour le point de fonctionnement correspondant au maximum d'intensité de la raie A10 (DO₂ = DO_{2T1}) après quelques minutes de pulvérisation.

Ces observations montrent, comme nous l'avons déjà signalé dans les chapitres précédents, l'importance de la prise en compte des modifications de l'ensemble des différents éléments constituant le réacteur de traitement (anode, porte-substrat, parois ...) en pulvérisation réactive. En décharge courant "continu", la croissance d'un film de matière isolante sur les éléments constituant l'anode du réacteur entraîne une forte modification de la configuration expérimentale. Plusieurs solutions techniques permettent de contourner ces inconvénients :

- polarisation RF de la cathode;
- polarisation bipolaire moyenne fréquence :
 - soit avec deux cibles jouant alternativement le rôle de la cathode et de l'anode,
 - soit de la cathode et du substrat.

Néanmoins, même pour ces configurations expérimentales, il convient d'avoir à l'esprit et de prendre en compte, tant pour l'étude de la décharge que pour le contrôle du procédé, l'évolution du dispositif expérimental au cours du traitement (effet de bord ou effet de réacteur : modification de la nature physico-chimique des parois, modification de leur température ...). Cette évolution induit une variation de l'état d'équilibre du système de pulvérisation réactive pris dans sa globalité (plasma, cible, substrat, parois de l'enceinte ...).

Sur notre dispositif expérimental, la croissance d'un dépôt d'alumine sur le substrat conduit in fine à une configuration d'élaboration dans laquelle le substrat est au potentiel flottant. Nous avons donc choisi de caractériser la décharge dans ce dernier cas. Cependant, afin de mettre en évidence et d'interpréter certains des phénomènes observés, nous comparerons dans certains cas les résultats obtenus (par sonde et par SEO) dans les deux configurations expérimentales CSM et CSPF.

2 : ARCHITECTURE DE LA DECHARGE

Dans la configuration CSPF, avant que le phénomène de contamination des parois décrit ci-dessus n'apparaisse, la décharge présente plusieurs zones lumineuses, d'intensité et de forme différentes (figure IV-3a) :

- une demi-sphère de forte luminosité adjacente à la cathode (zone cible que nous noterons ZC);
- entre cette zone et le porte-substrat (zone intermédiaire, ZI) on distingue :
 - une zone tubulaire relativement intense suivant l'axe cible-substrat,
 - une zone de forme conique peu intense suivant le même axe et s'évasant vers le substrat.

La décharge présente un aspect qui rappelle celui d'un "diabolo" dissymétrique. Il est à noter qu'en l'absence de porte-substrat dans le dispositif, l'aspect de la décharge est similaire à celui que nous venons de décrire. A titre de comparaison, la figure IV-3b représente une photographie de la décharge dans la configuration CSM. Si l'on retrouve, dans ce cas, la première zone demi-sphérique et la zone tubulaire, la décharge présente un aspect plus confiné suivant l'axe cible-porte-substrat et l'on n'observe plus la zone de faible luminosité présente dans le cas CSPF.

L'aspect de "diabolo" de la décharge dans le cas CSPF (ou sans porte-substrat) correspond à une extension latérale de la décharge vers l'anode du dispositif, soit vers les parois du réacteur. Dans le cas CSM, la totalité du courant de décharge est collecté par le porte-substrat. La décharge reste donc confinée entre la cible et l'anode. L'aspect de la décharge dans les deux configurations présentées est lié au couplage des lignes de champ magnétique du magnétron figure III-10 et de la fermeture des lignes de courant, focalisées sur le substrat dans la configuration CSM et défocalisées dans le cas CSPF.

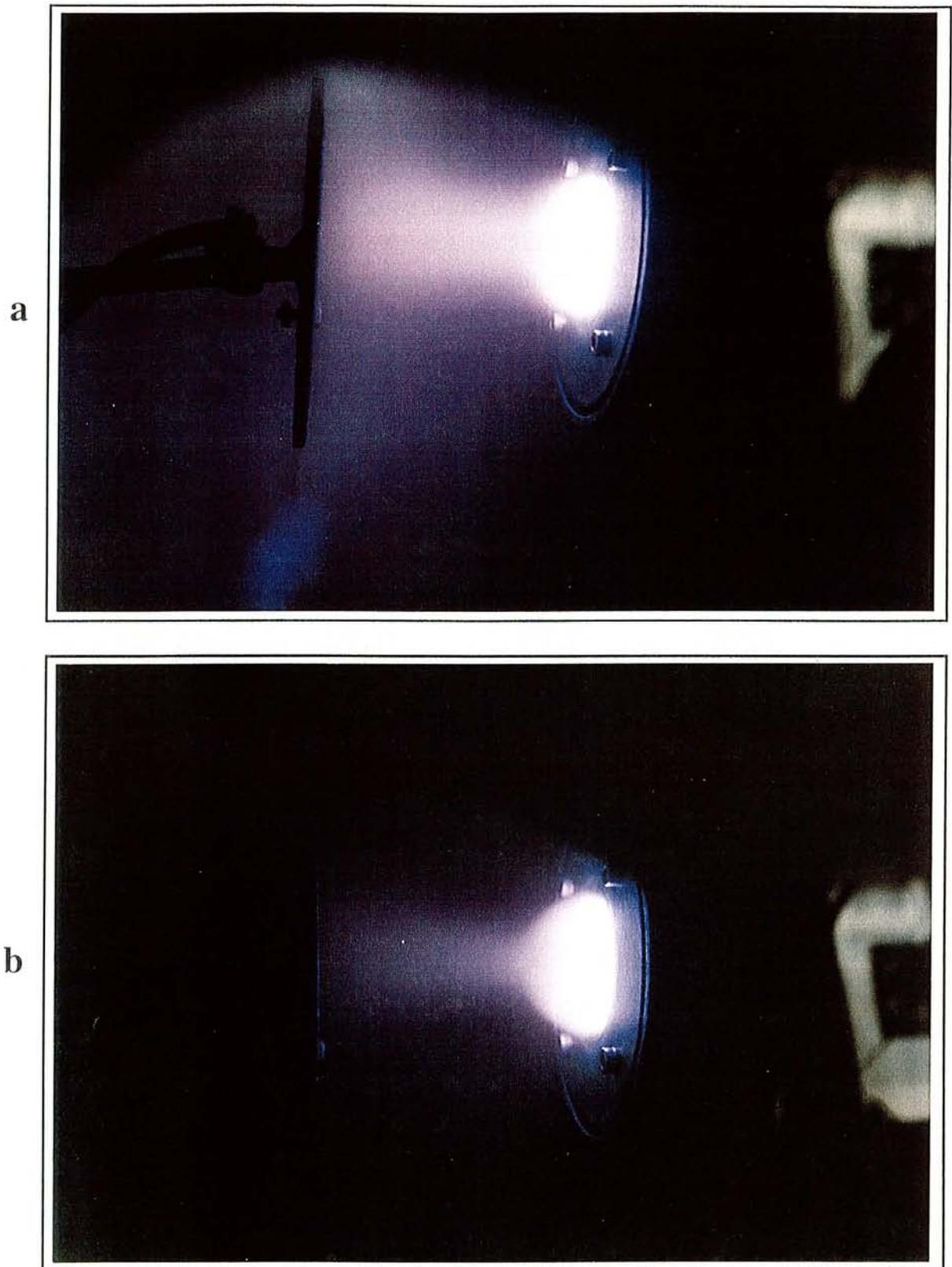


Figure IV-3 : Décharge dans l'argon.

a) substrat au potentiel flottant (CSPF) ; b) substrat à la masse (CSM).

2.1 : ANALYSE DE LA DECHARGE EN CONFIGURATION CSPF PAR SONDE DE LANGMUIR

La figure IV-4 représente l'évolution²⁸ longitudinale (entre le substrat et la limite de la première zone de forte luminosité adjacente à la cible) des différents paramètres accessibles par cette technique de diagnostic, dans la configuration CSPF pour deux positions de la sonde par rapport à l'axe de la décharge (sonde cylindrique perpendiculaire à l'axe cible-substrat) :

- la sonde déplacée sur l'axe cible-substrat (zone tubulaire de la décharge);
- la sonde déplacée à 30 mm environ de l'axe cible-substrat (hors zone tubulaire).

Les mesures représentent les paramètres électriques du plasma mesurés pour le maximum du courant instantané de décharge (voir synchronisation des mesures par sonde au chapitre II).

Pour les deux positions de sonde considérées, le potentiel plasma évolue de manière similaire. Sa valeur est à peu près constante et proche de 0 (positif). La zone de la décharge analysée présente un champ électrique très faible voir nul. Elle correspond donc à une zone de type lueur négative. La neutralité électrique de cette zone nécessite des électrons suffisamment énergétiques ($E < 15,5$ eV) aptes à ioniser l'argon. Ces électrons peuvent être des électrons secondaires émis de la cible et non confinés par le champ magnétique (centre, couronne extérieure), ou "s'échappant" de la zone de confinement après avoir perdu une partie de leur énergie.

Cette configuration de type faisceau correspond à l'aspect de la décharge en CSM (zone tubulaire intense). Le libre parcours moyen des électrons pour ces pressions (0,9 Pa) est de 9 cm pour une énergie de 400 eV. Il doit donc, dans ces conditions, exister un bombardement du substrat relativement important par des électrons énergétiques. Des dépôts de TiO_2 , élaborés sur un dispositif équivalent au nôtre au laboratoire ont été étudiés [Billard, communication personnelle]. Des variations radiales de structure de ces dépôt (perpendiculairement à l'axe cible-substrat) ont été observées et peuvent être attribuées à l'existence d'un tel flux incident de particules énergétiques (électrons, neutres rapides).

Les autres paramètres mesurés (T_e , n_e , V_f) présentent une évolution nettement différente selon la position radiale r de la sonde ($r=0$ ou $r=30$ mm). Au voisinage du substrat, les valeurs de n_e , T_e et V_f sont sensiblement indépendantes de la position radiale de la sonde ($T_e \approx 2$ eV, $n_e = 1 \cdot 10^{10}$ e.cm⁻³, $V_f = -13$ V).

²⁸Ces mesures, du fait du fort bruitage des caractéristiques de sonde (cf. chapitre II) ne seront considérées que comme indicatives.

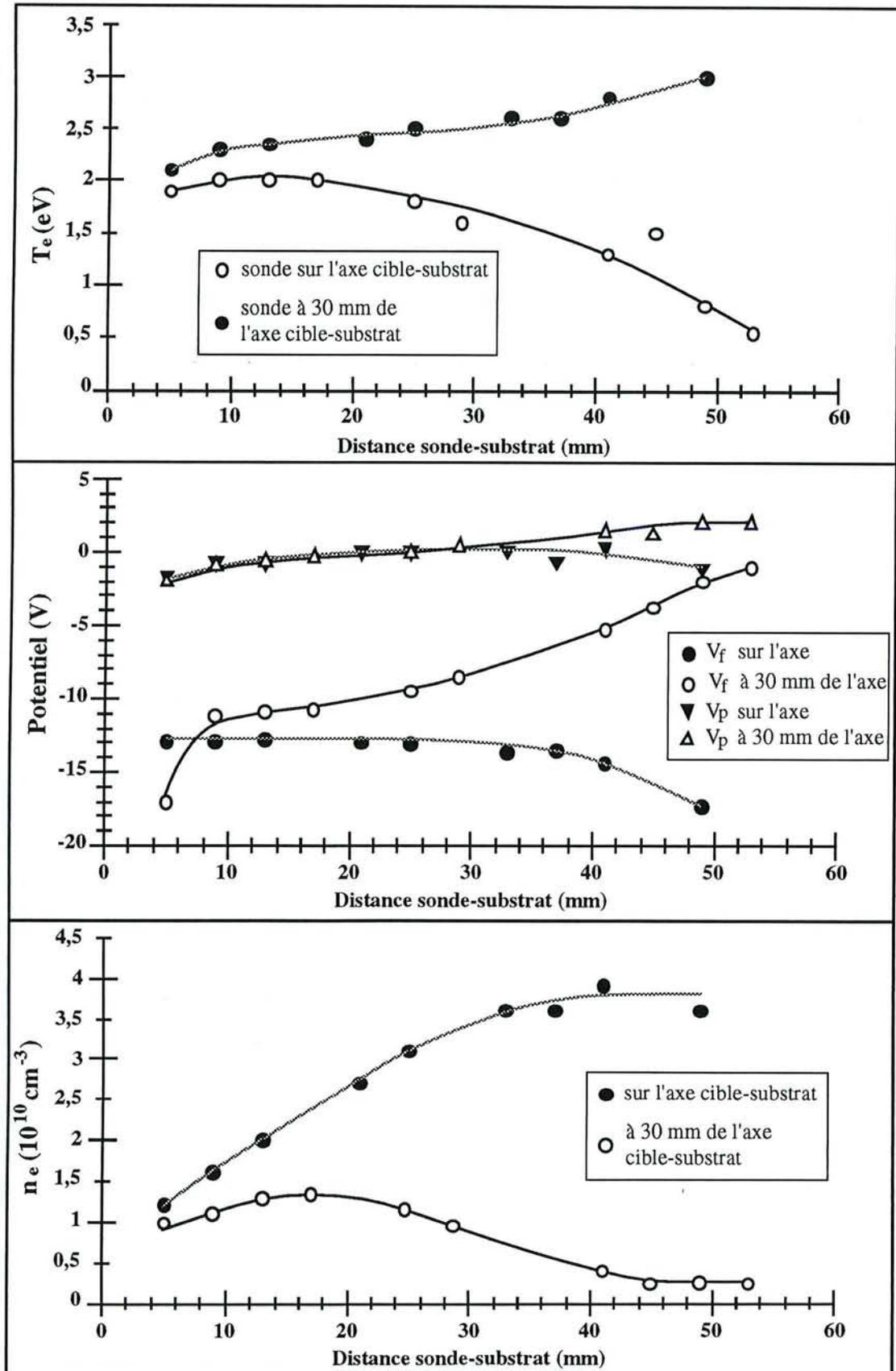


Figure IV-4 : Evolution des paramètres électriques (V_p , V_p , n_e , T_e) dans la zone ZI en configuration CSPF pour les deux positions de la sonde.

Lorsque la distance z sonde substrat augmente on observe :

- sur l'axe de la décharge ($r=0$), une augmentation de T_e (2 à 3 eV) et de n_e (1 à $3,5 \cdot 10^{10} \text{ e.cm}^{-3}$), et une diminution de V_f (-13 à -17 V),
- pour la position radiale $r = 30 \text{ mm}$ de la sonde, une faible augmentation de T_e , n_e et une faible augmentation de V_f de $z = 6$ à $z = 30 \text{ mm}$ suivie d'une forte diminution de T_e (2 à 0,5 eV), de n_e (1 à $0,25 \cdot 10^{10} \text{ e.cm}^{-3}$) ainsi que d'une forte augmentation de V_f (-11 à -2 V) pour la région $z = 30 \text{ mm}$ à $z = 50 \text{ mm}$.

Ces différentes variations sont induites par la répartition spatiale de la décharge. Pour $30 < z < 50 \text{ mm}$, dans le cas où $r = 30 \text{ mm}$, la sonde est à l'extérieur du "diabolo" (cf. figure IV-2). Cette région de l'espace interélectrodes présente une très faible densité électronique. L'aspect visuel de la décharge reflète donc assez bien son architecture qui dépend du confinement des espèces chargées, lui-même induit par la configuration CSPF.

2.2 : MESURES PAR SEO

Afin de mesurer l'intensité des différentes raies d'émission au voisinage de la cible, nous avons utilisé l'écran supprimeur "tronqué". La position de la fibre optique dans l'enceinte est réglée de manière à ce que l'axe optique (axe du collimateur) soit perpendiculaire à l'axe cible - substrat ($r=0$). L'alignement du collimateur est donc réglé de telle sorte que l'axe optique soit parallèle à la surface de la cible et du substrat.

2.2.1 : Luminosité de la décharge dans l'argon

La figure IV-5 représente l'évolution, entre la cible et le substrat, de l'intensité mesurée à l'ordre zéro²⁹ dans les deux configurations. L'aspect de "diabolo" de la décharge, observé de visu, n'apparaît pas sur cette figure. Ceci tient au fait que pour cette position du collimateur, et pour des dimensions de son cône d'intégration (annexe B) la lumière collectée provient essentiellement de la partie la plus intense de la décharge et d'une faible fraction de la zone conférant l'aspect "diabolo" (figure IV-6). Dans la tranche de plasma étudiée (cône d'intégration fixé par le collimateur), l'intensité $I^*(z)$ mesurée est le produit de la densité lumineuse des zones centrale et latérale de la décharge par le volume de chacune de ces zones, délimité par le cône d'intégration. Dans les variations de $I^*(z)$ suivant z , on ne peut pas, a priori, découpler l'influence de ces paramètres (intensité-volume). Ceci permet de comprendre que le signal $I^*(z)$ n'indique pas la forme de "diabolo" observée de visu. Une mesure unique de $I^*(z)$ ne permet pas d'établir la structure forme-intensité de la décharge. Pour obtenir ce type d'information, un traitement mathématique et un protocole expérimental particulier sont nécessaires (annexe B).

²⁹ L'ordre 0 en diffraction correspond à la réflexion totale du faisceau (pas de dispersion). Dans ce cas, le faisceau de lumière collecté par l'appareil de mesure (pm) est polychromatique. L'intensité mesurée dans ces conditions représente donc l'intensité de la totalité de la lumière émise par le plasma toutes longueurs d'ondes confondues (raies d'émission et fond continu).

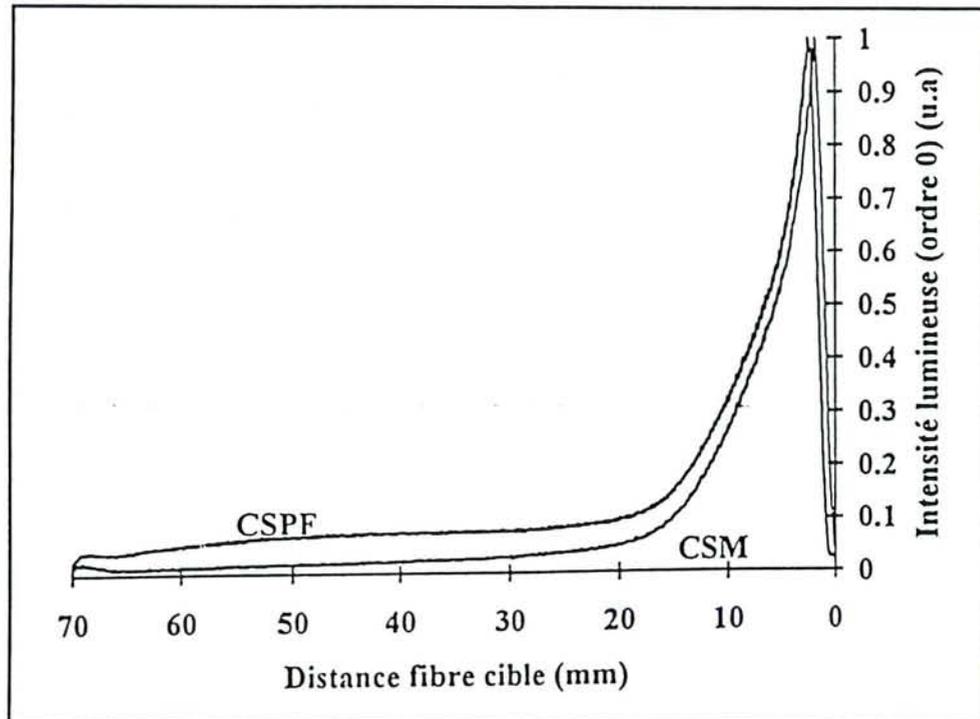


Figure IV-5 : Variation de l'intensité du signal SEO mesuré à l'ordre zéro entre la cible et le substrat pour les deux configurations CSPF et CSM.

une intensité constante dans la zone ZI et une légère remontée de l'intensité au voisinage du porte-substrat³⁰ (par la suite cette région sera dénommée par l'abrégié ZPS : zone proche substrat). La comparaison de la variation à l'ordre 0 dans les deux configurations (figure IV -5) montre que :

- la luminosité de la décharge dans la zone ZC n'est pas affectée par la configuration expérimentale de décharge choisie;
- la zone ZI présente une luminosité plus importante dans le cas de configuration CSPF;
- la remontée de l'intensité dans la zone ZPS est observée dans les deux configurations expérimentales.

³⁰Ce type de phénomène peut être observé en configuration diode. Il résulte d'une augmentation du taux d'excitation induit par l'accélération des électrons thermalisés dans la chute de potentiel anodique. Au niveau de l'anode, la chute de potentiel est généralement négative afin de "repousser" des électrons. Le courant anodique induit par le flux des électrons thermalisés ($\frac{1}{4} n_e \bar{v}_e$) est supérieur à la valeur du courant au niveau de la cathode (égalité du courant à l'anode et à la cathode). Dans le cas d'une anode de faibles dimensions ou d'un coefficient électronique secondaire sur l'anode relativement élevé, il peut y avoir une inversion de chute de potentiel de manière à attirer les électrons (afin de conserver l'égalité $I_{\text{anode}} = I_{\text{cathode}}$).

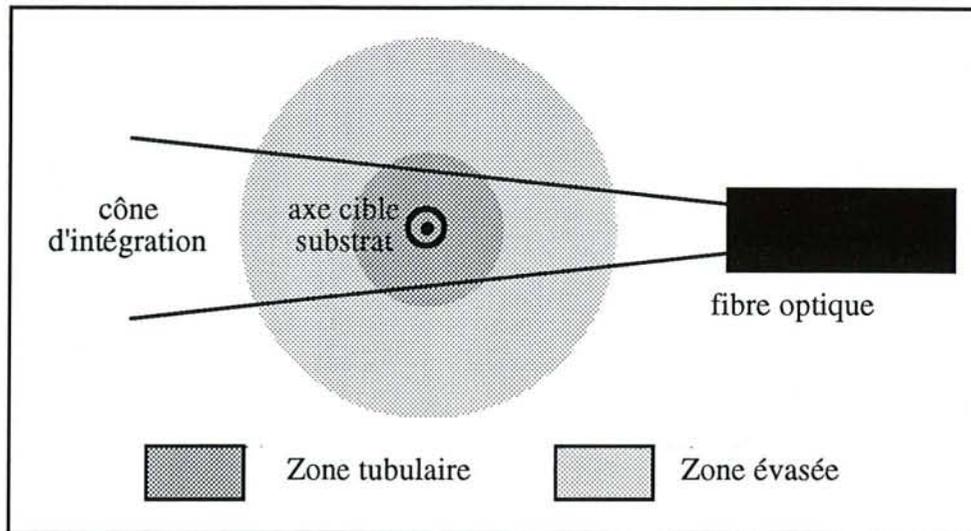


Figure IV-6 : Schéma du cône d'intégration suivant la direction perpendiculaire à l'axe cible-substrat.

2.2.2 : Evolution des différentes raies dans la zone ZC dans l'argon

2.2.2.1 : Argon ionisé

La figure IV-7 représente l'évolution de l'intensité de la raie 427,7 nm (transition $4s^2D \rightarrow 4p^2P^0$) de l'argon une fois ionisé entre la cible et le substrat (que nous noterons ArII*). ArII* présente un pic d'intensité à proximité de la cible. L'émission importante de l'argon ionisé dans cette région correspond à la zone de plus forte ionisation de la décharge. Cette région correspond à la "couronne" induite par le confinement magnétique au niveau de la zone d'érosion de la cible. Cependant, nos mesures sont, comme nous l'avons déjà signalé, des mesures moyennées dans le temps. Nous ne pouvons donc en déduire qu'une valeur moyenne de la taille de cette zone de confinement; celle-ci étant fonction du potentiel appliqué à la cathode, sa taille va varier durant le pulse de la décharge. Compte tenu de la résolution spatiale du système de mesure, l'ordre de grandeur moyen de la couronne est de 4 mm, ce qui est en accord avec les résultats relevés dans la littérature [Sheridan et al (1990)].

Le maximum d'intensité optique mesuré au voisinage de la cathode est considéré par certains auteurs [Combadière (1992)] comme une mesure de l'épaisseur de la chute cathodique. De même que la taille de la couronne de confinement, cette mesure ne représente dans notre cas qu'une valeur de la chute cathodique moyennée dans le temps. Il s'agit d'une taille moyenne dans le temps de la chute cathodique où intervient la fonction de transfert de la fibre et l'effet d'ombrage (Annexe B). La valeur de cette chute cathodique d'environ 1,4 mm (obtenue sur la courbe figure IV-7) doit être uniquement considérée comme un ordre de grandeur. Cette valeur de 1,4 mm est comparable aux mesures extraites de la littérature [Rosnagel et al (1987) b] et obtenues dans des conditions similaires.

