



**HAL**  
open science

# Étude et mise au point d'une méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces de type TiO déposées en procédé R-HiPIMS, en couplant la spectroscopie optique d'émission et la mesure du courant de décharge

Dimitri Boivin

► **To cite this version:**

Dimitri Boivin. Étude et mise au point d'une méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces de type TiO déposées en procédé R-HiPIMS, en couplant la spectroscopie optique d'émission et la mesure du courant de décharge. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0013 . tel-03768986

**HAL Id: tel-03768986**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03768986v1>**

Submitted on 5 Sep 2022

**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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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



UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale : Chimie Mécanique Matériaux Physique

Institut Jean Lamour

Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

**THESE**

le 11 Mars 2022

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Physique – Physique des plasmas et applications

présentée par :

**Dimitri BOIVIN**

---

**Etude et mise au point d'une méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces de type  $\text{TiO}_2$  déposées en procédé R-HiPIMS, en couplant la spectroscopie optique d'émission et la mesure du courant de décharge**

---

**Membres du jury :**

<b>Président :</b>	<b>David HORWAT</b>	Professeur, Université de Lorraine, IJL
<b>Rapporteurs :</b>	<b>Sedina TSIKATA</b> <b>Stéphane BÉCHU</b>	Chargée de recherche, CNRS, ICARE Directeur de recherche, CNRS, LPSC
<b>Examineurs :</b>	<b>Angélique BOUSQUET</b> <b>Tiberiu MINEA</b>	Maîtresse de conférences, Université Clermont Auvergne, ICCF Professeur, Université Paris-Saclay, LPGP
<b>Directeur de thèse :</b>	<b>Ludovic DE POUQUES</b>	Maître de conférences, Université de Lorraine, IJL
<b>Co-encadrant invité :</b>	<b>Stéphane CUYNET</b>	Chargé de recherche, CNRS, IJL



# Remerciements

---

Cette thèse a été réalisé au sein de l'équipe 201 Plasma-Procédés-Surfaces (PPS) de l'Institut Jean Lamour à Vandœuvre-lès-Nancy dans le projet Pulsatec. Je tiens tout d'abord à remercier l'IJL d'avoir bien voulu m'accepter parmi eux durant ces 3 années de travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mes encadrants pour leur aide tout au long de ce travail pour leurs apports de connaissances scientifiques et leurs relations humaines.

Je remercie également mes rapporteurs et examinateurs d'avoir accepté d'examiner mon travail notamment sur ce manuscrit mais également lors de la soutenance donnant lieu à une discussion me permettant d'apprendre de nouvelles connaissances scientifiques.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe (PPS) pour leur aide non négligeable pour résoudre les problèmes liés aux besoins expérimentaux de cette thèse. Je remercie les différentes équipes de l'IJL pour leur apport de connaissances et de matériels pour aider ce travail.

Pour finir, je remercie mes amis et ma famille pour le soutien indescriptible nécessaire à la réussite de ce travail dans les bons comme les pires moments.

# Table des matières

---

<b>Table des matières.....</b>	<b>IV</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>8</b>
<b>Chapitre 1 : Pulvérisation Cathodique et méthode de contrôle .....</b>	<b>12</b>
1.1. Pulvérisation cathodique classique.....	12
1.2. Pulvérisation cathodique magnétron.....	14
1.3. Pulvérisation cathodique magnétron en régime HiPIMS.....	17
1.4. Pulvérisation cathodique Réactive DC ou HiPIMS.....	19
1.5. Transports des neutres et des ions.....	22
1.5.1. Transport des neutres.....	23
1.5.2. Transport des ions.....	26
1.6. Dépôts .....	28
1.7. Résumé du transport entre la cible et le substrat.....	30
1.8. Diagnostics et méthodes de contrôle.....	32
1.9. Objectifs principaux de la thèse.....	37
<b>Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et diagnostics.....</b>	<b>40</b>
2.1. Le réacteur .....	40
2.2. La cathode magnétron.....	41
2.3. Le Plasma HiPIMS.....	43
2.4. Les diagnostics.....	47
2.4.1. Spectroscopie optique d'émission.....	47
2.4.2. Spectrométrie de masse .....	51
2.4.2.1. L'analyseur en énergie.....	53
2.4.2.2. Le filtre de masse quadripolaire.....	54
2.5. Réalisation des dépôts et leurs caractérisations.....	55
2.5.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie.....	58

2.5.2. Mesure de la cristallinité par diffraction des rayons X.....	58
2.5.3. Le microscope électronique à balayage .....	61
<b>Chapitre 3 : Caractérisations paramétriques du procédé plasma R-HiPIMS et des dépôts de couches minces .....</b>	<b>64</b>
3.1. Caractérisation du plasma .....	65
3.1.1. Mesures électriques de courant et de tension .....	65
3.1.1.1. <i>Effet de la pression</i> .....	65
3.1.1.2. <i>Effet de l'oxygène</i> .....	69
3.1.2. Mesures par spectroscopie optique d'émission.....	73
3.1.2.1. <i>Effet du pourcentage d'oxygène et de la durée de décharge</i> .....	73
3.1.2.2. <i>Effet de la pression</i> .....	78
3.1.2.3. <i>Phénomène d'hystérésis</i> .....	82
3.1.3. Mesures par spectrométrie de masse .....	87
3.1.3.1. <i>Origines physiques des différentes populations d'ions</i> .....	87
3.1.3.2. <i>Effet des paramètres de la décharge</i> .....	91
3.1.3.3. <i>Comparaison des mesures SM et SOE sur l'ion Ti+</i> .....	94
3.2. Caractérisation des dépôts .....	96
3.2.1. Caractérisation des dépôts par DRX et MEB.....	96
3.2.2. Dépôts sur des substrats complexes .....	105
3.2.2.1. <i>Dépôts sur des échantillons fournis par des partenaires du projet Pulsatec et produits par ablation laser</i> .....	105
3.2.2.2. <i>Dépôts sur des échantillons fournis par Laboratoire GREMI et produits par cryogravure plasma</i> .....	107
3.3. Résumé/Conclusion .....	112
<b>Chapitre 4 : Mise au point d'une méthode de suivi et de contrôle du procédé R-HiPIMS pour le dépôt de couches minces .....</b>	<b>116</b>
4.1. Méthode de contrôle couplant les mesures SOE et le courant de décharge.....	117
4.2. Etude de la corrélation entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal TA_SOE/I <sub>int</sub> en fonction du % O <sub>2</sub> .....	121
4.3. Corrélation entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal TA_SOE/I <sub>int</sub> en fonction du temps de décharge T <sub>d</sub> .....	125

4.4. Etude du phénomène d'hystérésis en fonction du temps de décharge $T_d$ .....	128
4.5. Etude de l'effet de l'érosion de la cible sur l'évolution du rapport <i>signal</i> <i>TA_SOE/I<sub>int</sub></i> .....	134
4.6. Mesure et contrôle en continu de l'évolution du procédé de dépôt grâce au rapport <i>signal TA_SOE/I<sub>int</sub></i> : effets du chauffage et de l'usure de la cible .....	140
4.7. Résumé/Conclusion .....	156
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>160</b>
<b>Perspectives</b> .....	<b>164</b>
<b>Références Bibliographiques</b> .....	<b>166</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>180</b>



# Introduction Générale

---

La compréhension des mécanismes gouvernant les procédés de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron est nécessaire pour encore mieux connaître et maîtriser ce type de procédés très utilisés dans l'industrie et les laboratoires de recherche.

La pulvérisation cathodique magnétron fait partie de la famille des procédés PVD (Physical Vapor Deposition). Par rapport à la pulvérisation cathodique, des aimants, en grande majorité permanents, sont placés derrière la cible à pulvériser afin de confiner les électrons au voisinage de celle-ci et ainsi pouvoir travailler à des pressions bien plus basses. Ce dernier point est important car la basse pression permet de limiter les collisions entre les atomes pulvérisés et le gaz porteur. En effet, ces dernières engendrent des pertes de la matière à déposer par diffusion vers la paroi du réacteur (induisant une faible vitesse de dépôt) et réduisent considérablement l'énergie des atomes qui atteignent le substrat, ce qui peut être défavorable pour atteindre la qualité requise du dépôt. Ce procédé est donc basé sur la génération d'un plasma basse pression (typiquement entre 0.1 et 1 Pa) et proche de la cible. Les ions chargés positivement et issus du plasma sont alors attirés et accélérés dans la gaine cathodique jusqu'à la cible qui est chargée négativement. Ils lui transfèrent ensuite une partie de leur énergie cinétique et provoquent, par cascades collisionnelles au voisinage de la surface de la cible, la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres. Une partie de ces dernières se transporte enfin jusqu'au substrat où elle se condense.

De plus, la pulvérisation cathodique magnétron est dite "réactive" lorsqu'un gaz réactif (les plus couramment utilisés étant l'oxygène et l'azote) est injecté dans le réacteur. L'ajout de ce gaz induit généralement une baisse du taux de pulvérisation de la cible car les liaisons métal/gaz réactif sont dans la grande majorité des cas plus fortes que les liaisons métal/métal. A fur et à mesure que le gaz réactif est injecté en plus grande proportion dans le réacteur, le taux de pulvérisation diminue alors jusqu'à atteindre une valeur minimale pour laquelle le régime de pulvérisation est appelé "régime ou mode composé". Le régime/mode est dit métallique quand le taux de pulvérisation est maximum. Entre ces deux modes on parle alors de transition d'un régime vers l'autre. L'ajout de ce gaz complexifie les mécanismes du procédé de dépôt mais permet de réaliser des matériaux plus riches et diversifiés que les couches minces purement métalliques.

Toutefois, avec les procédés conventionnels de pulvérisation DC (Direct Current) ou RF (Radio Frequency), la très grande majorité des atomes pulvérisés reste neutre jusqu'au substrat à traiter. Il est par conséquent très compliqué de pouvoir contrôler leurs trajectoires et leurs énergies, tout du moins pour une partie non négligeable d'entre eux. Dans le but d'être capable de réaliser des dépôts nécessitant plus d'énergie des particules déposées pour atteindre la qualité requise ou bien de pouvoir traiter des échantillons à géométries complexes, le procédé HiPIMS (high power impulse magnetron sputtering) a été développé au début des années 2000.



Le principe de ce procédé est d'appliquer une puissance 10 à 100 fois plus importante qu'en procédé DC ou RF mais sur des courtes durées et avec des temps de pause relativement longs afin d'éviter la trop forte élévation de la température de la cible ou la formation d'arcs. Cette forte puissance permet ainsi d'ioniser une partie significative des atomes pulvérisés. L'application d'une tension de polarisation sur le substrat permet alors d'attirer ces ions pour contribuer de manières adéquates aux dépôts, c'est-à-dire améliorer leur qualité. Notons également que le procédé HiPIMS est relativement simple à implémenter industriellement sur des lignes de production où la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle est déjà utilisée. Durant ces dernières années, différents diagnostics plasma ont été développés/utilisés afin d'apporter des connaissances nécessaires à une meilleure compréhension des phénomènes physiques et physico-chimiques en mode réactif (R-HiPIMS) qui interviennent dans ce type de procédés, notamment grâce à des mesures sur les atomes neutres et les ions afin de caractériser leur transport entre la cible et le substrat.

Le contrôle d'un procédé utilisé industriellement doit s'approcher du "zéro défaut" de manière à assurer la fabrication de produits aux caractéristiques constantes. Pour ce faire, seuls des moyens de contrôle en temps réel peuvent permettre de parvenir à satisfaire une reproductibilité élevée. Dans le cas des revêtements déposés par plasma et en termes de diagnostics plasma, le recours à la spectroscopie optique d'émission, qui mesure la lumière émise spontanément par le plasma au cours du traitement pendant lequel le dépôt se forme, est le meilleur moyen et le moins onéreux permettant d'assurer cette reproductibilité du procédé HiPIMS. Il faut également souligner que les procédés de pulvérisation varient forcément dans le temps car, entre autres, l'érosion de la cible pulvérisée modifie les conditions de pulvérisation puisque le profil de la piste d'érosion change au cours du temps. De plus, pour établir la pertinence de suivre au cours du temps la lumière émise à une longueur d'onde donnée, il faut acquérir une connaissance approfondie du comportement du plasma lui-même. L'influence des paramètres expérimentaux sur le comportement des plasmas doit non seulement pouvoir être mesurée mais elle doit aussi pouvoir être reliée précisément aux caractéristiques/propriétés des films déposés. Plusieurs méthodes de contrôle (épaisseur, cristallinité, dureté) du procédé HiPIMS sont décrites dans la littérature. La grande majorité d'entre elles utilise une boucle de rétroaction pour commander le débit de gaz réactif (mesures SOE ou spectrométrie de masse ou courant ou tension de décharge) afin d'obtenir les mêmes propriétés des séries de dépôts. Une autre méthode concerne une boucle de rétroaction sur la fréquence de répétition de la décharge (en mesurant le courant). Néanmoins, à notre connaissance, aucune véritables corrélations entre les mesures plasma et les dépôts n'est présentée en fonction de différents paramètres de décharge.

L'objectif principal du travail de thèse est donc de proposer, et de valider grâce à des comparaisons/corrélations, une méthode de contrôle du procédé HiPIMS, pour le dépôt de couches minces de type  $\text{TiO}_2$ , au moyen de la spectroscopie optique d'émission. Pour cela, une

étude paramétrique de la décharge à l'aide de différents diagnostics a été réalisée pour obtenir des informations supplémentaires sur le procédé HiPIMS. A l'aide des différents résultats obtenus, une "méthode de contrôle de l'épaisseur" des dépôts est finalement proposée. Cette dernière couple la spectroscopie optique d'émission avec des mesures de courant de décharge afin de tenir compte des variations de la fonction de distribution en énergie/vitesse des électrons. Le but est de pouvoir corriger plus rapidement la variation au cours du temps du procédé par rapport à une boucle de rétroaction sur le débit du gaz réactif (dont l'établissement d'un nouvel état stationnaire peut prendre quelques minutes), soit en adaptant instantanément la puissance HiPIMS dans le cas d'une durée de dépôt fixée, soit en calculant au fur et à mesure le nouveau temps de dépôt nécessaire pour obtenir une épaisseur constante. Cette dernière étape nécessitera, à court ou moyen terme, de développer un logiciel de contrôle du procédé en temps réel (non réalisé durant cette thèse).

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le chapitre 1 introduit brièvement la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle et le procédé HIPIMS. Ce chapitre aborde la complexité de l'ajout d'un gaz réactif dans le réacteur plasma. Le transport des atomes neutres pulvérisés et des ions est également décrit, notamment jusqu'au substrat. Une brève synthèse des différentes méthodes de contrôle rencontrées la littérature est présentée. Enfin, la problématique et les objectifs de la thèse terminent le chapitre.

Le chapitre 2 est consacré à la description du matériel utilisé durant la thèse. La première section de ce chapitre concerne la description du réacteur, de la cathode magnétron, le plasma HiPIMS et les sondes de mesure des caractéristiques courant-tension des décharges. La deuxième partie décrit les différents diagnostics plasma utilisés, c'est-à-dire la spectroscopie optique d'émission (SOE) et la spectrométrie de masse. La dernière partie présente le dispositif de dépôt et les moyens de caractérisation des couches minces tels que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la profilométrie.

Le chapitre 3 concerne les résultats obtenus avec les diagnostics plasma et les analyses des dépôts sur wafer de silicium et sur substrats plus complexes (tranchée). La première partie est une étude paramétrique des plasmas HiPIMS. L'intérêt principal est la caractérisation de l'évolution du courant et de la tension de décharge, des raies d'émission des différentes espèces, ainsi que la mesure des fonctions de distribution en énergie des ions. La caractérisation de ces grandeurs a été effectuée, respectivement, grâce aux sondes permettant de mesurer le courant et la tension, la spectroscopie optique d'émission et la spectrométrie de masse. Les effets de la teneur en oxygène (phénomène de transition entre les régimes de pulvérisation métallique et oxydé ; hystérésis), de la pression et de la durée de décharge ont été investigués. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux caractérisations des dépôts. Cette partie a pour but de mettre en évidence quelles phases cristallines (DRX) et quelles morphologies de surface (MEB) peuvent être obtenues dans nos conditions, notamment en comparant les procédés DC et HiPIMS et en caractérisant l'influence de la température du porte-substrat utilisé. Enfin, afin

d'étudier l'influence des ions  $Ti^+$  créés en décharge HiPIMS, des dépôts réalisés dans des tranchées de dimensions micrométriques et de rapport d'aspect proche de 0.5 ont été caractérisés en fonction de la durée de la décharge HiPIMS (10 et 20  $\mu s$ ), la tension de polarisation du porte-substrat (à la masse ou à -50 V), ainsi que la comparaison entre les procédés DC et HiPIMS.

Le chapitre 4 est divisé en six parties. La première décrit la méthode proposée pour contrôler l'épaisseur en procédé HiPIMS et explique pourquoi les signaux mesurés par SOE sont divisés par les courants de décharge correspondant aux différentes conditions expérimentales (signal SOE/courant). Dans les cinq autres parties, plusieurs séries de mesures, en variant différents paramètres, ont été effectuées pour comparer les variations de ce signal SOE/courant avec celles de l'épaisseur des couches minces, l'objectif final étant de valider la méthode proposée (des corrélations sont clairement montrées). La deuxième partie s'intéresse alors à l'évolution du signal SOE/courant et de l'épaisseur en fonction de la teneur en oxygène (%  $O_2$  dans le mélange  $O_2/Ar$ ). La troisième partie concerne l'évolution de ces quantités en fonction de la durée de la décharge (à puissance moyenne fixée). Dans la quatrième partie, les phénomènes de transition entre les régimes de pulvérisation métallique et oxydé et d'hystérésis mentionnés dans le chapitre 3 ont été étudiés de manières plus approfondies. Les dernières parties sont consacrées aux effets de l'usure de la cible et de la température du porte-substrat sur le signal SOE/courant et l'épaisseur des films. Cette fin de chapitre montre clairement l'importance de la prise en compte au cours du temps de dépôt de l'effet de la température du porte-substrat pour des teneurs en oxygène injecté dans le mélange gazeux très faibles (quelques dixièmes de pourcent). Ce chapitre montre dans l'ensemble qu'il est possible de contrôler l'épaisseur des dépôts grâce au signal SOE/courant.

# Chapitre 1 : Pulvérisation Cathodique et méthode de contrôle

---

Un plasma est constitué de particules neutres et de particules chargées (les ions et les électrons etc...). On peut apercevoir des plasmas dans la nature tels que le vent solaire, la couronne solaire, la queue des comètes, les nébuleuses et d'autres que l'on voit plus souvent dans notre quotidien comme la foudre et les aurores polaires. Les particules chargées sont continuellement générées par ionisation et détruites par recombinaison. Ces deux processus ne fonctionnent pas l'un sans l'autre afin que l'espace dans lequel le plasma est généré puisse rester neutre. Ainsi la condition de neutralité est remplie :  $Q n^{Q-} + n_e = Z n^{Z+}$  où  $Z$  et  $Q$  est le nombre de charges respectivement d'un ion positif et d'un ion négatif,  $n_e$  la densité électronique et  $n$  la densité de l'ion. Il existe plusieurs types de plasma dont le degré d'ionisation est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n} = \frac{Z n^{Z+} - Q n^{Q-}}{Z n^{Z+} - Q n^{Q-} + n} \quad (1.1)$$

Où  $\alpha$  est le degré d'ionisation.

## 1.1. Pulvérisation cathodique classique

La science des plasmas a débuté dans les années 1920 avec des expériences réalisées par Irving Langmuir lors de décharges dans des gaz. Il s'ensuit l'étude des plasmas de fusion avec les tokamaks en Russie dans les années 1950. Les plasmas sont également utilisés pour les dépôts dans la microélectronique depuis les années 1970. De nos jours, les procédés de dépôt de couches minces par plasma sont très utilisés pour l'élaboration de nouveaux matériaux dont l'objectif est d'aboutir à des propriétés inédites. De nouvelles et nombreuses applications industrielles s'y intéressent, notamment dans divers domaines applicatifs tels que l'optique, la nano et micro-électronique, la mécanique, la médecine, l'industrie textile, l'aéronautique, l'automobile, etc. La pulvérisation cathodique [Fisher1952, Logan1989] est l'un de ces procédés. C'est une technique qui repose sur la génération d'un plasma localisé au voisinage de la cible qui est composée du matériau à déposer, l'ensemble dans une enceinte sous vide. La génération de ce plasma se fait entre deux électrodes, la cathode étant la cible et l'anode étant les parois. L'application d'une tension au niveau de la cible génère un champ électrique suffisamment important pour accélérer les électrons libres et ainsi amorcer l'ionisation en cascades des particules neutres constituant le gaz plasmagène dans le réacteur. Les ions du plasma sont alors attirés et accélérés vers la cathode à travers la gaine cathodique leur permettant d'acquérir de l'énergie cinétique. Lorsqu'ils impactent la surface de la cible, une partie de cette énergie est alors transférée à celle-ci, entraînant des collisions entre les atomes au sein du matériau, provoquant leur pulvérisation (figure (1.1)).

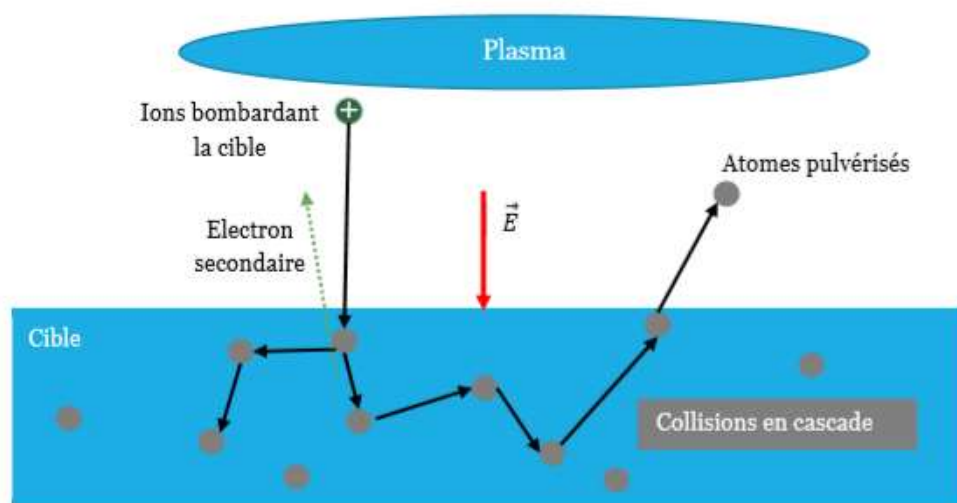


Figure 1.1 : Schéma représentant le processus de collisions en cascade des atomes constituant la cible [El Farsy2019]

Les phénomènes contribuant à la pulvérisation sont essentiellement physiques, d'où son appartenance à la famille des procédés « Physical Vapor Deposition » (PVD) [Humphreys1990]. Simultanément, lors de l'interaction entre les ions et la surface de la cible, des électrons sont émis, ce phénomène est appelé l'émission secondaire d'électrons [Baroody1950], il permet d'entretenir la décharge [Lieberman2005]. Le taux d'émission d'électron secondaire (SEE) dépend du matériau de la cible, du gaz et de l'énergie des ions incidents. Le taux de pulvérisation [Yamamura1996] est le rapport entre le nombre d'atomes incidents et le nombre d'atomes pulvérisés. Il dépend de la masse et de l'énergie de l'espèce incidente ainsi que de la masse de l'espèce du matériau et de son énergie de liaison. Cependant, il faut faire attention à l'énergie des espèces incidentes car lorsqu'elles ont peu d'énergie, elles vont engendrer peu de pulvérisation. Cependant, avec trop d'énergie, le phénomène d'implantation se produit et détériore la cible.

La pression utilisée avec cette technique est supérieure à 100 mTorr. Les atomes pulvérisés subissent beaucoup de collisions qui modifient leurs trajectoires et leur énergie. Ces collisions augmentent les recombinaisons au niveau des parois du réacteur ayant pour conséquence de diminuer le rendement de dépôts. Pour l'augmenter et limiter les pertes vers les parois d'un réacteur, il suffit de diminuer la pression qui limite ainsi le nombre de collisions. La figure 1.2 illustre les courbes de Paschen [Biswas1979]. Ces courbes représentent la tension d'amorçage de différents gaz en fonction du produit  $P \times d$ . On constate que pour diminuer la pression de travail, il est alors nécessaire d'augmenter fortement la tension. Cette solution n'est pas suffisante car elle ne tient pas en compte de l'échauffement de la cible par effet joule. En effet, lorsque la puissance appliquée est trop élevée, la cible peut fondre par effet joule. Tout l'objectif est donc d'essayer de diminuer la tension d'amorçage.