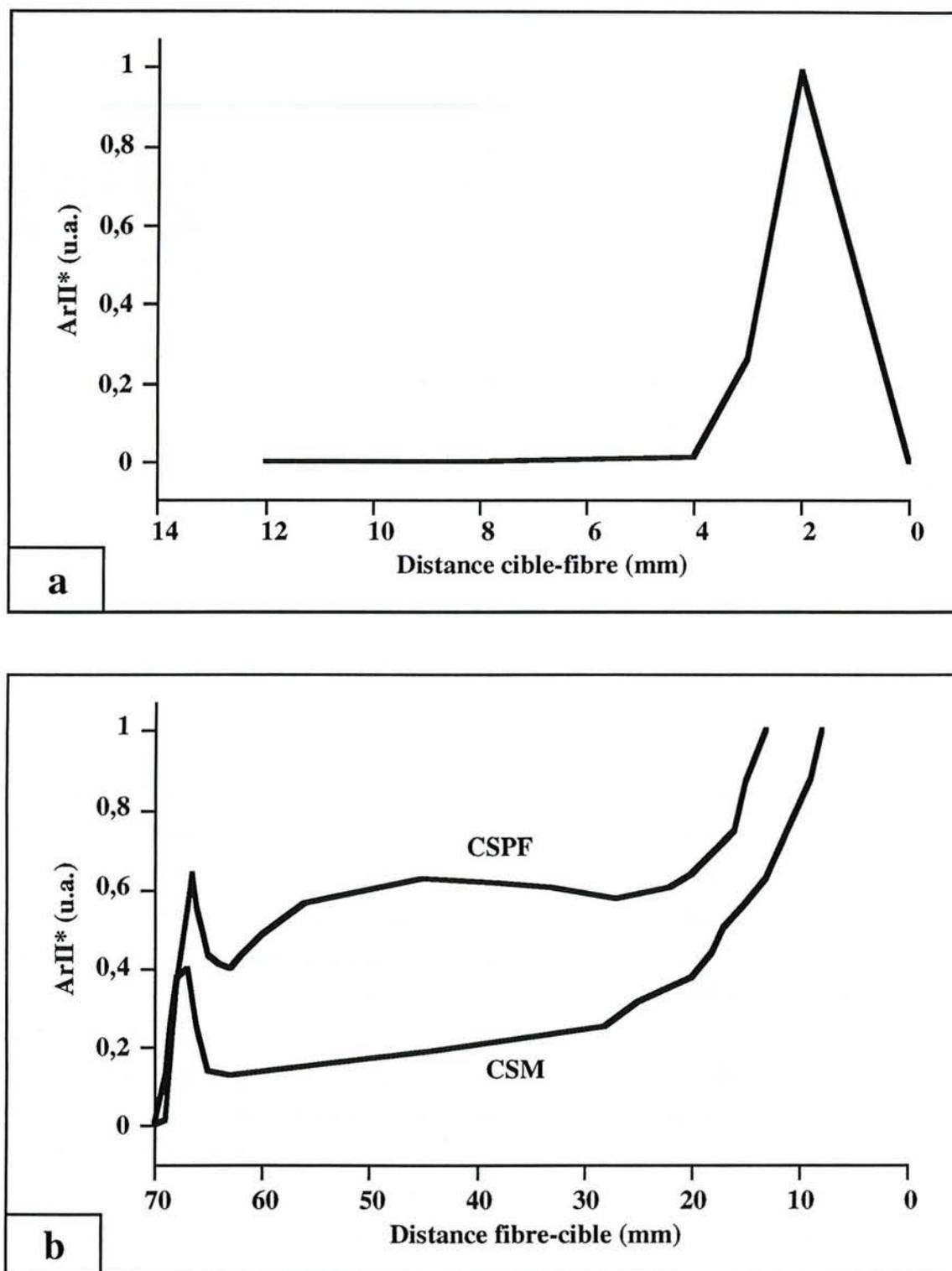


Figure IV-7 : Evolution de l'intensité de la raie Ar^+ (427,7 nm) entre la cible et le substrat.
a) zone ZC ; b) zone ZI.

2.2.2.2 : Evolution de Al et Ar

L'évolution de l'intensité de l'Al (transition $3p^2P^0 \rightarrow 4s^2S$ (396,1 nm)) et des transitions ($4p' \rightarrow 4p$ (811,5 nm) ; $4s \rightarrow 5p$ (419,8 nm)) de l'Ar est représentée sur les figures IV-8, IV-9 et IV-10. Par comparaison avec la figure IV-7, la décroissance de ces deux raies d'argon au niveau de la cible est notablement moins brutale que la décroissance de $\langle \text{ArII}^* \rangle$ et pour $z > 20$ mm, l'intensité des raies mesurées est très faible et varie peu. Cette zone de décroissance d'environ 20 mm correspond à la zone hémisphérique de forte luminosité adjacente à la cible observée de visu. Cette zone résulte de la forme des lignes de champ magnétique.

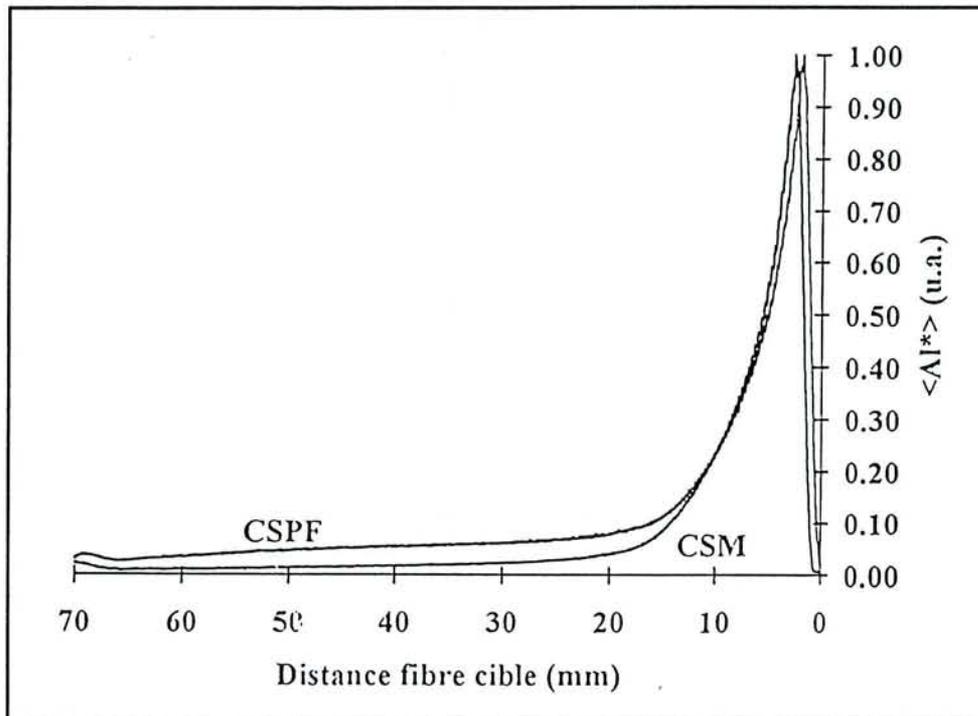
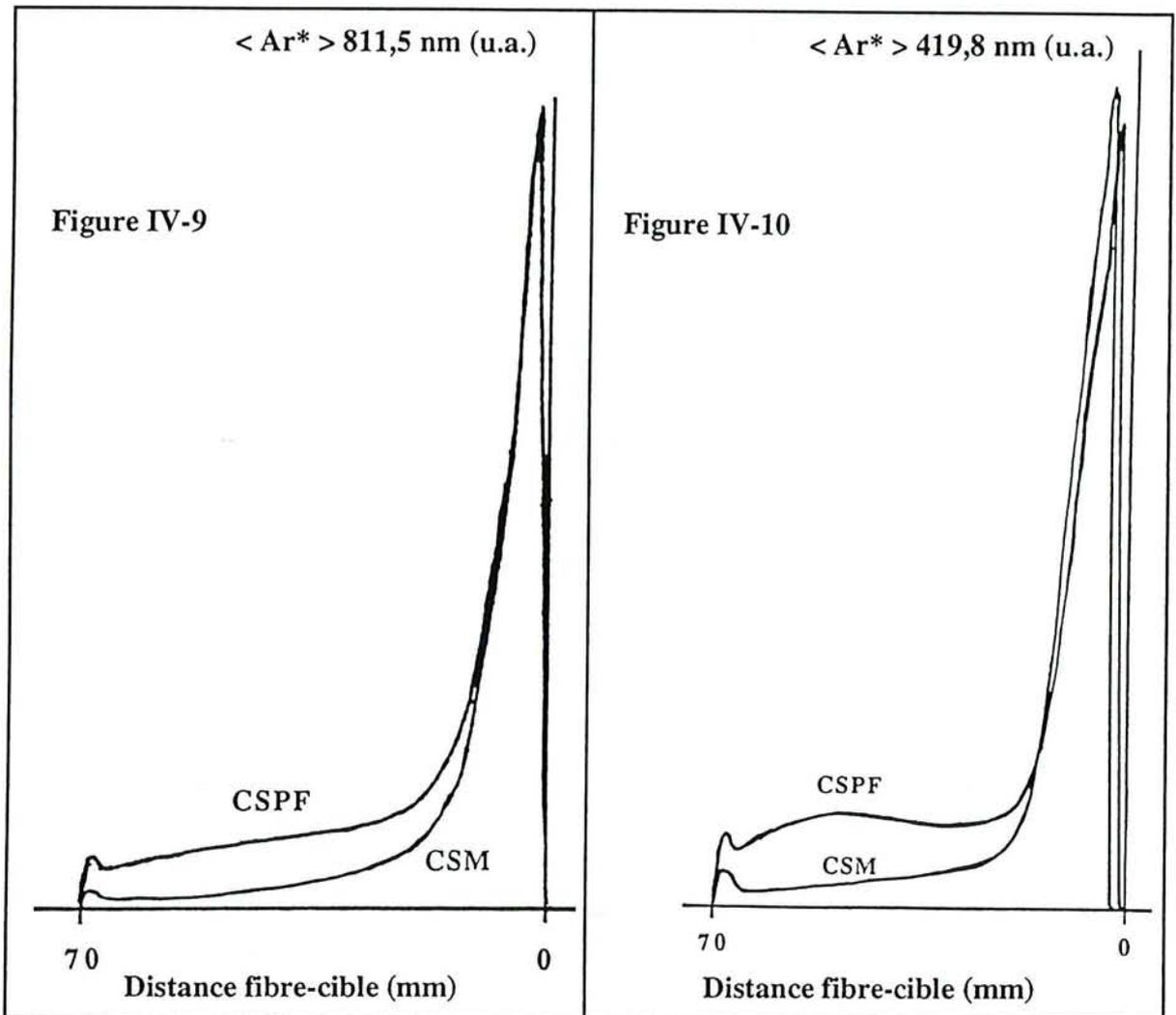


Figure IV-8 : Evolution de la raie d'aluminium $\langle \text{Al}^* \rangle$ entre la cible et le substrat.

2.2.3 : Evolution des différentes raies dans la zone ZI dans l'argon

2.2.3.1 : Argon une fois ionisé

L'évolution de $\langle \text{ArII}^* \rangle$ dans la zone ZI (figure IV-7) présente deux aspects différents suivant la configuration choisie. Pour la configuration CSPF, l'évolution de $\langle \text{ArII}^* \rangle$ passe par un maximum situé à 40 mm du substrat. Dans la configuration CSM, $\langle \text{ArII}^* \rangle$ décroît de manière monotone. L'intensité de $\langle \text{ArII}^* \rangle$ semble donc affectée de manière notable dans la zone ZI suivant la configuration choisie.



Evolution de l'intensité des raies d'argon entre la cible et le substrat.

Figure IV-9 : ArI (811,5 nm) ; Figure IV-10 : ArI (419,8 nm).

2.2.3.2 : Evolution de Al et Ar

Dans la configuration CSPF, on observe une évolution différente des raies Al (396,1 nm) et Ar (811,5 nm) d'une part, et de la raie Ar (419,8 nm) d'autre part. Alors que les premières diminuent faiblement de manière monotone entre $z = 20 \text{ mm}$ et $z = 60 \text{ mm}$, la raie Ar (419,8 nm) présente un léger maximum pour $z = 40 \text{ mm}$. Dans la configuration CSM, ces trois raies diminuent d'une manière similaire (décroissance monotone). L'évolution de la raie Ar (419,8 nm) dans la zone ZI est donc fonction de la configuration expérimentale choisie.

La figure IV-11 représente schématiquement le diagramme en énergie de l'atome d'argon. Nous avons reporté sur ce diagramme les différentes transitions que nous avons mesurées dans la zone ZI dans le cas de la configuration CSPF. Les transitions présentant une décroissance monotone (type Ar (811,5 nm)) sont mentionnées en caractères gras et celles présentant un léger maximum (type Ar (419,8 nm)) en caractères italiques.

Pour les raies de l'argon dans la zone ZI, les transitions $5p \rightarrow 4s$ présentent un maximum. La transition $4p \rightarrow 4s$ présente une décroissance monotone.

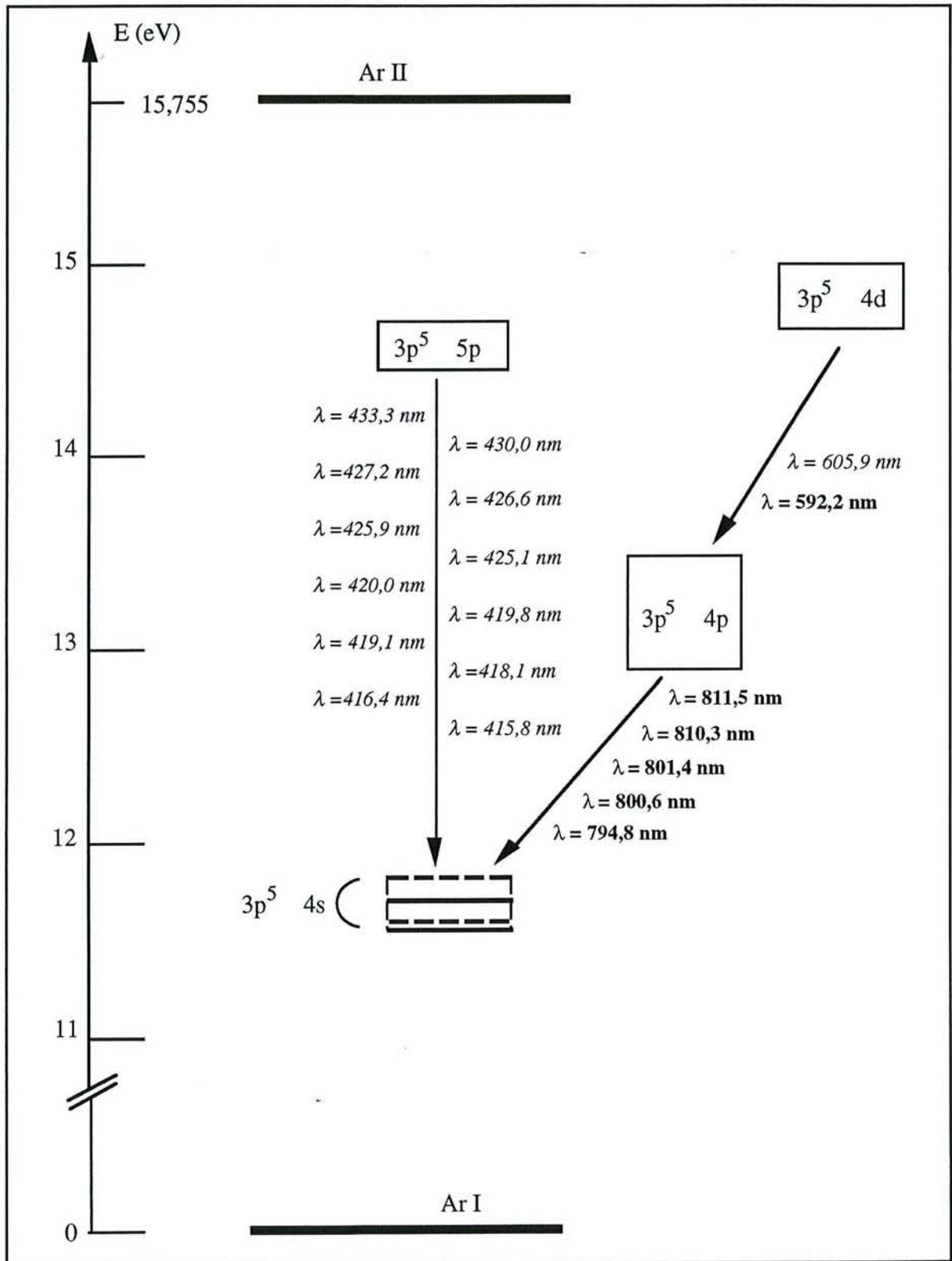


Figure IV-11 : Diagramme en énergie des états de l'atome d'argon neutre.

2.2.3.3 : Evolution de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ dans la zone ZI pour une décharge argon-oxygène

L'introduction d'oxygène dans la décharge entraîne l'apparition d'une lueur verte, caractéristique de la transition ($\text{B}^2\Sigma^+, v=0$) \rightarrow ($\text{X}^2\Sigma^+, v=0$) de l'AlO. L'évolution de l'intensité de cette transition à 484,2 nm présente dans la zone ZI un maximum fortement marqué (figure IV-12). Ce comportement est observé dans la configuration CSPF mais également dans le cas où il n'y a pas de porte-substrat (figure IV-13). L'observation de l'allure de l'intensité de cette raie dans la zone ZI en configuration CSM, ne peut se faire que pour de très faibles valeurs du débit d'oxygène. En effet, si la raie d'AlO présente un maximum d'intensité en fonction du débit d'oxygène (cf. chapitre III), et est donc facilement mesurable pour cette valeur particulière du débit d'oxygène $\text{DO}_2(\text{max})$, la configuration est obligatoirement CSPF. Si pour une faible valeur de DO_2 , l'intensité $\langle \text{AlO}^* \rangle$ est plus faible, le porte-substrat reste conducteur. Il est alors possible d'étudier les deux configurations expérimentales CSM et CSPF.

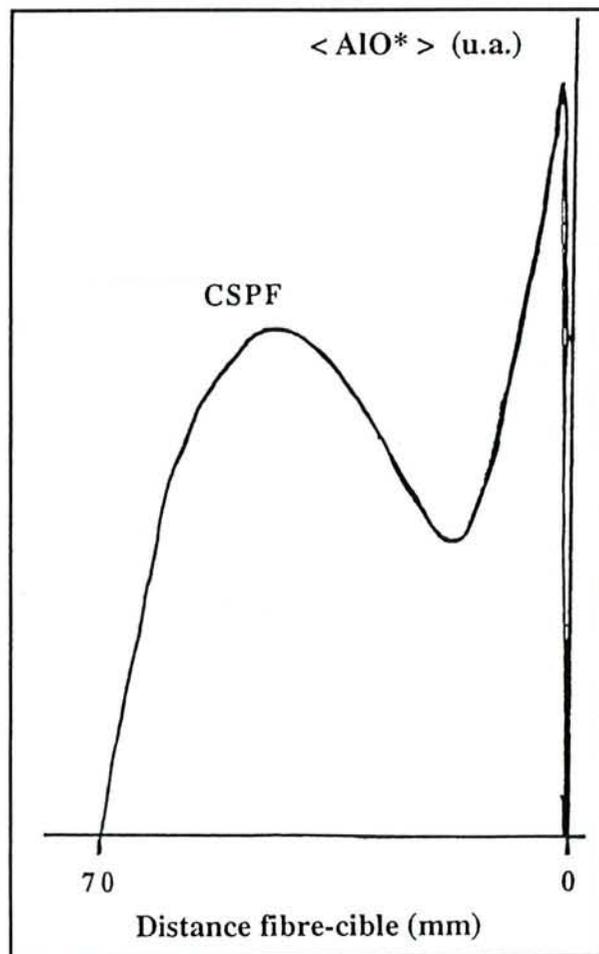


Figure IV-12 : Evolution de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ entre la cible et le substrat dans la configuration CSPF pour le débit d'oxygène DO_{2T1} .

L'évolution de $\langle AIO^* \rangle$ dans la zone ZI, mesurée dans les deux configurations présentées figure IV-14, indique que le maximum spatial de $\langle AIO^* \rangle$ n'est plus visible dans la configuration CSM. $\langle AIO^* \rangle$ présente alors une décroissance monotone. Pour DO_2 inférieur à $DO_2(\max)$ la valeur du maximum relatif de $\langle AIO^* \rangle$ dans la zone ZI (par rapport au maximum mesuré près de la cible) est plus faible que celle du maximum relatif enregistré à $DO_2(\max)$.

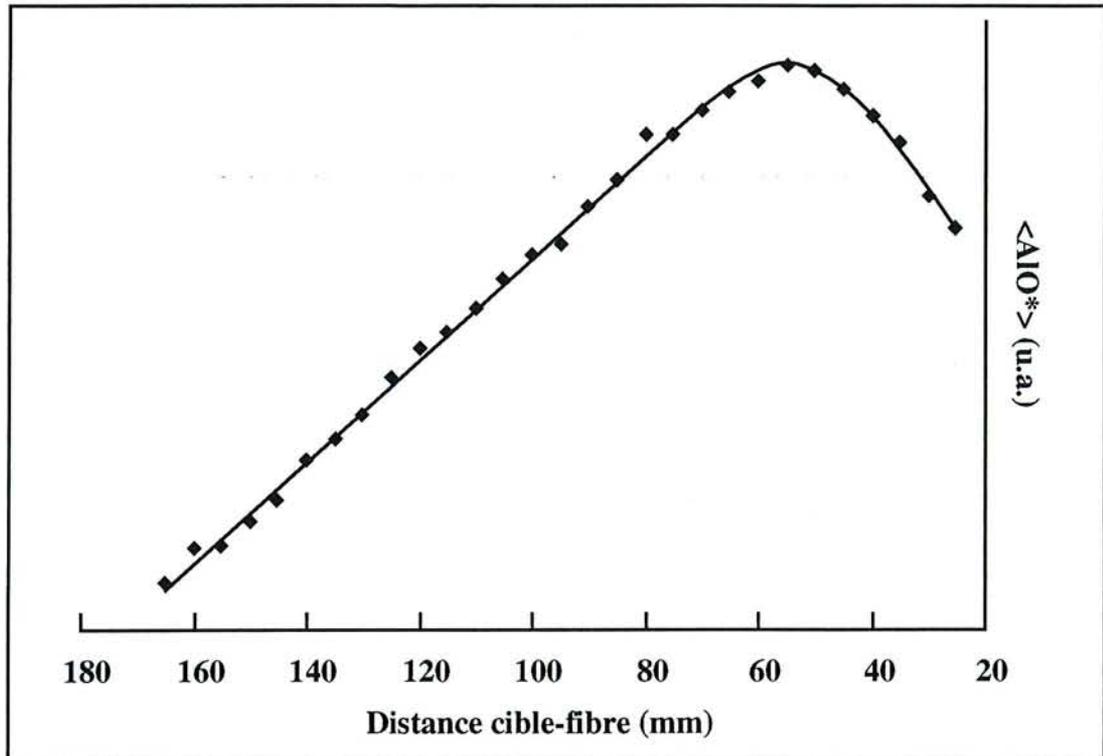


Figure IV-13 : Evolution de $\langle AIO^* \rangle$ entre la cible et le substrat en l'absence de porte-substrat pour le débit d'oxygène DO_{2T1} .

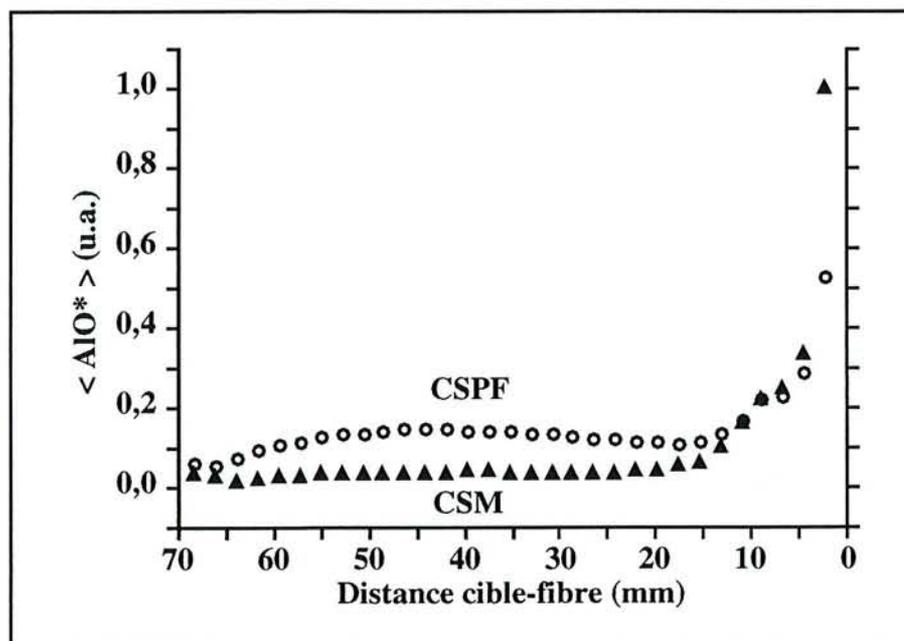


Figure IV-14 : Evolution de $\langle AIO^* \rangle$ entre la cible et le substrat.

2.2.3.4 : Commentaires

L'évolution des raies dans la zone ZI est schématiquement résumée sur la figure IV-15. Il est remarquable, et relativement paradoxal que, suivant la configuration de décharge (CSM ou CSPF), l'évolution des raies d'émission dans la zone ZI telles que celle de AIO, Ar (5p-> 4s) et ArII, présente un maximum pour la configuration CSPF et une évolution monotone pour la configuration CSM. Cette différence de comportement entre les deux configurations est par contre inexistante pour les raies Al et Ar (4p->4s) qui présentent une évolution monotone dans les deux configurations.

La compréhension de ce comportement différent n'est pas triviale dans la mesure où l'énergie des niveaux radiatifs de AIO et Al d'une part, et Ar 5p et Ar 4p d'autre part, sont tout à fait comparables (figure IV-11). En particulier, dans le cas des raies d'argon neutre, les sections efficaces de collisions électroniques à partir du niveau fondamental, associées à ces niveaux sont de forme similaire. La différence de comportement implique alors, soit des processus d'excitation différents, soit l'existence dans la zone ZI d'un groupe d'électrons présentant une faible dispersion en énergie.

A propos des raies AIO et Al, une expérience complémentaire a été effectuée. On a cherché à observer le comportement dans la zone ZI en configuration CSPF, de raies issues de transitions de niveaux énergétiques similaires (3,14 et 2,5 eV), vers le niveau fondamental pour le même corps. Cette condition est remplie pour les raies 372,0 nm ($z^5F \rightarrow a^5D$) et 511,0 nm ($z^7D \rightarrow a^5D$) du fer. Cette expérience a été menée par pulvérisation d'une cible en acier inoxydable dans l'argon. L'évolution de ces deux transitions du fer dans la zone ZI pour des conditions expérimentales identiques est représentée sur la figure IV-15. On observe pour ces deux raies une décroissance monotone. Si la raie 510,1 nm ne présente pas de maximum, on remarque que sa décroissance est néanmoins nettement moins importante que pour la raie à 372,0 nm. Le comportement de ces deux raies du fer est donc relativement comparable à celui observé pour les corps différents AIO et Al.

Cette observation nous amène à penser que la différence d'évolution dans la zone ZI entre Al et AIO peut être induite par la présence d'électrons faiblement énergétiques favorisant préférentiellement l'excitation de la molécule AIO et du fer à 510,1 nm. Hors de la zone tubulaire de la décharge, on a mesuré une température électronique de l'ordre de 2 eV (figure IV-4). La distribution en énergie des électrons correspond alors à une population importante d'électrons qui peuvent permettre l'excitation des niveaux de AIO à 2,56 eV et du fer à 2,40 eV, d'une manière plus importante que celle des niveaux Al (3,14 eV) et du fer à 372,0 nm (3,1 eV).

La différence d'évolution pour AIO dans la zone ZI selon les deux configurations peut donc s'interpréter comme une augmentation du domaine spatial d'excitation de la molécule AIO (qui entraîne par conséquent une augmentation de l'intensité mesurée par la fibre).

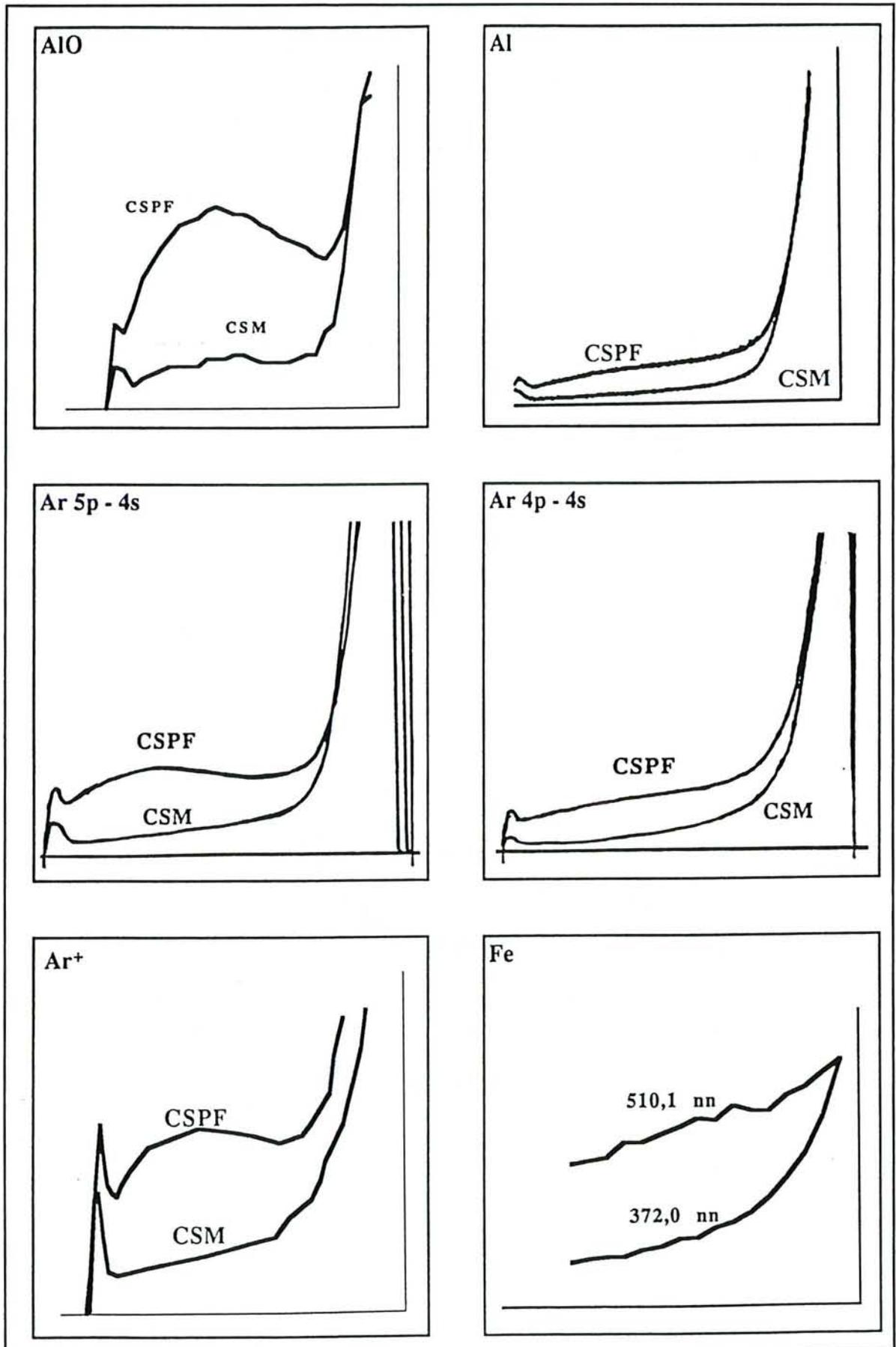


Figure IV-15 : Tableau récapitulatif de l'évolution des différentes raies dans la zone ZI.

Si la forme de la décharge dans la configuration CSPF, associée à la présence d'électrons d'énergie suffisante pour exciter AIO, permet de proposer une interprétation concernant l'évolution des raies AIO et Al observée, la différence d'évolution des raies d'argon dans la zone ZI est nettement plus complexe à interpréter. Une excitation électronique de ces niveaux à partir du niveau fondamental de l'argon (13 à 15 eV) met en jeu les électrons secondaires et primaires du plasma, inaccessibles par sonde électrostatique de Langmuir. La variation spatiale suivant r de l'intensité de ces raies d'argon est représentée figure IV-16 pour les deux configurations considérées. On remarque que la variation relative de l'intensité de chaque raie est identique dans les deux cas (CSM et CSPF). La présence d'un maximum dans la zone ZI pour les transitions $5p \rightarrow 4s$ dans la configuration CSPF ne semble donc pas être due, dans ce cas, à l'extension latérale de la décharge. La différence observée entre les deux configurations peut être mise en parallèle avec la présence (dans le cas CSPF) d'une chute de potentiel au niveau du substrat. Les électrons thermalisés, repoussés par cette chute de potentiel, sont réinjectés dans la décharge et peuvent donc contribuer à l'excitation des niveaux de l'argon à partir du fondamental.

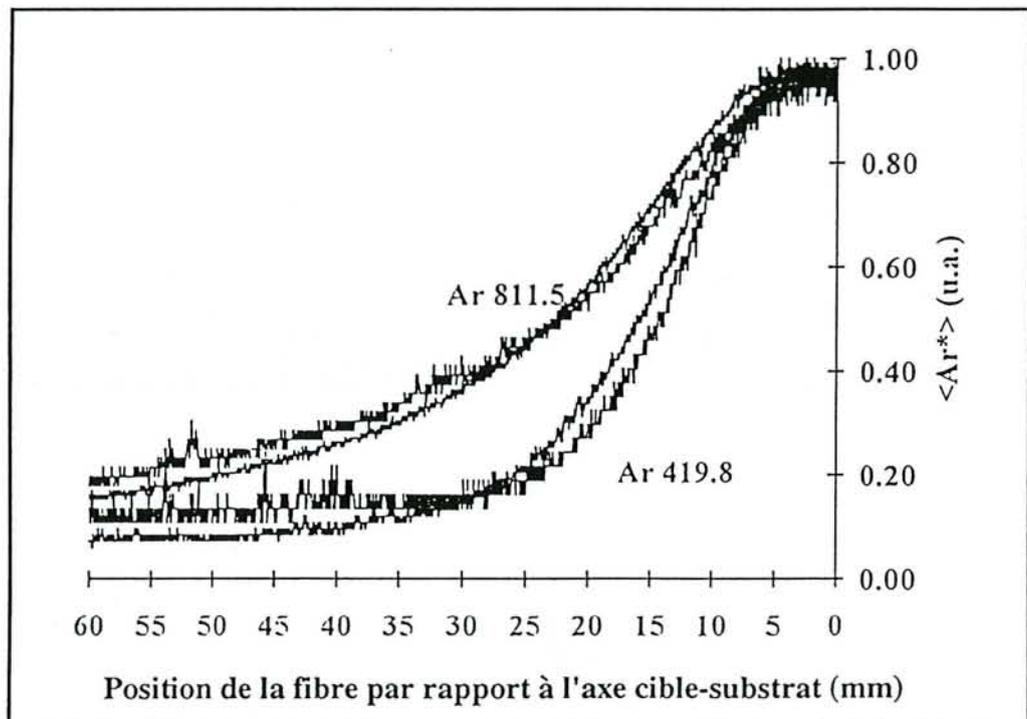


Figure IV-16 : Variation de l'intensité des raies ArI perpendiculairement à l'axe cible-substrat.

2.2.4 : Evolution des différentes raies dans la zone ZPS

Comme le montrent les figures IV-7, IV-8, IV-9 et IV-10, l'augmentation de l'intensité des raies d'argon neutre, d'argon ionisé, et d'aluminium dans la zone ZPS est indépendante de la configuration expérimentale (CSM ou CSPF).

Les résultats obtenus par sonde de Langmuir dans la configuration CSPF (figure IV-4), indiquent une valeur du potentiel plasma proche de zéro au voisinage du porte-substrat. Dans cette configuration, la valeur du potentiel du porte-substrat est de l'ordre de -20 V. Les électrons thermalisés "repoussés" par la chute de potentiel $V_p - V_{sub}$, peuvent donc acquérir une énergie suffisante pour exciter les différents niveaux énergétiques correspondant aux transitions détectées dans la zone ZPS ($E \approx 3,14$ eV pour Al, $E \approx 15$ eV pour Ar). Dans cette configuration, il est possible de faire l'analogie entre la remontée d'intensité observée dans la zone ZPS et la remontée d'intensité lumineuse généralement observée en diode au niveau de l'anode (lueur anodique).

Dans la configuration CSM, des mesures par sonde de Langmuir au voisinage du substrat, indiquent une valeur du potentiel plasma similaire à celle obtenue dans la configuration CSPF. Dans ce cas, la faible différence de potentiel entre le substrat et le plasma ($V_{sub}=0$, $V_p=1V$) ne peut pas induire une accélération des électrons thermalisés suffisamment importante pour induire l'excitation des niveaux radiatifs observés dans la zone ZPS. Il nous faut donc envisager l'augmentation de l'intensité dans la zone ZPS comme la conséquence d'un processus indépendant de la différence de potentiel entre le porte-substrat et le plasma. Il semble par contre probable que, soumis au bombardement de sa surface par les différentes espèces incidentes (électrons primaires, ions, neutres rapides), le porte-substrat va émettre des électrons. Dans ces processus d'émission électronique, les électrons sont émis de la surface avec quelques eV. Ces électrons secondaires seront alors susceptibles de provoquer l'excitation des différents niveaux observés. Cette interprétation de la remontée de l'intensité d'émission optique au voisinage du substrat est avancée par Pech et al (1988) dans le cas de la pulvérisation d'une cible de titane. Dans notre cas, un processus lié à l'émission électronique secondaire est compatible avec la présence de la remontée d'intensité optique dans la zone ZPS pour les deux configurations.

2.2.4.1 : Influence de l'oxygène sur l'évolution des différentes raies dans la zone ZPS dans une décharge argon-oxygène

Si l'augmentation d'intensité des raies dans la zone ZPS est indépendante de la configuration, elle est en revanche fortement dépendante de la nature du mélange gazeux. La figure IV-17 représente l'évolution au voisinage du substrat de l'intensité de la raie de l'aluminium ($\lambda = 396,1$ nm) et de l'argon ionisé ($\lambda = 419,8$ nm) pour les deux configurations, dans l'argon pur et dans un mélange argon-oxygène ($DO_2 = DO_{2T1}$). Pour ces deux raies, le pic d'intensité présent dans l'argon pur n'est plus détectable par notre système d'analyse³¹ dans le mélange argon-oxygène. Le même phénomène est observé pour les deux raies de l'argon ($\lambda = 419,8$ nm et 811,5 nm) dans la configuration CSPF (figure IV-18). Il est notable que dans la zone intermédiaire, l'intensité de ces deux raies n'a pas été modifiée de manière sensible par la différence de composition du mélange gazeux.

³¹ Le fait que nous n'observions plus de remontée près du substrat n'indique pas a priori que le phénomène n'existe plus mais que son intensité est inférieure à nos limites de résolution.

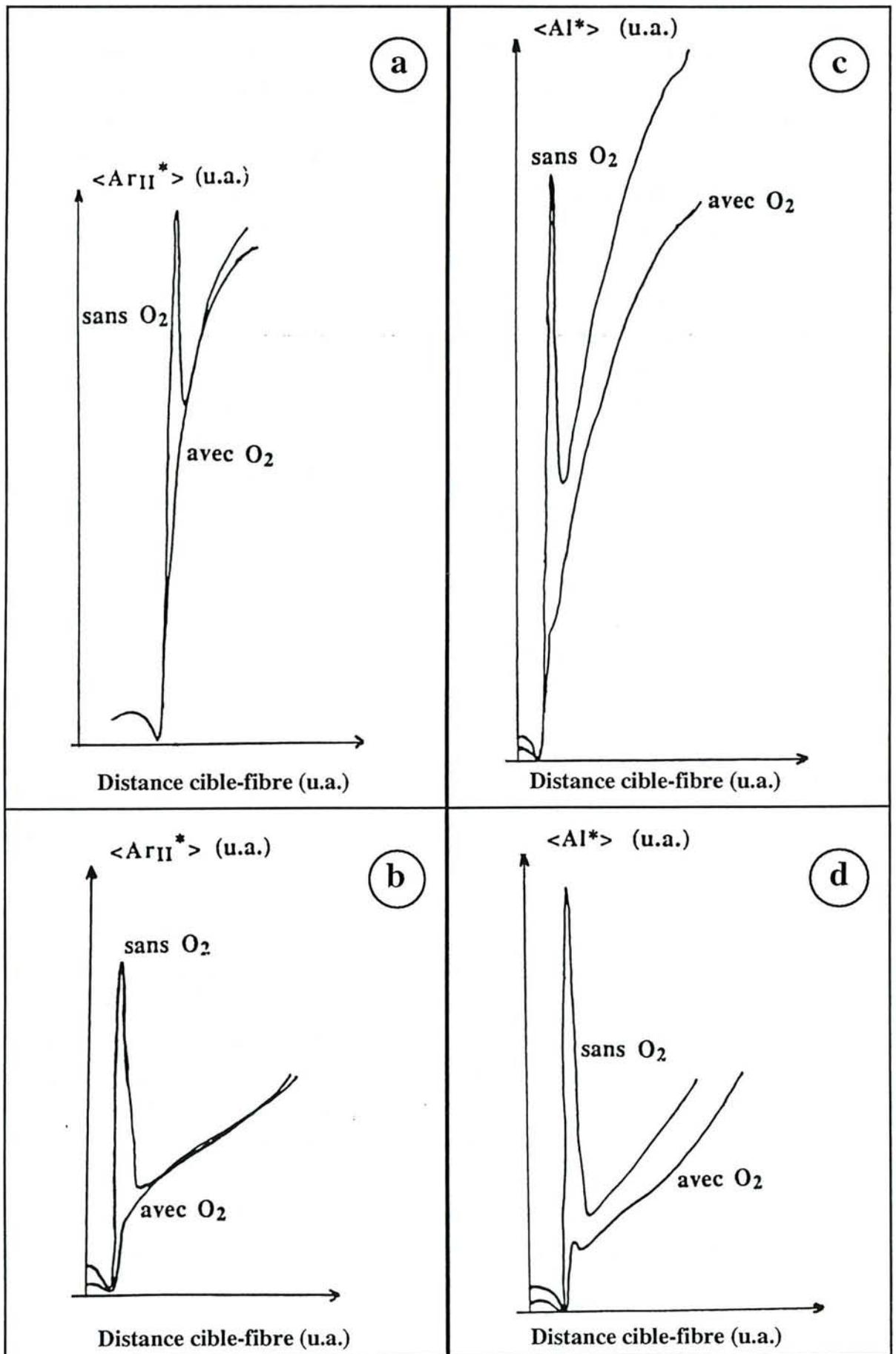


Figure IV-17 : Evolution de l'intensité au voisinage du substrat avec et sans oxygène.

a) $\langle ArII^* \rangle$ CSPF ; b) $\langle ArII^* \rangle$ CSM ; c) $\langle Al^* \rangle$ CSPF ; d) $\langle Al^* \rangle$ CSM

La diminution de l'intensité des raies d'émission dans la zone ZPS en dessous de notre limite de résolution, implique une forte diminution des processus de peuplement des différents niveaux considérés et/ou une destruction de ces niveaux excités par des processus non radiatifs (type quenching par exemple). Le phénomène de "disparition" est observé pour l'ensemble des raies (Ar, Ar⁺, Al) alors qu'elles ont des niveaux d'énergies très différents. L'hypothèse de la destruction de niveaux excités par des processus non radiatifs semble donc fortement improbable.

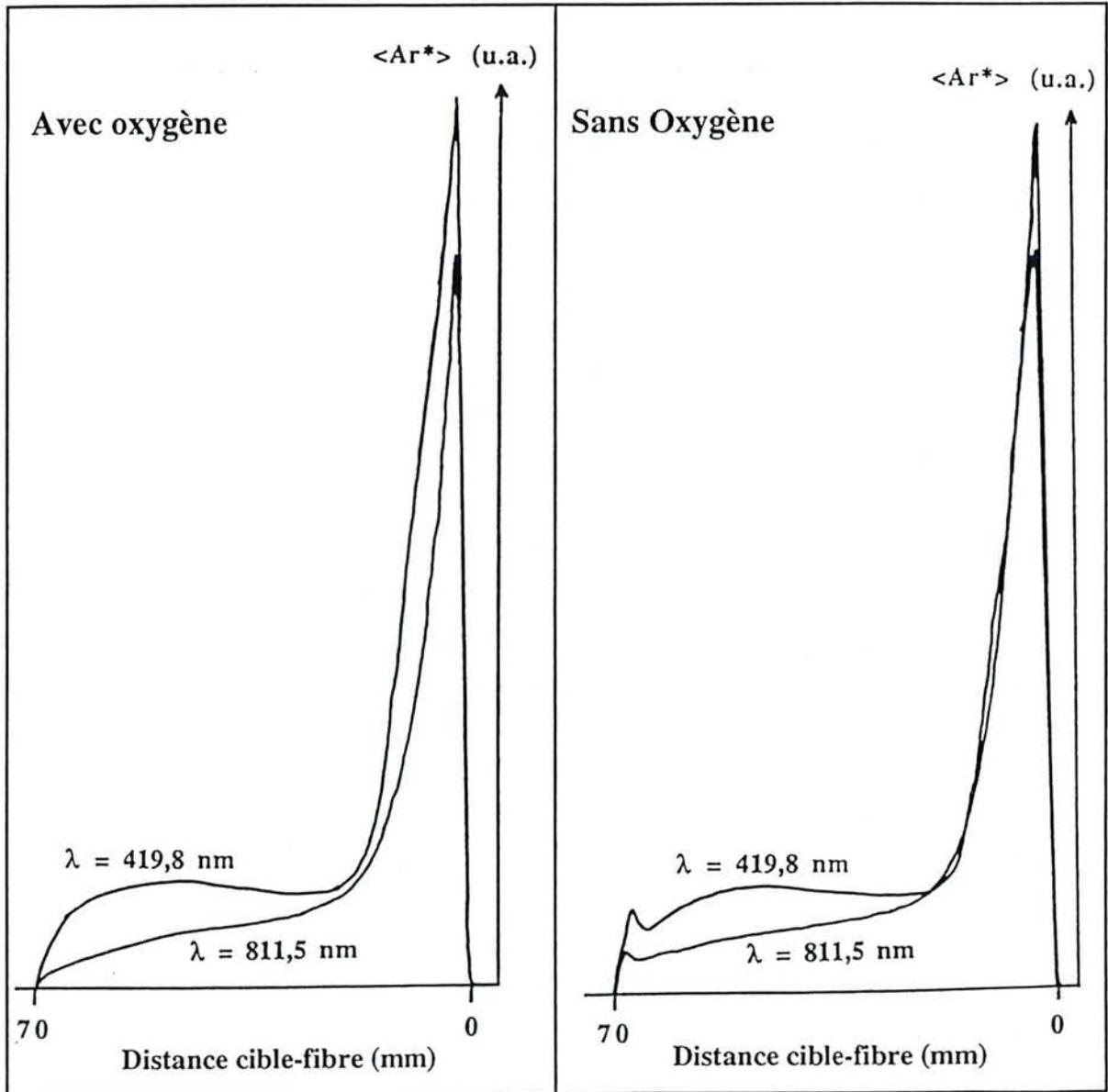


Figure IV-18 : Evolution de l'intensité des raies d'ArI entre la cible et le substrat dans la configuration CSPF. $DO_2 = DO_{2T1}$.

L'hypothèse de la diminution de la création de ces états excités implique :

- la consommation des électrons responsables du phénomène par un processus lié à la présence d'oxygène dans la décharge. Dans ce cas, ce processus devrait être largement

prépondérant par rapport au processus d'excitation et devrait donc présenter une très forte constante de cinétique. Il devrait alors également se produire dans l'ensemble du plasma (zone ZI). La très faible variation des raies de l'argon observée dans la zone ZI (avec ou sans oxygène) semble donc infirmer cette hypothèse. La consommation des électrons par peuplement des niveaux vibrationnels de O_2 met en oeuvre des électrons de faible énergie. Si ce type de processus permet d'expliquer la disparition de la raie d'aluminium dans la zone ZPS, il ne convient pas en ce qui concerne les raies d'émission de l'argon, peuplées par des électrons de plus forte énergie;

- la réduction de la création de ces électrons. Dans l'hypothèse où ces électrons sont des électrons secondaires, cela implique la réduction de la valeur du/des coefficient(s) d'émission électronique secondaire (δ , γ_i) en présence d'oxygène ou d'azote dans la décharge et/ou la réduction du flux de particules incident sur le substrat induisant cette émission d'électrons secondaires.

L'émission secondaire est, comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, fortement dépendante de la nature de la surface. La contamination de la surface conduit à une diminution de l'énergie moyenne des électrons émis. La valeur du coefficient d'émission électronique secondaire (ionique, électronique, neutre) est, selon les données relevées dans la littérature, plus importante pour les oxydes que pour les métaux purs. L'énergie des électrons émis est faiblement dépendante de l'énergie des particules incidentes.

Une forte réduction du nombre de particules incidentes serait due, pour les particules chargées, à une forte modification de la décharge (le phénomène est observé pour le maximum d'AIO, correspondant au régime RPE, avec de faibles variations de $\langle I \rangle$ et $\langle U \rangle$).

L'introduction d'oxygène dans la décharge peut induire une augmentation du bombardement du substrat par des neutres rapides, par l'intermédiaire de la pulvérisation sur la cathode d'ions négatifs accélérés dans la chute cathodique.

L'ensemble de ces remarques semble indiquer une variation du taux d'émission électronique secondaire qui ne permet pas d'interpréter les observations expérimentales comme résultat de la modification de δ .

3 : INTENSITE DES RAIES DANS LA ZONE ZPS EN TRANSITOIRE

Au vu des résultats expérimentaux, l'augmentation de l'intensité dans la zone ZPS semble être un phénomène se déroulant dans le proche voisinage de la surface du substrat et dépendant de sa nature. Afin d'évaluer l'influence de l'état de surface du substrat sur les processus mis en oeuvre à l'équilibre dans nos décharges, et plus particulièrement de comprendre les

phénomènes observés dans la zone ZPS, nous avons choisi d'étudier l'évolution de certaines raies d'émission dans cette zone en fonction du temps lors du régime transitoire entre deux points de fonctionnement à l'équilibre : pulvérisation dans l'argon et pulvérisation en atmosphère réactive. Le principe de cette étude sera d'utiliser la différence de cinétique entre les modifications de surface (temps typique de réactions physico-chimiques) et la mise à l'équilibre de la décharge (temps de réponse du dispositif de pulvérisation réactive dans son ensemble).

3.1 : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Pour suivre l'évolution de la remontée de l'intensité des différentes raies dans la zone ZPS, la fibre est placée dans la position correspondant au maximum du signal mesuré dans cette zone. Afin de limiter au maximum les effets liés à la résolution du système optique³², l'alignement de la fibre est soigneusement effectué³³ de manière à ce que l'axe optique soit parallèle à la surface du substrat.

Avant chaque modification du mélange gazeux (ouverture et fermeture du débitmètre de gaz réactif) on attendra la mise à l'équilibre du système.

Chaque expérience est renouvelée de manière à mesurer, pour des conditions équivalentes, l'évolution de l'intensité de la raie choisie dans la zone ZPS et ZC. Cette démarche est indispensable lorsque l'on étudie la raie d'émission de l'aluminium. En effet, l'évolution de $\langle Al^* \rangle$ au voisinage du substrat (que nous noterons par la suite $\langle Al^*_{sub} \rangle$) va dépendre de la variation du flux de vapeur métallique, induite par la modification de la surface de la cible en présence de gaz réactif dans la décharge, d'où la nécessité de posséder la valeur de $\langle Al^* \rangle$ au voisinage de la cible, que l'on notera $\langle Al^*_{cible} \rangle$.