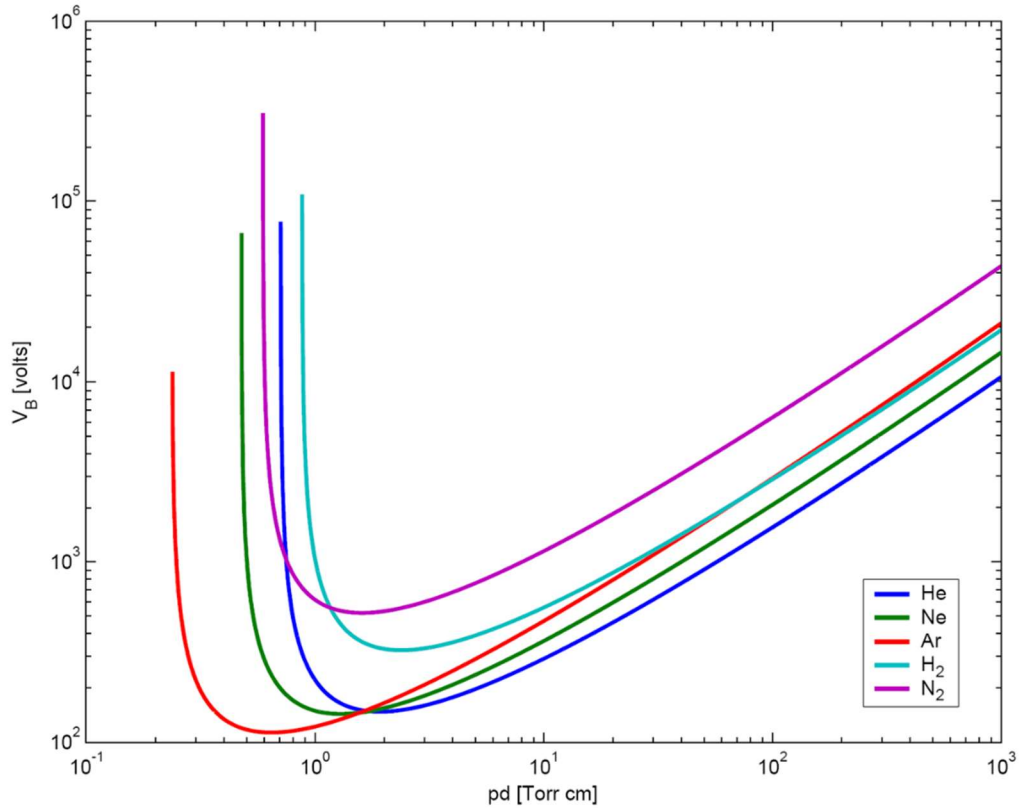


Figure 1.2 : Courbe de Paschen montrant l'évolution de la tension d'amorçage en fonction du produit pression\*distance pour différent gaz

## 1.2. Pulvérisation cathodique magnétron

Pour atteindre cet objectif de minimisation de la tension d'amorçage, les décharges par procédé magnétron ont été introduites dès les années 1960. Par rapport à la pulvérisation cathodique classique et d'un point de vue technique, il a suffi de rajouter des aimants derrière la cathode. A savoir, un aimant annulaire et un central selon une symétrie axiale. D'un point de vue physique, le positionnement particulier de ces aimants induit un champ magnétique permettant de confiner les électrons proches de la cathode [Ketan1991, Key1963, Kolacek1977, Schiller 1978,] (figure 1.3-a). Cela a pour effet d'augmenter la probabilité qu'un électron collisionne un atome dans le volume de confinement magnétique. Deux phénomènes importants entrent alors en jeu pour les électrons, le mouvement de Larmor [Hoh1963, Roberts1962] et la vitesse de dérive [Sheridan 1998] (figure 1.3-b).

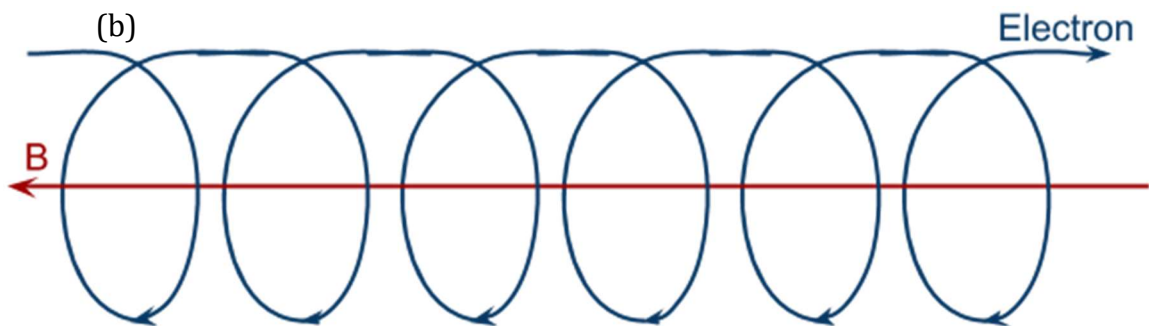
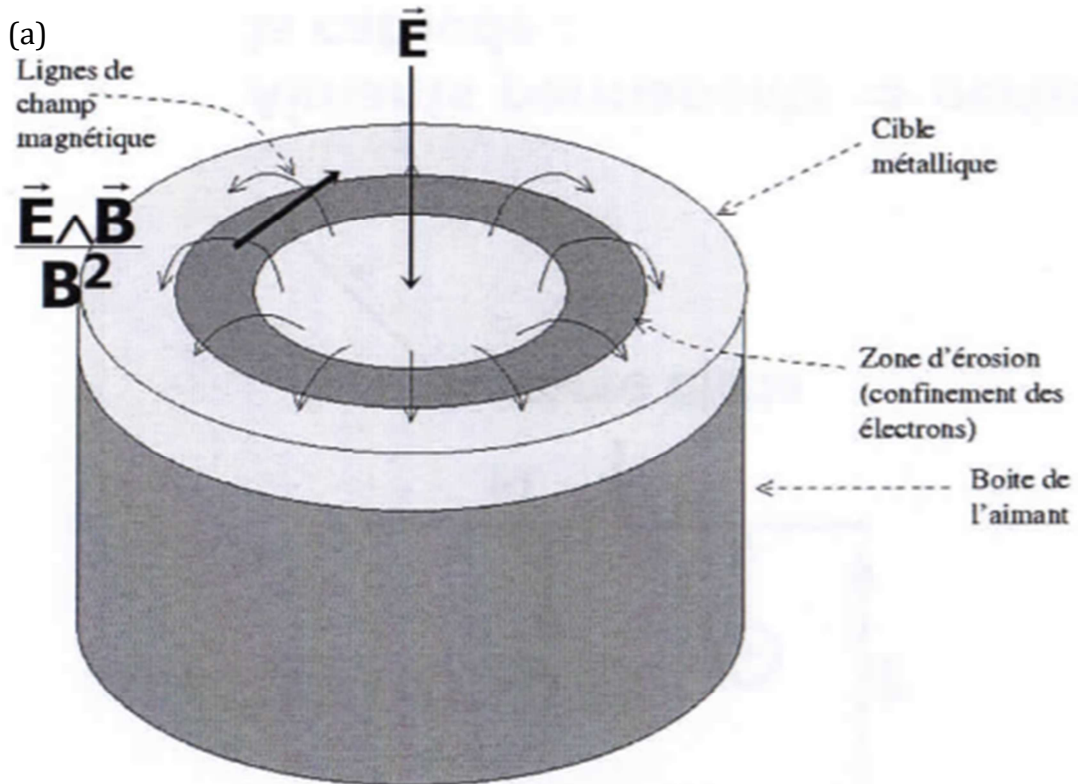


Figure 1.3 : (a) Structure du magnétron-(b) mouvement d'un électron autour d'une ligne de champ

Le mouvement de Larmor correspond à un mouvement circulaire des espèces autour des lignes de champs magnétiques. Pour cela, le champ magnétique formé par les aimants ne doit confiner que les électrons. Le confinement d'une espèce chargée dépend du rayon de Larmor donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{\sqrt{2m_0E}}{zqB} \quad (1.2)$$

Avec  $m_0$  la masse de l'espèce considéré au repos,  $E$  son énergie cinétique,  $Zq$  la charge de la particule et  $B$  le champ magnétique. La masse d'un électron étant de  $9.301 * 10^{-31}$  kg. Prenons par exemple la masse d'un atome de titane (espèce utilisée durant la thèse) de  $7.924 * 10^{-27}$  kg. La masse d'un atome de titane étant 1000 fois plus importante que celle d'un électron, son rayon de Larmor sera plus important et ne sera pas impacté par un champ magnétique faible de l'ordre de la centaine ou millier de gauss.

La vitesse de dérive est une vitesse hélicoïdal perpendiculaire au champ électrique et au champ magnétique induit par le couplage de ceux-ci. Elle est donnée par la relation :

$$\vec{v}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2} \quad (1.3)$$

La trajectoire donnée alors aux électrons secondaires permet de les confiner et par conséquent de travailler soit avec une faible tension (<1 kV) ou à plus basse pression. La densité électronique et ionique étant alors plus élevée proche de la cible, le plasma est très inhomogène (voir figure 1.3-a) et provoque une érosion/pulvérisation localisée de la cible dans la région où les champs  $B$  et  $E$  sont perpendiculaires l'un à l'autre, c'est-à-dire où les lignes de champs  $B$  sont parallèles à la cible. Cet endroit correspond à la zone d'ionisation la plus importante où la vitesse de dérive est maximale (voir figure 1.3-a). Plusieurs formes de magnétron existent, mais il a été montré par Kelly, Peter et al [Kelly2007] qu'en utilisant un magnétron circulaire, on améliore la vitesse de dépôts et on réduit le phénomène d'hystérésis que nous verrons lors du paragraphe sur la pulvérisation réactive.

La pulvérisation magnétron cathodique est très utilisée mais elle a ses limites. En travaillant à basse pression, les espèces réalisent peu de collisions. Les dépôts qui en résultent ne sont donc pas homogènes. Il est toutefois possible d'augmenter la pression pour homogénéiser le dépôt mais cela n'est pas suffisant. C'est pourquoi, d'autres configurations magnétiques ont été inventées, les magnétrons déséquilibrés [Rohde1990, Sproul1990] pour mettre à profit le bombardement d'ions, source d'énergie supplémentaire sur le dépôt. Si un magnétron est équilibré, le flux du champ magnétique des deux aimants est le même. Dans le cas, d'un magnétron déséquilibré [Golosov 2017, Svadkovski2003], il existe deux types de configuration magnétique. Le flux magnétique généré par l'un des aimants est plus important que l'autre. En raison de cette configuration magnétique, les électrons confinés par les lignes de champ peuvent ioniser des atomes du gaz porteur proches du substrat et attirer des ions dans le réacteur jusqu'au substrat. Le flux d'ions bombardant le substrat est alors augmenté et on sait que ce flux améliore la qualité des dépôts [Golosov2017, Olaya2008, Window1986]. Cependant, cette méthode ne permet pas d'optimiser l'utilisation de la cible.



### 1.3. Pulvérisation cathodique magnétron en régime HiPIMS

Même avec ces nouvelles configurations, en pulvérisation magnétron, l'ionisation de la vapeur des atomes pulvérisés, durant le procédé, n'est que de l'ordre de 1% dans le meilleur des cas. Or pour de nouvelles applications, comme les dépôts sur des substrats complexes (exemple : des tranchés ou des objets 3D), le contrôle de l'énergie et de la trajectoire des espèces déposées devient une nécessité. Cela peut être réalisé, par exemple, en polarisant le substrat. Néanmoins, pour atteindre cet objectif, il faut être capable d'ioniser une proportion non-négligeable des atomes de la vapeur métallique pulvérisée. Une première idée a été d'augmenter considérablement la puissance de la décharge continue (DC). Le problème est que la forte puissance chauffe la cible. Cela risque de la rendre émissive et/ou d'endommager la cathode et les aimants. C'est pourquoi dans les années 90, des équipes de recherche ont mis au point quelques techniques pour l'ionisation de la vapeur, appelées Ionized Physical Vapor deposition [Helmerson2006, Nichols 1996] (IPVD). Elles consistent à générer un plasma secondaire entre le plasma magnétron et le substrat pour ioniser les espèces. Ce plasma secondaire peut être généré par différents modes de chauffages des électrons : une décharge hélicon [Bieber2012], une décharge ECR (Electron cyclotron resonance) [Holber1993], des micro-ondes, mais la plus utilisée étant la radiofréquence générant un plasma couplé inductivement que l'on appelle ICP. La boucle inductive radiofréquence peut se situer à l'intérieur [Dickson1997] ou à l'extérieur [Konstantinidis2004] de l'enceinte. Cette technique engendre des problèmes. Si la boucle radiofréquence est installée à l'extérieur de l'enceinte, un dépôt peut rendre les parois conductrices et engendrer un dysfonctionnement du système. A contrario, si la boucle se situe à l'intérieur de l'enceinte, une tension trop forte peut donner trop d'énergies aux espèces qui par la suite peuvent pulvériser l'enceinte. Cette dernière est aussi elle-même pulvérisée, la dégradant et engendrant des impuretés lors du dépôt. Malgré ces problèmes rencontrés, cette technique donne, tout de même des résultats satisfaisants en termes d'ionisation de la vapeur pulvérisée.

Afin d'accroître le taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée, Kouznetsov et al [Kouznetov1990, Kouznetov2001] proposèrent à la fin des années 90 de travailler avec un champ électrique élevé afin d'augmenter l'ionisation en volume. Mais pour pallier le problème d'échauffement de la cible, il faut utiliser un régime de pulvérisation à haute puissance en mode pulsé que l'on appelle HiPIMS (High power impulse Magnetron Sputtering [Anders Tutorial, Anders2007, Böhlmark2006, Gudmunsson2012]). Ce dernier consiste (voir figure 1.4) à générer une décharge pulsée de haute puissance (quelques 10-100 fois plus élevée qu'en procédé DC) durant un temps  $T_D$  très court (inférieur à 1 ms en général), et un long temps de post-décharge (puissance nulle)  $T_{PD}$ . Il permet d'éviter le chauffage trop important par effet joule de la cible/cathode et la génération d'arc électrique [De Poucques2006]. La haute puissance permet

de générer un plasma froid très dense proche de la cible ( $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$ ) et d'obtenir des taux d'ionisation de la vapeur de quelques dizaines de pourcents. Avec ce régime HiPIMS, un nouveau paramètre de décharge doit être pris en compte, le rapport cyclique qui correspond au rapport temps de décharge sur le temps de repos. Le changement de ce paramètre influe sur la tension et le courant (si le générateur fonctionne en régulation de puissance) entraînant finalement des modifications sur la morphologie du dépôt [Ganesan2015, Lecoq2014].

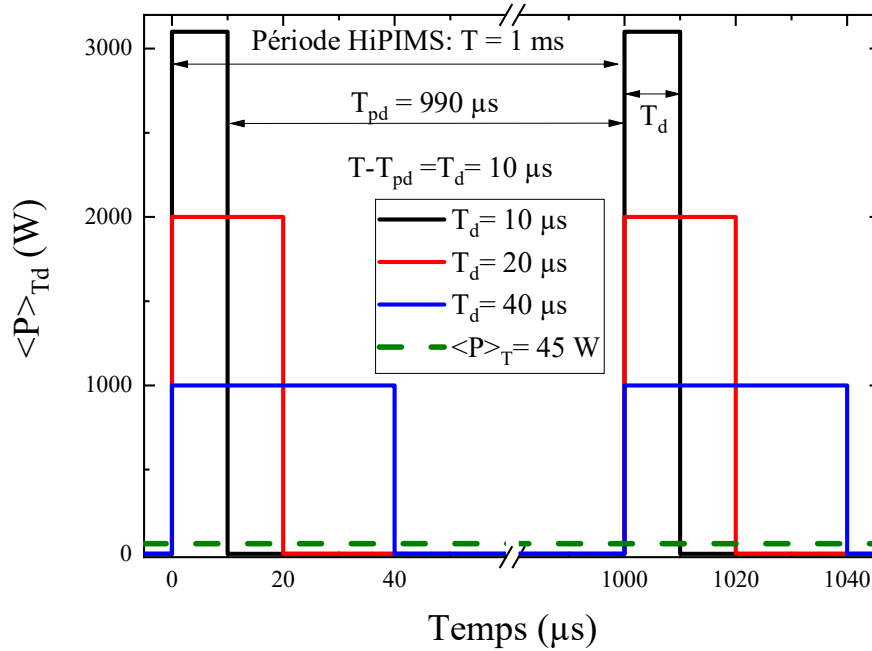


Figure 1.4 : Illustration schématique d'une décharge HiPIMS pour différentes durées de décharge

Pour vérifier l'intérêt de ce régime par rapport au régime DC, intéressons-nous à la longueur d'ionisation. Cette longueur se définit de la manière suivante :

$$\lambda_i = v_m \tau_i \quad (1.4)$$

où  $v_m$  est la vitesse moyenne des atomes et  $\tau_i$  la fréquence d'ionisation qui s'écrit de la manière suivante :

$$\tau_i = \frac{1}{K_i n_e} \quad (1.5)$$

$K_i$  est la constante d'ionisation et  $n_e$  est la densité électronique.  $K_i$  peut être approché par une loi d'Arrhenius qui donne :

$$K_i = 1.23 \cdot 10^{-7} e^{\left(-\frac{7.23}{T_e}\right)} \quad (1.6)$$

Prenons par exemple,  $T_e = 1000 \text{ K}$ , en régime HiPIMS  $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , en régime DC,  $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . En tenant en compte des vitesses des atomes de titane obtenu par Abderzak El Farsy [El Farsy 2019], la longueur d'ionisation est de 0.8 cm en régime HiPIMS comparé à 81

cm en régime DC pour les atomes quasi-thermalisés. Pour les atomes énergétiques, la longueur d'ionisation est de 3 cm en régime HiPIMS comparé à 245 cm en régime DC. La longueur étant bien plus faible en régime HiPIMS, il est bien plus probable d'ioniser la vapeur pulvérisée générée lors de cette décharge contrairement au régime DC.

En conclusion, cette méthode présente des avantages et des inconvénients par rapport aux méthodes IPVD. Elle est facile à mettre en place et il n'y a aucun ajout d'objet à l'intérieur de l'enceinte. L'augmentation du taux d'ionisation permet d'améliorer considérablement la qualité des films (films plus denses [Hajihoseini2019, Magnus2011], meilleure micro-structure [Ehiasarian2004]) et permet les dépôts sur des substrats plus complexes (exemple : Petr Vasina dans sa thèse en comparant l'HiPIMS à son homologue en DC pulsé qu'on appelle pulsed DCMS [Vasina2005] le met en évidence dans des tranchés). Mais cette nouvelle technique présente aussi des inconvénients : vitesse de dépôts beaucoup plus lente qu'en DC car on ionise une plus grande partie de la vapeur. Les ions ainsi générés lorsqu'ils manquent d'énergie sont attirés par la cathode qu'ils pulvérisent. Seuls les ions ayant une énergie suffisante pour passer ce potentiel vont jusqu'au substrat.

## **1.4. Pulvérisation cathodique Réactive DC ou HiPIMS**

Toutes les techniques que nous venons de voir peuvent être réalisées avec un gaz inerte ou un gaz réactif. Lorsque l'on utilise un gaz réactif, on parle alors de pulvérisation cathodique réactive [Aiemanakit2013, Britun2017, Gudmunsson2012a, Samirant1971, Snyders2011]. Les produits, créés par le plasma à partir du gaz réactif introduit dans le mélange, peuvent avoir une affinité chimique avec le matériau de la cible en formant alors des liaisons chimiques à la surface de cette dernière (formation d'un oxyde ou d'un nitrure etc ...). Ce phénomène est appelé empoisonnement de la cible [Kubart2017] (figure 1.5). Ces couches composées peuvent se former de 2 façons :

- Bombardement des ions atomiques ou moléculaires du gaz réactif sur la cible [Depla2004]
- Adsorption des molécules ou atomes neutres du gaz réactif à la surface de la cible [Gartland1977]

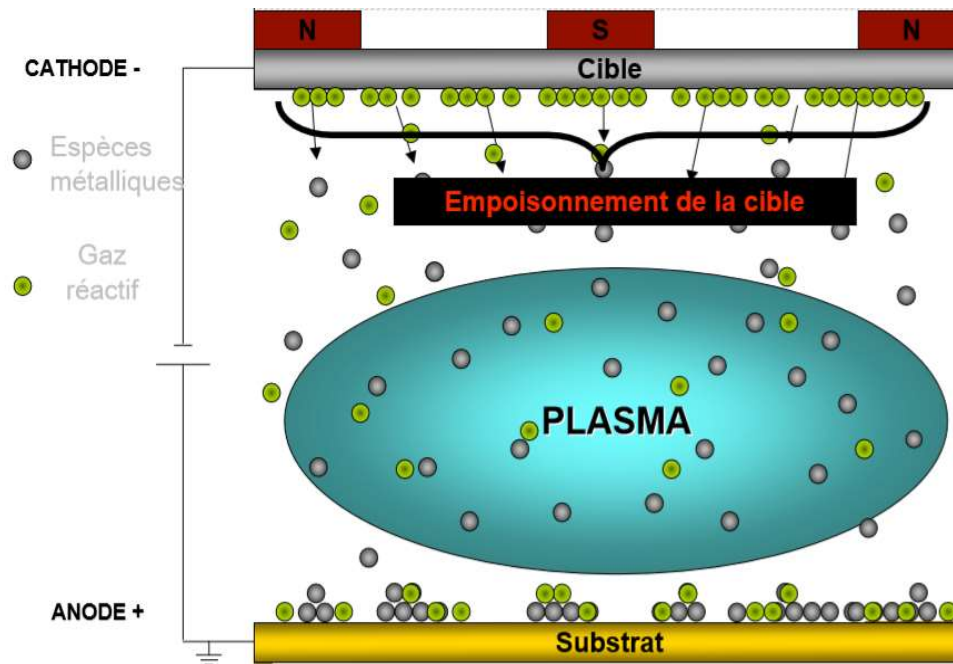


Figure 1.5 : Empoisonnement de la cible avec le gaz réactif

Cette couche modifie alors tous les paramètres du procédé, c'est-à-dire la tension de décharge [Lundin2017], le taux de pulvérisation et le coefficient d'émission secondaire  $\gamma$  [Depla2009]. Ces paramètres n'évoluent pas de la même façon en fonction du gaz et du matériau de la cible. Depla et al ont donc distingué deux types de groupes de métaux [Depla2007]. Par exemple pour le nitrure et l'oxyde de titane (TiN et TiO<sub>2</sub>),  $\gamma$  diminue alors que pour le nitrure d'aluminium (AlN) et l'oxyde de zinc (ZnO),  $\gamma$  augmente. Quant au taux de pulvérisation, il diminue dans la plupart des cas car les liaisons covalentes sont généralement plus fortes que les liaisons métalliques.

Dans notre cas, une cible de titane est utilisée. Nous travaillons avec un mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>. Gundmunsson et al [Gundmunsson 2016] ont illustré le taux de pulvérisation avec une cible de Ti et une cible de TiO<sub>2</sub> (voir la figure 1.6). La cible de Ti peut être associée au régime métallique durant lequel la couche d'oxyde est totalement pulvérisée. La cible de TiO<sub>2</sub> peut être associée au mode composé. Entre ces deux cas, le taux de pulvérisation diminue de manière considérable. Il s'explique par une énergie de liaison plus importante entre les atomes Ti-O par rapport aux Ti-Ti.