Le phénomène de "disparition" de la remontée d'intensité dans la zone ZPS est, comme nous l'avons vu, observé quelle que soit la configuration expérimentale (figure IV-17). L'intensité d'émission optique est fonction de la configuration choisie (figure IV-5). De manière à éviter la perturbation des mesures, engendrée par une transition CSM \rightarrow CSPF \rightarrow CSM, les expériences seront effectuées, soit dans la configuration CSPF, soit dans la configuration CSM, avec des débits de gaz réactif n'induisant pas l'isolation électrique du substrat (ou pour une durée de traitement nettement supérieure à la durée de l'expérience). La configuration CSM à faible débit de gaz réactif a été plus souvent utilisée. Dans ce cas, en effet, le maximum d'intensité dans la zone ZPS est plus facile à détecter que dans la configuration CSPF, la luminosité de la zone ZI étant plus faible. La remontée d'intensité dans la zone ZPS apparaît donc de manière plus nette.

³² La variation du signal mesuré peut être en effet due à une variation de l'intensité émise dans cette zone et/ou à une modification des dimensions de cette zone.

³³ L'alignement de la fibre est réalisé en utilisant une source lumineuse au lieu image du système optique de détection (photomultiplicateur).

3.1.1: Evolution du système avec l'oxygène

La figure IV-19 représente l'évolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ dans la configuration CSPF pour une valeur du débit d'oxygène correspondant à l'oxydation totale de la cible. Dès l'introduction de O_2 , on observe une forte décroissance de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et de $\langle Al^*_{cible} \rangle$. Cette brusque variation de l'intensité de la raie d'aluminium, pour les deux mesures considérées, résulte d'une diminution importante du flux de vapeur métallique associée à l'oxydation de la surface de la cible. Après cette décroissance, $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ varient peu. L'intensité mesurée dans la zone ZPS présente une variation relative plus importante que celle mesurée dans la zone ZC. Lors de la fermeture du débitmètre de gaz réactif, la désoxydation de la surface de la cible provoque une brusque augmentation de $\langle Al^*_{cible} \rangle$ dont la valeur se stabilise au bout de 30 s. L'évolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ présente quant à elle une allure différente, à savoir un pic d'intensité dans les 10 premières secondes. Ensuite, $\langle Al^*_{sub} \rangle$ tend de manière asymptotique vers la valeur correspondant à l'équilibre après avoir eu une variation linéaire en fonction du temps (point A à point B figure IV-19).

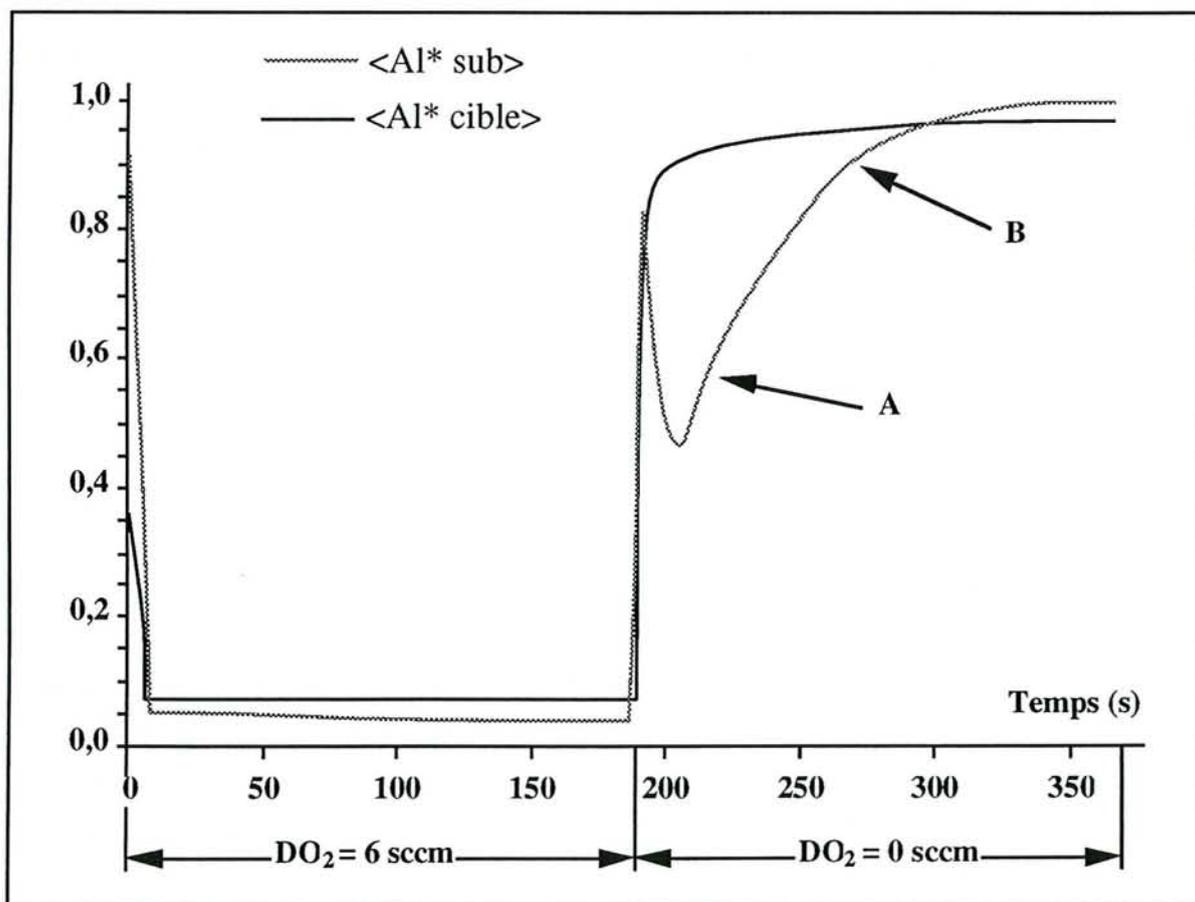


Figure IV-19 : Evolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ en fonction du temps dans la configuration CSPF à l'ouverture et à la fermeture du débitmètre d'oxygène.

3.1.2 : Evolution du système avec l'azote

Afin d'étudier l'influence des modifications de la surface du substrat sur le phénomène observé dans la zone ZPS, nous avons réalisé des expériences mettant en jeu une réaction de surface différente, à savoir celle engendrée par l'azote en tant que gaz réactif, sachant que la réactivité du couple Al-N₂ est beaucoup plus faible que celle du couple Al-O₂.

La figure IV-20 représente l'évolution de $\langle Al^*_{cible} \rangle$, de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et de la pression partielle d'azote P_{N_2} lors de l'ouverture et de la fermeture du débitmètre d'azote dans la décharge ($DN_2 = 3,6$ sccm).

On note que lors de l'introduction d'azote, $\langle Al^*_{cible} \rangle$ décroît instantanément et remonte lentement vers sa valeur d'équilibre. Cette variation est à comparer avec la variation de P_{N_2} qui présente un passage par un maximum lors de l'introduction du gaz. La variation de $\langle Al^*_{cible} \rangle$ dans les premières secondes suivant l'introduction de l'azote, s'explique par la surpression d'azote créée lors de l'ouverture du débitmètre. La pression d'équilibre (et la valeur à l'équilibre de $\langle Al^*_{cible} \rangle$) nécessite un laps de temps pendant lequel l'ensemble de la décharge évolue vers son point de fonctionnement à l'équilibre en pulvérisation réactive.

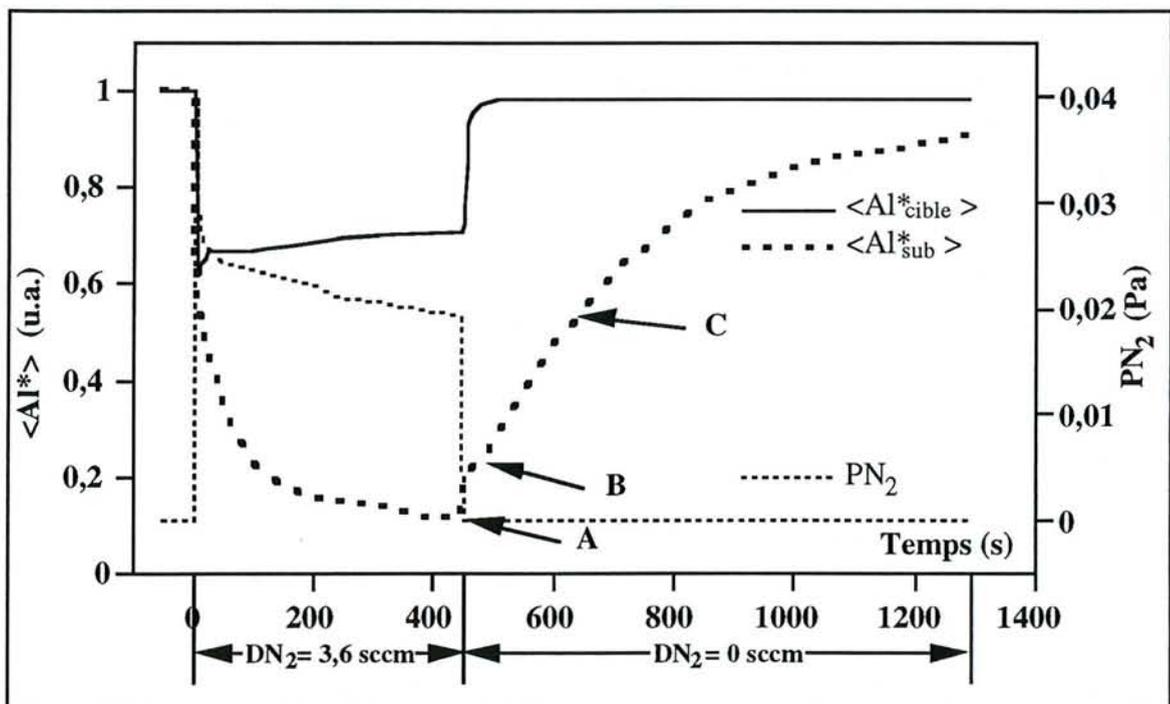


Figure IV-20 : Evolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ en fonction du temps dans la configuration CSPF à l'ouverture et à la fermeture du débitmètre d'azote.

La décroissance instantanée de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ lors de l'introduction de l'azote résulte, tout comme dans le cas précédent, de la diminution du flux d'atomes d'aluminium émis par la cible (variation du taux de pulvérisation consécutif à la présence de N₂ dans la décharge).

Alors que $\langle Al^*_{cible} \rangle$ évolue de manière croissante vers sa valeur d'équilibre, l'évolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ présente une décroissance relativement importante.

Lors de la fermeture du débitmètre de gaz réactif, la pression partielle d'azote PN_2 et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ évoluent rapidement vers les valeurs initiales avant introduction d'azote dans la décharge. Au bout d'une minute, $\langle Al^*_{cible} \rangle$ atteint sa valeur d'équilibre. Le signal $\langle Al^*_{sub} \rangle$ évolue quant à lui d'une manière notablement différente. Augmentant brusquement lors de la coupure de DN_2 (point A à point B figure IV-20), le signal présente ensuite une augmentation linéaire (point B à C) puis revient de manière asymptotique à sa valeur initiale (dans l'argon pur) au bout d'environ 15 mn. Le pic d'intensité observé dans l'expérience précédente (introduction de l'oxygène) est ici inexistant.

La figure IV-21 représente l'évolution des raies Ar (419,8 nm) et Ar (811,5 nm) mesurées dans la zone ZPS et au voisinage de la cible lors de l'introduction d'azote dans la décharge.

On observe alors une augmentation des raies d'argon au voisinage de la cible et dans la zone ZPS. Celle-ci est liée à l'accroissement du courant de décharge. Suite à cette augmentation, l'intensité des deux raies d'argon mesurée au voisinage de la cible diminue faiblement, alors que l'on observe une décroissance importante pour les mesures effectuées dans la zone ZPS.

Lors de la coupure de DN_2 , la diminution de l'intensité des raies d'argon, tant au niveau de la cible que dans la zone ZPS, est induite par la diminution du courant de décharge qui résulte de la modification de l'état de surface de la cible. Alors que $\langle Ar^*_{cible} \rangle$ présente une remontée lente et monotone vers sa valeur d'équilibre pour $DN_2=0$, $\langle Ar^*_{sub} \rangle$ augmente plus lentement après une période de croissance linéaire (point A à point B figure IV-21). Cette allure est similaire à celle observée sur l'évolution de $\langle Al^* \rangle$ dans la zone ZPS suite à l'introduction d'azote ou d'oxygène dans l'enceinte.

3.2 : INFLUENCE DE LA PUISSANCE SUR LA VARIATION DE $\langle Al^*_{SUB} \rangle$

Une évolution linéaire des raies d'émission dans la zone ZPS, suite à la coupure du débit de gaz réactif (O_2 ou N_2), a été observée (et en particulier sur la raie de l'aluminium). Durant le même temps, $\langle Al^*_{cible} \rangle$ varie très faiblement. L'augmentation de l'intensité de la raie d'aluminium dans la zone ZPS ne peut donc pas être attribuée uniquement à l'augmentation de la densité d'atomes métalliques.

Les mesures de la température du substrat indiquent une faible variation (20°C environ) suite à la fermeture du débitmètre de gaz réactif. Dans leurs travaux, Pech et al (1988) ont abouti à la conclusion que le coefficient d'émission électronique secondaire δ était en fait très peu influencé par la température du substrat (ceci même pour des ΔT de 200°C). La faible variation de nos températures ne permet pas d'interpréter le phénomène observé dans la zone ZPS comme étant lié à une modification du coefficient d'émission électronique secondaire en rapport avec ces variations de température.

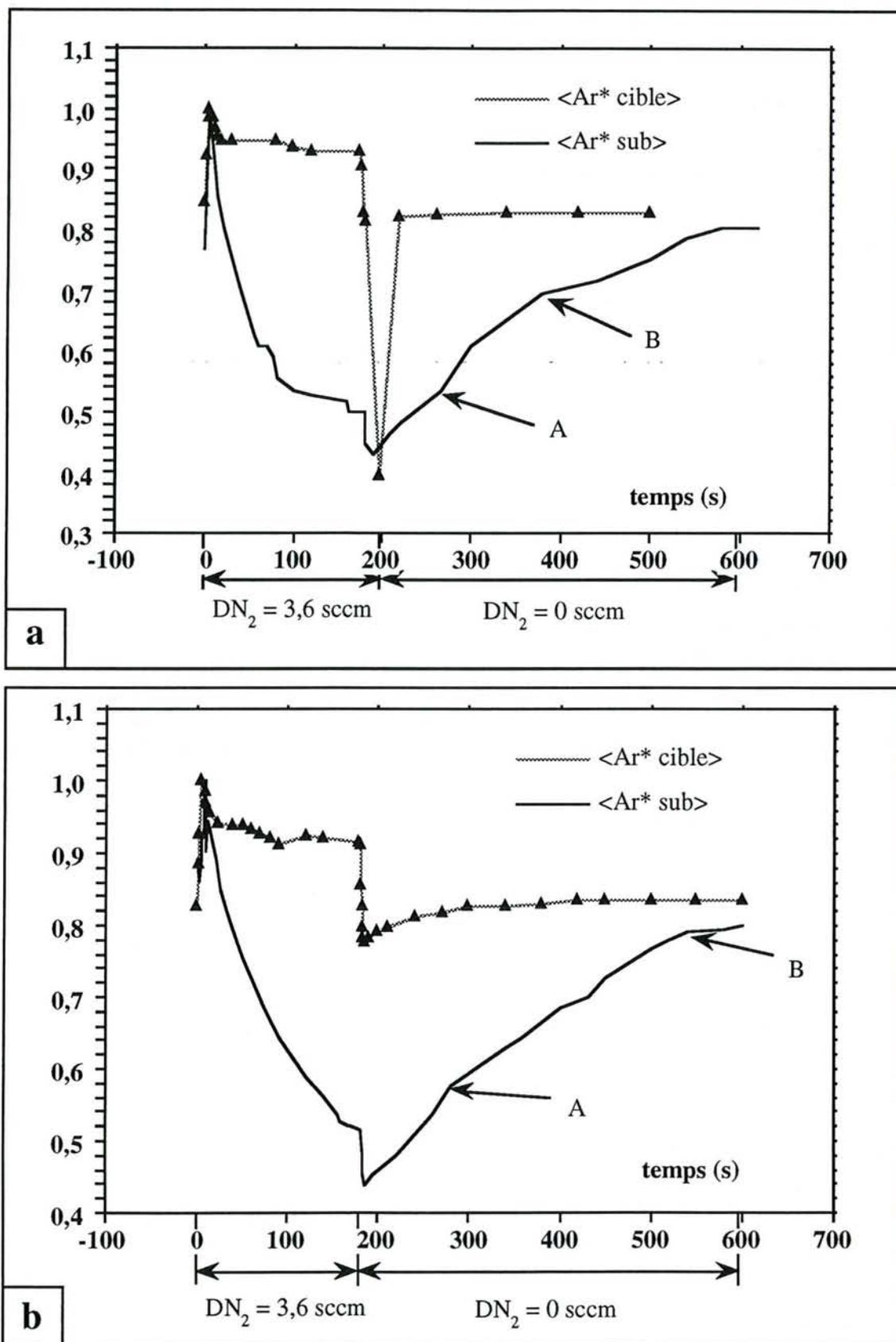


Figure IV-21 : Evolution de $\langle Ar^*_{sub} \rangle$ et $\langle Ar^*_{cible} \rangle$ en fonction du temps dans la configuration CSPF à l'ouverture et à la fermeture du débitmètre d'azote. a) ArI (811,5 nm) ; b) ArI (419,8 nm).

Durant la période correspondant à cette évolution particulière de $\langle Al_{sub}^* \rangle$, nous avons fait varier de manière discrète la puissance dissipée sur la cible. Pour réaliser ces mesures, des conditions initiales identiques ont été conservées sur la période : introduction du gaz réactif-mise à l'équilibre. Lors de fermeture du débitmètre de gaz réactif, l'incrément de puissance est appliqué alors que l'évolution de $\langle Al_{sub}^* \rangle$ est linéaire figure IV-22. On observe sur cette figure que suite à l'incrément de puissance, l'évolution de $\langle Al_{sub} \rangle$ reste linéaire, avec une pente différente.

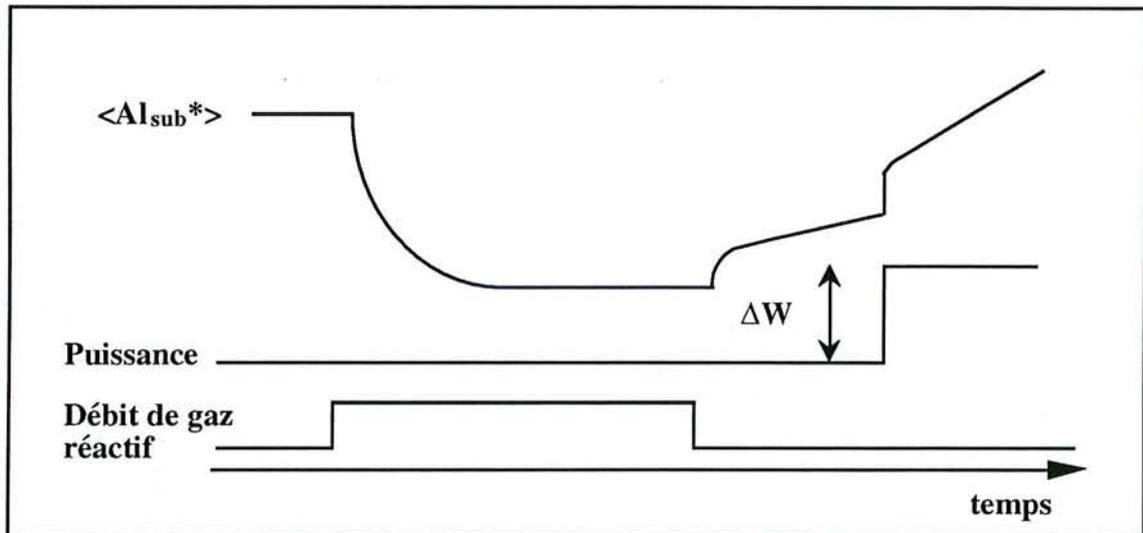


Figure IV-22 : Représentation schématique du protocole expérimental utilisé pour déterminer l'influence de la puissance sur la variation linéaire de $\langle Al_{sub}^* \rangle$ lors de la fermeture du débitmètre de gaz réactif.

La pente de ces droites en fonction de la puissance appliquée à la cible figure IV-23 est une relation linéaire.

On vérifie figure IV-23 que la variation de $\langle Al_{sub}^* \rangle$ en fonction du temps est une grandeur proportionnelle à la puissance dissipée sur la cible. La cinétique du processus responsable de l'augmentation de l'intensité dans la zone ZPS est donc fonction de la puissance dissipée sur la cible.

Comme nous l'avons montré par ailleurs, le flux de vapeur métallique incident sur le substrat, dans notre dispositif expérimental, est proportionnel à la puissance appliquée (voir figure III-14). On peut raisonnablement en conclure que cette variation linéaire enregistrée sur les différentes raies d'émission est donc liée à la valeur du flux de vapeur métallique. Celui-ci est un paramètre prépondérant en pulvérisation réactive, tant au niveau de la détermination des points de fonctionnement à l'équilibre que sur l'évolution du système en régime transitoire. Sa valeur détermine la vitesse de croissance du dépôt sur le substrat (et donc la "vitesse" de transformation de la nature de sa surface) ainsi que la quantité d'énergie dissipée dans la décharge (échauffement du gaz, gradients des pressions totale et partielles)

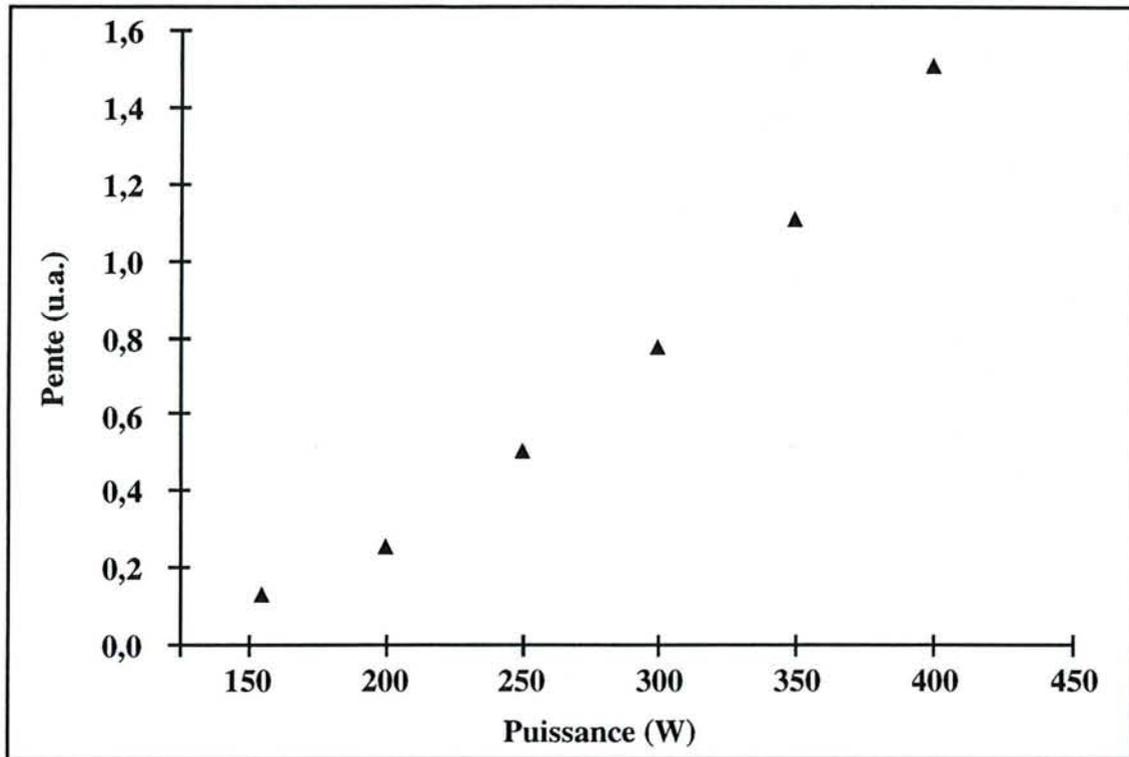


Figure IV-23 : Pente caractéristique de la cinétique de l'accroissement du pic d'intensité près du substrat en fonction de la puissance après introduction d'azote.

3.2.1 : Modification de l'équilibre de la décharge

Dans le but de différencier l'influence de la variation des caractéristiques de la décharge et de l'état de surface du substrat sur le phénomène étudié, nous avons créé un régime transitoire indépendant de la nature de la surface du substrat et de la cible. La décharge est amorcée, et un laps de temps suffisamment long est pris pour assurer une mise à l'équilibre du système (dans Ar pur). Au temps $t = 0$, un cache est placé entre le substrat et la cible, pendant une durée de 10 mn. La mesure de $\langle Al^* \rangle$ au voisinage de la cible permet de suivre la mise à l'équilibre de la décharge dans cette configuration expérimentale. L'expérience est répétée deux fois de manière à pouvoir comparer l'évolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ lorsque le cache est enlevé.