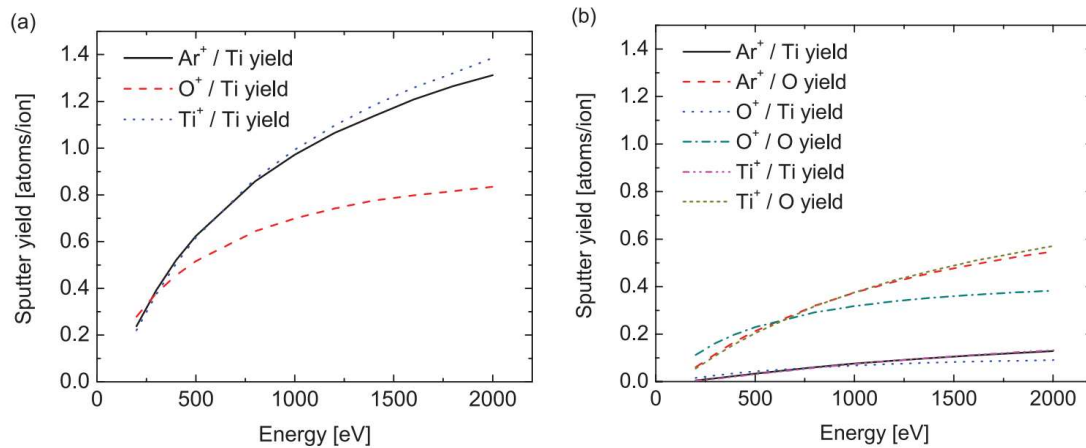


Figure 1.6 : Taux de pulvérisation en fonction de l'énergies des espèces pour (a) cible de Ti et (b) cible de  $TiO_2$  [Gundmunsson 2016]

Pour obtenir une vitesse de dépôts relativement élevée, il faut être en mesure d'ajuster correctement le flux de gaz pour garder la cible avec le moins d'empoisonnement possible et avoir une pulvérisation suffisante. Mais cela reste compliqué car le phénomène d'hystérésis [Aiempnanakit2011, Jiang2017, Kubart2011, Wang 2012] est présent avec l'injection des gaz (figure 1.6). Il existe 3 zones distinctes :

- La première où l'ajout de gaz réactif est faible : on arrive à nettoyer la cible et donc garder une vitesse de dépôt élevée mais la stœchiométrie du dépôt n'est pas atteinte, on parle alors de mode métallique,
- La deuxième où l'ajout de gaz devient important, la cible reste empoisonnée et on arrive à obtenir un dépôt où la stœchiométrie est atteinte mais la vitesse de dépôts est lente, on parle du mode composé,
- La dernière entre les deux, le procédé n'est pas stable et dépend de l'évolution de l'ajout de gaz.

Plusieurs études ont été réalisées sur cet effet, l'une d'entre elle par Abadias a montré que l'hystérésis était liée au coefficient d'émission secondaire d'électrons dans le cas de TiN [Abadias2010]. Sarakinos et al ont montré que ce phénomène diminuait en HiPIMS par rapport au DC [Sarakions2008]. D'autres études ont été réalisées pour comprendre quel mécanisme entre en jeu comme celle de Britun et al en HiPIMS avec une cible de Titane et mélange Ar/O2 [Britun2017].

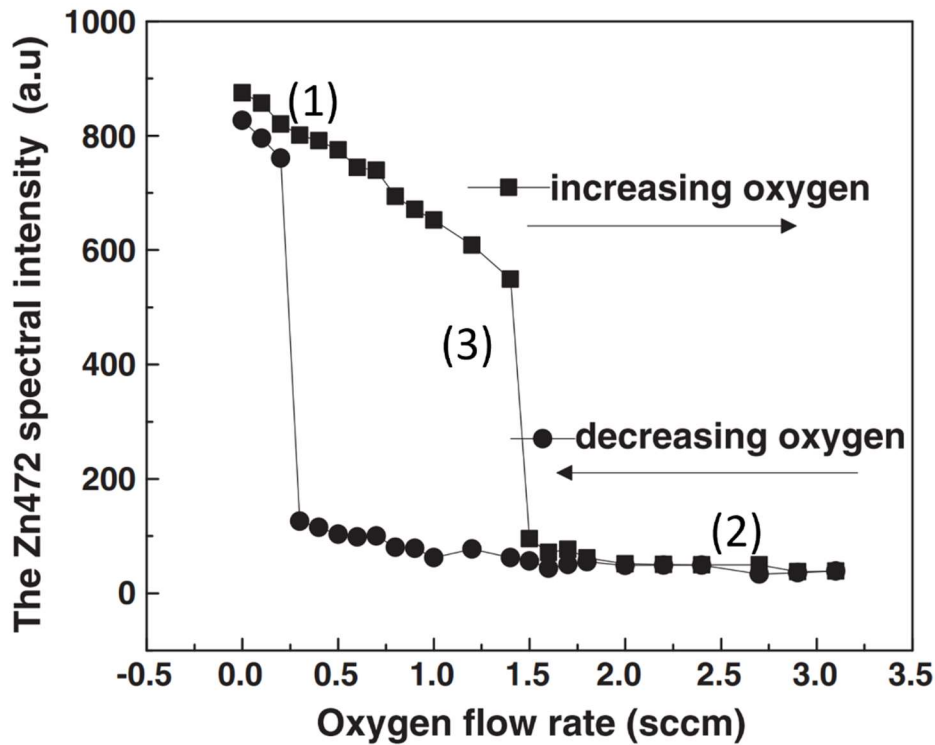


Figure 1.7 : Evolution de l'intensité de la raie d'émission du Zn à 472 nm [Wang 2012]

Les quatre sections précédentes ont permis de décrire de manière simple les différents procédés de pulvérisation et leurs évolutions au cours du temps. Ceux-ci permettent de réaliser des dépôts par le biais du transport des espèces pulvérisées sous forme de vapeur jusqu'au substrat. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre, il est donc nécessaire d'aborder le transport des espèces dans le réacteur et les phénomènes intervenant au cours de celui-ci.

## 1.5. Transports des neutres et des ions

Pour expliquer le transport des espèces jusqu'au substrat, il est important de définir des notions liées aux collisions, aux cônes d'émission, aux atomes thermalisés et aux atomes énergétiques. Ces atomes pulvérisés peuvent subir des collisions avec les différentes espèces présentes dans le plasma durant leur trajet. Dans le cas d'un plasma froid, celui-ci est gouverné par les collisions inélastiques et les principales collisions sont les suivantes :

- Ionisation à partir d'un électron :  $e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$  où A est un atome ou une molécule
- Excitation puis désexcitation à partir d'un électron :  $e^- + A \rightarrow A^* + e^- \rightarrow A + h\nu + e^-$  où  $A^*$  est un état radiatif. C'est un état à faible durée de vie donc la transition est permise par les règles de

sélection. Si la transition est interdite par la règle de sélection, l'état excité est un état métastable contrairement à l'état radiatif, il a une longue durée de vie.

- Collision élastique par impact électronique :  $e^- + A \rightarrow A + e^-$
- Dissociation par impact électronique :  $e^- + AB \rightarrow A + B + e^-$  où AB est une molécule
- Ionisation dissociative :  $e^- + AB \rightarrow A^+ + B + e^- + e^-$
- Attachement dissociatif :  $e^- + AB \rightarrow A^- + B$
- Recombinaison à trois corps :  $A^+ + B + e^- \rightarrow A + B$  ici B récupère le surplus d'énergie lors de la combinaison
- Echange de charge :  $A^+ + B \rightarrow A + B^+$
- Ionisation à partir d'un ion :  $A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^- \rightarrow$  si l'énergie des ions est supérieure à quelques keV
- Excitation puis désexcitation à partir d'un ion :  $A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* \rightarrow A^+ + B + h\nu$
- Dissociation induite par un ion :  $A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$
- Recombinaison moléculaire à trois corps :  $A + B + C \rightarrow AB + C$  où C est une surface

Une collision a une certaine probabilité de se produire. Elle est liée à ce qu'on appelle la section efficace, celle-ci représente une surface. Par exemple, prenons un gaz constitué uniquement d'atomes de rayon atomique  $r_A$ , le volume dans laquelle il peut subir une collision est la surface d'un cylindre égale à  $4\pi(r_A)^2$ . Cette surface s'appelle la section efficace  $\sigma$ . Si les particules ont des rayons différents, la relation devient

$$\sigma = 4\pi(r_A + r_B)^2 \rightarrow \text{Modèle de sphères dures} \quad (1.7)$$

Ce volume contient  $n \cdot dV$  particule où  $dV$  est le volume balayé par une particule et égal à  $\sigma dl$ .  $dl$  la longueur parcourue par la particule est égale à  $\langle v \rangle dt$ . Supposons les autres particules immobiles, la particule va subir  $n \cdot dV$  collisions. On peut alors définir la fréquence de collision de cette particule par seconde comme étant le rapport :

$$\nu_c = \frac{\langle v \rangle dt}{n \sigma \langle v \rangle} = \frac{1}{n \sigma} \quad (1.8)$$

Entre chaque collision, les particules parcourent une distance que l'on appelle le libre parcours moyen, il est défini de la manière suivante :

$$\lambda = \frac{v}{\nu_c} \quad (1.9)$$

où  $v$  est la vitesse d'une particule et  $\nu_c$  est la fréquence de collision.

### 1.5.1. Transport des neutres

Tous ces paramètres précédemment évoqués doivent être pris en compte dès lors que les atomes sont pulvérisés, c'est-à-dire éjectés de la cible. En complément, il a été admis par la communauté scientifique que la majorité de ces atomes neutres sont émis dans un cône

d'émission (figure 1.8) de section  $\pi R_0$  à la surface de la cible et de section  $\pi(R_0+Rz)$  à la surface du substrat où  $R_0$  est la position de la piste d'érosion et  $z$  la distance par rapport à la cible.

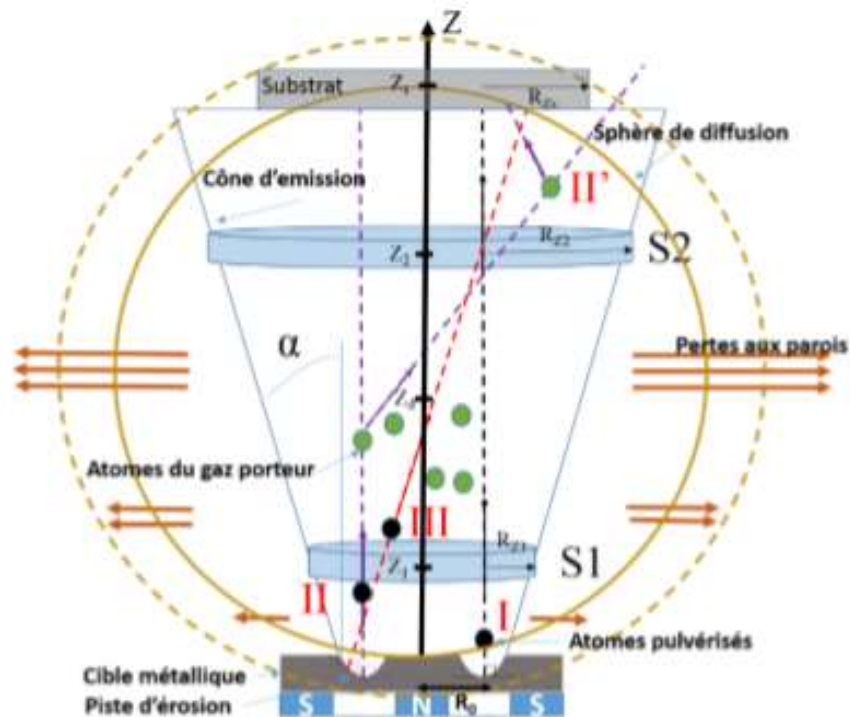


Figure 1.8 : Schéma du cône d'émission des atomes neutres pulvérisés

Si nous prenons comme hypothèse que la quantité d'atomes pulvérisés par rapport à la normale  $\alpha$  vaut  $\cos(\alpha)$ , valable dans la majorité des cas, la vapeur sera émise dans un cône avec  $\alpha=45^\circ$  [Rossnagel1990]. Plusieurs études [Bundersmann2018, Roosendaal1980] ont montré que cette distribution angulaire dépend de l'énergie des ions incidents. Si l'énergie des ions incidents est supérieure au keV, on parle de distribution en sur cosinus, cette distribution est moins large. Si l'énergie des ions incidents est inférieure à 0.3 keV, on parle de distribution en sous cosinus, celle-ci est affinée par rapport à la distribution en cosinus (voir figure 1.9 [Bundersmann2019]). Le nombre de collisions des atomes va définir leur énergie et leur direction. Ce nombre de collisions est lié à la pression et à la distance que doivent parcourir les particules. Plus la pression est élevée, plus les particules vont faire de collisions. Plus la distance est élevée, plus il y a de probabilité qu'une particule entre en collisions avec d'autres. Ces atomes sont émis dans un cône d'émission mais la décharge magnétron étant inhomogène, ils ne sont pas émis avec la même énergie. Nous avons donc deux populations, les atomes énergétiques et les atomes thermalisés.

Les atomes énergétiques ont un régime balistique, ils ne subissent aucune ou peu de collisions durant leur trajet. Leur distribution en vitesse est anisotrope et s'appelle Stepanova [Stepanova2004] ou distribution de Thompson [Thompson1968]. Les atomes thermalisés ont



un régime diffusif, ces atomes ont subi beaucoup de collisions et ont atteint un équilibre thermique. Ils ont une distribution en vitesse de Maxwell-Boltzmann.

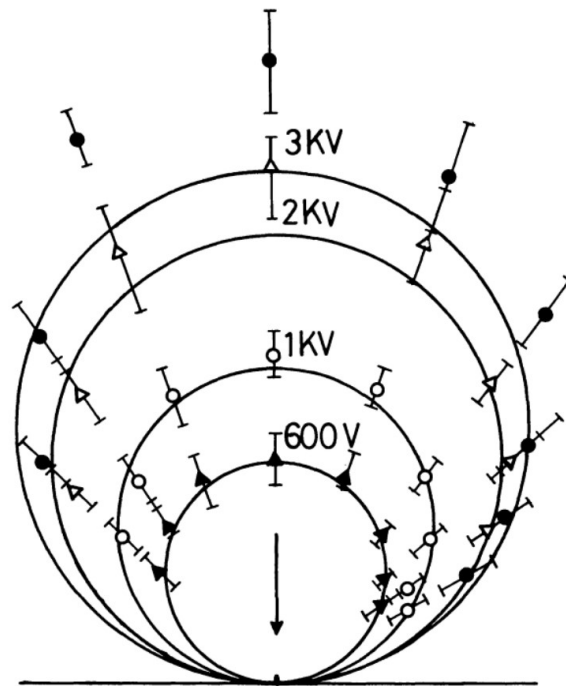


Figure 1.9 : Représentant les distributions d'atomes en cosinus, sous-cosinus et sur-cosinus

Concernant les atomes les plus énergétiques, ils vont avoir un régime balistique et vont donc être peu déviés dans la plupart des cas (I) (figure (1.8)). La sélection angulaire illustrée figure 1.8, montre que ces atomes énergétiques ont une composante radiale qui augmente lorsque l'on s'éloigne de la cible. Ainsi ces atomes peuvent atteindre le substrat quand  $Z$  est égal à  $Z_1$  mais ne l'atteignent pas forcément lorsque  $Z$  est supérieur à  $Z_1$ . Certains atomes énergétiques peuvent être déviés et ne pas atteindre le substrat (II). D'autres atomes peuvent perdre de l'énergie et subir des changements de direction dus aux collisions pour finalement atteindre le substrat avec moins d'énergies (II'). Le flux des atomes provenant de n'importe quel endroit de la piste d'érosion peut atteindre le substrat.

Lorsque produit  $P \times d$  est faible, le nombre de collisions que subissent les atomes énergétiques ne suffit pas à les thermaliser et vont garder une trajectoire axiale et confinée dans le cône d'émission. Concernant les atomes thermalisés, une partie peut atteindre le substrat mais l'autre partie sera perdue au niveau des parois dans un régime diffusif.

Lorsque le produit  $P \times d$  est élevé, les atomes qui subissent beaucoup de collisions, perdent leur direction initiale et se thermalisent. C'est le cas d'une fraction importante d'atomes énergétiques qui seront thermalisés. Elle n'aura plus un régime balistique mais un régime diffusif comme les atomes de faible énergie au départ. Plus on s'éloigne de la cible, plus on aura d'atomes thermalisés jusqu'à atteindre le centre de la sphère de diffusion mais il y aura

aussi plus de pertes représentées par les flèches sur la figure 1.8. Pour les atomes énergétiques qui ne se thermalisent pas, ils ne seront pas déviés par les collisions.

L'étude du transport des atomes neutres est importante car ils constituent la majorité des espèces constituant le dépôt. C'est pourquoi lors de sa thèse Mickael Desecures [Desecure2015] a mis au point « la fluorescence induite par diode laser résolue en temps » pour étudier le transport des atomes de tungstène en régime HiPIMS. Il obtient alors des matrices en fonction du temps, de la vitesse et du signal LIF. Cela permet d'avoir l'évolution des distributions temporelles, incluant la décharge et la post-décharge. Lors de l'analyse des distributions en vitesse, il a considéré 3 types d'atomes : les atomes énergétiques, les atomes nouvellement thermalisés et les atomes thermalisés résiduels d'une décharge précédente. Ainsi pour ajuster les courbes, il a utilisé une distribution gaussienne pour les atomes thermalisés et une distribution stépanova pour les atomes énergétiques. Pour certaines conditions, l'ajustement par une gaussienne ou une stépanova n'est plus valable, il faut alors utiliser un mixte des deux.. Mickaël Décésures en déduit alors la présence d'une troisième population appelée alors Thvg. Ces atomes sont définis comme étant des atomes manquant d'une ou deux collisions pour se thermaliser. Ces atomes ont un régime quasi-diffusif et une vitesse moyenne non-nul. Par la suite Abderzak El Farsy [El Farsy2019, El Farsy2019a] fait la même étude, mais cette fois-ci elle porte sur le titane. Il a constaté la présence de cette population d'atomes qui l'a appelé les atomes quasi-thermalisés.

### 1.5.2. Transport des ions

Au cours de leur trajet dans le plasma, les atomes neutres peuvent être ionisés. Plusieurs populations sont observées et leurs origines physiques ont déjà été étudiées par spectrométrie de masse. Les populations sont expliquées et comparées par rapport à la littérature par Abderzak El Farsy [El farsy 2021].

➤ Première population (Pop1 : entre 0 et 5 eV) :

Ils ont réalisé des mesures de distributions des ions en énergies résolues temporellement. Cette population 1 est détectée durant toute la post-décharge, de relativement faible énergie, induisant un transport lent dans la post-décharge. Au vu de leurs résultats, ils ont remarqué deux pics au niveau de cette population, l'un à partir de 40 $\mu$ s dans la post-décharge temporelle et l'autre à partir de 116  $\mu$ s. Pour le premier pic, grâce à une modélisation par une fonction de distribution maxwellienne shifté [Breilmann 2013], des mesures TR-TDLIF [Farsy2019a] des atomes neutres et de l'évolution temporelle du flux ionique, ils déduisent que le premier pic est dû à l'ionisation rapide des atomes neutres thermalisés issus de la décharge précédente. Pour le deuxième pic qui n'apparaît qu'à partir de 120  $\mu$ s dans la post-décharge, ils en déduisent qu'il est dû à la thermalisation des ions rapides provenant des autres populations (pop 2 à pop 4)

durant leur transport entre la cible et l'orifice d'entrée du spectromètre de masse puisqu'il n'apparaît pas au temps court de la post-décharge.

➤ Deuxième population (Pop2 : entre 5 et 15 eV) :

Pour eux, deux processus sont envisagés pour pouvoir expliquer l'origine de cette population. Le premier est qu'une partie de Pop2 provient du début de thermalisation (seulement quelques collisions) des ions de Pop3. En effet, ils ont observé que la population 2 augmente avec la pression et la distance entre le spectromètre de masse et la cible. Il semblerait que les ions issus de la population 3 et 4 subissent des collisions et alimentent cette population deux. Un deuxième processus de création de Pop2 est mentionné dans la littérature par Hecimovic [Hecimovic2009], il concerne la recombinaison entre les ions  $\text{Cr}^{++}$  et les électrons. Au vu de leurs distributions des ions  $\text{Ti}^+$  et  $\text{Ti}^{++}$  dans le cas de Abderzak El Farsy, il semblerait que ce mécanisme soit possible mais ait un impact mineur sur cette population.

➤ Troisième population (Pop3 : entre 15 et 40 eV) :

Concernant cette population, ils ont remarqué que plusieurs hypothèses ont été faites. L'une d'entre elles propose que cette troisième population viendrait des neutres rapides réfléchis par la cible. L'autre hypothèse serait que cette population soit liée à la présence de structures appelées « spokes » [Anders 2013, Brenning2013, Franz2016, Maszl2014, Yang2015] qui accéléreraient les ions vers le spectromètre de masse. Plusieurs études ont été réalisées dans le but de mesurer les fluctuations du potentiel plasma lié à la présence de ces spokes [Anders 2013, Mishra 2010, Revel 2018]. Ils en concluent que dans leur cas au vu de leurs mesures que les fluctuations du potentiel plasma devraient être de l'ordre de 20 V (centre de la distribution en énergies de Pop3) et que cette fluctuation donc les spokes dépendent de la pression de travail, la distance entre la cible et le spectromètre de masse ainsi que l'angle d'acceptance du spectromètre.

➤ Quatrième population (Pop4 : entre 40 et 100 eV) :

L'étude de Keraudy et al. [Keraudy 2019] durant laquelle ils étudiaient l'influence de l'application d'un pulse positive sur les distributions en énergie des ions par l'intermédiaire d'un générateur bipolaire. Abderzak El Farsy en conclut que cette population est due à l'accélération des ions thermalisés de Pop1 proches de la cible par les pics de tensions positifs au début de la post- décharge. Distinction des différentes espèces

De plus, une distinction entre les ions peut être effectuée. Pour Abderzak El Farsy, les distributions en énergie de  $\text{Ti}^{++}$  et  $\text{N}^+$  sont très similaires à celle de  $\text{Ti}^+$ , avec bien entendu des énergies deux fois plus grandes pour  $\text{Ti}^{++}$  car il est deux fois chargé. Cette similitude entre  $\text{Ti}^+$  et  $\text{Ti}^{++}$  est évidente puisque ces deux ions proviennent de la même source, c'est-à-dire la pulvérisation de la cible. Les atomes de Ti neutre sont pulvérisés puis ionisés dans le plasma de très haute densité : une fois pour obtenir  $\text{Ti}^+$  et une partie est re-ionisée pour donner  $\text{Ti}^{++}$ . La

distribution de  $N^+$  est également très proche de celle de  $Ti^+$ . Ils en concluent que  $N^+$  peut être créé par deux processus principaux. Le premier est la dissociation de la molécule  $N_2$  qu'on injecte dans le mélange, suivie de l'ionisation des atomes neutres d'azote pour produire finalement l'ion  $N^+$ . Le deuxième est lié à la pulvérisation de la cible. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 dans la section pulvérisation réactive, une cible peut être empoisonnée par un gaz réactif dans ce cas l'azote. Celui-ci peut alors être pulvérisé de la même manière que les atomes de  $Ti$  neutre et être ionisé dans le plasma durant son transport. La très forte similitude de la population 3, qui caractériserait les atomes nouvellement pulvérisés, ionisés et accélérés par le plasma HiPIMS laisserait supposer qu'une partie importante des atomes  $N^+$  provient de la pulvérisation comme l'ont montrée des précédentes études sur le chrome [Greczynski 2010, Greczynski 2012]

A titre de comparaison, les ions  $Ar^+$  et  $N_2^+$  provenant de l'ionisation des espèces neutres présentes en permanence dans le mélange ont des distributions très similaires entre elles et différentes des ions précédents provenant totalement ou en partie de la pulvérisation. La population 3, qui proviendrait de l'accélération des ions  $Ar^+$  et  $N_2^+$  par le plasma, reste visible mais très largement minoritaire par rapport à la population 1.

Cette partie permet de mettre en évidence les mécanismes qui entrent en jeu, lors du transport des espèces neutres et des ions dans le réacteur ainsi que les différentes populations des espèces. Comme mentionné précédemment, ces espèces contribuent au dépôt. Il faut maintenant aborder les phénomènes physiques qui interviennent au niveau du dépôt.

## 1.6. Dépôts

Pour aborder le dépôt d'espèces sur un substrat, il est nécessaire de définir ce qu'est la gaine et longueur de Debye. Commençons par un substrat non-polarisé. On sait que les électrons ont une mobilité plus importante que les ions donc, si on place une surface électriquement neutre dans un plasma, cette surface va tout d'abord être chargée négativement. Elle va ensuite attirer les ions peu à peu et repousser les électrons jusqu'à atteindre un équilibre, le flux d'électrons est égal au flux d'ions  $j_e = j_i$ . A ce moment, la surface est au potentiel flottant  $\Phi_f$  et le plasma est au potentiel plasma  $\Phi_p$ . La différence de potentiel peut être calculée à partir de l'égalisation des flux et de la densité électronique en équilibre thermique sous l'effet d'un potentiel qui s'exprime de la manière suivante :

$$n_e(r) = n_0 e^{\frac{q\Phi(r)}{kT_e}} \quad (1.10)$$

Où  $n_0$  est la densité quand le potentiel est nul. Cette expression est la relation de Boltzmann. On obtient ainsi pour la différence de potentiel :

$$\Phi_p - \Phi_f = \frac{kT_e}{2q} \ln \left( \frac{m_i T_e}{m_e T_i} \right) \quad (1.11)$$

Où  $n_i$  la densité ionique,  $m_i$  est la masse de l'ion,  $T_i$  la température ionique,  $m_e$  la masse de l'électron,  $T_e$  la température électronique et  $k$  la constante de Boltzmann.