La figure IV-24 représente l'évolution de $\langle Al^* \rangle$ dans la zone ZPS lors de ce type d'expérience. On observe une évolution similaire à celle obtenue lors de l'introduction de gaz réactif dans l'enceinte. L'évolution de l'intensité dans la zone ZPS apparaît donc comme étant fortement liée à la mise à l'équilibre de la décharge suite à une modification de ces caractéristiques.

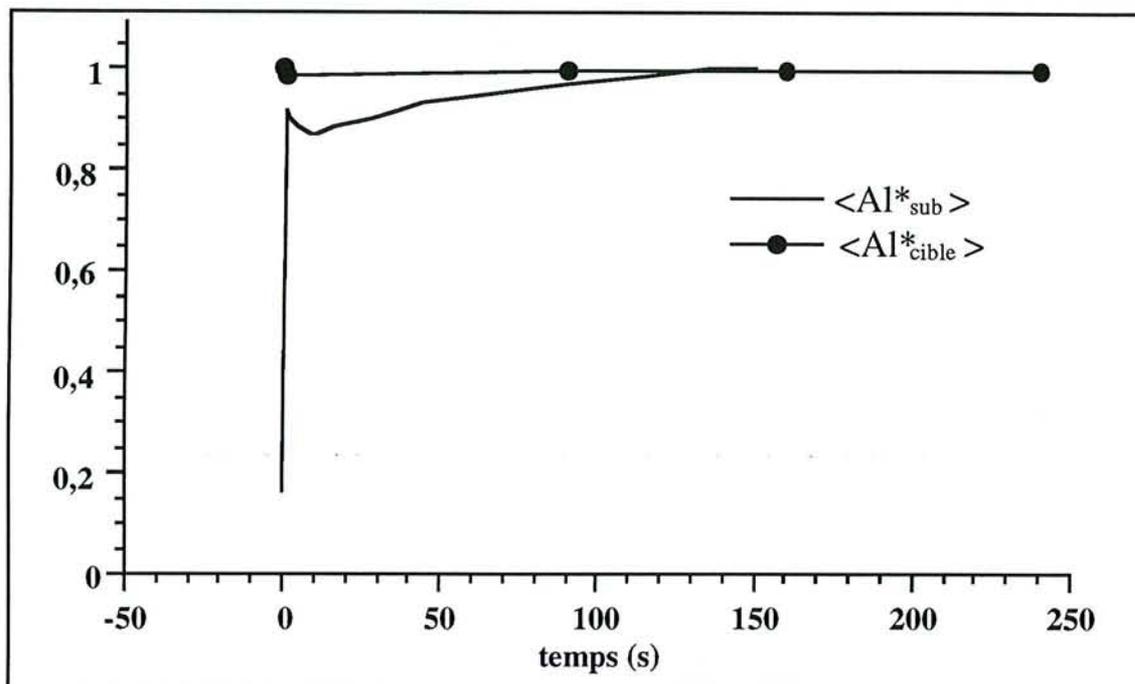


Figure IV-24 : Evolution de $\langle Al^*_{sub} \rangle$ et $\langle Al^*_{cible} \rangle$ suite à la remontée du cache placé entre la cible et le substrat durant 10 mn.

3.2.2 : Conclusion

L'observation de la remontée de l'intensité dans les deux configurations CSM et CSPF nous a amené à proposer l'émission électronique secondaire du substrat comme étant le processus lié à l'existence de ce phénomène. Les variations observées en fonction de différentes conditions opératoires indiquent une forte influence de la nature de la surface du substrat et de la mise à l'équilibre de la décharge sur l'existence et l'importance de ce phénomène. L'augmentation du coefficient d'émission électronique secondaire est généralement supérieure pour l'oxyde que pour le métal pur. Pour valider cette hypothèse, nos observations ne peuvent s'interpréter que comme une diminution du nombre de particules incidentes sur le substrat et engendrant cette émission secondaire lors des différentes modifications de la décharge (introduction d'oxygène ou d'azote). Des mesures qualitatives de la nature et de l'énergie des particules bombardant le substrat s'avèrent nécessaires afin de pouvoir confirmer ou infirmer cette hypothèse.

D'après les résultats obtenus, il apparaît que le phénomène observé (remontée dans la zone ZPS) est fortement dépendant de la mise à l'équilibre de la décharge. La variation d'intensité dans cette zone présente une très grande sensibilité par rapport à la région ZC. L'observation de la réapparition de l'intensité des raies d'émission au cours du temps semble indiquer :

- une influence de la surface du substrat dans les 40 premières secondes environ, couplée à la variation de la surface de la cible
- une influence de la mise à l'équilibre de la totalité de la décharge par la suite (uniformisation de la matière de la surface du substrat, décontamination des parties non

érodées des parois de la cible, mise à la température d'équilibre des parois et du gaz, variation de pression).

Le contrôle du procédé, comme nous l'avons montré dans le chapitre III, peut être obtenu par la mesure de l'intensité d'émission de la raie de l'atome d'aluminium. Au vu des variations observées sur cette raie dans la zone ZPS, il semble donc préférable d'effectuer la mesure de cette grandeur, en tant que paramètre de contrôle, au voisinage de la cible. Si l'interprétation, et l'utilisation comme paramètre de contrôle, de l'évolution des différentes raies au proche voisinage du substrat nécessitent une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu, nos observations semblent indiquer que le comportement particulier du signal SEO dans cette zone contient des informations quant à la nature de la surface et son interaction avec la décharge. De plus, la première approche des phénomènes transitoires que nous avons effectuée indique que l'intensité d'émission optique dans cette zone est un paramètre particulièrement sensible aux variations inhérentes à la mise à l'équilibre de la décharge. Dans le cadre de l'étude du contrôle du procédé de pulvérisation réactive par modulation basse fréquence de la puissance (cf. chapitre III), l'étude par SEO de la région proche substrat devrait se révéler particulièrement prometteuse et permettre, par comparaison avec l'évolution des autres paramètres du système (mesure au voisinage de la cible, pression partielle de gaz réactif, caractéristiques électriques), une détermination des différentes constantes de temps du système.

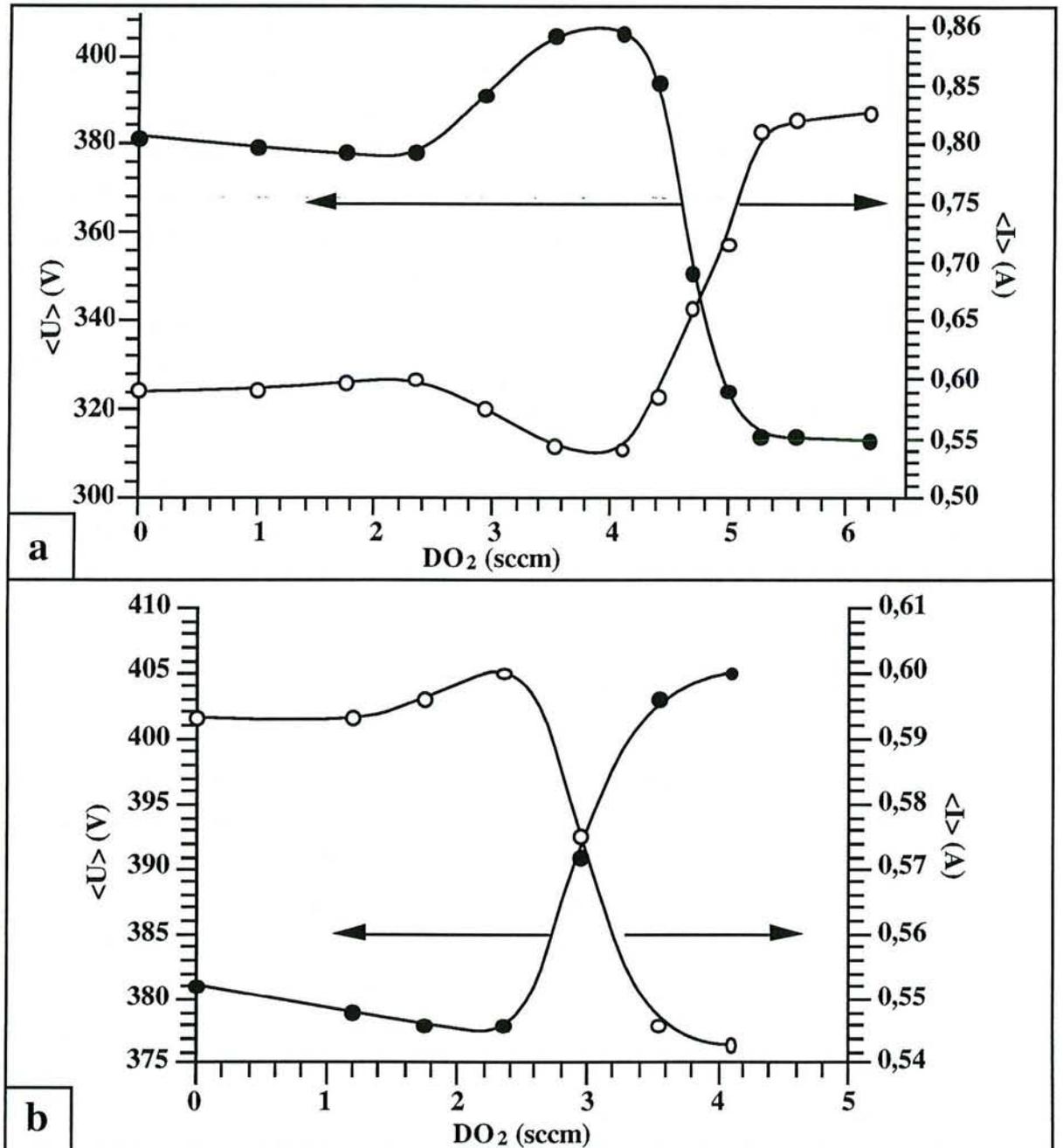
4 : EVOLUTION ET ORIGINE DE AIO

L'introduction d'oxygène dans l'enceinte induit une modification de la décharge, de la nature de la surface de la cible et des différentes surfaces du réacteur ainsi que de la nature des espèces pulvérisées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la raie d'émission de la molécule d'oxyde d'aluminium AIO peut être utilisée comme paramètre de contrôle. Son maximum d'intensité en fonction du débit d'oxygène introduit correspond à la formation sur le substrat d'un film d'alumine stoechiométrique, et ceci avec une vitesse de dépôt supérieure à celle obtenue en régime de pulvérisation RPC. Nous allons, dans ce paragraphe, proposer des mécanismes possibles, en phase gazeuse et à la surface de la cible, susceptibles d'expliquer l'évolution particulière de cette raie.

4.1 : RAPPEL SUR L'EVOLUTION DES DIFFERENTS PARAMETRES DU SYSTEME EN FONCTION DE DO₂

Pour de faibles valeurs du débit d'oxygène ($DO_2 < 4,2$ sccm), la modification des paramètres électriques est faible. On observe en effet figure IV-25, un légère diminution de $\langle I \rangle$ associée à une légère augmentation de $\langle U \rangle$, la puissance délivrée par le générateur étant maintenue constante. Ces variations correspondent à une augmentation de l'impédance du plasma. Ce type de variation est attribué selon certain auteurs [Mohan Rao et al (1991)] à des processus en

phase gazeuse découlant de la présence d'oxygène dans le gaz plasmagène. Ainsi, suivant ces auteurs, des mécanismes d'attachement dissociatif des électrons sur l'oxygène moléculaire entraînent une plus faible mobilité des électrons et de fait, une augmentation de l'impédance du plasma.



*Figure IV-25 : Evolution de caractéristiques électriques. Les courbes **b** représentent un agrandissement pour les faibles valeurs de DO_2 .*

Un autre phénomène pouvant induire un effet similaire est la diminution du coefficient d'émission électronique secondaire de la cible, signalé par certains auteurs [Hagstrum (1956), Mahadevan (1965), Parker (1954)] pour des surfaces métalliques contaminées par l'adsorption de molécules de gaz. Sur cette gamme de faibles débits d'oxygène, l'intensité de la raie

d'émission de l'aluminium présent dans phase gazeuse (considérée comme représentative du flux d'atomes d'aluminium pulvérisés), diminue d'un facteur deux. Au regard des résultats présentés par [Wilsch (1992)] concernant la pulvérisation de surfaces métalliques recouvertes de quelques monocouches d'oxygène, cette diminution peut s'interpréter selon nous, par l'adsorption de l'oxygène à la surface de la cible. Ces auteurs ont en effet mesuré une diminution par deux du nombre d'atomes d'aluminium pulvérisés (par rapport à une surface d'aluminium propre) pour une surface recouverte de deux monocouches d'oxygène. Ces résultats sont en accord avec le fait que la majorité des atomes pulvérisés provient des deux à trois premières monocouches de la surface.

Pour des valeurs supérieures du débit, les variations des caractéristiques électriques (forte augmentation de $\langle I \rangle$ associée à une forte diminution de $\langle U \rangle$), ainsi que la décroissance importante de $\langle Al^* \rangle$, sont significatives de l'oxydation de la surface de la cible (augmentation de γ_i , diminution du taux de pulvérisation de la cible $S_{Al_2O_3} \ll S_{Al}$). Ces observations semblent donc indiquer que l'intensité $\langle AlO^* \rangle$ en fonction du débit d'oxygène introduit :

- croît tant que la cible ne s'oxyde pas;
- décroît lorsque la cible s'oxyde;
- augmente à nouveau lorsque la cible est totalement oxydée. Cette dernière variation correspond à la gamme de débit d'oxygène ($DO_2 \geq 5,5$ sccm) sur la figure IV-25. La faible variation des autres paramètres mesurés indique l'oxydation totale de la cible.

Avant de proposer des mécanismes de formation de la molécule AlO, par pulvérisation de la cible ou par création en phase gazeuse, il est indispensable de déterminer dans quelle mesure la variation de l'intensité de la raie d'AlO peut être considérée comme représentative de la variation de la quantité d'AlO présente en phase gazeuse, et de vérifier si l'évolution de la nature de la surface de la cible, subodorée par l'allure des caractéristiques électriques, est exacte.

4.1.1 : Etat de la surface de la cible

L'analyse de la surface de la cible dans notre dispositif expérimental ne peut pas être effectuée in situ. Dans le cas d'analyses ex situ, la couche d'oxyde natif à la surface de la cible, inhérente à son passage dans l'atmosphère, va perturber fortement les résultats. Il est donc indispensable de "protéger" la surface de la cible avant la remise à l'atmosphère du réacteur de traitement de manière à prévenir l'oxydation post-traitement de la cible. Dans ce but, nous avons placé en vis à vis du magnétron, muni de la cible d'aluminium (N°1), un second magnétron muni d'une cible de cuivre (N°2). Dans la phase de pulvérisation du magnétron N°1, le cache est placé en avant du magnétron N°2 de manière à éviter le plus possible la condensation de la vapeur d'aluminium sur sa surface. A la fin de la phase de pulvérisation du magnétron N°1, le débit d'oxygène et l'alimentation électrique de la cathode sont coupés simultanément. Dans une atmosphère d'argon, la cible de cuivre subit tout d'abord une phase de décapage, le cache restant dans la même position. Le cache est ensuite déplacé, afin de déposer sur la surface de la cible d'aluminium un mince film de cuivre. Nous avons avec cette procédure préparé deux

cibles d'aluminium ayant été pulvérisées pendant une durée équivalente pour l'oxydation totale de la cible et pour les conditions expérimentales correspondant à l'intensité maximale de $\langle \text{AlO}^* \rangle$. L'analyse de la surface de la zone d'érosion a été effectuée par SNMS. Il faut noter ici que les résultats obtenus et présentés figure IV-26, s'ils permettent une comparaison de la quantité d'oxygène présente à l'interface Cu-Al, ne constituent pas à notre avis une mesure qualitative de l'épaisseur du film d'oxyde élaboré sur la cible au cours de sa pulvérisation. On ne peut négliger le fait que, lors de la coupure du débit d'oxygène, des molécules d'oxygène vont réagir avec la surface de la cible avant d'être évacuées de l'enceinte par le groupe de pompage. Néanmoins, il apparaît que la quantité d'oxygène présente à l'interface est nettement plus importante dans le cas de la cible ayant été pulvérisée en régime RPC. Il semble donc qu'au point de fonctionnement de notre dispositif, correspondant aux maxima de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ et de $\langle \text{I} \rangle$ et au minimum de $\langle \text{U} \rangle$, la surface de la cible ne soit pas oxydée.

4.1.2 : Evolution de AIO

Comme nous l'avons observé figures IV-12 et IV-14, le rapport de l'intensité de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ mesurée dans la zone ZC sur celle mesurée dans la zone ZI, dépend fortement de la valeur du débit d'oxygène. La figure IV-27 représente, en fonction du débit d'oxygène, l'évolution de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ mesurée dans la zone ZC et dans la zone ZI. Ces deux courbes présentent une allure similaire. Un maximum d'émission de l'intensité de la raie d'AIO est obtenue pour un débit de 6 sccm dans les deux zones.

4.2 : ORIGINE DE AIO

La figure IV-28 représente l'évolution de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ et de $\langle \text{Al}^* \rangle$ en fonction de la pression partielle d'oxygène PO_2 . La variation de $\langle \text{Al}^* \rangle$, représentative de la vapeur métallique pulvérisée fait apparaître 2 états différents de la surface de la cible. Dans un premier temps, la cible subit une oxydation progressive de $\text{PO}_2 = 0$ à $\text{PO}_2 = 0,05$ Pa. La croissance d'une couche d'oxyde à la surface induit alors une diminution de la quantité d'aluminium pulvérisé de la cible. Au delà de 0,05 Pa, la cible est totalement oxydée et la pulvérisation d'Al de la cible est alors constante, ce qui se traduit par un signal optique constant. En revanche, l'interprétation de l'évolution de $\langle \text{AlO}^* \rangle$ est moins triviale car la production des molécules AIO peut mettre en jeu des processus très différents. En effet, la molécule AIO peut être créée, soit directement en phase gazeuse par une réaction entre l'aluminium pulvérisé et l'oxygène moléculaire, soit par une pulvérisation de molécules AIO de la surface de la cible partiellement ou totalement oxydée, ou encore par ces deux phénomènes simultanément.

D'après l'évolution de la densité de vapeur métallique d'aluminium en fonction de la pression partielle d'oxygène (figure IV-28), la densité d'Al, en valeur normalisée peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \text{- pour } \text{PO}_2 < 0,05 \text{ Pa} & \quad [\text{Al}] = \frac{\varepsilon - 1}{0,05} \text{PO}_2 + 1 = \frac{\varepsilon - 1}{0,05} kT [\text{O}_2] + 1 \\ \text{- pour } \text{PO}_2 \geq 0,05 \text{ Pa} & \quad [\text{Al}] = \varepsilon \end{aligned}$$

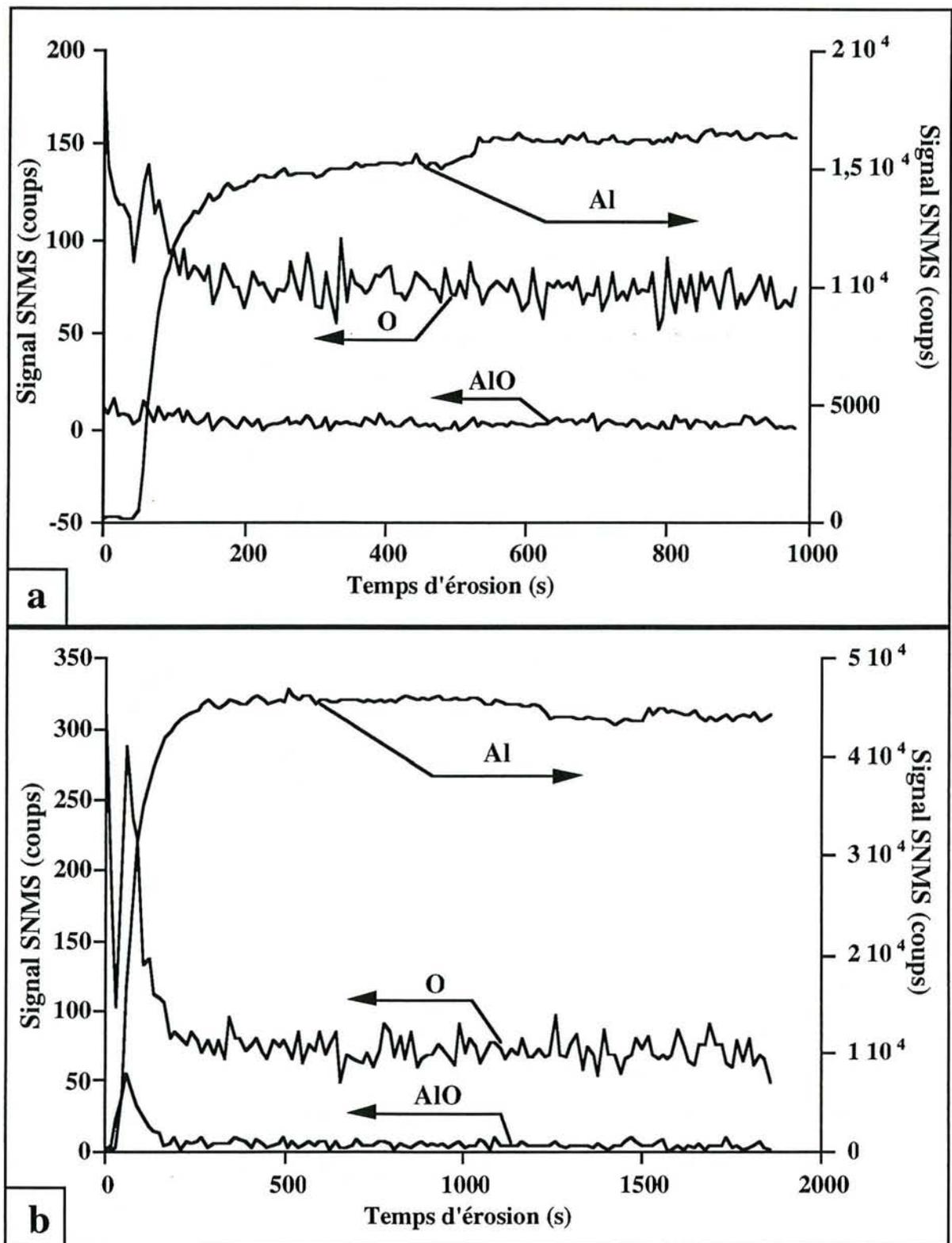
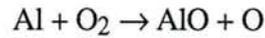


Figure IV-26 : Evolution des signaux de l'oxygène, de l'aluminium et de l'oxyde d'aluminium en SNMS. a) cible non oxydée ; b) cible oxydée.

où ϵ représente la valeur stationnaire de $[Al]$ lorsque la cible est oxydée. Ainsi, si l'on considère une production en volume selon le schéma réactionnel :



la densité de molécules d'AlO est alors directement proportionnelle à la concentration en aluminium et en oxygène :

- pour $PO_2 < 0,05$ Pa $[AlO] = K \frac{\epsilon - 1}{0,05} kT [O_2]^2 + [O_2]$
- pour $PO_2 \geq 0,05$ Pa $[AlO] = K \epsilon [O_2]$

où K est la constante cinétique de la réaction considérée. Cette formulation, représentée sur la figure IV-28, correspond à la courbe expérimentale obtenue pour AlO, le maximum de cette courbe, situé à $PO_2 = 0,025$ Pa étant de plus en accord avec le calcul précédent qui donne comme valeur du maximum :

$$[O_2] = \frac{-0,05}{2(\epsilon - 1) kT} \quad \text{soit} \quad PO_2 = \frac{0,05}{2(\epsilon - 1)} = 0,025 \text{ Pa}$$

en prenant pour ϵ la valeur expérimentale c'est-à-dire $\epsilon = 0$.

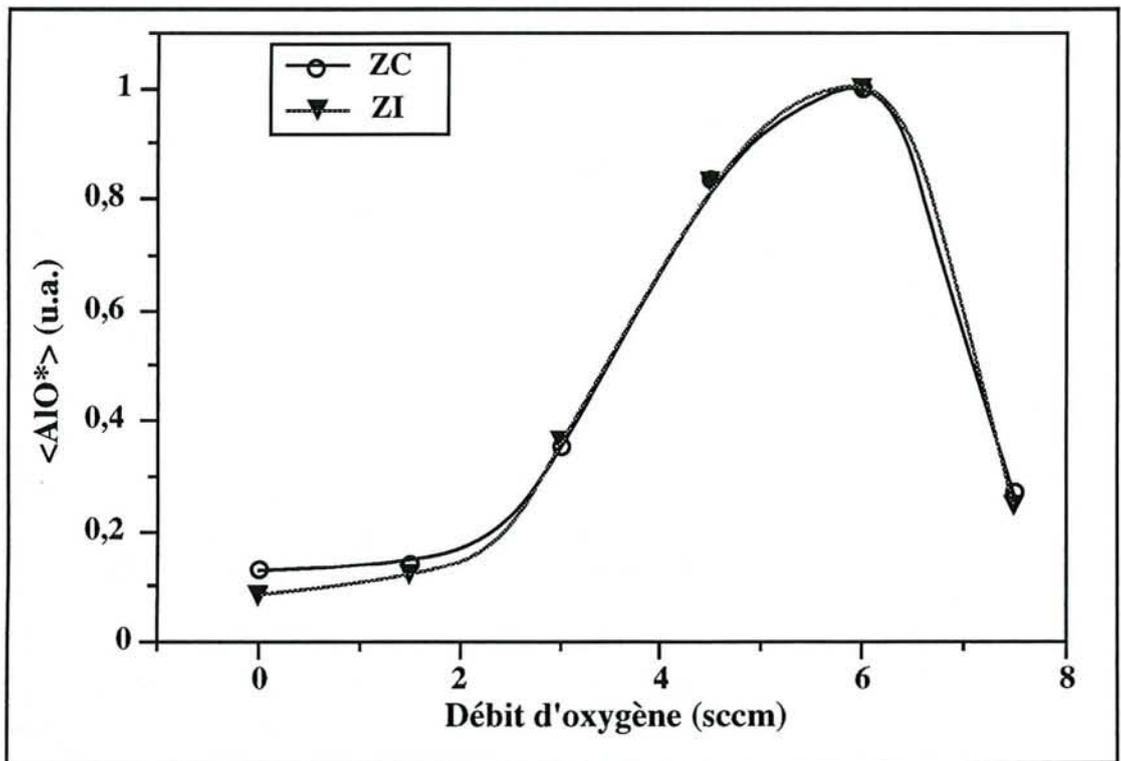


Figure IV-27 : Evolution de $\langle AlO^* \rangle$ dans les zones cible (ZC) et intermédiaire (ZI) en fonction du débit d'oxygène).