$\Phi_p$  est toujours supérieur à  $\Phi_f$ . Cette différence de potentiel accélère les ions jusqu'à la surface et confine les électrons dans le plasma. Cette zone où  $n_i$  est supérieur à  $n_e$  est appelé la gaine. Expérimentalement, il est possible d'observer cette gaine entre une surface et le plasma, celle-ci correspond à l'absence de lumière. En effet, comme  $n_e$  est plus faible que dans le plasma, les collisions sont majoritairement élastiques et ne génèrent pas de photon dans le visible. La taille de cette gaine est de l'ordre de quelques longueurs de Debye. On peut exprimer de manières différentes cette longueur.

Première manière : prenons une particule dans un plasma, il faut prendre en compte l'interaction avec les autres particules chargées dans une sphère de diamètre égale à la longueur de debye. Les interactions en dehors de cette sphère deviennent nulles. En d'autres termes, la longueur de debye correspond alors à la distance à laquelle la perturbation liée à une charge est écranté.

Deuxième manière : c'est la distance pour laquelle l'énergie thermique est compensée par l'énergie électrique pour maintenir un électron proche de l'équilibre et ainsi obtenir la quasi-neutralité. Pour obtenir la longueur de debye, on utilise l'équation de Poisson avec comme condition que  $n_i=n(\Phi=0)=n_e(x)$ ,  $n_e(x)$  étant la relation de Boltzmann, on obtient alors :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{q^2 n(\Phi=0)}} \quad (1.12)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $k$  la constante de Boltzmann,  $q$  la charge élémentaire et  $T_e$  la température électronique.

Pour la transition plasma-gaine, Bohm a créé un modèle dans le lequel, il faut rajouter une zone entre le plasma et la gaine. Cette zone est appelée la pré-gaine et elle a pour rôle d'accélérer les ions. Les ions doivent donc avoir une vitesse minimale pour valider  $n_i > n_e$  dans la gaine qu'on appelle la vitesse de Bohm :

$$V_B = \sqrt{\frac{k T_e}{m_i}} \quad (1.13)$$

Les ions arrivant jusqu'au substrat sont donc plus rapides que les neutres sont thermalisés. Les espèces arrivant jusqu'au substrat vont diffuser sur celui-ci jusqu'à trouver un endroit minimisant leur énergie et perdre leur surplus d'énergie cinétique. Plusieurs atomes peuvent se rencontrer, créant ainsi des îlots qui vont par la suite fusionner entre eux pour donner un film continu. Mais si les ions incidents ont trop d'énergie à leur arrivée, ils peuvent pulvériser ce dépôt ou s'implanter dans le substrat. Ce phénomène est très utilisé dans le cas du dopage de matériaux semi-conducteurs.

De plus, il est possible de polariser le substrat. Si on le polarise négativement, on va alors accélérer les ions chargés positivement. Cela peut entraîner la pulvérisation du dépôt avec des ions trop énergétiques mais on sait que les ions déposés améliorent les qualités du dépôt,

permettant aussi de déposer sur des substrats 3D. Si cette fois-ci, on polarise positivement, on va ralentir les ions et éviter les phénomènes évoqués précédemment, mais on va aussi attirer les électrons ce qui peut éteindre le plasma.

Une nouvelle difficulté intervient lorsque que les substrats deviennent plus complexes, notamment lorsqu'il s'agit de tranchée ou de substrats 3D. Plusieurs études ont été réalisées à ce sujet [Bellido-Gonzalez2015]. L'une d'entre elles, a été faite par Lu [Lu2001] qui montre que les ions peuvent se déposer à l'intérieur de tranchées alors que les atomes neutres se déposent en majorité au-dessus de la tranchée. Une autre étude de Sriglii et al [Sgrilli2019] a montré la différence entre le procédé HiPIMS et le DCMS sur plusieurs tranchées de tailles différentes avec polarisation ou non du substrat. Ils en ont conclu qu'en procédé HiPIMS, le dépôt se fait de manière plus homogène mais il n'est pas encore possible de parler de conformité.

## 1.7. Résumé du transport entre la cible et le substrat

Maintenant que les différents aspects du dépôt par pulvérisation cathodique magnétron ont été explorés, nous allons faire un récapitulatif global du transport du procédé valable pour les deux régimes HiPIMS et DC grâce à la figure issue de Gudmundsson et al [Gudmundsson2012] voir figure (1.10).

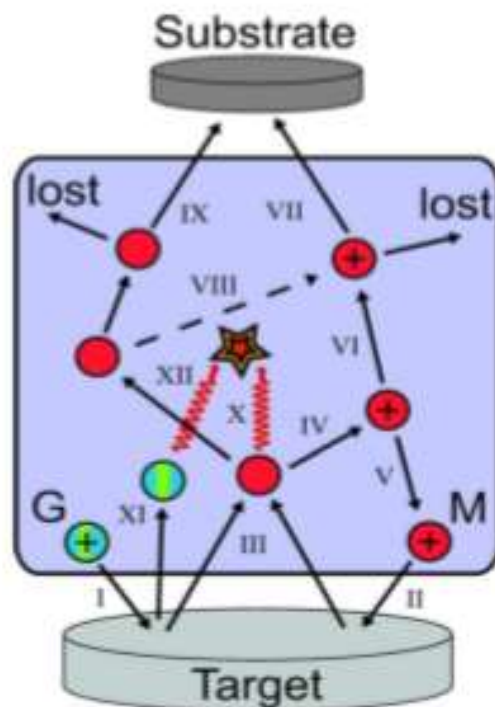


Figure 1.10 : schéma récapitulatif du transport des espèces neutres et ionisées entre la cible et le substrat [Gudmundsson 2012]

La première étape est la pulvérisation de la cible par les ions du gaz porteur (Ar comme gaz non réactif dans la plupart des cas avec un gaz réactif comme l'oxygène ou l'azote). Ces ions impactent la cible, l'énergie lors de ces collisions entraîne l'éjection d'atomes de la cible appelés atomes pulvérisés correspondant à l'étape (I). Une partie de ces ions qui ne s'implante pas dans la cible, se neutralise à sa surface générant l'émission secondaire d'électrons. Elle est réémise sous la forme de neutres rapide dans le plasma (XI) pouvant de nouveau être ionisés et attirés par la cathode, on parle de recyclage du gaz. Anders a très bien expliqué ce phénomène dans son tutorial sur le procédé HiPIMS notamment grâce à la figure (1.11). La cible peut être pulvérisée aussi par les ions métalliques qui n'ont pas eu assez d'énergie pour passer le potentiel de la cathode et sont donc attirés par elle, on parle auto-pulvérisation [Anders Tutorial] (II).

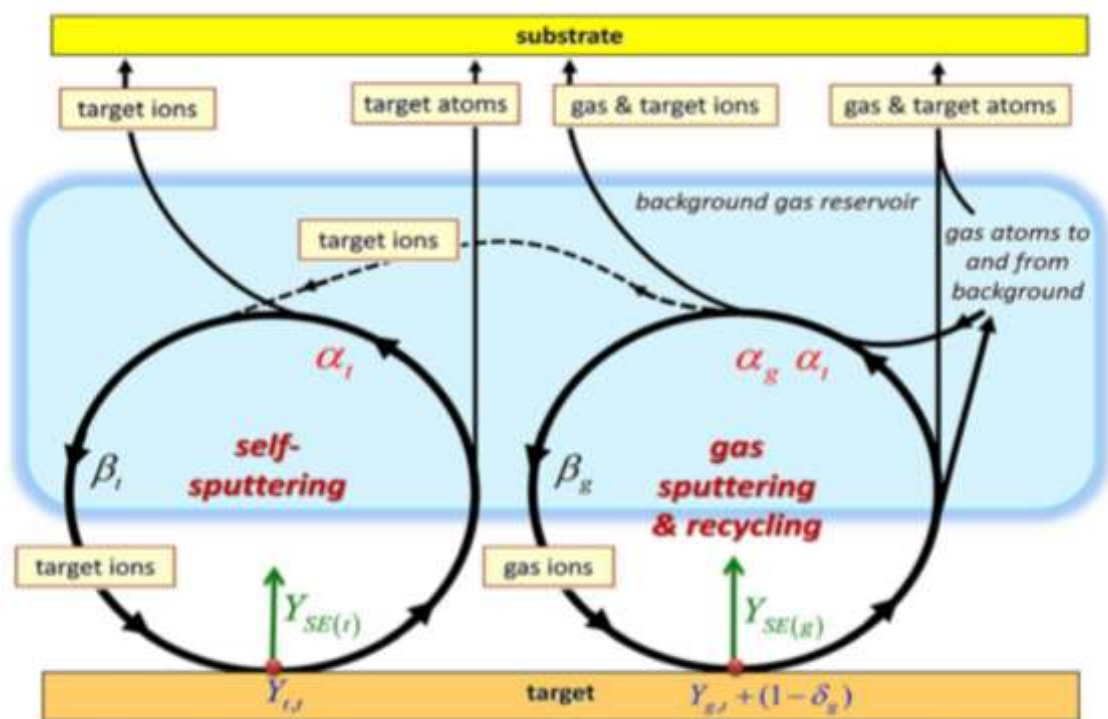


Figure 1.11 : Schéma expliquant le phénomène d'auto-pulvérisation et de recyclage du gaz [Anders tutorial]

Les atomes métalliques pulvérisés (IV) vont se faire ioniser par collisions électroniques proche de la cible ou rester neutre (XII). Une partie de ces ions va être attirée par la cathode (V). Par la suite, les atomes restés neutres peuvent se faire ioniser plus loin durant le transport (VIII) ou encore rester neutres (IX). Dans les deux cas, une partie des atomes va être perdue au niveau des parois tandis que le reste atteindra le substrat pour contribuer au dépôt (VIII et IX).

Pour ce qui est du dernier point (X), il faut aborder deux nouveaux phénomènes physiques : l'échauffement et la raréfaction du gaz ou aussi appelé vent magnétron, mesuré en premier par Hoffmann. Les collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes du gaz conduisent à un chauffage local entraînant une diminution de la densité locale du gaz. Ce

phénomène est d'autant plus important que le taux de pulvérisation est élevé car il y aura plus d'atomes susceptibles de générer des collisions avec le gaz. Ces collisions des atomes pulvérisés avec les atomes du gaz tendent à éloigner ces derniers loin du magnétron diminuant le taux de pulvérisation.

## 1.8. Diagnostics et méthodes de contrôle

De nos jours, de nombreux diagnostics existent pour étudier les processus qui interviennent durant les procédés de dépôts assistés par plasma comme la pulvérisation cathodique. Ces diagnostics permettent d'obtenir des informations sur les différentes espèces présentes durant le procédé, plus précisément leur distribution en énergie, leur distribution en vitesse, leur flux, leur température etc. Par exemple, pour mesurer les paramètres plasma tel que la densité électronique, la température électronique et le potentiel plasma, on utilise généralement une sonde de Langmuir. Pour obtenir la distribution en vitesse des atomes neutres, on peut utiliser l'absorption laser ou la fluorescence induite par diode laser. Pour l'analyse des dépôts, on peut utiliser la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage, spectrométrie photoélectronique X, profilométrie etc. Par exemple, la DRX permet d'obtenir la cristallinité du dépôt. La profilométrie permet d'obtenir l'épaisseur et la rugosité du dépôt.

L'absorption laser [Adamek2017] permet d'obtenir les distributions en vitesse des atomes neutres et des mesures absolues des densités et des températures des espèces dans le cas de décharge homogène. Dans le cas, d'une décharge magnétron, celle-ci étant inhomogène le mieux est d'utiliser la fluorescence induite par diode laser [Desecure2014] qui possède une résolution spatiale de l'ordre du mm permettant de distinguer les différentes populations d'atomes et cette technique peut être aussi résolue en temps pour étudier le caractère temporel d'une décharge HiPIMS. Pour les ions, la spectrométrie de masse reste le meilleur moyen de décrire de manière la plus complète possible des espèces chargées en obtenant leurs distributions en énergies. De plus, elle permet de décrire ces distributions de manière temporelle, caractéristique très importante en régime HiPIMS.

L'objectif de ces dernières années consiste à contrôler le procédé de dépôts. Pour un contrôle industriel, la méthode de contrôle doit permettre de suivre en temps réel le procédé. Même si ces diagnostics précédents communiquent des informations primordiales sur les différentes espèces et leur transport entre la cible et le substrat, ils restent compliqués à mettre en place pour une méthode de contrôle puisqu'ils permettent de ne mesurer qu'un type d'espèces spécifiques. Il faudrait alors utiliser les deux afin de contrôler le procédé de dépôt. De plus, l'absorption laser et la LIF dépendent de l'espèce à mesurer. La spectroscopie optique et la mesure de courant semblent être des moyens de contrôle les plus efficaces et les moins



onéreux à mettre en place. Ces deux mesures doivent permettre d'obtenir les informations nécessaires à la compréhension du procédé en fonction des différents paramètres de décharge et d'être corrélés avec les propriétés des dépôts. Ces mesures doivent aussi être résolues en temps afin de tenir compte des variations temporelles du procédé notamment en fonction de l'érosion de la cible mais aussi du profil de celle-ci.

Plusieurs méthodes de contrôle ont été réalisées. Jiang et al [Jiang2017] propose l'une d'entre elles. Leur but est de stabiliser le procédé de dépôt par l'intermédiaire d'une raie d'émission du titane ionisé durant le procédé. Pour cela, ils ont commencé par réaliser des mesures de spectroscopie d'émission sur la raie du  $Ti^+$  en augmentant progressivement le pourcentage de  $C_2H_2$  dans le mélange  $C_2H_2/Ar$  puis en diminuant ce pourcentage afin d'obtenir des abaques en fonction de la fréquence de pulses. La figure 1.12 montre ces différentes mesures. A partir de ces courbes, ils ont défini différents points de mesures.

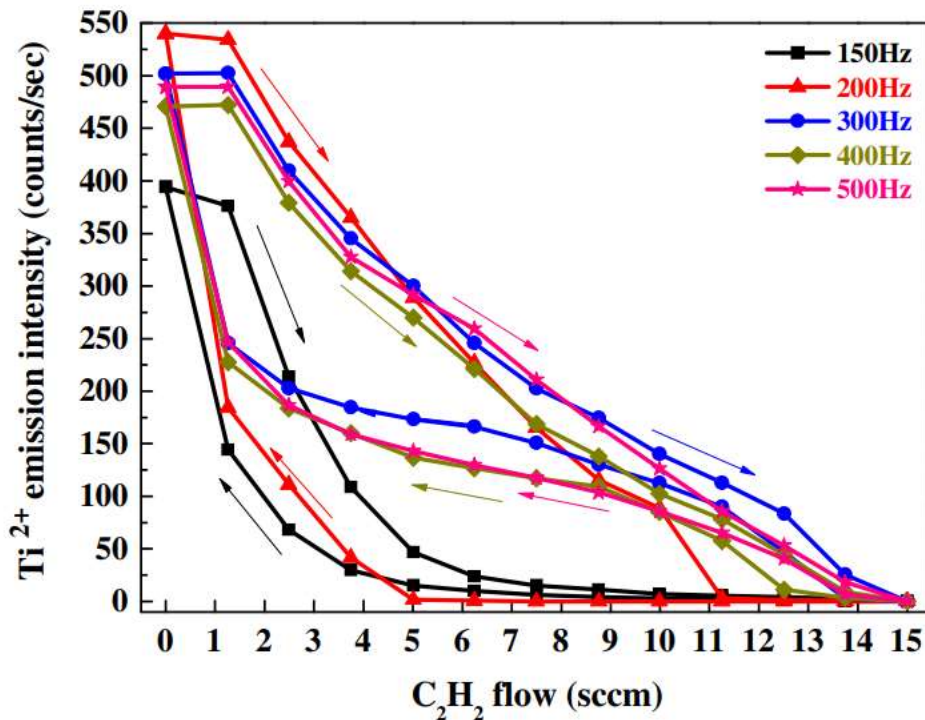


Figure 1.12 : Mesures de spectroscopie optique d'émission sur l'ion  $Ti^+$  [Jiang 2017]

Lors d'un dépôt, un des points de mesure est choisi. Pour stabiliser l'intensité d'émission, un contrôleur PID (proportionnel, intégré, dérivé) avec une boucle de rétroaction est installé sur la vanne de régulation du gaz réactif injecté. Les dépôts sont alors analysés par une multitude de diagnostics (XPS, DRX, etc...) afin d'obtenir les propriétés des dépôts associés à la valeur d'intensité d'émission correspondante. Cette méthode leur permet de stabiliser le procédé de dépôts et ainsi obtenir différentes propriétés en fonction du point de mesure choisi comme le montre la figure 1.13 sur leurs résultats XPS.

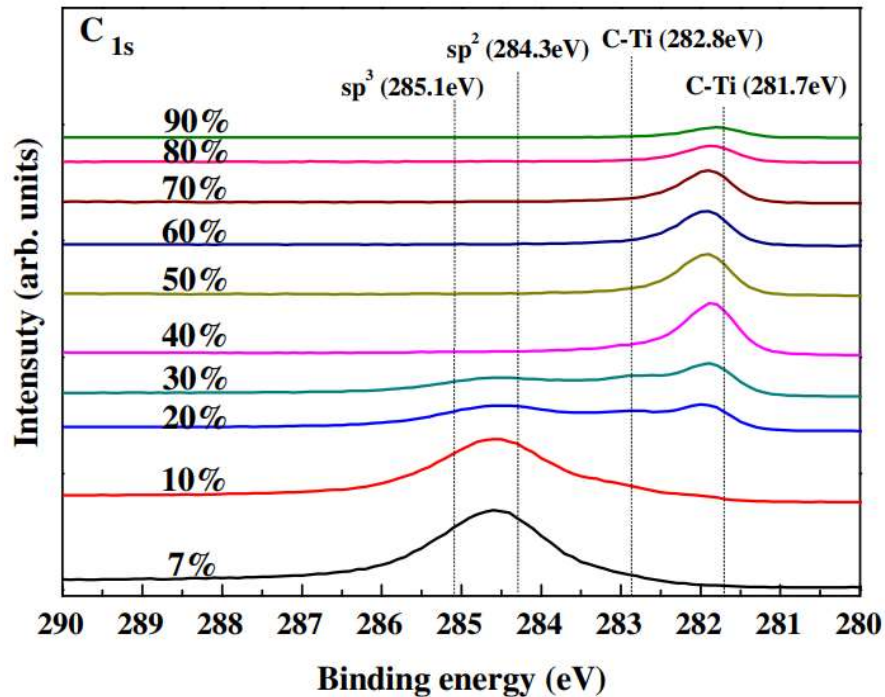


Figure 1.13 : Mesures XPS sur des dépôts réalisés à un point de mesure fixe [Jiang 2017]

A partir, des points choisis et de l'analyse des dépôts, ils sont capables de définir des propriétés de dépôts en fonction de l'intensité OES. Beaucoup de méthodes de littérature utilisent une boucle de rétroaction sur le gaz injecté mais utilisent différents diagnostics tels que la spectrométrie de masse [Sproul1987] ou des mesures sur le courant de décharges [Chang2018, Pajdorova 2017, Vleck 2015, Vleck 2013] afin de stabiliser le procédé lors des dépôts. Toutefois, la stabilisation du plasma lors de l'ajout du gaz pour obtenir une valeur d'intensité d'émission constante est lente de l'ordre de quelques minutes.

Afin de pallier ce problème, d'autres études [Sittenger 2008, Ruske 2008, Tiron 2015, Shimizu 2016] utilisent une boucle de rétroaction sur la fréquence du pulse pour maintenir le courant de décharge. Shimizu et al [Shimizu 2016] ont utilisé cette méthode. Dans cette étude, ils ont d'abord investigué les variations de changements de forme et d'intensité du courant en fonction de la teneur en azote dans le mélange gazeux ainsi que de la fréquence du pulse. Ils en concluent qu'à partir du courant, ils peuvent être capables de stabiliser la décharge durant un procédé de dépôt. Pour cela, ils stabilisent le courant à une valeur maximum de 50 A en réalisant une boucle de rétroaction automatique sur la fréquence du pulse. La figure 1.14 montre l'évolution de la fréquence de pulse et du courant maximum au niveau de la cible en utilisant la boucle de rétroaction en fonction de la teneur en azote dans le mélange gazeux. Leur courant est bien constant et la fréquence de pulse augmente avec le pourcentage d'azote.

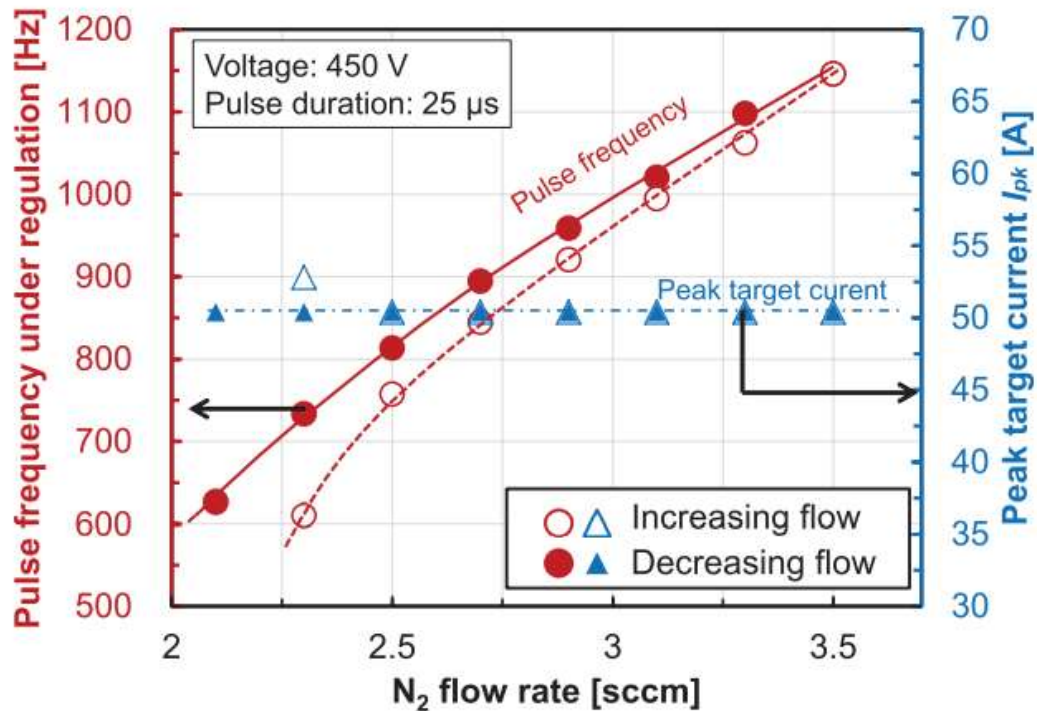


Figure 1.14 : Evolution du pulse de fréquence et du courant maximum sur la cible en fonction du flux d'azote [Shimizu 2016]

La figure 1.15 montre l'évolution du courant maximum durant un dépôt avec ou sans boucle de rétroaction. Ils remarquent bien qu'en utilisant cette boucle la valeur du courant ne varie pas. Ils ont donc réalisé des dépôts en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux. Ils ont remarqué que peu importe le pourcentage d'azote une fois que le courant maximum sur la cible est constant, ils obtiennent les mêmes orientations cristallines et une vitesse de dépôt normalisée constante. Ils en concluent que cette méthode pourrait être un bon moyen de contrôle du procédé de dépôt. D'autres méthodes [Tiron 2018, Vargas 2021] reposent sur l'ajout d'aimants au niveau du substrat ou devant la cathode (voir figure 1.16) afin de contrôler la vitesse de dépôt.

Néanmoins ces différentes méthodes présentent quelques inconvénients. L'utilisation d'une boucle de rétroaction sur le gaz réactif pose un souci de temps. En effet, il faut attendre un certain temps (quelques minutes) pour que le plasma se stabilise une fois le gaz injecté dans le mélange. L'utilisation d'une boucle de rétroaction sur la fréquence du pulse pourrait pallier ce problème. Cependant, aucune mesure n'est alors effectuée au sein du plasma et ne permet donc pas d'avoir des informations sur les phénomènes et de connaître quels mécanismes interviennent au cours du dépôts. L'ajout d'aimants supplémentaires semblent compliqué à implémenter sur des dispositifs de taille industriels. De plus, à notre connaissances aucune corrélation entre les mesures effectuées pour stabiliser le procédé et les propriétés des dépôts

ne sont présentés. Dans le but de tenir compte des variations temporelle du procédé, une boucle de rétroaction pourrait être implémenter sur la puissance HiPIMS. A terme cette méthode pourrait être contrôlée par un logiciel (non réalisé durant cette thèse).

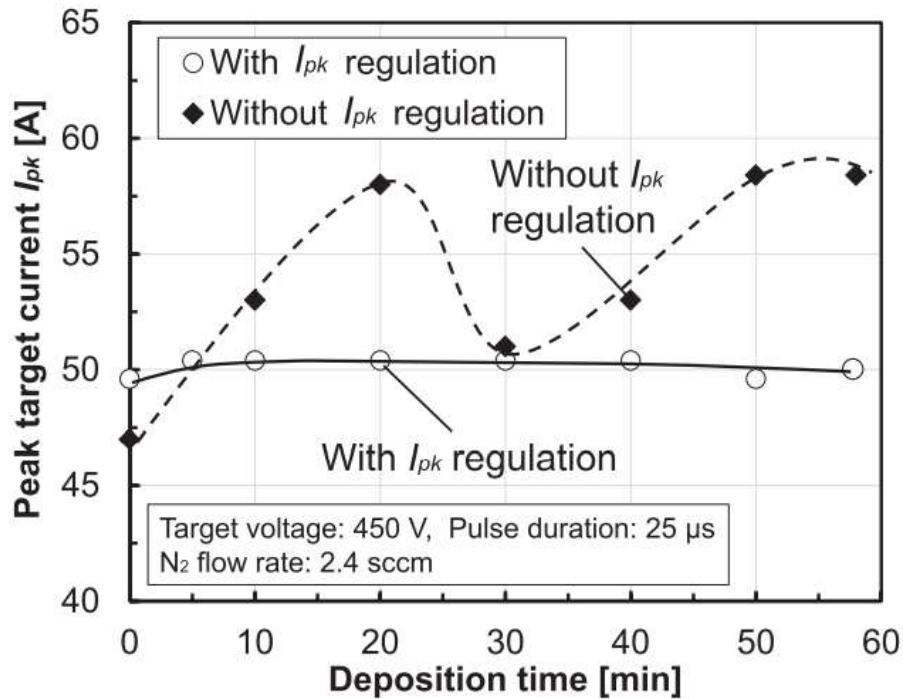


Figure 1.15 : Evolution du courant maximum sur la cible en fonction du temps de dépôt [Shimizu 2016]

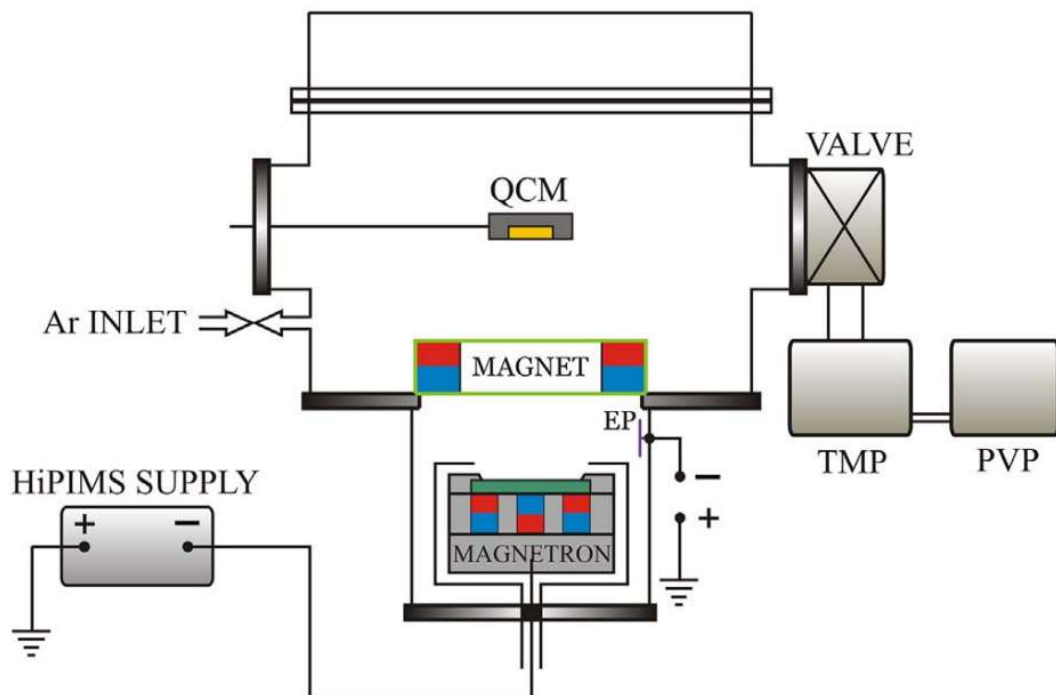


Figure 1.16 : Schéma expérimentale du Tiron et al [Tiron 2018]

## 1.9. Objectifs principaux de la thèse

Les principaux objectifs de cette thèse, financée dans le cadre d'un projet Interreg Grande Région nommé Pulsatec, sont d'étudier et mettre au point une méthode fiable de contrôle de l'épaisseur de couches minces en procédé R-HiPIMS. Celle-ci se base sur le couplage de mesures par spectroscopie optique d'émission et de mesures de courants de décharge du plasma.

Le matériau que nous avons choisi de déposer au cours de cette thèse est de type  $\text{TiO}_2$ . Ce matériau largement étudié a de nombreuses applications dans beaucoup de domaines industriels tels que les instruments optiques et électroniques [Chang2013, Kalyanasundaram1998], la détection de gaz [Murakami2006], la purification de l'eau [Liu2011, Carbajo2017] et les panneaux photovoltaïques [Regan1991]. Les couches minces de  $\text{TiO}_2$  présentent un large éventail de propriétés chimiques et physiques intéressantes telles que leur constante diélectrique élevée, leur indice de réfraction élevé, leur bonne stabilité thermique et chimique, leur propriété photo-catalytique [Carp2004] ou bien leur biocompatibilité et leur bonne dureté [Kaczmarek2012].

Afin de mettre au point la méthode de contrôle souhaitée, une étude paramétrique du plasma et des dépôts est menée préalablement afin d'apporter les données nécessaires à une meilleure compréhension du procédé R-HiPIMS dans nos conditions. Les mesures expérimentales doivent permettre de caractériser les variations de la tension et du courant de décharge, de l'intensité des raies d'émission des différentes espèces et de la fonction de distribution en énergie des ions en fonction de la pression (0.7 à 8.4 Pa), de la durée de décharge (10 à 80  $\mu\text{s}$ ) et de la teneur en oxygène dans le mélange Ar/ $\text{O}_2$  (0 à 10 %  $\text{O}_2$ ). Les diagnostics plasma utilisés pour déterminer les grandeurs listées ci-dessus sont, respectivement, des sondes permettant de mesurer le courant et la tension de décharge, la spectroscopie optique d'émission (SOE) et la spectrométrie de masse (SM) pour comparer les signaux des ions  $\text{Ti}^+$  obtenus avec ces deux dernières techniques.

Par ailleurs, l'analyse des dépôts de couches minces obtenus permettront d'obtenir des informations sur leur cristallinité (diffraction des rayons X\_DRX) et leur morphologie de surface (microscopie électronique à balayage\_MEB) en fonction de la température appliquée au niveau du porte-substrat (50 à 500 °C), notamment en comparant les procédés R-DC et R-HiPIMS.

La méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces via le couplage de mesures par spectroscopie optique d'émission et de mesures du courant de décharge sera éprouvée. Afin de vérifier/valider la méthode, une corrélation sera faite entre ce couplage et l'épaisseur des dépôts de films minces obtenus et déterminée par profilométrie et imagerie MEB pour diverses

conditions expérimentales. La méthode proposée sera étudiée en fonction du % O<sub>2</sub> (0 à 5%) et de la durée de la décharge (10 à 60 μs). Ensuite, une attention toute particulière sera portée à la modification des vitesses de croissance en fonction de la variation du profil d'érosion de la cible et de la température du porte-échantillon, en réalisant pour l'occasion des mesures SOE et de courant pendant les dépôts.



# Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux et diagnostics

---

Ce chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux ainsi que les différents diagnostics utilisés pour caractériser le plasma et les dépôts. En premier lieu, une présentation du réacteur ainsi que la cathode magnétron sera faite de manière exhaustive. Une attention particulière sera ensuite portée sur la description du fonctionnement et de la mise en place du générateur de puissance pour générer un plasma soit en régime HiPIMS, soit en régime continu DC. Une présentation des deux principaux diagnostics plasma utilisés que sont la spectroscopie optique d'émission (SOE) et la spectrométrie de masse sera faite par ailleurs. Pour finir, le porte-échantillon chauffant et polarisable ainsi que les différents diagnostics pour caractériser les dépôts tels que la profilométrie, la diffraction des rayons X et la microscopie à balayage électronique seront alors brièvement décrits.

## 2.1. Le réacteur

Les travaux de cette thèse ont été effectués dans la continuité de la thèse du Dr. Abderzack EL FARZY. Le réacteur plasma (figure 2.1) est une chambre à vide cylindrique de 35 cm de diamètre interne et 30 cm de hauteur en acier inoxydable (1). Ce réacteur présente de nombreux piquages et il est possible d'y installer une multitude d'équipements tels qu'un porte-substrat chauffant (2), une cathode magnétron (3), des hublots (4) permettant de voir à l'intérieur de l'enceinte et de réaliser des mesures optiques, des jauges (5) et divers outils de diagnostics. Deux pompes permettant de faire le vide sont installées en série sur le réacteur, une pompe primaire (pompe sèche ADIXEN 2010SD) permettant d'atteindre un vide de 1.33 Pa et une pompe turbo-moléculaire (6) Adixen ATP 400 pour atteindre un vide secondaire de  $1.33 \cdot 10^{-5}$  Pa. L'ajout du gaz porteur pour générer le plasma, comme d'autres gaz (réactifs), se fait par une vanne de marque Swagelok reliée à deux débitmètres massiques (Aera série FC-R7700CD). Ces derniers permettent de moduler la proportion des gaz argon et oxygène dans le mélange gazeux tout en maintenant un débit total fixe de 19 sccm (Standard cubic centimeter per minute). Une vanne papillon électronique VAT (7) située entre la pompe turbo-moléculaire et la chambre permet de réguler la pression de travail à des valeurs comprises entre 0.7 et 8.4 Pa pour nos études. Une jauge combinée (AHC 2010 Adixen) mesure la pression du vide et la pression de travail. Celle-ci a été calibrée par une jauge capacitive au début de la thèse pour obtenir les pressions de travail voulues. Grâce à cela, différentes positions de la vanne papillon



ont été définies. Ces positions ont été testées jusqu'à un pourcentage de 10 % O<sub>2</sub>, et aucune variation de pression n'a été détectée en fonction du mélange gazeux à une position définie.

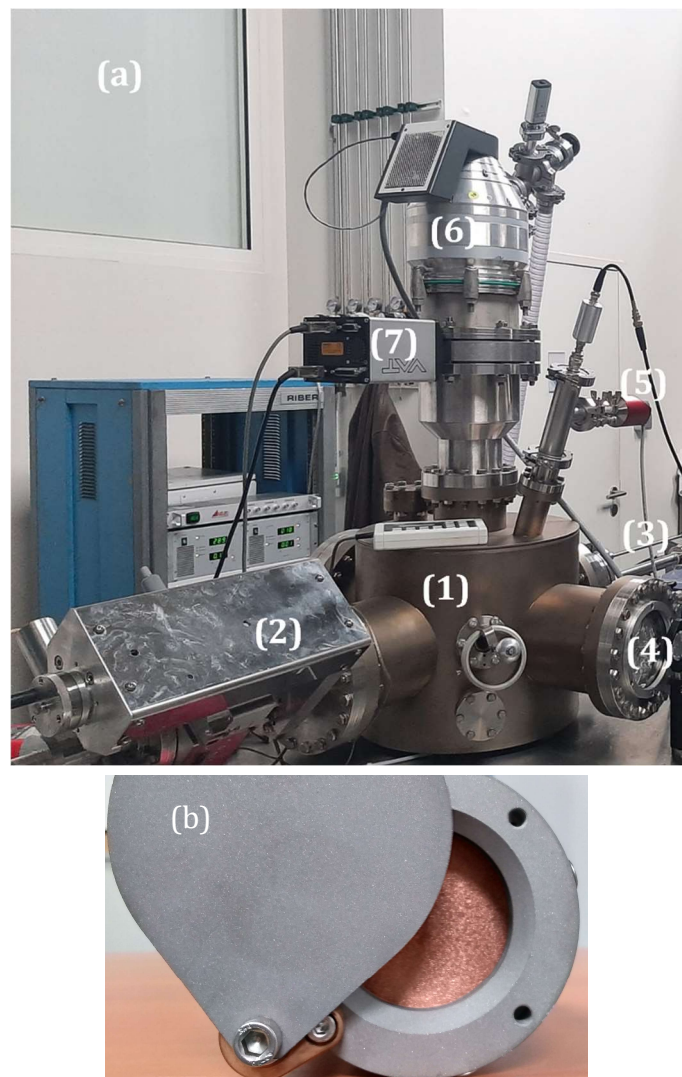
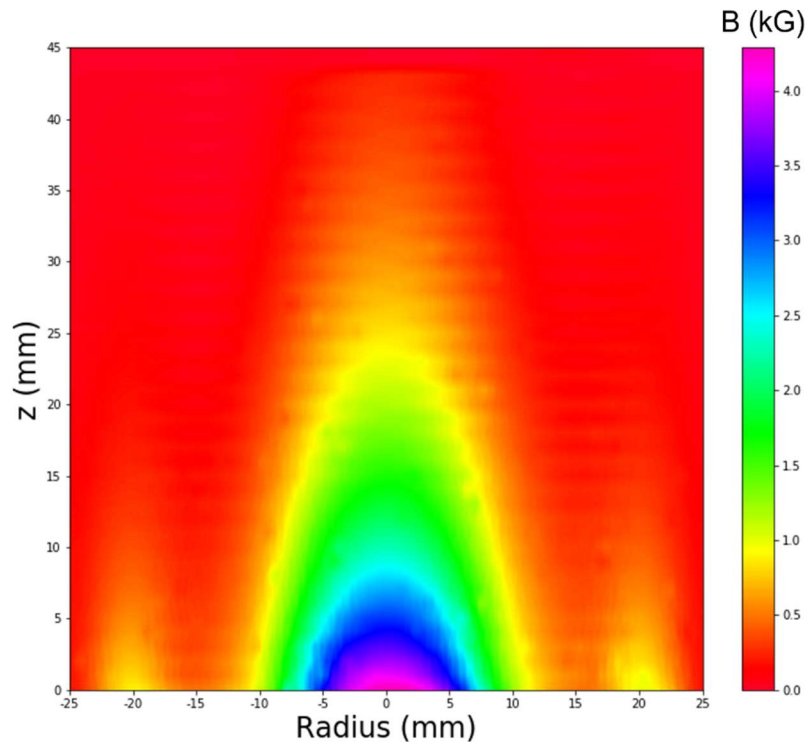


Figure 2.1 : Le réacteur (a) ; La cathode magnétron (b)

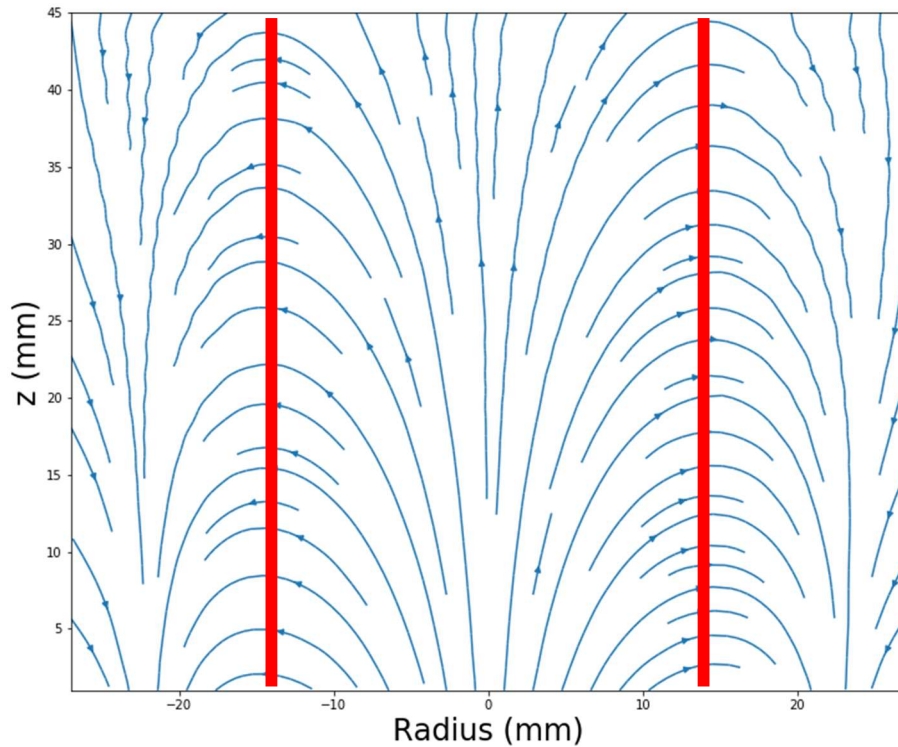
## 2.2. La cathode magnétron

La cathode magnétron utilisée durant cette étude possède un cache amovible (figure 2.1). Celui-ci permet de conditionner la cible avant dépôt. Cette étape de pré-pulvérisation avec le cache permet de protéger la surface des substrats en permettant d'éviter au maximum toutes contaminations indésirables pouvant provenir de la pulvérisation de l'extrême surface de la cible magnétron durant les premiers instants du dépôt. Le siège de la cathode en cuivre peut accueillir des cibles de pulvérisation de 2 pouces de diamètre (~ 5.08 cm de diamètre). Lors de cette thèse, les cibles de 3 mm d'épaisseur sont constituées uniquement de titane Ti avec une

pureté de 99.99 %. Une mesure de champ magnétique de la cathode a été réalisée pour obtenir une cartographie de la configuration magnétique et en particulier pour vérifier si cette cathode est équilibrée ou non. Un programme a été élaboré avec le langage python afin de traiter les données et calculer le module du champ magnétique (voir figure 2.2-a). Pour rappel, si un magnétron est équilibré, lorsqu'on trace une droite passant par tous les minima de la composante  $\vec{B}_z$ , celle-ci doit être perpendiculaire au plan de la cathode, soit colinéaire à l'axe de la cathode (en rouge sur la figure 2.2-b). La mesure a consisté à utiliser deux platines motorisées programmables en configuration perpendiculaire et un gaussmètre. Une de ces platines est déplacée suivant l'axe  $\vec{x}$  et l'autre suivant l'axe  $\vec{z}$ . Le gaussmètre utilisé possède deux sondes, une axiale et une transverse, permettant ainsi de mesurer les deux composantes du champ magnétique. Les lignes de champs magnétiques obtenues permettent d'appréhender la forme de la piste d'érosion de la cible, le centre de cette piste d'érosion et la forme toroïdale que peut avoir le plasma au niveau de la cible.



*Figure 2.2-a : intensité du module du champ magnétique (Radius =0 mm correspond au centre de la cible de diamètre 5 cm et z est la distance axiale devant la cible)*



*Figure 2.2-b : Lignes de champ magnétique ( $x = 0$  mm correspond au centre de la cible de diamètre 5 cm et  $z$  est la distance axiale devant la cible)*

Cette cathode magnétron équilibrée est montée sur une canne de translation linéaire afin de pouvoir facilement, et sans remise à l'air, ajuster la position de la surface de la cible par rapport aux différents équipements, tels que la porte-substrat, le système de détection SOE ou le spectromètre de masse.

### 2.3. Le Plasma HiPIMS

La génération du plasma se fait par l'intermédiaire d'un générateur SIPP 2000A MELEC, permettant de travailler selon deux modes distincts : le mode continu DC délivrant au maximum 1000 V et 1A et le mode pulsé haute puissance nommé HiPIMS, acronyme de High Power Impulse Magnetron Sputtering. Le but du régime HiPIMS, comme on l'a vu dans le chapitre 1, consiste à bombarder ioniquement une cible à une haute tension et fort courant pendant un temps de décharge de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{s}$  (voire centaine de  $\mu\text{s}$ ) et de laisser par la suite un temps de post-décharge suffisant (de l'ordre de la ms) pour limiter un échauffement excessif de la cible. Les caractéristiques tension-courant de nos décharges sont mesurées à l'aide d'une sonde de tension (CalTest Electronics CT4028 avec une bande passante allant du DC à 220 MHz) et d'un transformateur de courant haute fréquence (MagneLab CT1.0-B, Bande passante de 500 MHz). Ces deux sondes sont connectées à un oscilloscope (Lecroy

Wave runner 104Xi 1GHz) pour afficher et enregistrer les signaux durant une expérience. Le mode HiPIMS peut être généré de deux façons, soit par le logiciel de contrôle lié à un module interne du générateur, soit par l'intermédiaire d'un générateur de fonction (Tektronix AFG 3022 C à deux voies) relié au générateur MELEC. C'est cette dernière qui a été privilégiée. La figure 2.3 permet d'illustrer les caractéristiques courant-tension du régime HiPIMS dans le temps pour un plasma généré avec une cible de titane. Par rapport au mode DC, le courant maximum atteint est augmenté d'un facteur 100 en comparant à un  $T_d$  de 20  $\mu\text{s}$  en Ar pur. Quant à la tension, elle est augmentée de 60 % entre le DC et un  $T_d$  de 20  $\mu\text{s}$  en Ar pur. Une fois la cible, la différence est à peu près la même en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange. Sur la figure 2.3, on remarque une inversion de polarité. Celle-ci est due au fonctionnement de notre générateur lors de la coupure de la tension. Ce phénomène sera plus abordé dans le chapitre 3.