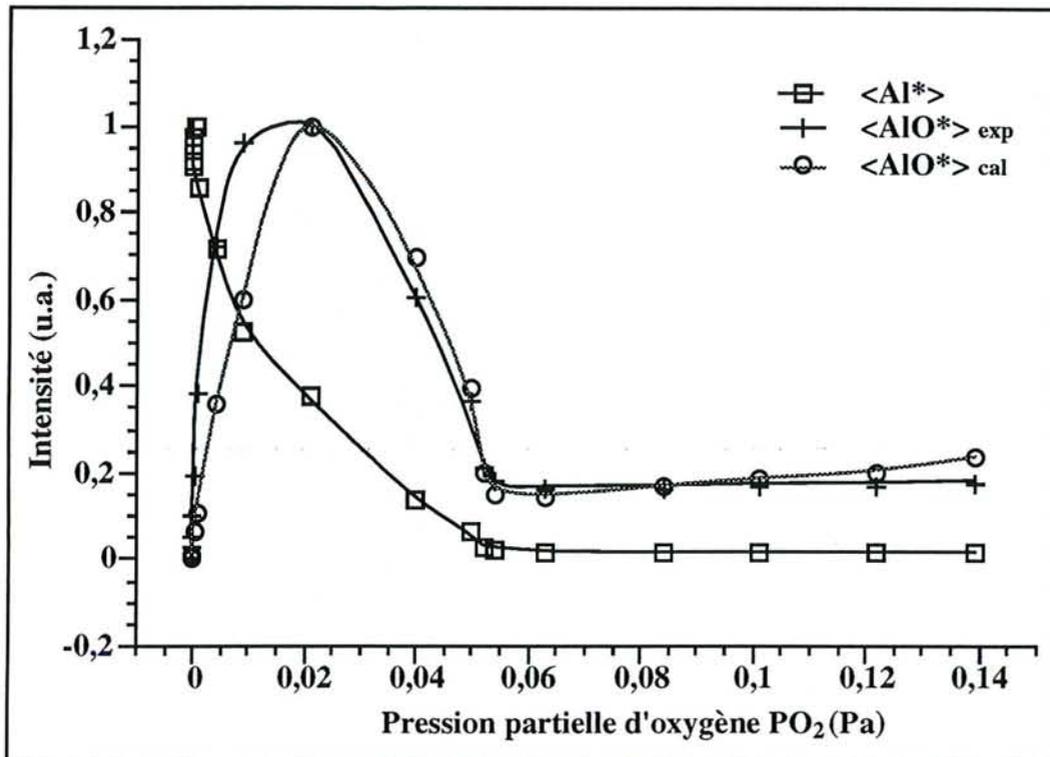


Figure IV-28 : Evolution de $\langle Al^* \rangle$ et de $\langle AlO^* \rangle$ en fonction de la pression partielle d'oxygène.

D'autre part, afin de vérifier cette hypothèse d'une création en volume de AlO, nous avons réalisé des mesures similaires en positionnant un cache autour de la cible (figure IV-29). Le gaz porteur (Ar) est introduit à l'intérieur du cache, au voisinage de la cible, alors que le gaz réactif (O_2) est introduit par un capillaire à l'extérieur du cache. Enfin, une fente est pratiquée sur le bord latéral du cache afin de permettre l'observation optique à l'intérieur. Dans cette configuration particulière, nous observons la raie caractéristique de $\langle AlO^* \rangle$ tant à l'intérieur qu'à l'extérieur du cache. La très faible variation de $\langle AlO^* \rangle$ à l'intérieur, même pour des débits d'oxygène importants, confirme le fait que la cible est très peu oxydée et que le flux d'aluminium pulvérisé reste important. L'observation de $\langle AlO^* \rangle$ à l'intérieur du cache peut alors s'expliquer par la consommation, par la vapeur d'aluminium, de l'oxygène qui diffuse vers l'intérieur du cache. De plus, l'émission de la raie $\langle AlO^* \rangle$ à l'extérieur du cache tend également à confirmer l'hypothèse de la création de molécules d'AlO en phase gazeuse, par interaction entre l'oxygène introduit et la vapeur métallique qui sort du cache.

D'un autre côté, on peut également considérer que les molécules d'AlO proviennent directement de la pulvérisation de la cible oxydée (même partiellement) sous l'effet du bombardement par les ions argon. En effet, selon Maniv et al. (1980), la réaction en phase gazeuse de Al et O_2 nécessite la thermalisation des atomes d'aluminium. En conséquence, l'observation de $\langle AlO^* \rangle$ au proche voisinage de la cible ne pourrait pas s'expliquer par une création en phase gazeuse.

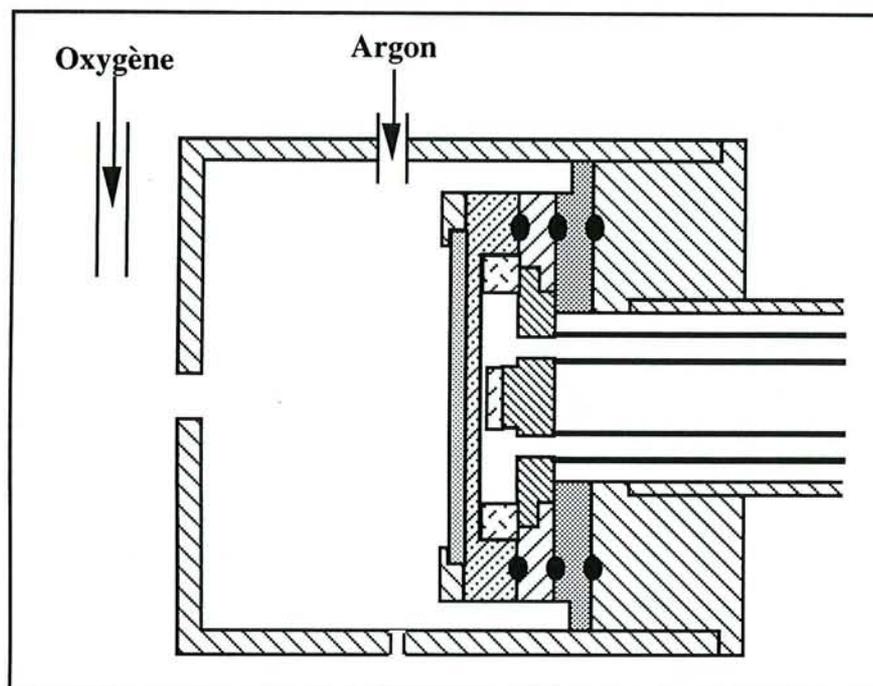


Figure IV-29 : Dispositif expérimental permettant de limiter la contamination de la cible.

Néanmoins, en considérant, dans ce cas, que le flux d'AIO pulvérisé provient de la partie oxydée de la cible, son expression peut se mettre sous la forme [Stauder (1994)] :

$$\Phi_{AIO} = \frac{W}{e} \alpha_{AIO} \theta$$

où θ est le taux de recouvrement de la cible par l'oxygène ($0 \leq \theta \leq 1$), W est la puissance déposée sur la cible et α_{AIO} un terme qui caractérise le coefficient de pulvérisation de AIO. L'augmentation de l'oxydation de la cible, c'est-à-dire l'augmentation de θ , devrait alors conduire à une croissance monotone de Φ_{AIO} , ce qui n'est pas le cas. De plus, des expériences réalisées avec une cible en alumine (que l'on peut donc assimiler à une cible totalement oxydée) en plasma RF (figure IV-30) montrent une très faible évolution de $\langle AIO^* \rangle$ en fonction de la quantité d'oxygène introduite, ce qui tend également à infirmer l'hypothèse de la seule production d'AIO directement à partir de la pulvérisation de la cible.

Il ressort de la discussion précédente que, même si des molécules AIO peuvent être émises de la cible par bombardement ionique, sa principale source de production se trouve dans la phase gazeuse et suit le schéma réactionnel $Al + O_2 \rightarrow AIO + O$, réaction qui passe éventuellement par la formation d'un composé intermédiaire de type AIO_2 . Ceci confirme l'importance du suivi et de l'étude de la raie $\langle AIO^* \rangle$, au regard de son influence sur la nature et la stoechiométrie des dépôts élaborés.

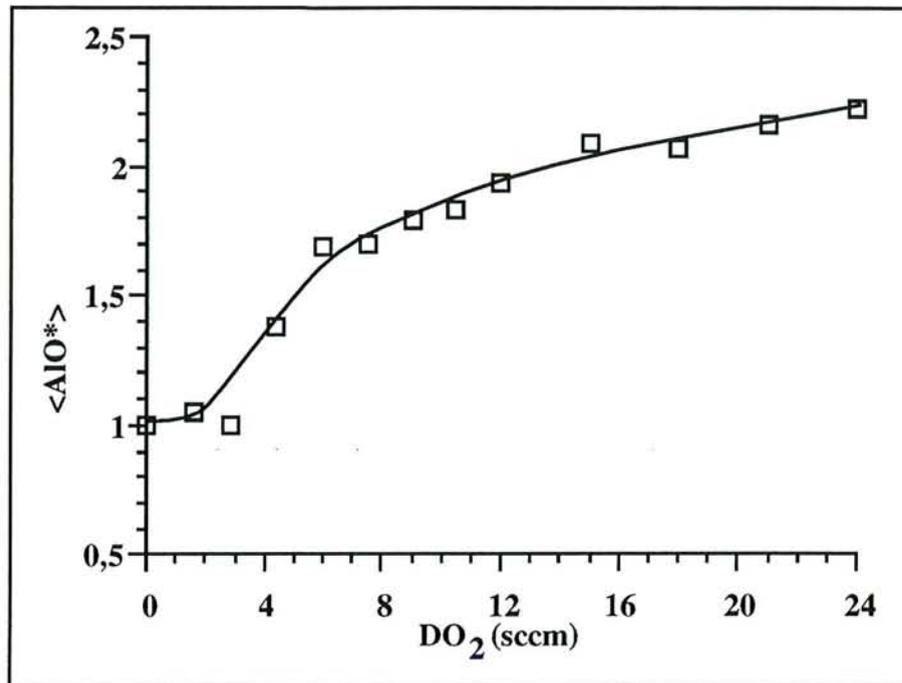


Figure IV-30 : Evolution de $\langle \text{AlO}^ \rangle$ en fonction du débit d'oxygène dans le cas d'une cible d'alumine pulvérisée dans une décharge radiofréquence.*

CONCLUSION

Afin de tenter de relier des processus interne au plasma et les phénomènes mis en jeu dans les procédés de traitement de surfaces, notre travail a volontairement été mené de manière pluridisciplinaire dans le cadre d'une collaboration entre :

- le LPMI - URA CNRS 835, laboratoire dont l'activité de recherche est centrée sur l'étude des processus fondamentaux dans les plasmas;
- le LSGS - URA CNRS 1402, laboratoire plus orienté vers l'étude des traitement de surface et la caractérisation des propriétés des matériaux élaborés.

Cette étude, effectuée sur une décharge de pulvérisation cathodique magnétron réactive utilisée pour la réalisation de dépôts d'alumine dans une enceinte de type semi-industriel, a donc été entreprise en tenant compte des exigences industrielles, économiques, de dimension, d'automatisation et de gestion d'un tel procédé.

Après une étude bibliographique critique développée au premier chapitre où nous avons brossé l'état de l'art du procédé, de la connaissance des processus physiques mis en jeu et des tentatives de gestion de tels systèmes, le second chapitre a décrit en détail le dispositif expérimental dans son ensemble. La conception du réacteur de traitement, de type triode classique sur lequel nous avons travaillé, a déterminé le champ de nos investigations. La mise en œuvre des techniques de diagnostic sur ce dispositif nous a amenés à apporter des innovations technologiques et en particulier :

- la conception et la réalisation au laboratoire d'une fibre optique multibrins spécialement adaptée aux conditions expérimentales, permettant d'obtenir in situ une caractérisation spatiale de la décharge. Les performances de cet outil, son faible coût et le manque de systèmes équivalents sur le marché nous ont amenés à réaliser ce type de fibre pour d'autres laboratoires;
- la mise au point d'un prototype original de sonde, dont l'élément collecteur peut être régénéré in situ. Ceci permet de parer aux problèmes induits par la croissance d'un

film isolant d'alumine sur l'élément collecteur de la sonde. A partir de ce système, un moyen de contrôle en temps réel de la vitesse de dépôt a été proposé.

De manière à pouvoir être raisonnablement utilisées pour la maîtrise du procédé, les techniques de diagnostic du plasma doivent donner accès à des paramètres pouvant être reliés au comportement du réacteur (régime de pulvérisation), à la nature de la surface de la cible et du dépôt élaboré. Elles doivent en outre présenter des temps de réponse compatibles avec une automatisation du système. Parmi les diverses techniques classiques d'investigation que nous avons mises en œuvre (mesures de courant-tension aux bornes de l'alimentation, caractéristiques de sonde au sein de la décharge, spectrométrie de masse, spectrométrie d'émission optique (SEO)), l'étude critique de leur utilisation en tant que moyens de contrôle nous a amené à développer plus particulièrement la SEO.

L'utilisation sur notre dispositif d'un générateur de tension 50 Hz redressée double alternance confère à la décharge un caractère pulsé qui se traduit par une alternance de temps de pulvérisation et de coupure. Cependant, ces temps étant notablement inférieurs aux temps nécessaires aux modifications de l'état de surface de la cible et le caractère pulsé de la décharge n'étant pas dans notre cas un paramètre maîtrisable (mais dépendant des conditions de fonctionnement), nous avons choisi de caractériser notre système à l'aide de mesure moyenne par SEO. Ainsi, nous avons pu corréler l'analyse métallographique des échantillons (analyse ex situ) aux mesures moyennes par SEO, et montrer qu'il était possible d'établir une relation phénoménologique simple entre :

- des mesures moyennes de l'intensité des raies de l'aluminium, de l'AlO;
- la stœchiométrie des dépôts réalisés.

L'ensemble des résultats expérimentaux de diagnostic de la décharge de pulvérisation cathodique magnétron d'une cible d'aluminium dans un mélange argon oxygène, a été décrit et commenté dans le chapitre 3. A partir de ces résultats, des modifications simples du réacteur ont été proposées et mises en place de manière à minimiser la dérive, mise en évidence antérieurement, des conditions expérimentales au cours du temps. Nous avons montré que la modification des caractéristiques du magnétron existant permettait de stabiliser les paramètres du réacteur, de simplifier l'étude de ce type de décharge et augmentait ainsi la possibilité de contrôler le procédé.

Sur notre dispositif expérimental, l'existence du phénomène d'instabilité en pulvérisation réactive est fonction de la pression totale. L'étude des phénomènes physiques mis en jeu dans la décharge, pour le cas d'une transition continue entre les deux régimes de pulvérisation (≈ 1 Pa), est présentée dans le chapitre 4. L'utilisation de mesures moyennes par SEO ainsi que l'apparition d'arc sur la cathode en condition réactive limitant fortement l'utilisation des sondes électrostatiques ne nous ont pas permis de remonter aux processus fondamentaux.

La décharge peut être décrite suivant trois zones : ZPS (zone proche substrat), ZC (zone proche cible), ZI (zone intermédiaire). Les phénomènes mis en jeu dans cette dernière zone sont fortement liés à la configuration expérimentale de fonctionnement du dispositif : substrat à la masse ou substrat au potentiel flottant. Ainsi, le maximum spatial de l'intensité d'émission de AIO observé dans cette zone résulte de l'extension latérale de la décharge dans la configuration substrat au potentiel flottant.

Par l'analyse critique des différents mécanismes pouvant conduire à la formation de la molécule AIO ainsi que par certaines expériences spécifiques (pulvérisation d' Al_2O_3 en RF, utilisation d'une répartition judicieuse des injections de gaz au sein du réacteur) nous avons pu montrer que, dans nos conditions expérimentales d'élaboration de l'alumine, le mécanisme de formation de la molécule d'AIO en phase gazeuse était prépondérant par rapport à la pulvérisation de la molécule au niveau de la cible.

L'interprétation complète des différents phénomènes observés dans les zones ZI et ZPS nécessite des informations supplémentaires. Ainsi, la connaissance de la nature et de l'énergie des espèces incidentes sur le substrat s'avère essentielle pour relier les modifications de la nature de sa surface à celles de la décharge. Le comportement particulier, lors de l'introduction de l'oxygène dans l'enceinte, des différentes raies d'émission mesurées au voisinage du substrat, par rapport au reste de l'espace inter électrode, nous a conduits à établir un protocole expérimental visant à comparer l'évolution des raies d'émission dans les zones ZC et ZPS en régime transitoire. Ces évolutions temporelles du système, correspondant à la transition entre deux points de fonctionnement stables, résultent soit d'une modification du débit de gaz réactif, soit d'une modification de la géométrie du système. Ces expériences, répétées avec l'azote comme gaz réactif, ont fait apparaître :

- la sensibilité des mesures par SEO au voisinage du substrat à la mise à l'équilibre du système;
- l'influence respective de la modification des surfaces et de la décharge sur la mise à l'équilibre global du dispositif de traitement;
- des temps caractéristiques de mise à l'équilibre d'ordre de grandeur différents.

Cette première approche de l'évolution d'un système de pulvérisation réactive en régime

transitoire, ainsi que des réflexions menées sur l'influence du caractère pulsé de la décharge sont à base d'un nouveau concept de fonctionnement et de contrôle du procédé de pulvérisation réactive. Celui-ci repose sur la gestion en temps réel de l'état de surface de la cible par la modulation basse fréquence des caractéristiques électriques de la décharge. Ce moyen de contrôle qui a fait l'objet de deux brevets est particulièrement intéressant dans la mesure où :

- le contrôle du procédé peut se faire par la régulation de différentes grandeurs (puissance, tension, intensité, fréquence et forme de la modulation);
- de par leur nature et leur temps de réponse quasi-instantané, ces différentes grandeurs sont facilement gérable par un système automatique.

Partant de cette étude, nous avons pu déterminer en collaboration avec B. STAUDER le cahier des charges d'un générateur adapté à ce nouveau moyen de contrôle du procédé (générateur réalisé depuis par la société SAIREM).

La description qualitative de la pulvérisation réactive modulée basse fréquence présentée au chapitre 3, fait apparaître la nécessité d'étudier et de caractériser les processus spécifiques au régime transitoire en pulvérisation réactive. L'investigation des possibilités offertes par ce nouveau moyen de contrôle de ce type de procédés est actuellement en cours au laboratoire et a d'ores et déjà montré la puissance de ce nouveau concept.

ANNEXE A

UTILISATION DES SONDES DE LANGMUIR EN PLASMA REACTIF

INTRODUCTION

Les diverses améliorations apportées à la technique de diagnostic par sonde électrostatique permettent aujourd'hui d'utiliser les sondes de Langmuir dans tout type de plasma, quel que soit son mode de création (DC, R.F., micro-onde, pulsé ...) [Gorbatkin et al. (1990), Godyak et al. (1990), Sicha et al. (1990), Bougdira et al. (1992)]. Néanmoins, la mise en œuvre de cette technique de diagnostic dans des plasmas réactifs, utilisés dans les procédés de traitements de surface ou l'élaboration de dépôts, se trouve confrontée au problème de la contamination de la surface de collection de la sonde. Les modifications physique et géométrique de la surface de la sonde entraînent une distorsion des caractéristiques de sonde et conduisent à des valeurs erronées des paramètres mesurés. Ces inconvénients peuvent cependant être contournés par l'utilisation de protocoles de mesure adaptés (techniques de décontamination et/ou méthodes de mesure).

2 : INFLUENCE DE LA CONTAMINATION SUR LES MESURES PAR SONDE DE LANGMUIR

La modification de l'allure des caractéristiques de sonde, et des paramètres mesurés, dépend de la nature de la contamination de la surface de l'élément collecteur. On peut concevoir deux cas de figure :

- contamination par adsorption à la surface d'éléments contaminants;
- croissance d'un dépôt sur la surface de l'élément collecteur.

Dans le premier cas, la contamination de la surface entraîne une modification du travail de sortie électronique de la sonde. Dans le second cas les caractéristiques de sonde seront plus ou moins modifiées selon la nature du dépôt; le cas extrême étant la croissance d'un dépôt de nature isolante conduisant à une inefficacité totale de la méthode.

2.1 : MODIFICATION DU TRAVAIL DE SORTIE ELECTRONIQUE

Pour un courant I_s , collecté par une sonde polarisée à une tension V_a par rapport à l'électrode de référence, le potentiel de la sonde V_s par rapport au potentiel plasma V_p est tel que :

$$V_s = V_a - V_p - \frac{\phi}{e} \quad [A-1]$$

avec ϕ le travail de sortie électronique du matériau constituant l'élément collecteur de la sonde.

Cette dernière grandeur dépend de la nature du matériau, de l'état physico-chimique de sa surface, de sa température. Pour une variation $+\Delta\phi$ du travail de sortie, la polarisation V_s de la sonde correspondant au courant I_s est égale à :

$$V_s = V_a' - V_p - \frac{\phi + \Delta\phi}{e} \quad [A-2]$$

soit

$$V_a' = V_s + V_p + \frac{\phi + \Delta\phi}{e} = V_a + \frac{\Delta\phi}{e} \quad [A-3]$$

Une variation du travail de sortie se traduit donc par un décalage des caractéristiques courant-tension de sonde suivant l'axe de la tension. Si ce décalage est sans influence sur la détermination classique de la température et de la densité électronique, il induit une erreur sur la détermination du potentiel plasma et du potentiel flottant et, par là même, une erreur quant à la détermination de la fonction de distribution en énergie des électrons $f(\epsilon)$ [Wehner et al. (1952), Larsen et al. (1973)].

Si la sonde n'est pas contaminée de manière uniforme, il va y avoir sur sa surface, présence de zones possédant des travaux de sortie différents. Dans ce cas, les caractéristiques ne sont pas simplement décalées d'un $\Delta\phi/e$ moyen et la distorsion des mesures est plus importante.

Au cours d'une mesure de caractéristiques de sonde, la nature de la surface de l'élément collecteur peut se modifier, du fait notamment de la variation de la température de la sonde [Dudeck (1987)]. Le courant collecté I_s dégage une puissance ohmique $P = R_f I_s^2$, la variation de ϕ sera donc également fonction du courant collecté I_s [D'Arcy et al (1974)].

Il peut donc se produire durant la mesure :

- des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'élément contaminant;
- une transformation de la nature de la couche contaminante [Wehner et al (1952)].

Ces variations se répercutent sur l'ensemble des paramètres mesurés. La reproductibilité des mesures ne constitue donc pas un critère de fiabilité.

2.2 : CROISSANCE D'UN DEPOT A LA SURFACE DE L'ELEMENT COLLECTEUR

Si la quantité de contaminant devient importante, il faut alors la considérer comme un film (avec ses propriétés physiques intrinsèques) en surface de l'élément collecteur [Thomas et al. (1970)].

2.2.1 : Dépôt conducteur

Si le dépôt qui croît sur l'ensemble de la sonde est conducteur, l'apparition de contacts électriques entre l'élément collecteur et le corps de la sonde peut être évitée par l'utilisation d'une sonde de forme adaptée (voir figure II-8) [Lempérière (1985)]

Le capteur peut être assimilé à une sonde dont l'élément collecteur est composé du matériau constituant le dépôt [Larsen et al. (1973)]. Il est dans ce cas indispensable de s'assurer :

- de la propreté de l'interface sonde-dépôt. La présence d'une couche intermédiaire de nature isolante (type oxyde) conférerait à la sonde une structure comparable à celle d'un condensateur : conducteur-isolant-conducteur [Perry et al. (1992)];
- de la régularité de la surface du dépôt; une rugosité importante (présence de fissures) entraînant une forte modification de la surface réelle de collection et de la gaine.

La prise en compte de l'augmentation de surface de collection (surface de la sonde) due à l'accroissement du rayon de la sonde peut alors permettre d'obtenir des mesures reproductibles; l'utilisation d'une sonde dans ces conditions étant limitée par un accroissement trop important de ses dimensions.

2.2.2 : Dépôt isolant

La croissance d'un dépôt isolant à la surface de la sonde induit une diminution du courant collecté I_s pour la même valeur de la tension de polarisation de la sonde V_a [Sahli et al. (1995)]. Ceci se traduit au niveau de l'allure des caractéristiques de sonde par une diminution de la pente dans la région de sélection et par un point d'inflexion moins marqué entre cette région et la région de saturation électronique [Wehner et al. (1952), Waymouth (1959), Spatenka et al. (1989)]. Ces modifications entraînent :

- une surévaluation de la température électronique T_e ;
- une détermination moins précise de la valeur de V_p ;
- une fonction de distribution $f(\epsilon)$ erronée.

La configuration métal-isolant-plasma peut être assimilée à celle d'un condensateur. Les modèles électriques équivalents à la structure sonde-plasma proposés par divers auteurs [Hirao et al. (1972), Olson (1972), Szuszczewicz et al. (1975), Yanaguchi et al. (1982)] (figure A-1) permettent d'interpréter les phénomènes d'hystérésis observés sur des caractéristiques de sonde obtenues avec des rampes de polarisation triangulaires [Hirao et al. (1972)].

Pour une épaisseur de dépôt suffisante, le courant collecté s'annule. La sonde est totalement isolante.

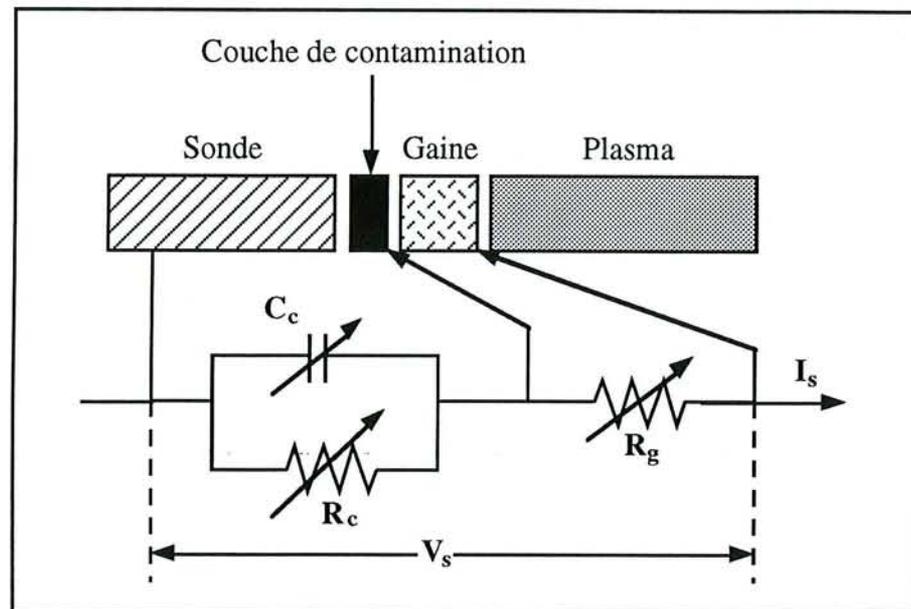


Figure A-1 : Circuit électrique équivalent d'une sonde contaminée [Szuszczewicz (1975)].

3 : TECHNIQUES PERMETTANT D'OBTENIR DES RESULTATS FIABLES DANS DES ENVIRONNEMENTS CONTAMINANTS

Face aux problèmes engendrés par la contamination de la surface des sondes de Langmuir, différentes techniques ont été développées de manière à permettre une utilisation de cette méthode de diagnostic dans des environnements "sévères". Certaines de ces techniques consistent à prévenir la contamination de la surface de la sonde et d'autres à annuler les effets produits par la couche contaminante.

3.1 : TECHNIQUE DE DECONTAMINATION DE LA SURFACE DE SONDE

Pour le nettoyage de la surface de la sonde et son maintien dans un état identique au cours des mesures, les techniques principalement utilisées sont le bombardement, ionique et/ou électronique, et le chauffage ohmique de l'élément collecteur.

Dans ce dernier cas, la sonde constituée par une boucle en tungstène, est portée à haute température par effet Joule grâce à une alimentation annexe [Bagryunskii et al. (1986)]. La surface de la sonde est alors maintenue propre entre chaque mesure ou nettoyée avant chaque mesure par la vaporisation des produits se formant à sa surface. Il est également possible, selon Bell et al (1988) de maintenir la température de la sonde élevée (environ 1300 K) au cours des mesures sans que cela modifie notablement les valeurs des paramètres plasma (courant thermoionique négligeable).

L'élévation de la température de la sonde peut également être obtenue par un bombardement électronique de sa surface [Wehner et al. (1952)]. La sonde dans ce cas est polarisée positivement par rapport au plasma (de l'ordre de quelques dizaines de volts). Cette technique permet d'éliminer des gaz adsorbés en surface [Easley et al. (1951), Coulter et al. (1963)] et, si la température de la sonde est suffisamment élevée, des films de faible épaisseur. Il est nécessaire, afin d'obtenir des mesures correctes, d'attendre le refroidissement de la sonde avant d'effectuer les mesures de caractéristiques [Larsen et al. (1973)]. Dans ce laps de temps (quelque secondes) la surface de la sonde peut être maintenue propre par un bombardement ionique.

Le bombardement ionique de la sonde (polarisation négative de la sonde de l'ordre de quelques centaines de volts) est généralement utilisé dans les cas de contamination par croissance continue d'un dépôt [Waymouth (1959), Olson (1972), Lempérière et al. (1987), Spatenka et al. (1989)].

Le maintien de la sonde dans un état de surface constant implique cependant que la vitesse de pulvérisation du dépôt soit supérieure à sa vitesse de croissance, ce qui n'est pas toujours réalisable selon les conditions expérimentales [Perry (1991)].

La combinaison du bombardement électronique et ionique semble être la plus fréquemment utilisée et donne des résultats satisfaisants [Thomas et al. (1970), Larsen et al. (1973), Spatenka (1992)].

Utilisées uniquement en amont des mesures, ces techniques de nettoyage ne résolvent pas les problèmes liés à la modification de la surface de la sonde pendant l'obtention des caractéristiques de sonde.

De plus le bombardement électronique ou ionique de la sonde ne peut plus être appliqué si la sonde est totalement recouverte d'un dépôt isolant.

3.2 : PROTOCOLE DE MESURE PERMETTANT D'ELIMINER LES EFFETS LIES A LA CONTAMINATION DE LA SURFACE DE LA SONDE

De manière à ce que la surface de la sonde se modifie le moins possible pendant la durée de la mesure, certains auteurs proposent des systèmes de mesure rapides [Waymouth (1959), Spatenka et al. (1992)].

De plus, l'obtention d'une caractéristique de sonde avec une variation très rapide de la tension de polarisation permet d'éliminer l'effet capacitif induit par la présence d'une couche isolante. L'impédance Z du circuit équivalent, égale à :

$$Z = \left(R_g^2 + \frac{R_c^2 + 2R_g R_c}{1 + R_c^2 \omega^2 C_c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [A-4]$$

tend vers R_g lorsque ω est grand. Pour une variation très rapide de la tension de polarisation en fonction du temps, le condensateur formé par la configuration métal-couche isolante-gaine n'intervient pas dans la mesure de I_s [Hirao et al. (1972)]. Si cette méthode permet, avec une sonde contaminée, d'obtenir des résultats équivalents à ceux d'une sonde propre, elle est techniquement limitée dans son application :

- le temps d'acquisition de chaque point de la caractéristique de sonde doit être compatible avec le temps de mise à l'équilibre de la gaine;
- la durée totale de la mesure ne peut donc pas toujours être réduite de manière à conserver constant l'état de surface de la sonde au cours de la mesure;
- pour certains dispositifs pulsés basse fréquence, l'obtention d'une caractéristique nécessite une acquisition synchronisée et conduit ainsi à des temps de mesure de l'ordre de plusieurs secondes.

Une technique permettant de supprimer les effets de la couche de contamination consiste à polariser la sonde avec une rampe de tension croissante pulsée [Szuszczewicz et al. (1975)]. La sonde est soumise (de manière périodique si nécessaire) au potentiel de mesure sur un temps court t_p compatible avec l'équilibre de la gaine. Ce temps de polarisation pouvant se décomposer en une première phase d'attente t_i (mise à l'équilibre de la gaine, de la température de la sonde) et une phase de mesure t_m du courant de sonde proprement dite. Si le temps de mesure est inférieur au temps caractéristique de charge du circuit équivalent τ_c ,

$$t_m \ll \tau_c \quad [A-5]$$

$$\text{avec } \tau_c = \frac{R_g R_c C_c}{R_g + R_c}$$

le condensateur résultant de la structure métal-isolant-plasma est court-circuité.

Entre chaque mesure du courant I_s , la surface de la sonde peut être soumise à une technique classique de nettoyage. Avec ce protocole, il n'est pas nécessaire que le temps d'acquisition d'une caractéristique soit inférieure à la durée minimale pour laquelle l'état de surface de la sonde peut être considéré comme constant. La durée la mesure peut être aussi longue que l'impose le dispositif expérimental.

ANNEXE B

EVOLUTION SPATIALE DE L'INTENSITE EN SEO.

INFLUENCE DU DISPOSITIF DE MESURE

INTRODUCTION

L'utilisation pour le diagnostic par Spectrométrie d'Emission Optique d'une fibre optique in situ dans les décharges de pulvérisation cathodique constitue un moyen relativement facile à mettre en œuvre qui permet de s'affranchir des problèmes de contamination des hublots rencontrés dans les dispositifs de visée directe. A l'aide d'un déplacement mécanique, il est alors possible d'obtenir des profils spatiaux d'intensité d'émission.

Cependant, de par son principe, la mesure par SEO ne constitue qu'une image de la réalité. Les variations spatiales réelles des intensités émises sont difficilement accessibles. Leur transformation par l'appareil de mesure est due à la fonction de transfert ou fonction d'appareil, qui prend en compte le volume d'intégration et l'influence de la position dans ce volume de chaque élément émissif.

2 : VOLUME D'INTEGRATION DE LA FIBRE

Le schéma de la figure B-1 représente le volume intégré obtenu avec notre dispositif de mesure : fibre optique munie du collimateur et du diaphragme rectangulaire.

Le volume de plasma analysé est constitué par une pyramide de base rectangulaire. Ses dimensions, obtenues par construction géométrique et de manière expérimentale pour la direction x sont mentionnées figure B-2. Dans ce cas, le système optique est déplacé selon l'axe des x devant un diaphragme (de 50 et 300 micromètres de diamètre placé devant une source lumineuse) pour différentes valeurs de y (surface optique-diaphragme). La largeur (suivant x) du volume d'intégration est de l'ordre de quelques millimètres (5 mm à 100 mm de la surface optique).

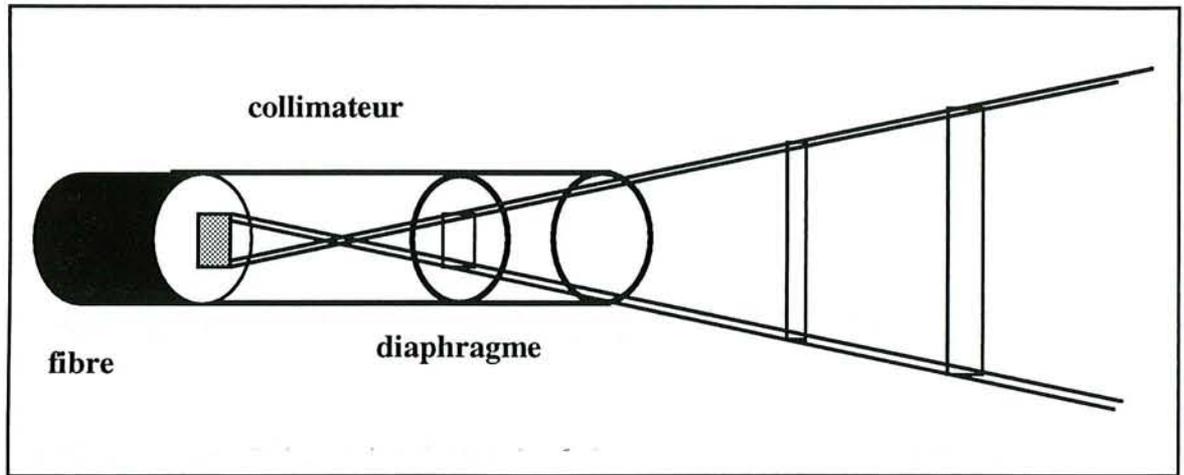


Figure B-1 : Volume d'intégration du dispositif de mesures optiques.

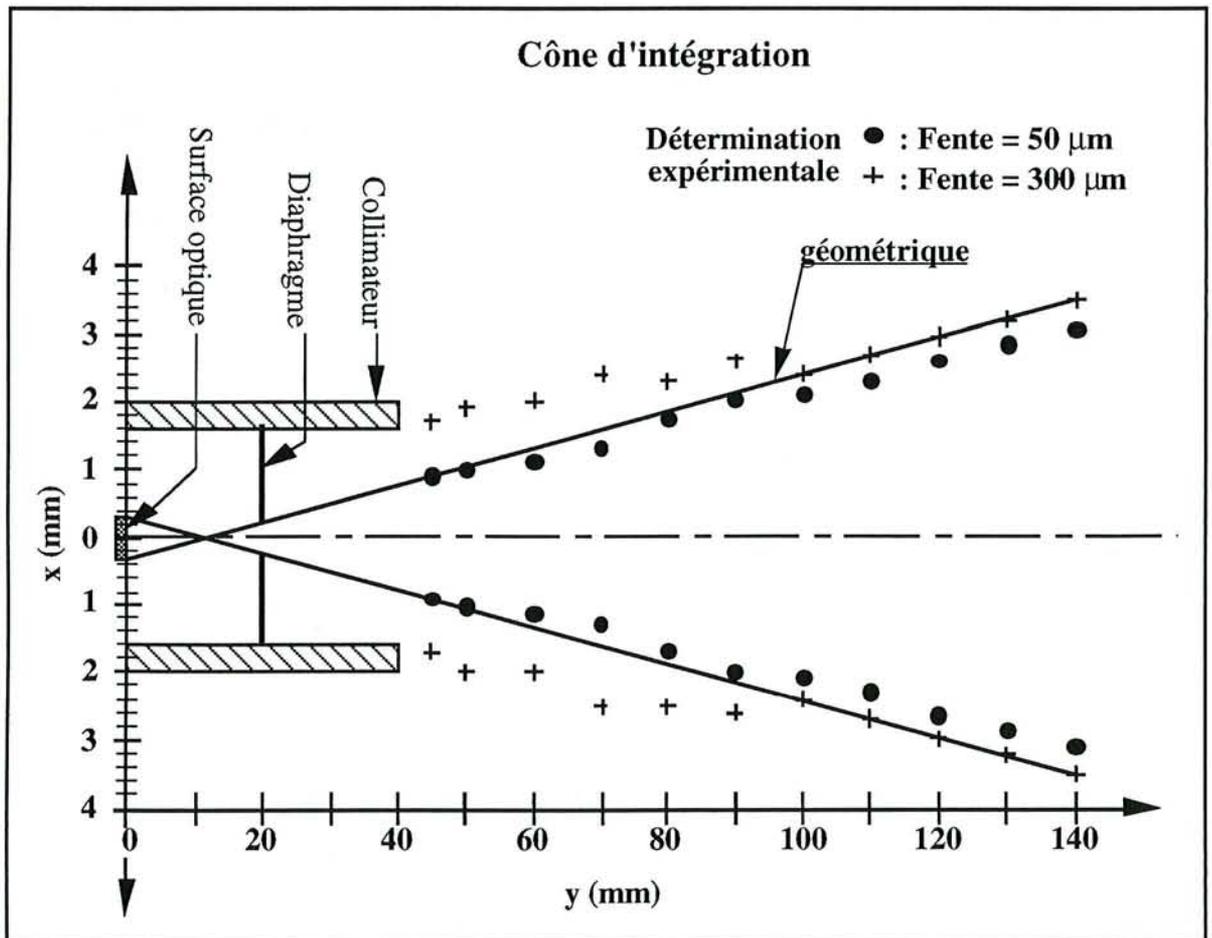


Figure B-2 : Détermination du cône d'intégration du dispositif de mesures optiques

3 : FONCTION DE TRANSFERT

L'intensité mesurée $I_\lambda(x)$, pour une abscisse x de la fibre (repérée par rapport au centre de la surface optique), correspond à la somme sur tout le volume d'intégration de l'intensité δI_λ émise par chaque élément de volume δV .

Considérons la contribution des éléments de volume situés dans le plan yOx sur la mesure $I_\lambda(x)$ (figure B-3). Chaque élément de volume δV émet une intensité δI_λ dans toute l'espace (4π stéradians). L'intensité émise dans le plan peut donc être considérée égale à $\{\delta I_\lambda(x,y)\}/2\pi$ pour le plan xOy . Pour une position $(x; y_0)$ d'un élément de volume δV , l'intensité recueillie par le dispositif optique est donc égale à $\{\delta I_\lambda(x,y_0)\alpha(x)\}/2\pi$, où $\alpha(x)$ représente l'angle sous lequel est visible la surface optique au point (x,y_0) (par analogie avec l'angle solide en 3 dimensions).

Comme le montre la figure B-3, l'angle "d'intégration" $\alpha(x,y_0)$ varie selon l'abscisse x de l'élément de volume considéré (à y_0 constant).

La variation de $\alpha(x,y)$ calculée avec l'approximation $\text{tg}\alpha(x,y) = \alpha(x,y)$ (petits angles) et en considérant $\alpha(x,y)$ constant pour $x \in [-L; +L]$ présente une allure de trapèze (figure B-3)

Pour $y = y_0 = \text{constante}$, la mesure $I_\lambda(x)$ peut s'exprimer comme :

$$I_\lambda(x) = \int_{x-x_0}^{x+x_0} I_\lambda(x, y_0) \alpha(x-u, y_0) du \quad [\text{B-1}]$$

- avec : - $\alpha(u, y_0) = 0$ pour $u \notin [-x_0, +x_0]$
 - $\alpha(u, y_0) > 0$ pour $u \in [-x_0, +x_0]$

Cette expression est équivalente à :

$$I_\lambda(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_\lambda(x, y_0) \alpha(x-u, y_0) du \quad [\text{B-2}]$$

- avec - $\alpha(u, y_0) = 0$ pour $u \notin [-x_0, +x_0]$
 - $\alpha(u, y_0) > 0$ pour $u \in [-x_0, +x_0]$

et correspond au produit de convolution de $I_\lambda(x, y_0)$ et $\alpha(x, y_0)$.

Pour une abscisse x , l'intensité mesurée $I_\lambda(x)$ est donc égale à l'intensité $I_\lambda(x, y)$ réelle émise par les éléments de volume $\delta V(x, y)$ compris dans le volume d'intégration et "modulée" par la fonction de transfert $\alpha(x, y)$.

Comme le signalent Selwyn et al. (1985), les profils expérimentaux peuvent être fortement différents des profils réels. La figure B-4 représente schématiquement l'influence de la fonction de transfert sur des profils réels dans le cas d'une fonction de transfert en créneau (physiquement, ce cas correspondrait à un système optique ayant un volume d'intégration de section constante suivant la distance à la surface optique, ou n'intégrant que les rayons lumineux d'incidence normale).

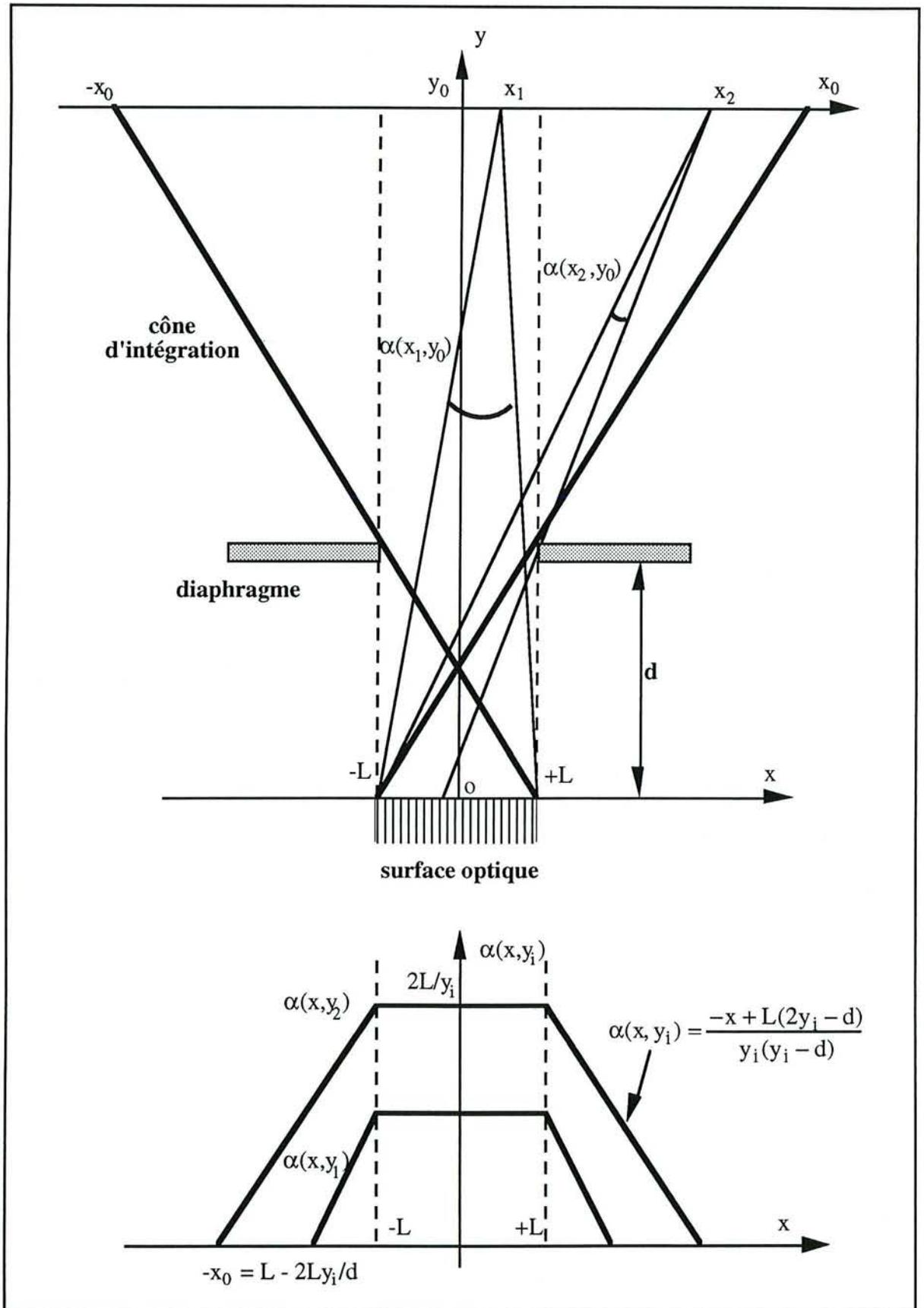


Figure B-3 : Détermination de la fonction de transfert du dispositif optique de mesures optiques.

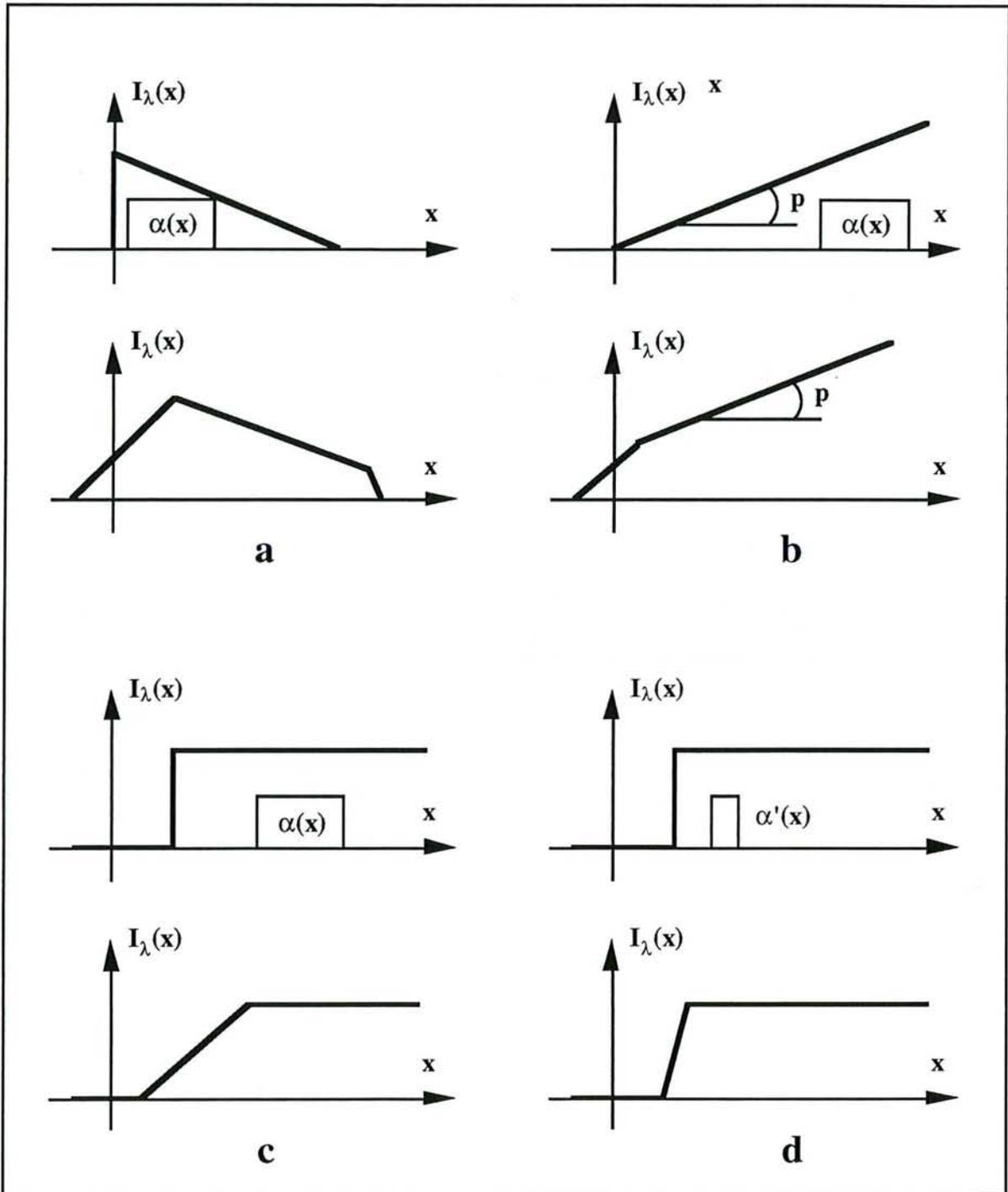


Figure B-4 : Influence d'une fonction de transfert de type créneau sur l'allure des profils d'intensité.