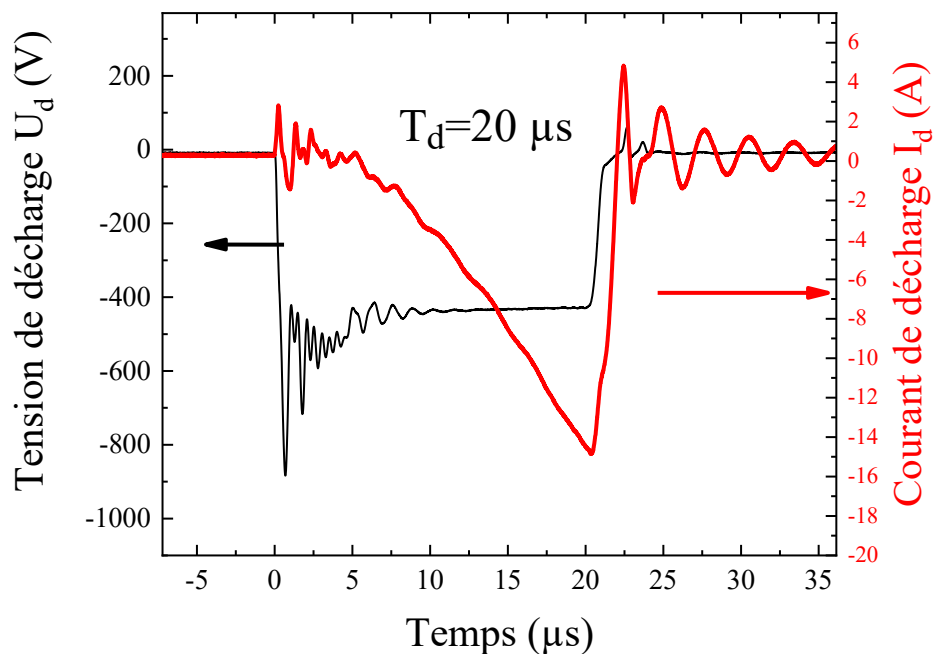


Figure 2.3: Caractéristique courant tension à une pression de 0.7 Pa, un temps de décharge  $T_d=20 \mu\text{s}$ , avec une cible de titane et en argon pur.  $\langle P \rangle_T=40 \text{ W}$  (voir formule (2.1) ci-dessous) et  $T=1\text{ms}$

Dans notre cas, la puissance moyenne pendant une période HiPIMS  $T$  ( $\langle P \rangle_T$  calculée selon l'équation (2.1)) et la fréquence des impulsions de tension sont fixées à  $\approx 45 \text{ W}$  et 1 kHz ( $T=1\text{ms}$ ), respectivement. Par conséquent, la puissance moyenne pendant la décharge  $\langle P \rangle_{T_d}$  (équation (2.2)) dépend de la durée de décharge  $T_d$ , comme présenté sur la figure 2.4. Pour étayer cela, la figure 2.5 présente l'évolution de la puissance d'impulsion calculée à partir des mesures de courant et de tension effectuées pour différents temps d'impulsion. Au vu de cette figure 2.5, on remarque que notre générateur n'est pas capable de maintenir une puissance

moyenne de 45 W pour des durées de décharges courtes. Ceci est dû aux limites du générateur. Pour des durées de décharges  $< 20 \mu\text{s}$ , le générateur n'est pas capable d'appliquer une tension suffisante et d'accorder son impédance avec l'ensemble du système. La puissance instantanée diminue lors de l'augmentation de la durée de décharge. Le flux d'ions bombardant la cible est donc plus important pour des durées de décharges courtes. Mais ce flux d'ions bombarde la cible durant un temps plus important, les valeurs de courant et puissance intégrés sur la durée de décharge sont ainsi plus élevées en fonction de la durée de décharge. Comme pour des durées de décharges élevées, le flux d'ions bombarde la cible plus longtemps cela peut affecter l'état de surface de la cible. Ce possible phénomène sera abordé dans les deux chapitres suivants. Les formules pour calculer les différentes puissances sont présentés ci-dessous.

$$\langle P \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T P(t) dt \quad (2.1)$$

$$\langle P \rangle_{T_d} = \frac{1}{T_d} \int_0^{T_d} P(t) dt \quad (2.2)$$

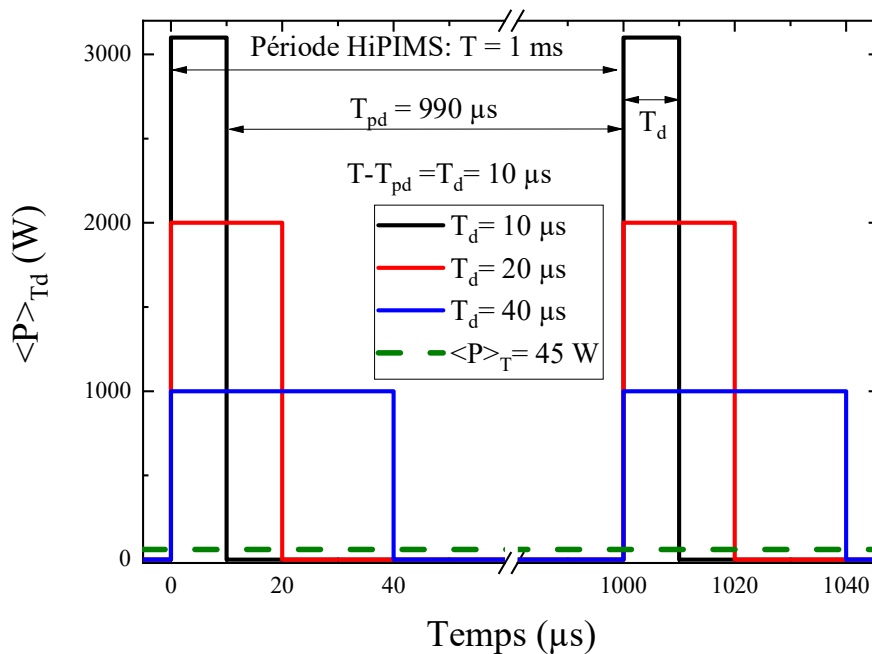


Figure 2.4 : Diagramme descriptif de la puissance moyenne durant l'impulsion  $\langle P \rangle_{T_d}$  pour différentes durées de décharge HiPIMS ( $T_d$ ) et à puissance moyenne durant une période HiPIMS fixée à  $\langle P \rangle_T = 45 \text{ W}$ , pour une période HiPIMS  $T = 1 \text{ ms}$ .

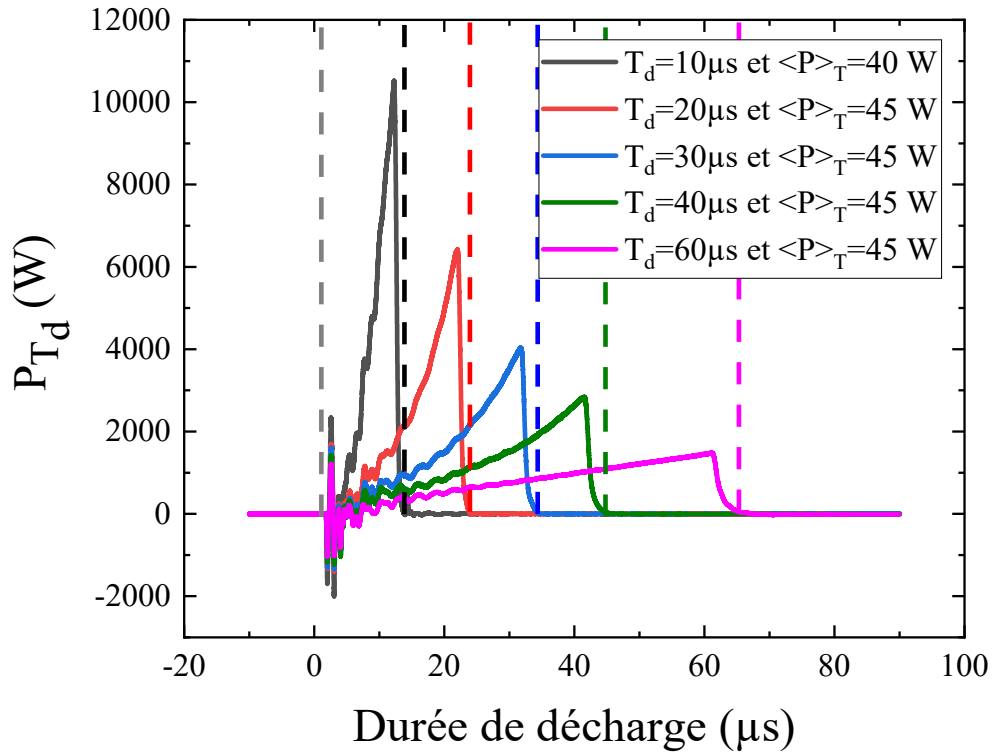


Figure 2.5 : Evolution temporelle de la puissance pour différentes largeurs d'impulsion. La pression et le % d'O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux sont fixés respectivement à 0.7 Pa et 2 %. Période HiPIMS  $T=1$  ms. Pour une durée  $T_d < 20 \mu s$ , le générateur HiPIMS ne permet pas de maintenir la consigne de puissance  $\langle P \rangle_T$  à 45 W.

Ces mesures courants-tensions permettent d'avoir une idée de l'environnement au niveau de la cathode. Cependant pour contrôler un procédé de dépôts, avoir des informations uniquement au niveau de la cathode n'est pas suffisant pour comprendre ce qui se passe au niveau du substrat. D'autres diagnostics sont nécessaires. Dans le but de réaliser une étude paramétrique du plasma, pour pouvoir ensuite contrôler l'épaisseur des dépôts. Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique, méthode non intrusive, et la spectrométrie de masse. Cette dernière est la seule méthode qui permet d'obtenir les distributions en énergies des ions. Pour les dépôts, l'épaisseur a été mesurée par profilométrie. Une étude rapide de la cristallinité et la morphologie de surface des dépôts a été réalisée et étudié par DRX et MEB pour avoir connaissance de ce que nous pouvons déposer et avoir une idée de la différence de cristallinité entre le régime DC et HiPIMS.

## 2.4. Les diagnostics

### 2.4.1. Spectroscopie optique d'émission

La spectroscopie optique d'émission (SOE) mesure l'émission spontanée de lumière issue du plasma. Cette technique est souvent utilisée car elle est relativement facile à mettre en place et n'est pas intrusive puisqu'elle n'interfère pas localement avec le plasma. La grande force du diagnostic SOE est qu'il renseigne sur les espèces atomiques ou moléculaires présentes dans le plasma et le réacteur par simple mesure radiative. Quelques considérations sont à prendre en compte afin d'appréhender au mieux le diagnostic SOE.

Un atome ou une molécule peuvent être excités par l'absorption d'un photon. D'autres mécanismes peuvent exciter une espèce comme la collision entre un électron et un atome, la dissociation d'une molécule, la destruction d'un état métastable, etc. Dans cet état excité, après un certain temps appelé durée de vie, les espèces éjectent leurs surplus d'énergies sous la forme de photons (voir figure 2.6 pour les cas du titane) pour revenir à leur état fondamental, ou à minima à un état intermédiaire de moindre énergie. Cette désexcitation par effet radiatif est quantifiée et correspond donc à des niveaux énergétiques qu'on peut préalablement déterminer. Cette quantification radiative permet d'associer à chaque longueur d'onde collectée par SOE un état de désexcitation radiative. Les raies d'émission de chaque espèce radiative peuvent alors être mesurées par SOE.

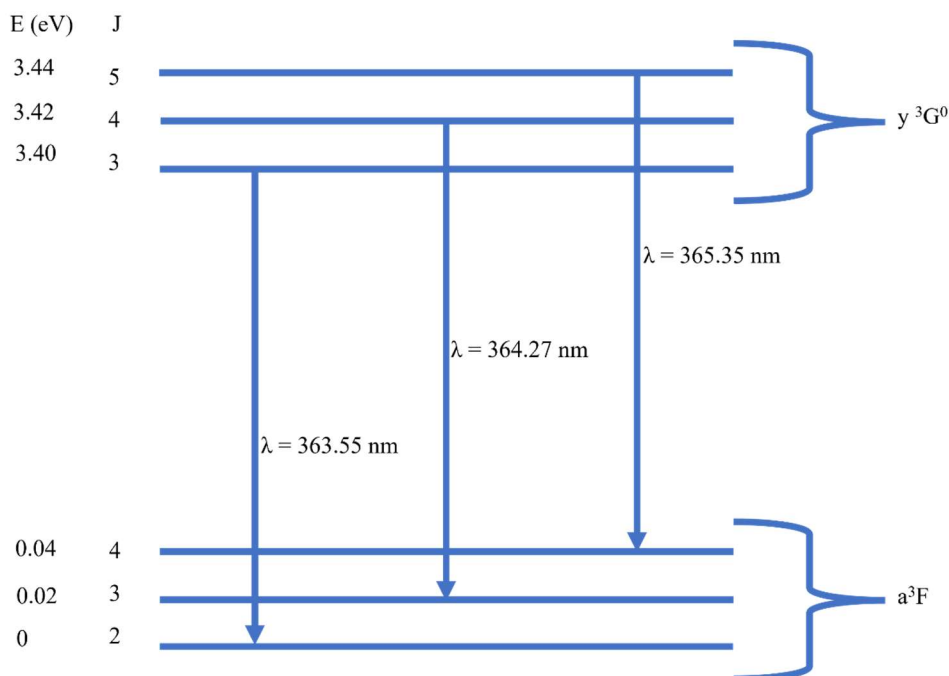


Figure 2.6 : Schéma explicatif montrant l'émission d'un photon à partir du triplet de l'atome de titane.



Notre spectromètre d'émission optique est constitué d'une caméra ICCD, de deux miroirs, de trois réseaux et d'une fibre (voir figure 2.7). Toute la lumière collectée par cette fibre est envoyée sur un miroir collimateur qui a pour rôle de renvoyer la lumière sur le réseau de diffraction choisi sous forme de faisceau parallèle. Ce réseau de diffraction permet de décomposer spatialement la lumière selon la longueur d'onde. Une fois la lumière décomposée, elle est réfléchiée sur un autre miroir pour finalement être renvoyée sur la caméra ICCD.

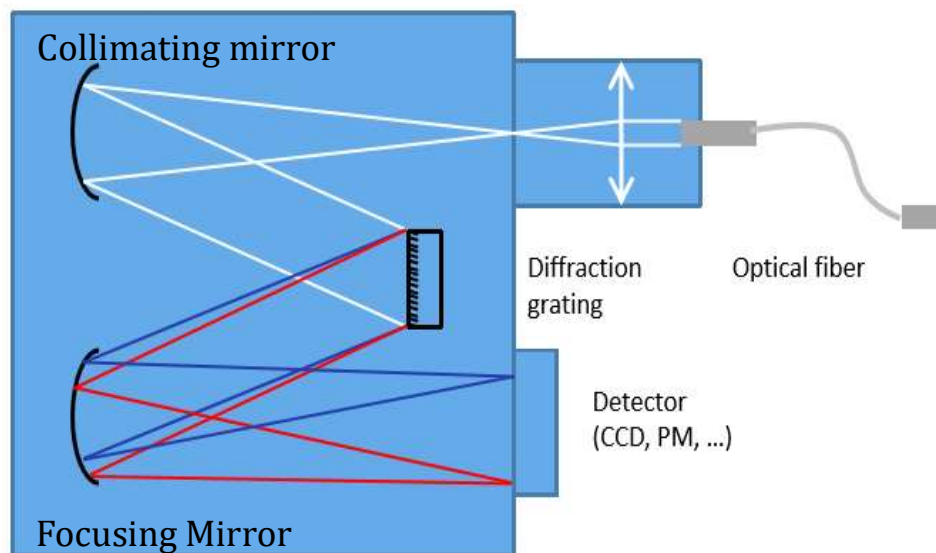


Figure 2.7 : Schéma d'un spectromètre d'émission optique, du trajet de lumière et de la décomposition de cette dernière.

Dans notre cas, les mesures de spectroscopie optique d'émission ont été réalisées avec un spectromètre Jobin Yvon TRIAX 550 équipé d'un réseau  $1800 \text{ traits.mm}^{-1}$  et d'une caméra à transfert de charges intensifié (ICCD). La lumière émise par le plasma est collectée via un collimateur situé à l'intérieur du réacteur et à travers une fenêtre en quartz. Le collimateur (1 cm de diamètre, 9 cm de longueur) est utilisé pour limiter la zone d'observation. L'axe du collimateur est parallèle à la surface de la cathode à  $z = 1 \text{ cm}$  de la cible. La fibre optique est positionnée à l'extérieur de la chambre et est placée dans l'axe du collimateur derrière une lentille en quartz utilisée pour focaliser l'émission lumineuse du plasma. La résolution spectrale du spectromètre est de  $0.07 \text{ nm}$ . Des mesures SOE moyennées en temps (TA : time average) et résolues en temps (TR : time resolved) ont été effectuées pour différentes conditions de plasma. Pour les mesures moyennées, le temps d'exposition de la caméra est fixé à 100 ms. Une acquisition correspond donc à 100 décharges. Les spectres sont moyennés 20 fois. Pour effectuer des mesures temporelles, il est nécessaire de synchroniser le générateur de fonction utilisé pour l'impulsion HiPIMS avec le contrôleur interne de la caméra ICCD. Un décalage de  $-10 \mu\text{s}$  entre la voie liée au générateur HiPIMS et la voie liée au spectromètre est réalisé dans notre cas afin d'obtenir toute la lumière émise par le plasma généré durant l'impulsion HiPIMS



sur le spectre que l'on mesure. Une porte de  $1 \mu\text{s}$  est alors générée avec un pas de  $1 \mu\text{s}$  afin de bien décrire toute la décharge. Durant ces mesures une seule décharge est prise en compte et les spectres sont moyennés 20 fois.

Plusieurs paramètres sont ajustables afin d'obtenir une mesure fiable. On peut jouer sur l'ouverture de la fente d'entrée de la caméra pour obtenir plus de signal et ainsi avoir un bon rapport signal sur bruit mais on perd en résolution de longueur d'onde. Celle-ci est par ailleurs fortement dépendante du réseau utilisé. Plus le réseau de diffraction a un nombre de traits élevé, meilleure sera la résolution. Il faut alors faire des compromis pour obtenir les mesures que l'on souhaite et qui sont adaptées pour l'étude réalisée. Le montage expérimental utilisé pour réaliser les mesures SOE est montré sur la figure 2.8, ici avec le porte-substrat positionné à 5 cm de la cible.

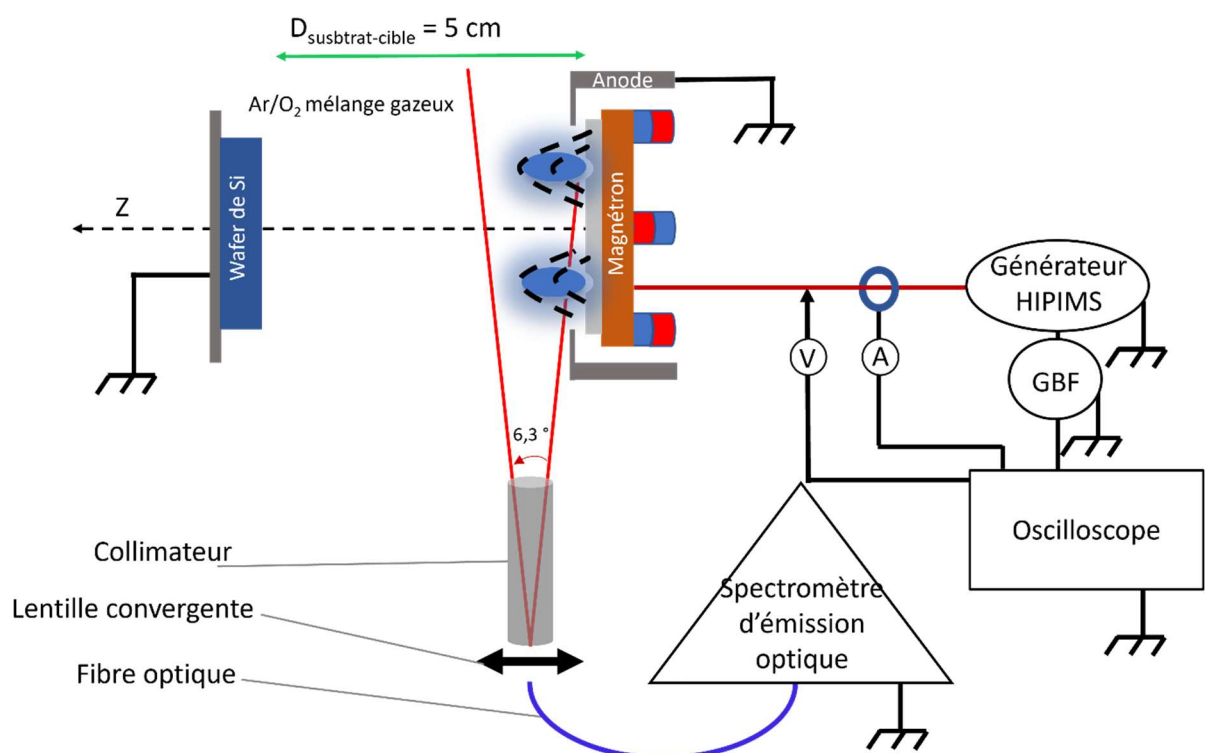


Figure 2.8 : Schéma représentant notre montage expérimental pour réaliser des mesures de spectroscopie optique d'émission

Les longueurs d'onde étudiées sont présentées en gras sur la figure 2.9. Nous y retrouvons les raies suivantes :  $\lambda=365.35 \text{ nm}$  pour le triplet du titane neutre,  $368.52 \text{ nm}$  pour l'ion titane (énergie d'ionisation :  $6.8 \text{ eV}$ ,  $E_j=0.57 \text{ eV}$ ,  $E_i=3.94 \text{ eV}$ ),  $777.19 \text{ nm}$  pour l'oxygène atomique ( $E_j=9.14 \text{ eV}$ ,  $E_i=10.74 \text{ eV}$ ) et finalement  $750.38 \text{ nm}$  ( $E_j=11.82 \text{ eV}$ ,  $E_i=13.47 \text{ eV}$ ) et  $811.53 \text{ nm}$  ( $E_j=11.54 \text{ eV}$ ,  $E_i=13.07 \text{ eV}$ ) pour l'atome d'argon. Pour le titane neutre et ionisé, les 2 raies d'émission peuvent être obtenues en une seule acquisition de spectre, ce qui permet un gain de temps considérable lors des mesures SOE.

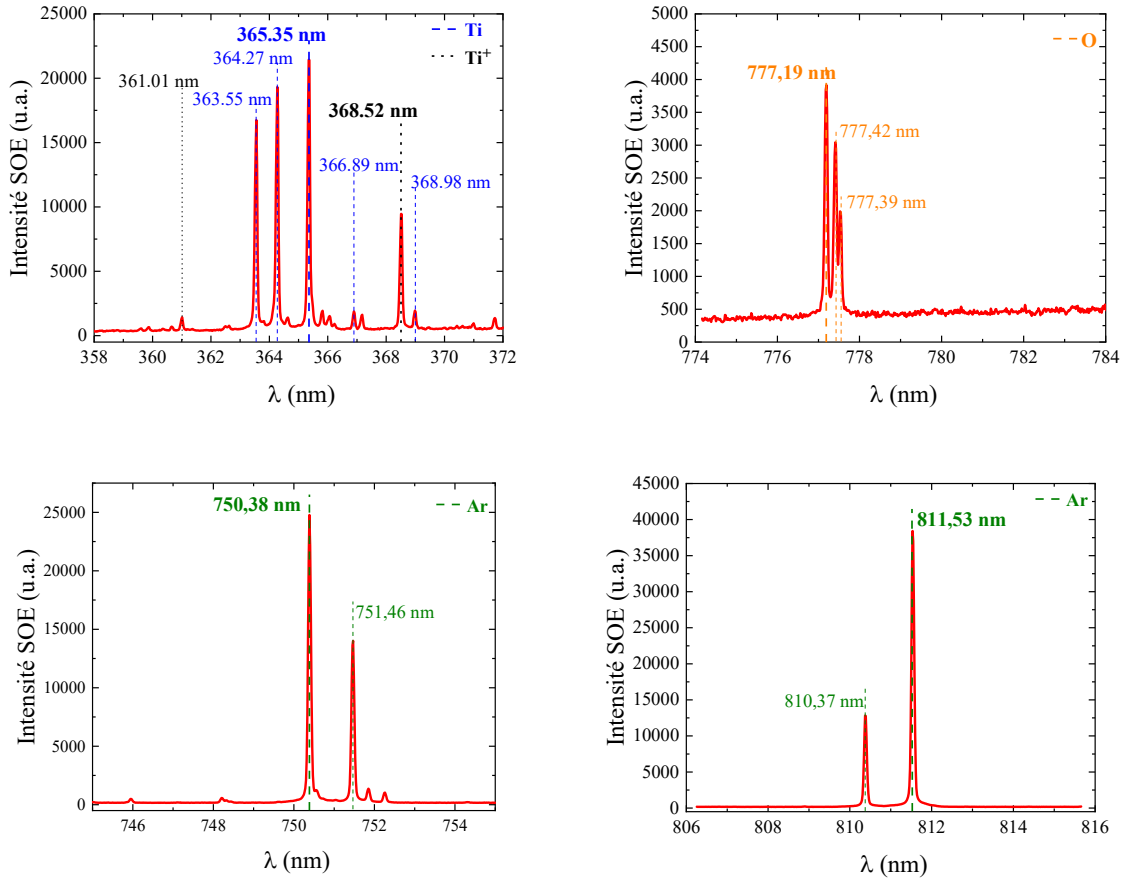


Figure 2.9 : Spectres SOE pour montrer les raies d'émissions utilisées durant cette thèse pour différentes conditions plasma

La technique SOE est également un moyen qualitatif simple pour vérifier que le procédé HiPIMS permet une ionisation plus efficace de la vapeur métallique pulvérisée par rapport au mode DC. Dans ce cas, on peut comparer les deux spectres réalisés entre 358 et 372 nm pour les deux régimes de pulvérisation. Comme le montre la figure 2.10, la raie d'émission correspondant à l'ion de titane ( $\lambda=368.52$  nm) est considérablement plus intense en régime HiPIMS qu'en régime DC. Les différences d'intensités entre les deux régimes de pulvérisation sont notables mais attention cependant, l'augmentation de l'intensité de la raie de Ti<sup>+</sup> en regard de celles de Ti ne permet pas en l'état de remonter au taux d'ionisation des atomes de titane pulvérisés. Il ne peut s'agir que d'une indication et d'autres moyens d'analyses, comme la spectrométrie de masse ou encore des mesures par balance à quartz polarisable, sont alors nécessaires pour confirmer une augmentation du ratio Ti<sup>+</sup>/Ti.