La fonction de transfert de l'appareil de mesure induit un décalage des minima et des maxima réels (a,b,c figure B-4) et peut faire apparaître des modifications de l'évolution (variation de la pente) (b figure B-4). La diminution du volume d'intégration réduit la modification des profils réels (d figure B-4). Une fonction de transfert de type distribution de Dirac (expérimentalement irréalisable) permettrait d'obtenir une mesure exacte des profils d'intensité.

4 : EFFET D'OMBAGE

Des mesures de l'évolution spatiale de l'intensité en SEO doivent être interprétées avec précaution, notamment au voisinage des électrodes (anode et cathode) du fait de la modification importante du volume émissif intégré aux conditions limites (cas a et c figure B-4).

De plus, pour ces positions particulières de la fibre, on remarque (figure B-5) que pour un élément de volume δV compris dans le volume émissif intégré, l'angle d'intégration $\alpha'(x,y)$ se trouve réduit par rapport à la valeur $\alpha(x,y)$ qui serait obtenue sans la présence de l'électrode. Cet effet d'ombrage va donc modifier la forme de la fonction de transfert aux conditions limites et rend plus difficile encore l'interprétation des mesures.

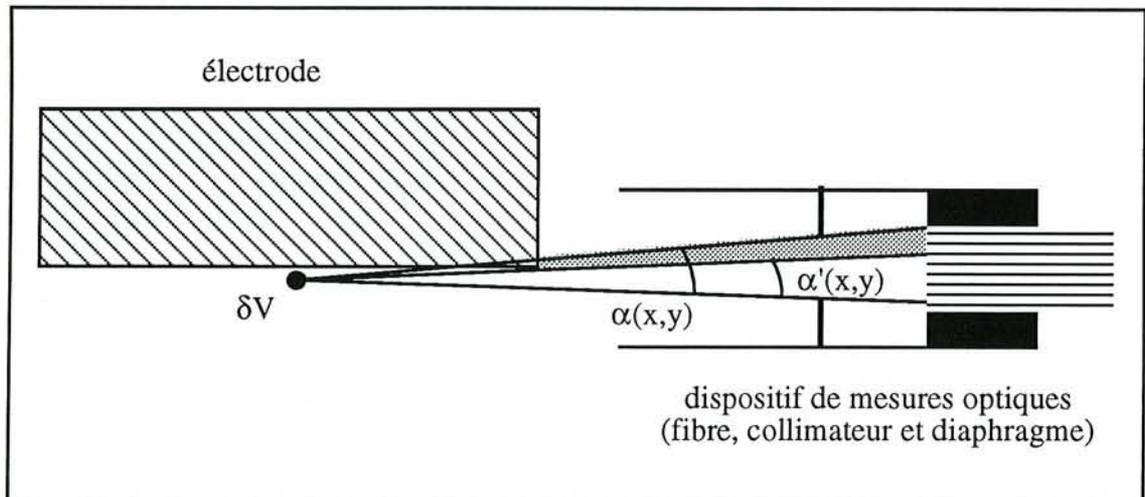


Figure B-5 : Modification de la fonction de transfert $\alpha(x)$ au voisinage des électrodes par l'effet d'ombrage.

5 : CONCLUSION

Les mesures par SEO résolues spatialement ne constituent (comme pour toute mesure physique) qu'une image de la réalité, les profils spatiaux mesurés pouvant être considérablement modifiés par les conditions limites du système expérimental étudié. L'obtention des profils réels par transformée de Fourier inverse (la transformée de Fourier d'un produit de convolution est égale au produit des transformées de Fourier) nécessiterait un très grand nombre de mesures (suivant plusieurs directions afin de pouvoir déconvoluer la contribution de chaque élément du volume d'intégration) et un très grand rapport signal sur bruit.

Une démarche prometteuse et relativement simple permettant d'interpréter des mesures résolues spatialement est actuellement développée par R.Hugon (1996) au LPMI, dans le cadre de l'étude numérique et expérimentale de l'amorçage d'une décharge diode. Cette méthode, bien adaptée pour les systèmes présentant une symétrie spatiale, consiste à calculer, à partir d'un

profil théorique donné, l'allure du profil qui serait obtenu par le système de mesure expérimental. La comparaison des profils expérimentaux mesurés et des "profils expérimentaux calculés" a ainsi permis de valider l'évolution d'intensité d'espèces radiatives calculée par le modèle au voisinage des électrodes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- M.K. ABDULLAEVA, B.G. ATABAEV, R. DZABBARGANOV
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **62**, 43 (1991)
- J. AFFINITO, R.R. PEARSONS
J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1275 (1984)
- C.R. AITA, A. J. PURDES, R. J. LAD, P.D. FUNKENBUSCH
J. Appl. Phys. **51**, 5533 (1980)
- C.R. AITA, M.E. MARHIC
J. Appl. Phys. **52**, (1981)
- C.R. AITA, T.A. MYERS
J. Vac. Sci. Technol. A **1**, 348 (1983)
- C.R. AITA
J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 625 (1985)
- C.R. AITA
J. Appl. Phys. **61**, 5182 (1987)
- C.R. AITA
J. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 1540 (1993)
- H.H. ANDERSEN ET H. L. BAY
dans "Sputtering by particle Bombardment of solid I", Springer-Verlag (1981)
- P.A. BAGRYANSKII ET E.V. SHUN'KO,
Priboiry Tekhnika Eksperimenta **2**, 166, (1986)
- B.C. BELL ET D.A GLOCKER,
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2047, (1988)
- A. BENSEDDIK
Thèse Université de Bordeaux I (1988)
- S. BERG, H.O. BLOM, T. LARSSON, C. NENDER
J. Vac. Sci. Technol. A, **5**, 202 (1987)
- S. BERG, T. LARSSON, C. NENDER, H.O. BLOM
J. Appl. Phys. **63**, 887 (1988)
- S. BERG, H.O. BLOM, T. LARSSON, C. NENDER
J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1225 (1989)
- S. BERG, A.M. BARKLUND, C. NENDER, I.V. KATARDJIEV, H. BARANKOVA
Surface and Coatings Technology **54/55**, 131 (1992-a)

- S. BERG, A.M.BARKLUND, B. GELIN, C. NENDER, I. KATARDJIEV
J. Vac. Sci. Technol. A, **10**, 1592 (1992-b)
- S. BERG, I. KATARDJIEV, C. NENDER, P. CARLSSON
Thin Solid Films **241**, 1 (1994)
- G. BETZ, G.K. WEHNER
dans "Sputtering by Particule Bombardement II", Springer Verlag (1983)
- A. BILLARD, C. FRANTZ
Surf. Coat. Technol. **59**,41 (1993)
- A. BILLARD, C. FRANTZ
Le Vide, Science, techniques et applications, suppl. **279**, 19 (1996)
J. Phys. III, **6**, 1181 (1996)
- A. BILLARD, C. FRANTZ
soumis à Surf. Coat. Technol.
- J. BOUGDIRA, G. HENRION ET M. FABRY,
J. Phys. D : Appl. Phys. **24**, 1076, (1992)
- S. BREWER, T. HOLBROOK, Z. SHI, K. TRIVEDI, R. SACKS
Appl. Spectrosc. **45**, 1327 (1991)
- D. BRIGGS, M. P. SEAH (éditeurs)
"Practical Surface analysis" Second edition, Vol.2 - Ion and neutral spectroscopy
- M.L. CAMPBELL, R.E. MCCLEAN, N.L. GARLAND, H.H. NELSON
Chem. Phys. Letters **194**, 187 (1992)
- G. CARTER, J.S. COLLIGNON
"Ions bombardement of solids", Heimann educational books L^{td} (1968)
- B. CHAPMAN
"Glow discharge processes", Ed. A. Wiley Intersciences (1980)
- F.F. CHEN
dans "Plasma diagnostic techniques" éd. Huddleston et Leonard, Academic Press,
New-York, (1965)
- F. F. CHEN
"Introduction to Plasma Physics and controlled fusion", Plenum Press, New-York,
(1994)
- G. CICALA, M. LOSURDO, P. CAPEZZUTO, G. BRUNO
Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 156 (1992)
- J.W. COBURN, E. TAGLAUER, E. KAY
Proc. 6th Internal. Vacuum Cong., Jpn. J. Appl. Phys., supp. **2**, Part **1**,
501 (1974)
- J.W. COBURN, E.W. ECKSTEIN, E. KAY
J. Vac. Sci. Technol. **12**, 151 (1975)
- D. COLLOBERT,
Thèse d'état, Université de Paris sud, Orsay, (1982)
- L. COMBADIÈRE
Thèse Université de Limoges, (1992)

- S.R. COON, W.F. CALAWAY, M.J. PELLIN
Surface Science **298**, 161 (1993)
- M. COSTES, C. NAWLIN, G. DORTHE, C. VAUCAMPS, G. NOUCHI
Faraday Discuss. Chem. Soc. **84**, 75 (1987)
- A.G. COULTER ET G.S. HIGGINSON,
J. Elec. Control **15**, 437, (1963)
- T. CZERWIEC, A. BILLARD, H. MICHEL, C. FRANTZ
Proc. of 8th Int. Conf. on Ion and Plasma Assisted Technol., IPAT'91, Brussels, 75
(1991)
- T. CZERWIEC
Thèse Université Nancy I (1992)
- P.J. DAGDIGIAN, H.W. CRUSE, R.N. ZARE
J. Chem. Phys. **62**, 1824 (1975)
- R.J. D'ARCY,
J. Phys. D : Appl. Phys. **7**, 1391, (1974)
- M.A. DUDECK,
Int. J. Heat Mass Transfer **30**, 551 (1987)
- M.A. EASLEY,
J. Appl. Phys. **22**, 590, (1951)
- W. FELDER, A. FONTIJN
J. Chem. Phys. **64**, 1977 (1976)
- P.A. FINN, D.M. GRUEN, D.L. PAGE
dans "Radiation Effects on Solid Surfaces", Adv. in Chem., Series 158, Vol. 30 (1976)
- A. FONTIJN, W. FELDER, J.J. HOUGHTON
Chem. Phys. Lett. **27**, 365 (1974)
- A. FONTIJN, W. FELDER
J. Chem. Phys. **71**, 4854 (1979)
- H. FUJITA, S. YAGURA, H. UENO, M. NAGANOS
J. Phys. D : Appl. Phys. **19**, 1699 (1986)
- D. GALL, R. GAMP, H.P. LANG, P. OELHAFEN
J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 374 (1996)
- N.L. GARLAND, H.H. NELSON
Chem. Phys. Lett. **191**, 269 (1992)
- G. GAUTHERIN
dans "Interaction plasma -surface", Réactivité dans les plasmas, applications aux
lasers et au traitement de surface, Ecole d'été d'Aussois, les éditions de physique,
(1983)
- V.A. GODYAK ET R.B. PIEJAK,
Phys. Rev. Lett. **65**, 996, (1990)
- B. GORANCHEV, V. ORLINOV, V. POPOVA
Thin Solid Film **33**, 173 (1976)

- B. GORANCHEV, V. ORLINOV, V. TSANEVA, I. PETROV
Thin Solid Film **52**, 365 (1978)
- S.M. GORBATKIN, L.A. BERRY ET J.B. ROBERTO,
J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2893, (1990)
- H.R. GRIEM
"Plasma diagnostics" ; Mc Graw et Hill, New-York, (1964)
- D.M. GRUEN, A.R. KRAUSS, M.J. PELLIN
Radiation Effect **89**, 113 (1985)
- H.D. HAGSTRUM
Phys. Rev. **96**, 325 (1954)
- H.D. HAGSTRUM
Phys. Rev. **104**, 1516 (1956)
- T. HANADA, K. OKUTANI, N. SOGA
J. Non-Crystalline Solids **124**, 258 (1990)
- M. HECQ, A. HECQ, J. VAN CAKENBERGHE
Thin Solid Film **42**, 97 (1977)
- M. HECQ, A. HECQ, T. ROBERT
J. Vac. Sci. Technol. **16**, 960 (1979)
- J. HELLER
Thin Solid Film **17**, 163 (1973)
- K. HIRAO ET K. OYUMA,
Geomag. Geoelectr. **24**, 415, (1972)
- A.F. HMIEL
J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 592 (1985)
- H. HOGA, T. ORITA, T. YOKOYAMA, T. HAYASHI
Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3169 (1991)
- R. HUGON
Thèse Université Henri Poincaré Nancy I (1994)
- R. HUGON,
Communication personnelle (1996)
- I.H. HUTCHINSON
"Principles of plasma diagnostics", Cambridge University Press, (1987)
- G.M. JELLUM, D.B. GRAVES
J. Appl. Phys. **67**, 6490 (1990)
- S.E. JOHNSON, G. CAPELLE, H. BROIDA
J. Chem. Phys. **56**, 663 (1972)
- R.E. JONES, H.F. WINTERS, L.I. MAISSEL
J. Vac. Sci. Technol. **5**, 84 (1968)
- S. KADLEC, J. MUSIL, J. VYSKOCIL
J. Phys. D : Appl. Phys. **19**, L187 (1986)

- S. KADLEC, J. MUSIL, J. VYSKOCIL
Vacuum **37**, 729 (1987)
- F.L. KING, C. PAN
Anal. Chem. **65**, 735 (1993)
- J.A. KLINGLER, C.M. BARSHICK, W. HARRISON
Anal. Chem. **63**, 2571 (1991)
- E. KUSANO, D. M. GOULART
Thin Solid Films **193/194**, 84 (1990)
- E. KUSANO
J. Appl. Phys. **73**, 8565 (1993)
- I. LANGMUIR ET H.M. MOTT-SMITH
Gen. Elec. Rev. **27**, 449 (1924)
- F. LAPOSTOLLE, T.H. LOI, A. BILLARD, C. FRANTZ
soumis à Surf. Coat. Technol.
- W.R. LARSEN, C.W. WILMSEN ET P.W. CHAN,
J. Appl. Phys. **44**, 2153, (1973)
- M.A. LEWIS, D.A. GLOCKER
J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 1019 (1989)
- G. LEMPERIERE,
Thèse d'état, Université de Nantes, (1985)
- G. LEMPERIERE ET J.M. POITEVIN,
Vacuum **37**, 825, (1987)
- J.B. LOUNSBURY
J. Vac. Sci. Technol. **6**, 838 (1969)
- P. MAHADEVAN, G.D. MAGNUSON, J.K. LAYTON, C.E. CARLSTON
Phys. Rev. **140**, 1407 (1965)
- L. MALTER
Phys. Rev. **49**, 478 (1936)
Phys. Rev. **50**, 48 (1936)
- S. MANIV, W.D. WESTWOOD
J. Appl. Phys. **51**, 718 (1980)
- L. MC CAIG, R. SACKS
Appl. Spectrosc. **46**, 18 (1992)
- Microcaractérisation des solides. Méthodes d'observation et d'analyse.
Editions CNRS, Paris, (1989)
- G. MOHAN RAO, S. MOHAN
Vacuum, **42**, 515 (1991)
- C. NENDER, S. BERG
Thin Solid Films **193/194**, 13 (1990)

- H. ÖFNER, R. ZARWASCH, E. RILLE, H.K. PULKER
J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 2795 (1991)
- Y. OKAJIMA
J. Appl. Phys. **55**, 230 (1984)
- R.A. OLSON,
J. Appl. Phys. **43**, 2785, (1972)
- J.H. PARKER, JR.
Phys. Rev. **93**, 1148 (1954)
- J.M. PARNIS, S.A. MITCHELL, T.S. KANIGAN, P.A. HACKETT
J. Chem. Phys. **93**, 8045 (1989)
- L. PASTERNAK, P.J. DAGDIGIAN
J. Chem. Phys. **67**, 3854 (1977)
- T. PECH, J.P. CHABRERIE, A. RICARD
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 2987 (1988)
- J. PERRIN, J. SCHMITT
"Interaction plasma -surface", Réactivité dans les plasmas, applications aux lasers
et au traitement de surface, Ecole d'été d'Aussois, les éditions de physique,
(1983)
- F. PERRY,
Rapport de DEA, Université de Nancy 1, (1991)
- F. PERRY, P. PIGEAT, T. CZERWIEC, G. HENRION, N. PACIA ET H. MICHEL
Le vide, les couches minces, suppl. **260**, 253, (1992)
- I. PETROV, V. ORLINOV, I. IVANOV, J. KOURTEV
Contrib. Plasma Phys. **28**, 157 (1988)
- P. PIGEAT, F. PERRY, G. HENRION
Enveloppe SOLO INPI n° 65502 (26 Juillet 1996)
- S.M. ROSSNAGEL, H.R. KAUFMAN
J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 88 (1987 - a)
- S.M. ROSSNAGEL, H.R. KAUFMAN
J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2276 (1987 - b)
- S.M. ROSSNAGEL
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 19 (1988 - a)
- S.M. ROSSNAGEL
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 3049 (1988 - b)
- S.M. ROSSNAGEL, H.R. KAUFMAN
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 223 (1988 - c)
- S.M. ROSSNAGEL, K.L. SAENGER
J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 968 (1989)
- S. SAHLI, Y. SEGUI, A. ZAATRI, H. GUEZENOC ET S. REBIAI,
Le vide, Sci. Techn. Appl. suppl. **275**, 309, (1995)

- A.P. SALZBERG, D.I. SANTIAGO, F. ASMAR, D.N. SANDORAL, B.R. WEINER
Chem. Phys. Lett. **180**, 161 (1991)
- M. SAMIRANT
Thèse de Doctorat, Strasbourg (1970)
- S. SCHILLER, U. HEISIG, CHR. KORNDORFER, J. STRUMPFEL
Proc. of the 3th Int. Conf. on Vac. Web Coatings, San Antonio, Texas pp 155
(1989)
- B.L. SCHRAM, F.J. DE HEER, M.J. VAN DER WIEL, J. KISTEMAKER
Physica **31**, 94 (1995)
- B.L. SCHRAM, H.R. MOUSTAPHA, J. SCHUTTEN, F.J. DE HEER
Physica **32**, 734 (1996)
- H. SEKIGUSHI, A. KANZAWA, T. IMAI, T. HONDA
J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 3176 (1994)
- G.S. SELWYN ET E. KAY,
Plasma Chem. Plasma Process. **5**, 183, (1985)
- T. SERIKAWA, S. SHIRAI
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, part 1, 4465 (1994)
- T.E. SHERIDAN, M.J. GOECKNER, J. GOREE
J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 30 (1990)
- E. SHIDOJI, M. NEMOTO, T. NOMURA, Y. YOSHIKAWA
Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 4281 (1994)
- M. SICHA, ZU CHAM SUN, J. GLOSIK ET M. TICHY,
Contrib. Plasma Phys. **30**, 185, (1990)
- P. SIGMUND,
"Inelastic Ion-Surface Collisions", ed. N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland,
C.W. White, Academic Press, New-York, (1977)
- P. SPATENKA ET M. SICHA,
Contrib. Plasma Phys. **29**, 57, (1989)
- P. SPATENKA, R. STUDENY ET H. SUHR,
Meas. Sci. Technol. **3**, 704, (1992)
- A. G. SPENCER, R. P. HOWSON, R. W. LEWIN
Thin Solid Films **158**, 141 (1988)
- D. SPROUL
Le Vide, Les couches minces, suppl. **261**, 183 (1992)
- B. STAUDER, C. FRANTZ, A. BILLARD, P. PIGEAT, F. PERRY, G. HENRION
Brevet français n° 9215924, (Décembre 1992)
- B. STAUDER, F. PERRY, A. BILLARD, P. PIGEAT, G. HENRION, C. FRANTZ
Brevet européen n° 93-403153-5 (23 Décembre 1993)
Etats Unis n° 172-549 (23 Décembre 1993)
- B. STAUDER, F. PERRY, A. BILLARD, P. PIGEAT, G. HENRION, C. FRANTZ
Le Vide, Les couches minces, suppl. **266**, 66 (1993)

- B. STAUDER
Thèse INPL Nancy (1994)
- B. STAUDER, F. PERRY, F. SANCHETTE, T. U. LOI, A. BILLARD, P. PIGEAT, C. FRANTZ
Le Vide, Sciences, Technique et Applications, suppl. **275**, 406 (1995)
- A.J. STIRLING, W.D. WESTWOOD
Thin Solid Film **7**, 1 (1971)
- J.D. SWIFT, M. J. R. SCHWAR
"Electric probes for plasma diagnostics", Iliffe books (1971)
- E.P. SZUSZCZEWICZ, J.C. HOLMES,
J. Appl. Phys. **46**, 5134, (1975)
- T.L. THOMAS ET E.L. BATTLE,
J. Appl. Phys. **41**, 3428, (1970)
- J.A. THORNTON
J. Vac. Sci. Technol. **11**, 666 (1974)
- J.A. THORNTON
J. Vac. Sci. Technol. **15**, 171 (1978)
- J.F. WAYMOUTH,
J. Appl. Phys. **30**, 1404, (1959)
- G. WEHNER ET G. MEDICUS,
J. Appl. Phys. **23**, 1035, (1952)
- A.E. WENDT, M.A. LIEBERMAN, H. MEUTH
J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 1827 (1988)
- W.D. WESTWOOD
Physics of Thin Film **14**, 1 (1989)
- R. WILSCH
Thèse Université de Münster (1992)
- S. YAMAGUCHI, G. SAWA AND M. IEDA,
Jap. J. Appl. Phys. **21**, L610, (1982)
- Y. YAMAMURA, T. TAKIGUCHI, M. ISHIDA,
Radiation Effects and Defects in Solids, **118**, (1991)

Nom: PERRY

Prénom: Frédéric

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en PHYSIQUE DES PLASMAS & OPTOELECTRONIQUE

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 26 NOV 1996 UHP 118

Le Président de l'Université



Diagnostic of a cathodic magnetron reactive sputtering discharge : some insights into the possibilities for controlling an alumina deposition process in reactive conditions.

This work is devoted to the study of a reactive magnetron discharge used as an alumina deposition process by means of aluminium target sputtering in an argon-oxygen gas mixture. Though our reactor works with specific conditions (pulsed power supply, high reactivity), the development of a multi bundle fibre optic and of an original Langmuir probe device with in situ renewable collector tip allows us to characterize the discharge in the whole interelectrode space using optical emission spectroscopy and electrostatic probes.

From time-averaged measurements of some line intensities (Al, AlO), phenomenological relationships are deduced between the spectroscopic results and the stoichiometry of the deposited coating. The study of the variation of the emission lines with different parameters (space, oxygen flow rate ...) shows that the AlO molecule is mainly formed in the plasma bulk though it may be also sputtered from the oxidized target.

Taking into account the gross evolution of the system leads us to built a new magnetron in which the drift of the treatment conditions with time are minimized.

The study of the emission line intensities in the vicinity of the substrates during the transition from one steady state to another gives some insights into the equilibrium of the system. From these measurements, we show that the system exhibits many characteristic times with different order of magnitude to reach a stationary state. These different times are due to the change in the discharge structure and in the nature of the reactor walls.

A qualitative description of the behaviour of such a reactor working in a transient regime leads us to explain a new concept of control of the magnetron reactive sputtering process. This recently developed concept consists in a low frequency (0.1 - 10 Hz) modulation of the electric parameters of the discharge.

KEY WORDS :

- Reactiv sputtering
- Plasma diagnostic
- Magnetron
- AlO
- Alumina
- Process control
- Transient regime
- Pulsed discharge

RESUME

Ce travail concerne l'étude d'une décharge cathodique magnétron triode utilisée dans un procédé d'élaboration de dépôt d'alumine par pulvérisation d'une cible d'aluminium, dans une atmosphère argon-oxygène. La réalisation d'une fibre optique multibrins, permettant une caractérisation spatiale in situ de la décharge, et la mise au point d'un dispositif original de sonde de Langmuir à élément collecteur régénérable ont permis l'étude du plasma par spectrométrie d'émission optique et par sonde de Langmuir dans nos conditions expérimentales particulières : décharge pulsée, forte réactivité.

Des relations phénoménologiques simples ont été établies entre l'évolution des mesures moyennes de l'intensité de certaines raies d'émission (Al, AlO) et la stoechiométrie des dépôts élaborés. L'étude des raies d'émission en fonction de différents paramètres (espace, débit d'oxygène...) a mis en évidence la création en phase gazeuse de la molécule d'oxyde d'aluminium parallèlement à sa pulvérisation de la surface de la cible. La prise en compte de l'évolution globale du système nous a amenés à réaliser un nouveau magnétron permettant de minimiser la dérive des conditions de traitement au cours du temps.

L'évolution des raies d'émission au voisinage du substrat, lors de la transition entre deux points de fonctionnement stables, s'est révélée être particulièrement sensible à la mise à l'équilibre de l'ensemble du système. L'existence de temps caractéristiques de mise à l'équilibre d'ordre de grandeur différents résulte de la modification de la nature de l'ensemble des surfaces du réacteur couplée à la modification de la décharge.

L'approche du comportement d'un système de pulvérisation réactive en régime transitoire nous a permis de décrire le concept original, récemment développé, de fonctionnement et de contrôle de ce type de procédé par modulation basse fréquence (0,1-10 Hz) des caractéristiques électriques de la décharge.

MOTS CLES :

- Pulvérisation réactive
- Diagnostic des plasmas
- Magnétron
- AlO
- Alumine
- Contrôle du procédé
- Régime transitoire
- Décharge pulsée