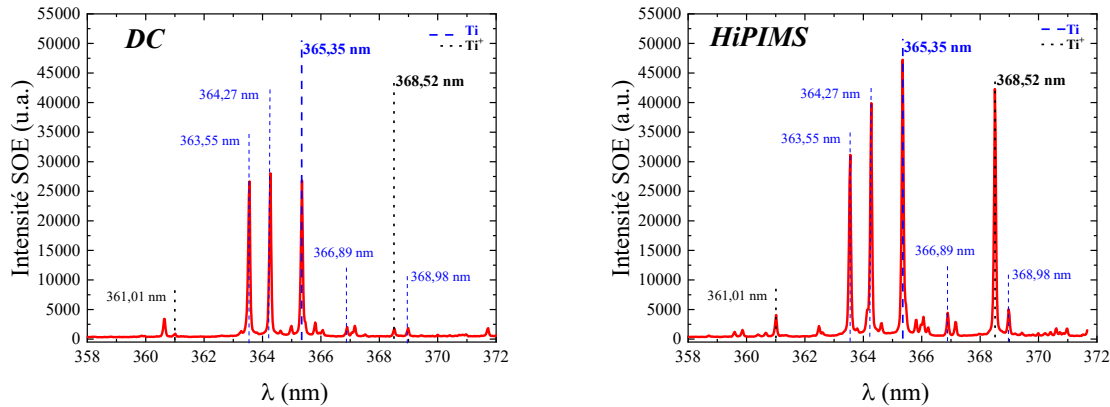


Figure 2.10 : Mesures SOE pour montrer la comparaison entre les procédés DC et HiPIMS sur la raie d'émission de l'ion titane, à 0.7 Pa,  $\langle P \rangle_T = 45$  W et  $T_d = 20$   $\mu$ s en HiPIMS.

## 2.4.2. Spectrométrie de masse

Le deuxième diagnostic plasma utilisé durant cette thèse est la spectrométrie de masse. Celle-ci permet d'obtenir les distributions en énergie des ions. Il est alors possible de connaître l'énergie de ces ions dans le réacteur. Toutefois, il n'est pas possible d'estimer dans la globalité leurs nombres car certains ne sont pas forcément mesurés. Un spectromètre de masse est en général constitué de manière simplifiée de 4 outils majeurs :

- Source d'ionisation
- Analyseurs
- Détecteurs
- Logiciel de contrôle et d'acquisition

Dans notre cas, le spectromètre est un Hiden EQP 300 (voir figure 2.11). Celui-ci est un analyseur d'ions en secteur de champ de  $45^\circ$  à haute transmission couplé à un filtre de masse quadripolaire. Il permet de réaliser des spectres résolus en masse et en énergie pour une analyse complète des atomes neutres, des ions positifs et négatifs. Dans notre cas, le spectromètre est placé devant la surface de la cible à 5 cm de celle-ci, au même endroit que l'est le porte-substrat lors des dépôts. L'orifice d'entrée du spectromètre de masse est en regard avec le centre de la piste d'érosion de la cible, zone où la densité plasma est censée être la plus élevée.

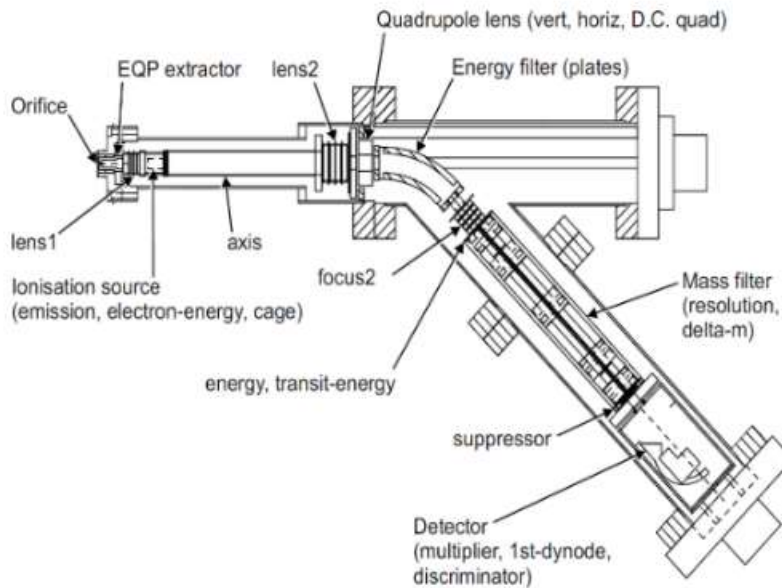


Figure 2.11 : Schéma détaillé issu de la notice fournie par le constructeur Hiden.

Le spectromètre analyse le plasma via un orifice d'entrée polarisé. Travailler avec une tension de polarisation trop élevée est impossible dans notre cas car cela modifierait radicalement l'énergie des ions à l'entrée du spectromètre. Nous avons donc choisi de travailler avec une tension de polarisation de -2 V qui semble être un bon compromis le signal et le bruit. La taille de l'orifice d'entrée de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre a été choisie pour obtenir un bon rapport signal sur bruit, tout en préservant une pression suffisamment basse dans le spectromètre. Pour s'assurer que nous ne bouchions pas l'orifice lors de nos mesures, une mesure de référence a été réalisée dès le début de la campagne de mesures. Cette référence a été vérifiée par la suite toutes les deux heures pour contrôler tout phénomène de dérive possible lors de la campagne de mesures.

Le spectromètre de masse possède également une source RF d'ionisation par impact électronique qui permet d'analyser les atomes neutres. Par ailleurs, la sélection des différents ions est obtenue à l'aide d'un analyseur en énergie couplé au filtre de masse quadripolaire. Durant cette thèse, les atomes neutres et seules les ions positifs ont pu être mesurés.

La mesure des ions nécessite un vide poussé à l'intérieur du spectromètre (de l'ordre de  $1.33 \cdot 10^{-6}$  Pa) afin de leur permettre de parcourir quelques dizaines de centimètres tout en évitant au maximum des pertes par collisions avec le gaz résiduel ainsi que les pertes aux parois. Pour cela, ce spectromètre est donc équipé de deux pompes : une pompe primaire (vide de  $1.33 \cdot 10^{-1}$  Pa) et une pompe turbo-moléculaire (vide jusqu'à  $1.33 \cdot 10^{-6}$  Pa). Pour éviter tout

endommagement des filaments de la chambre d'ionisation ainsi que du détecteur, aucune mesure ne peut être enclenchée au-dessus d'une pression de  $5 \times 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa.

Le détecteur utilisé est de type SEM (multiplicateur d'électrons secondaires). Lorsqu'il y a collisions entre la première dynode et les ions, cela génère de l'émission secondaire d'électrons. Ces électrons secondaires sont ensuite multipliés par effets cascades sur d'autres dynodes (voir figure 2.12). Le nombre d'électrons créés lors de la première collision dépend de la masse de l'ion, c'est-à-dire que plus il est lourd, plus l'émission secondaire est importante. L'électronique de comptage va finalement transmettre la mesure effectuée au logiciel de contrôle du spectromètre pour une lecture en continu des résultats.

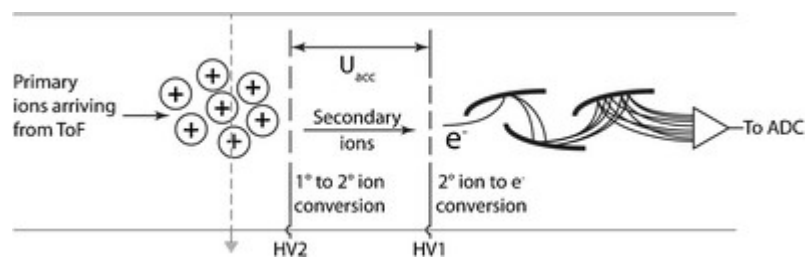


Figure 2.12 : Détecteur de type SEM avec l'effet cascade sur les dynodes (les ions impactant les dynodes impliquent de l'émission d'électrons secondaires représentés par les lignes noires) issu de [Weirdmann 2014]

#### 2.4.2.1. L'analyseur en énergie

Les ions à mesurer transitent initialement au travers d'un analyseur en énergie qui a pour rôle de discriminer les ions en énergie, quelles que soient leurs masses. Entre l'orifice d'entrée dans le spectromètre (de diamètre 100  $\mu\text{m}$  dans notre cas) et cet analyseur en énergie, le spectromètre applique une différence de potentiel ( $V_A - V_E$ ) où  $V_E$  est l'énergie qu'on peut lire sur l'axe des abscisses de nos spectres résolus en énergie et  $V_A$  une tension de 40 V. Cette dernière valeur est fixée par le constructeur et correspondant à la tension nécessaire pour que les ions puissent traverser l'analyseur. Sachant que la tête du spectromètre est à la masse, les ions chargés une fois ( $z=1$ ) entrent donc dans le spectromètre avec une énergie de  $(\varepsilon_k + eV_p)$  et les ions chargés deux fois avec  $(\varepsilon_k + 2eV_p)$ , où  $\varepsilon_k$  est l'énergie cinétique des ions à l'entrée du spectromètre, cette dernière étant due aux collisions lors de leur transport vers le spectromètre et aux caractéristiques électriques du plasma et de la cathode. D'autre part,  $eV_p$  correspond à l'énergie que gagnent les ions en étant accéléré par le plasma au potentiel  $V_p$ . La valeur  $V_E$  lue sur les spectres des ions une fois chargés doit donc vérifier la formule suivante :

$$\varepsilon_k + eV_p + e(40 - V_E) = 40e \quad (2.3)$$

Prenons par exemple le cas  $\varepsilon_k=0$  et  $V_p = 20$  V, soit des ions d'énergie 20 eV,  $V_E = 20$  V vérifie bien l'équation ci-dessus (Si  $\varepsilon_k=2$  eV et  $V_p = 20$  V, soit des ions de 22 eV,  $V_E = 22$  V vérifie bien l'équation ci-dessus). Pour les ions chargés deux fois, cette équation devient :

$$\varepsilon_k + 2eV_p + 2e(40 - V_E) = 80e \quad (2.4)$$

En appliquant le même exemple que ci-dessus ( $\varepsilon_k = 0$  et  $V_p = 20$  V, soit des ions d'énergie  $2*20 = 40$  eV),  $V_E = 20$  V vérifie encore une fois cette dernière équation. Il ne faut donc pas oublier de multiplier l'axe des abscisses (énergie) des spectres mesurés par 2 dans ce cas (ou par  $z$  qui correspond à une charge supérieure à 1 dans le cas d'ions multichargés).

En sortie de cet analyseur en énergie, les différents ions sont sélectionnés en énergie mais pas encore en masse. Un filtrage en masse est alors nécessaire pour connaître la nature des ions incidents. Cela peut être obtenu en seconde étape avec un filtrage selon le rapport  $m/z$  qui est réalisé lors du passage des ions au sein du filtre de masse quadripolaire.

#### 2.4.2.2. Le filtre de masse quadripolaire

Ce filtre est constitué de quatre barres colinéaires (voir figure 2.13) entre lesquelles le faisceau d'ions transite. Un potentiel électrique oscillant  $\varphi$  est appliqué entre les quatre barres du filtre. Ce dernier est défini comme suit :

$$\varphi = \frac{(U - V \cos(\omega t))(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad (2.5)$$

où  $r_0$  est la distance entre les barres et l'axe central Oz, U un potentiel continu et  $V \cos(\omega t)$  une tension oscillante à haute fréquence.

Le potentiel  $\varphi$  est le même pour les barres situées sur l'axe y et de signe opposé pour celles sur l'axe x (voir figure 2.13). Grâce à l'expression de ce potentiel  $\varphi$ , on obtient trois équations différentielles décrivant le mouvement des ions. En effectuant un changement de variables, on obtient les équations de Mathieu [[Mathieu Function -- from Wolfram MathWorld, Abramowitz1972](#)] dont les solutions nous donnent :

$$\frac{d^2x}{d\left(\frac{\omega t}{2}\right)^2} + x(a_x - 2q_x \cos 2) = 0 \quad (2.6)$$

$$\frac{d^2y}{d\left(\frac{\omega t}{2}\right)^2} - y(a_y - 2q_y \cos 2) = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{d^2z}{d\left(\frac{\omega t}{2}\right)^2} = 0 \quad (2.8)$$

avec  $\frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2} = a_x = -a_y$  et  $\frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2} = q_x = -q_y$

En fonction des valeurs de  $m/z$ , U et V, les ions qui vérifient ces équations traversent le quadripôle avec une trajectoire oscillante et peuvent sortir du filtre sans toucher les barres. Les

autres ions subissent des déviations importantes et se neutralisent principalement au contact des barres du quadripôles et des parois du filtre de masse.

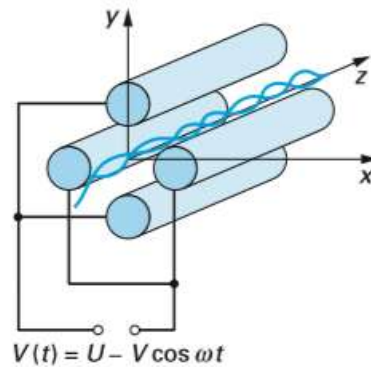


Figure 2.13 : Vue 3D d'un analyseur quadripolaire fourni par le constructeur Hiden

## 2.5. Réalisation des dépôts et leurs caractérisations

Les dépôts ont été réalisés sur un porte-substrat chauffant et polarisable de UHV designer (figures 2.14 et 2.15). Ce porte-substrat est également monté sur une translation linéaire afin d'ajuster finement la distance entre la surface de la cible de pulvérisation et le substrat sur lequel est réalisé le dépôt. A noter que notre cathode magnétron n'est pas alignée sur l'axe de la bride contrairement à notre porte substrat. Ceci entraîne un décalage entre les deux axes de symétrie qui implique dans nos conditions des dépôts non homogène.

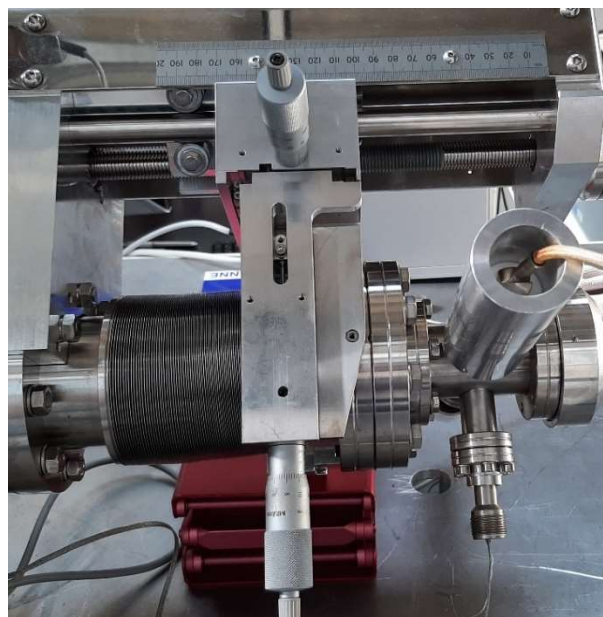
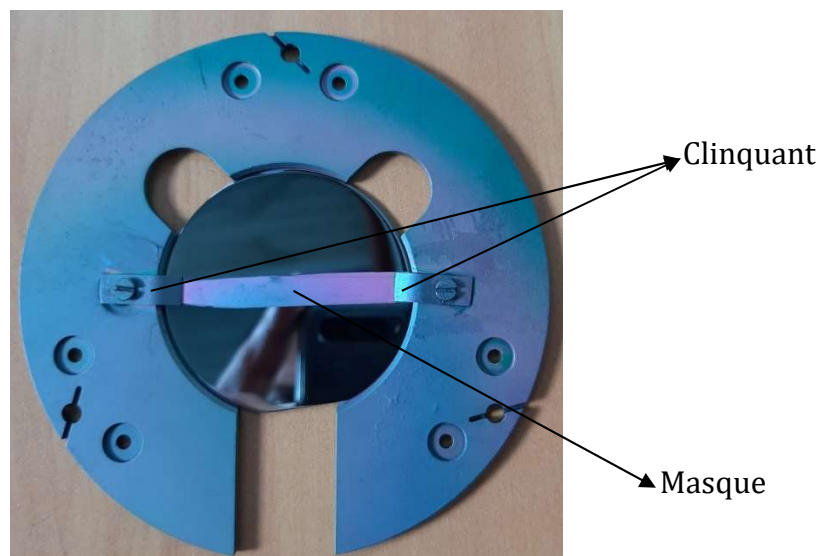


Figure 2.14 : Photographie du porte-substrat chauffant

Avec ce porte-susbrat, il est possible d'appliquer une source de polarisation DC ou RF. Dans notre cas, la polarisation est faite à l'aide d'un générateur DC. Cette source est connectée sur le porte-échantillon au niveau des tiges de maintien du porte-susbrat représenté par les trois trous avec un angle de  $120^\circ$  entre eux sur la figure 2.14. Cette polarisation a été utilisée pour le dépôt de Ti sur des substrats du laboratoire GREMI présentés par la suite.

Ce porte-susbrat permet de chauffer les échantillons par rayonnements IR, ce qui permet un découplage expérimental net avec la polarisation du substrat lors des phases de dépôts. Les rayonnements sont émis à partir d'une chaufferette en sSiC (solid Silicon Carbide). Ce matériau est choisi pour sa résistance aux chocs thermiques/mécaniques et électriques. Il est chimiquement inerte à haute température. L'utilisation de ce matériau permet un chauffage uniforme de l'échantillon. La température est mesurée par un thermocouple type « C ». C'est un thermocouple à base de matériaux réfractaires pouvant mesurer une température comprise entre 0 et  $2320^\circ\text{C}$  contrairement au thermocouple « k » à base de métaux usuels pouvant mesurer une température comprise entre  $-200$  et  $1200^\circ\text{C}$  par exemple.

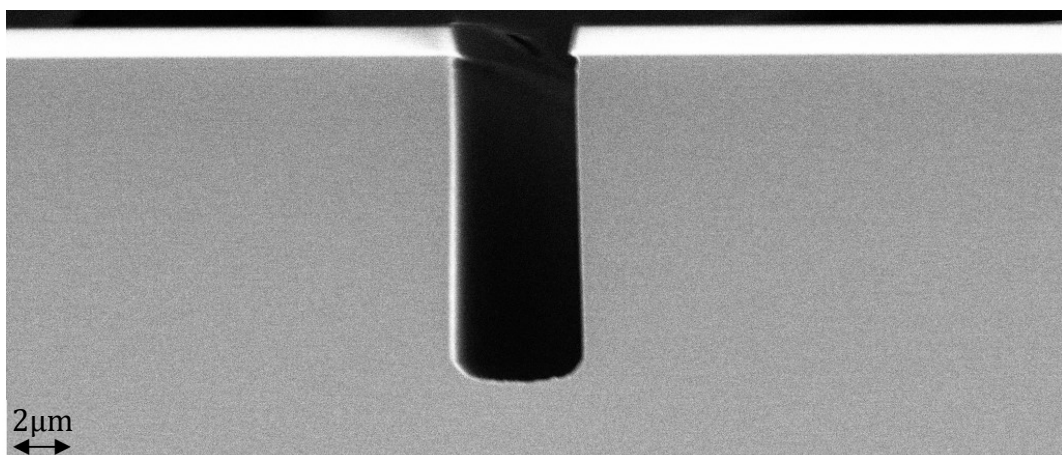
Pour chaque dépôt, le substrat est maintenu par deux clinquants en acier inox faisant office de système de clampage. Le maintien du substrat peut alors être fait dans n'importe quelle orientation, notamment en position vertical dans notre cas. Pour pouvoir réaliser des mesures de hauteur de marche par profilométrie, un masquage à l'aide d'une bande de wafer de silicium a été réalisé, comme on peut le voir au centre de la figure 2.15. L'utilisation d'un morceau de wafer permet d'obtenir un masquage avec la meilleure planéité possible.



*Figure 2.15 : Photographie montrant le système pour maintenir un wafer de silicium sur notre porte-susbrat chauffant de manière verticale*



Deux types de substrats ont été utilisés durant la thèse. Les premiers sont des wafers de silicium ayant une orientation cristalline (100). Avant tous les dépôts, ils sont préalablement nettoyés dans un bac à ultrasons pendant 10 min à l'acétone puis à l'éthanol, et finalement séchés par azote avec une qualité 99.8 %. Une fois propres, les wafers sont ensuite installés sur le porte-substrat au moyen du système de clampage d'échantillon. Les deuxièmes types de substrats sont également des échantillons en silicium mais ceux-ci ont subi au préalable une gravure anisotrope par plasma ICP. Ces échantillons nous ont été généreusement fournis par l'équipe du Pr. R. DUSSARD et Dr. T. TILLOCHER du laboratoire GREMI à Orléans, spécialistes de la cryo-gravure par voie sèche. La figure 2.16 montre le type d'échantillons gravés sur lesquels quelques dépôts magnétron ont été réalisés. Il s'agit d'une image en coupe transverse de ce type d'échantillons réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais). La gravure clairement définie sur l'image présente une très forte anisotropie et relève des bords de tranchée lisses et sans rugosité apparente. Il est à noter qu'une épaisse couche à motifs de  $\text{SiO}_2$ , visible partiellement sur la micrographie MEB (en haut, de chaque côté de la tranchée), a permis de faire le masquage du substrat de silicium lors de la gravure plasma. En effet, la grande différence de sélectivité de gravure lors de l'étape de gravure par plasma entre le Si et le  $\text{SiO}_2$  permet de ne graver que le silicium aux endroits où le masque de  $\text{SiO}_2$  est ouvert. Une fois la gravure terminée, ce masque de  $\text{SiO}_2$  est alors éliminé au moyen d'une attaque chimique de ce dernier dans un bain d'acide fluorhydrique HF. Cette dernière étape a également été réalisée au laboratoire GREMI. Ces échantillons subissent par ailleurs la même procédure de nettoyage que les premiers types de substrats de Si avant d'être installés sur le porte-substrat.



*Figure 2.16 : Image MEB d'une tranchée sans dépôt qui servira (voir chapitre 3) pour étudier le remplissage de la tranchée avec un dépôt de titane*

Les dépôts sur wafers de silicium ont alors été réalisés dans différentes conditions plasma pour étudier, entre autres, leurs épaisseurs et leurs cristallinités en fonction de la température du porte-substrat. L'épaisseur des dépôts a été mesurée par profilomètre et vérifiée

par microscopie électronique à balayage. La cristallinité des dépôts a été obtenue par diffraction des rayons X et la topographie de surface par MEB (voir chapitres 3).

Ces dépôts ont été réalisés pour l'étude de l'épaisseur en fonction de l'endroit déposé sur des substrats complexes (tranchées). Les épaisseurs ont été étudiées par MEB. Contrairement au dépôt sur wafer de silicium dont l'épaisseur a été mesurée par profilométrie.

### 2.5.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

La mesure par profilométrie repose sur l'interaction d'un stylet ou d'une pointe avec une surface. Un profilomètre sert à mesurer une hauteur de marche ou un profil et la rugosité de surface. Le stylet est monté sur un élément piézoélectrique pouvant être déplacé suivant un axe vertical et l'échantillon est posé sur une platine déplaçable selon deux axes horizontaux. Dans notre cas, le profilomètre sert à mesurer une hauteur de marche. Nous commençons la mesure à l'endroit où ont été positionnés le masque sur les échantillons. Le résultat correspond directement à l'épaisseur de notre couche mince (figure 2.17).

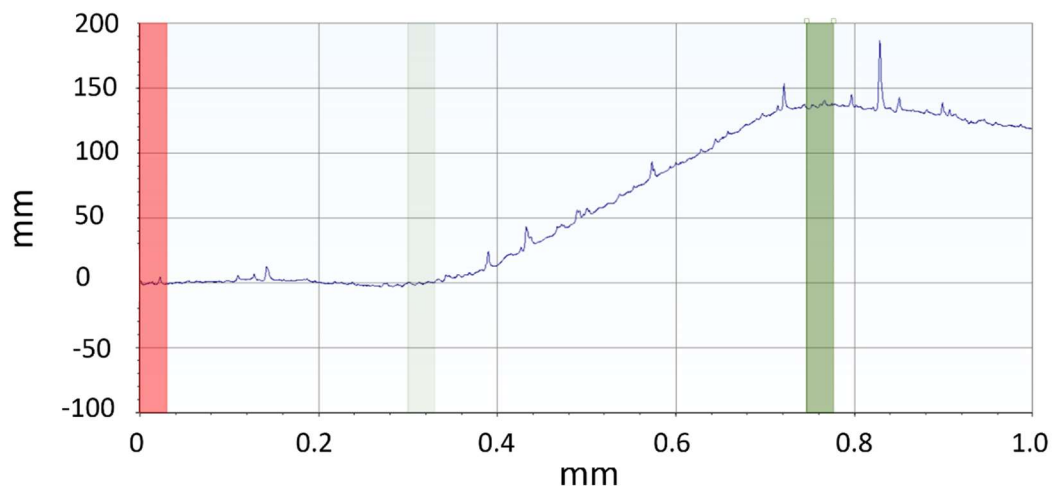


Figure 2.17 : Mesure par profilométrie de l'épaisseur d'un dépôt de 4H d'oxyde de titane réalisé en régime HiPIMS avec une durée de décharge de  $20 \mu s$ , à une pression de  $0.7 Pa$ ,  $10 \% O_2$   $\langle P \rangle_T = 45 W$  et  $T = 1 ms$ .

### 2.5.2. Mesure de la cristallinité par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons x avec les électrons du matériau. En fonction de la cristallinité du matériau et donc de l'orientation du réseau, lors de l'interaction avec la matière, ces faisceaux sont diffractés dans différentes directions. Grâce à la relation de Bragg donnée par (2.9), il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline que l'on appelle les paramètres de maille. Ces paramètres se distinguent

en trois distances (a,b,c) et trois angles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Ces paramètres permettent de déterminer la géométrie de la maille. On obtient aussi les symétries de la maille. Il est notamment possible de connaître la position des atomes dans la maille en fonction de leur nature.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

$d_{hkl}$  étant la distance inter réticulaire séparant deux plans de la même famille (h,k,l) (figure 2.18),  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident,  $n$  est l'ordre de diffraction et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

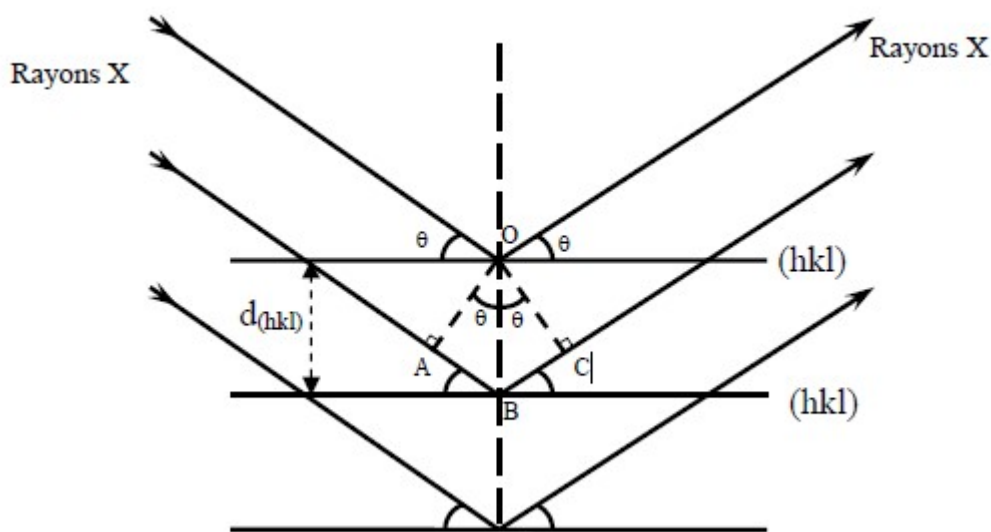


Figure 2.18 : Représentation schématique du processus de diffraction de Bragg. Issue de [El Khal 2017]

Le diffractomètre utilisé durant cette thèse est le diffractomètre D8 Advance (figure 2.19). Celui-ci est constitué d'un tube en céramique avec une anode de cuivre et une alimentation de 40 kV/40 mA, d'un monochromateur en germanium (111) primaire permettant de filtrer les raies  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Il est équipé d'une platine tournante où l'on dépose l'échantillon pour obtenir une homogénéisation de la mesure faite sur l'échantillon. Ce dernier est fixé grâce à une pâte adhésive sur un substrat circulaire en plastique n'interagissant pas avec le faisceau X. Ce diffractomètre est en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ , c'est-à-dire que la source est fixe, l'échantillon est animé d'une rotation  $\theta$  et le détecteur est quant à lui animé d'une orientation  $2\theta$ . Cette configuration permet de mesurer plus de signal, plus d'intensité et les profils de raies sont mieux définis.

La mesure est réalisée dans chaque cas entre 0 et 80° en configuration  $2\theta$  et accumulée pendant une heure afin d'obtenir le meilleur ratio signal/bruit possible.

La position et l'intensité des différents faisceaux diffractés sont collectées pour obtenir un diffractogramme. Celui-ci peut se composer de plusieurs pics à des angles bien définis (figure 2.20) et correspondant à des symétries de la structure cristalline communément appelées

groupes d'espaces [Litvin 2011]. Ce diffractogramme a été réalisé à partir d'un dépôt de dioxyde de titane. Deux phases cristallines sont visibles l'anatase (A) et le rutile (R). Plusieurs orientations sont observables comme l'orientation 101 de l'anatase noté 101 A sur la figure 2.20. Les pics visibles à  $2\theta = 33$  et  $66^\circ$  correspondent au Silicium.

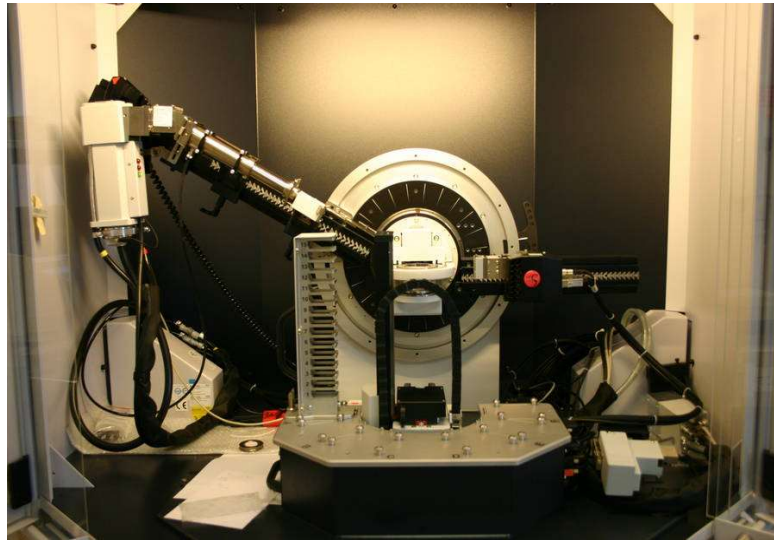


Figure 2.19 : Photographie du diffractomètre D8 Advance de l'IJL, en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ .

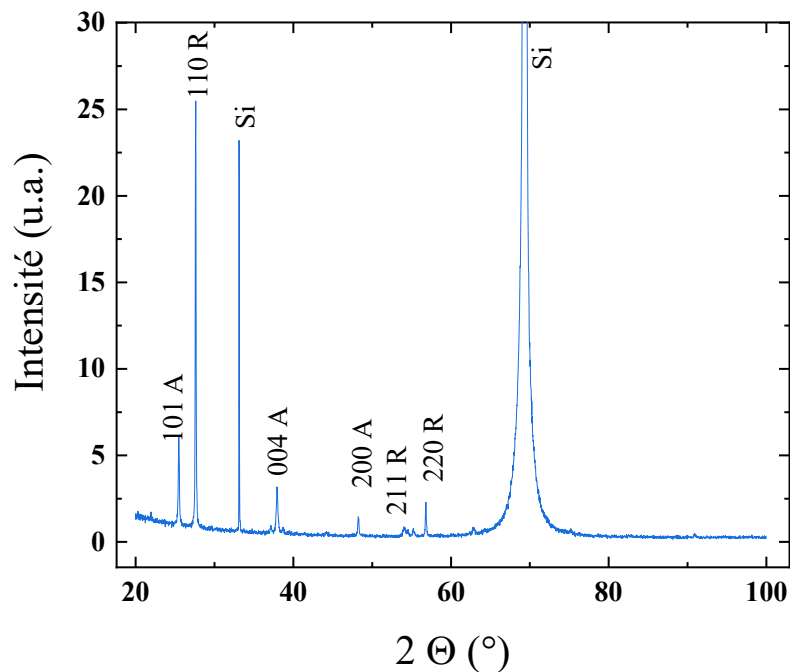


Figure 2.20 : Diffractogramme obtenu par le D8 advance pour un dépôt réalisé en régime HiPIMS avec une durée de décharge de  $20\mu\text{s}$  à une pression de  $0.7\text{ Pa}$ ,  $10\% \text{O}_2$   $\langle P \rangle_T = 45\text{ W}$  et  $T = 1\text{ ms}$

### 2.5.3. Le microscope électronique à balayage

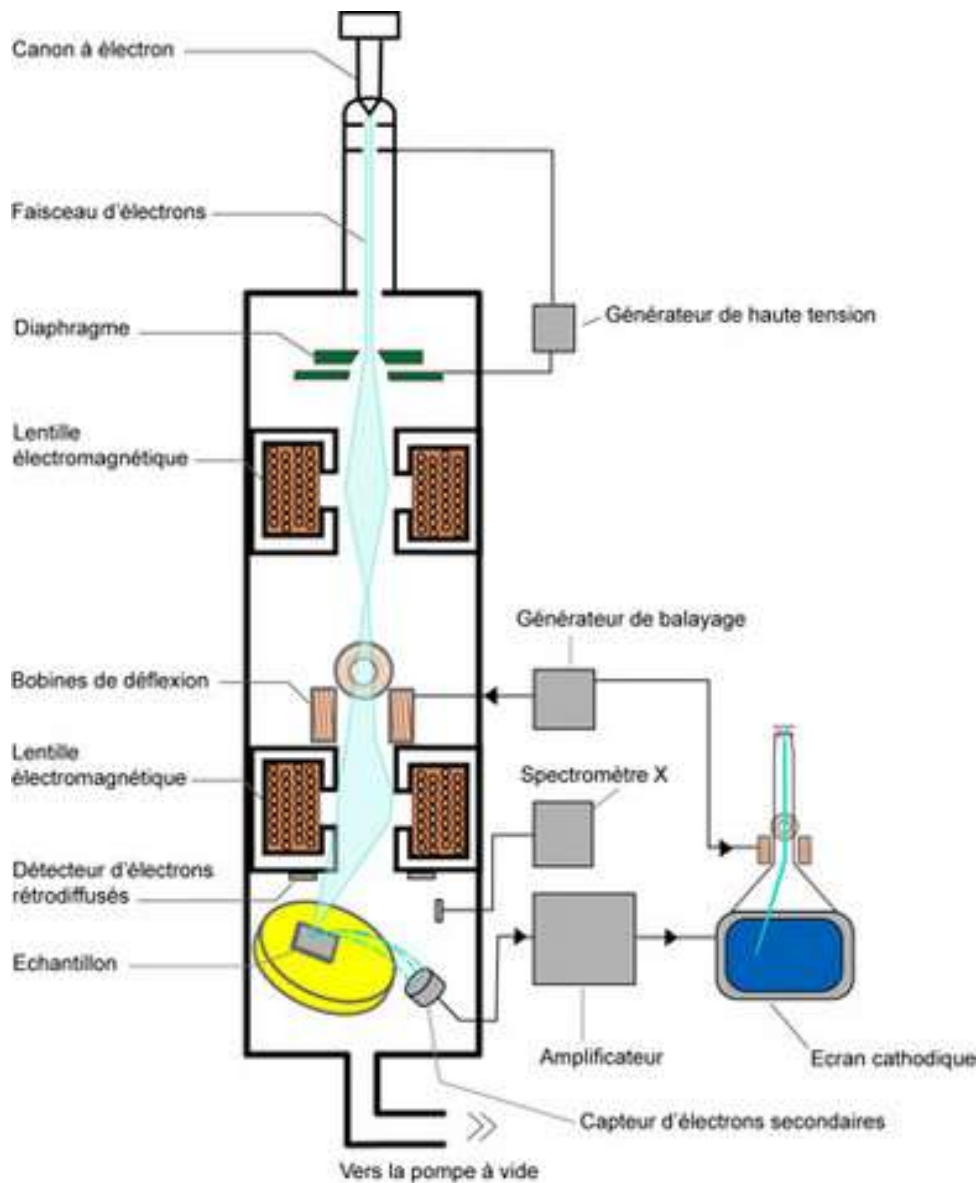
Contrairement à la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la surface d'un échantillon et la balayer entièrement pour obtenir une image ou une analyse de cette dernière. L'interaction entre ce faisceau et les atomes de l'échantillon peut engendrer plusieurs types d'espèces. Ces espèces sont différentes en fonction de l'endroit où se produisent les collisions. Ces différentes espèces peuvent être des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et parfois des rayons x qu'on mesure avec des détecteurs spécifiques. Dans notre cas, seuls les électrons secondaires et les rétrodiffusés nous intéressent. En effet, lorsqu'un électron primaire issu du faisceau principal cède de l'énergie à un ou plusieurs électrons de l'échantillon, cela provoque l'éjection d'un ou plusieurs électrons d'une couche électronique profonde qu'on appelle électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés se produisent lors d'une collision quasi-élastique entre les électrons du faisceau et les protons noyau d'un atome. Ces électrons sont alors déviés à cause de la charge du noyau dans des directions proches de leurs directions de départ. Le nombre d'électrons rétrodiffusés dépend du numéro atomique des atomes.

Le microscope est composé d'une colonne et d'une chambre (voir figure 2.21). Dans la colonne se trouve un canon à électrons, des lentilles électrostatiques et des diaphragmes et ce qui sert à produire et accéléré le faisceau d'électrons. La chambre se constitue d'un endroit où se place l'échantillon et d'une pompe à vide.

En fonction de l'emplacement du détecteur d'électrons secondaires, la sensibilité à la topographie sera différente. Lorsque le détecteur est parallèle à la surface de l'échantillon dans la chambre, on parle de mode SE (secondary electron). Si le détecteur est placé dans la lentille objectif (dans la colonne), de manière quasi-perpendiculaire à l'échantillon, on parle alors de mode InLens. Ce mode est moins sensible à la topographie de surface cependant la résolution est meilleure puisque le taux d'émission secondaire est plus important. Pour détecter les électrons rétrodiffusés, le détecteur est placé dans la chambre, on parle de mode BSE (back scattered electron). Ce mode peut fournir une information sur la topographie mais nous informe surtout sur la composition chimique de la surface du matériau. Plus la surface sondée a un numéro atomique moyen important, plus l'image obtenue de cette surface sera claire.

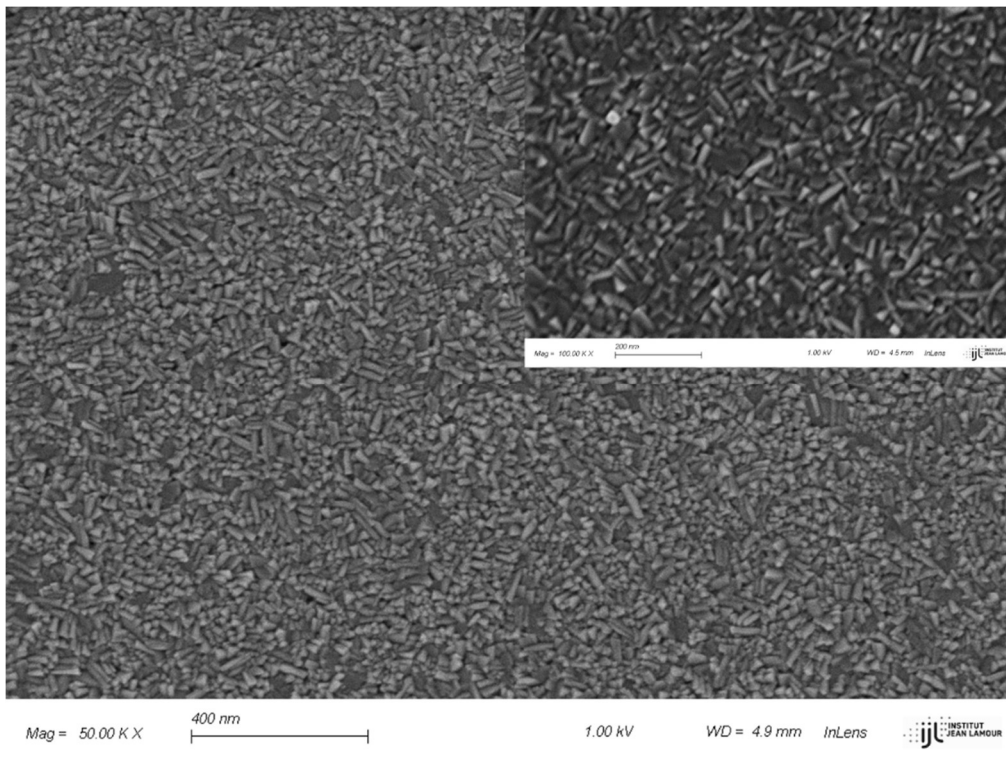
Le MEB utilisé durant cette thèse est un MEB ZEISS GeminiSEM 500 possédant un canon à effet de champ (FEG) de type Schottky, un mode haut vide (HV), une tension d'accélération comprise entre 0.02 et 30 kV. Appliqué une tension de 15 kV permet d'obtenir une résolution spatiale de 0.6 nm alors qu'une tension de 11 kV permet d'obtenir une résolution de 1.1 nm. Les trois modes présentés précédemment peuvent être utilisés. Dans notre cas, uniquement le mode Inlens a été utilisé au cours de la thèse. Nos dépôts n'étant pas ou peu conducteurs, nous avons utilisé une tension de 1kV afin d'éviter au maximum les effets d'accumulation de charges lors de l'acquisition des images MEB.

Une image d'un dépôt de dioxyde de titane de 4H réalisé en régime DC à une pression de 0.7 Pa, 10 %O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux avec une température de 400 °C au niveau du porte substrat est présentée figure 2.22. Pour réaliser cette image, le mode Inlens a été utilisé.



### Le microscope électronique à balayage

Figure 2.21 : Schéma d'un microscope électronique à balayage, issu de [CEA]



*Figure 2.22 : Image d'un dépôt d'oxyde de titane de 4h en mode InLens réalisé en mode DC chauffé à 400 °C. La pression est de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, P<sub>DC</sub>=70 W et T=1 ms*

# Chapitre 3 : Caractérisations paramétriques du procédé plasma R-HiPIMS et des dépôts de couches minces

---

La première partie de ce chapitre 3 sera consacrée à la caractérisation du régime HiPIMS et des différentes espèces présentes dans celui-ci en fonction des paramètres tels que le temps de décharge, la teneur en oxygène dans le mélange gazeux  $O_2/Ar$  et la pression de ce dernier. Pour ce faire, divers diagnostics ont été mis en œuvre. La première repose principalement sur les mesures de courants et de tensions obtenues par deux sondes présentées dans le chapitre 2. Ces mesures permettent d'obtenir une évolution temporelle de la tension et du courant. Le deuxième diagnostic pour caractériser le plasma est la spectroscopie optique d'émission (SOE) qui permet d'obtenir aisément et de manière non-intrusive l'évolution de différentes espèces radiatives du plasma en fonction des conditions expérimentales. Le dernier diagnostic est la spectrométrie de masse (SM) qui permet d'obtenir des informations sur la nature des ions générés par le plasma et qui sont susceptibles d'interagir au niveau des dépôts à réaliser. Cette première partie de chapitre permettra finalement de réaliser une comparaison relative des évolutions des ions mesurés par les deux diagnostics que sont la SOE et la SM afin de savoir s'il est possible par le biais de la SOE d'obtenir les mêmes informations que par SM.

La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation de dépôts de type  $TiO_2$ . Ce matériau est largement étudié depuis plusieurs décennies et est utilisé dans de nombreux domaines applicatifs comme dans certains appareils optiques et électroniques [87,88], la détection de gaz [89], la purification de l'eau [90,91] ou encore dans les panneaux photovoltaïques (troisième génération) [92]. Les couches minces de dioxyde de titane présentent un large éventail de propriétés chimiques et physiques intéressantes telles qu'une constante diélectrique élevée, un indice de réfraction élevé, une bonne stabilité thermique et chimique, une activité photo-catalytique [92,93] mais également une biocompatibilité avérée [94]. Une étude par analyse DRX en fonction de la température de cristallisation des dépôts et une comparaison entre le régime DC et HiPIMS sera présentée. A cette comparaison sera associée des images MEB afin d'observer un changement de morphologie des cristaux en fonction de la température du porte-substrat. En complément, deux autres comparaisons seront présentées, à savoir en fonction du temps de décharge et en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. Cette deuxième partie de ce chapitre se clôturera sur un début d'étude du taux de remplissage des dépôts obtenus (avec des échantillons 3D fournis par le Laboratoire GREMI d'Orléans) en fonction du temps de décharge en régime HiPIMS, soit en fonction de la puissance impulsionnelle puisque la puissance moyenne par période est ici fixe. Le taux de



remplissage obtenue lors des dépôts en régime HiPIMS sera alors comparée à celui obtenu en régime DC.

### 3.1. Caractérisation du plasma

L'objectif de cette première partie de la caractérisation du régime R-HiPIMS est d'exploiter les résultats obtenus par les mesures de sondes courant-tension, par SOE et par SM. Ces résultats montrent, selon les paramètres choisis, l'évolution du courant, de la tension, des intensités des raies d'émission des différentes espèces dans le plasma, ainsi que l'évolution des différentes populations des différents ions ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{++}$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$  et  $\text{O}_2^+$ ). Afin de caractériser au mieux l'évolution de ces quantités, les paramètres ajustables de la décharge retenus pour cette étude sont la pression, la teneur en oxygène dans le mélange gazeux et le temps de décharge. Cette étude a la double ambition de devoir mener une meilleure compréhension du régime R-HiPIMS d'une cible de Ti en gaz Ar/O<sub>2</sub> mais également de déterminer quelles peuvent être les conditions de contrôle de ce procédé de dépôt par SOE.

#### 3.1.1. Mesures électriques de courant et de tension

##### 3.1.1.1. Effet de la pression

Pour commencer, rappelons que nous travaillons à puissance moyenne de consigne fixe, à savoir  $\langle P \rangle_T \sim 45$  W. La puissance moyenne de nos décharges n'est malgré tout pas totalement constante puisqu'elle fluctue d'environ 2% entre deux durées de décharge  $T_d$  distinctes et consécutives. Par ailleurs, aux durées courtes ( $T_d = 10$  et  $20$   $\mu\text{s}$ ), le générateur n'est pas capable d'assurer une puissance de sortie correcte, accusant une différence d'environ 20 % inférieure à la puissance de consigne. Le tableau 3.1 consigne les différentes valeurs électriques obtenues avec nos décharges en fonction de  $T_d$ .

Tableau 3.1: Valeurs du courant, de la tension et des puissances associées à la durée de décharge  $T_d$ . La pression est de 0.7 Pa, avec 2 % O<sub>2</sub> dans le mélange Ar/O<sub>2</sub>

$T_d$ ( $\mu\text{s}$ )	10	20	30	40	60
$\langle  U_d  \rangle_{T_d}$ (V)	543	496	488	481	466
$\langle I_d \rangle_{T_d}$ (A)	6.4	4.4	3	2.3	1.5
$\langle P \rangle_{T_d}$ (kW)	3.4	2.1	1.4	1.1	0.8
$\langle P \rangle_T$ (W)	40	41	43	43	45

Nous allons maintenant présenter l'évolution générale de nos mesures de courants et de tensions comme montré en exemple sur la figure 3.1, ici pour une durée de décharge de  $20 \mu\text{s}$ , une période HiPIMS de  $1 \text{ ms}$  et une puissance moyenne de consigne  $\langle P \rangle_T \sim 45 \text{ W}$ . Le générateur commence par appliquer un front de tension négative sur la cathode à  $t = 0 \mu\text{s}$  et un régime capacitif persiste pour  $t$  compris entre  $0$  et  $\sim 2 \mu\text{s}$  jusqu'à la mise en place d'un régime résistif correspondant à l'augmentation progressive du courant au-delà de  $2 \mu\text{s}$  et donc à la génération du plasma par l'ionisation du gaz plasmagène. En gaz Ar, les ions  $\text{Ar}^+$  sont donc attirés vers la cible et viennent l'impacter. Les oscillations sur le courant et la tension en début et en fin de décharge sont dues au fait que le générateur essaye d'accorder son impédance avec l'impédance du plasma en ajustant la tension, ce qui modifie le courant et inversement jusqu'à atteindre une stabilité, caractérisée ici par le plateau de tension à  $-485 \text{ V}$ . Cela provient du circuit de commutation de notre générateur [Klein 2017]. Par ailleurs, il est important de noter que malgré le fait qu'une stabilité en tension est atteinte entre  $10$  et  $20 \mu\text{s}$  dans cet exemple, le courant de décharge ne cesse d'augmenter : l'impédance du plasma continue d'évoluer et le générateur est alors capable de suivre cette évolution sur cette gamme de temps. A la coupure, le générateur n'est pas en mesure d'évacuer instantanément le courant malgré une bascule de tension forcée. Cette bascule de tension peut entraîner la génération d'une inversion de polarité sur la tension ainsi que les oscillations électriques précédemment décrites.

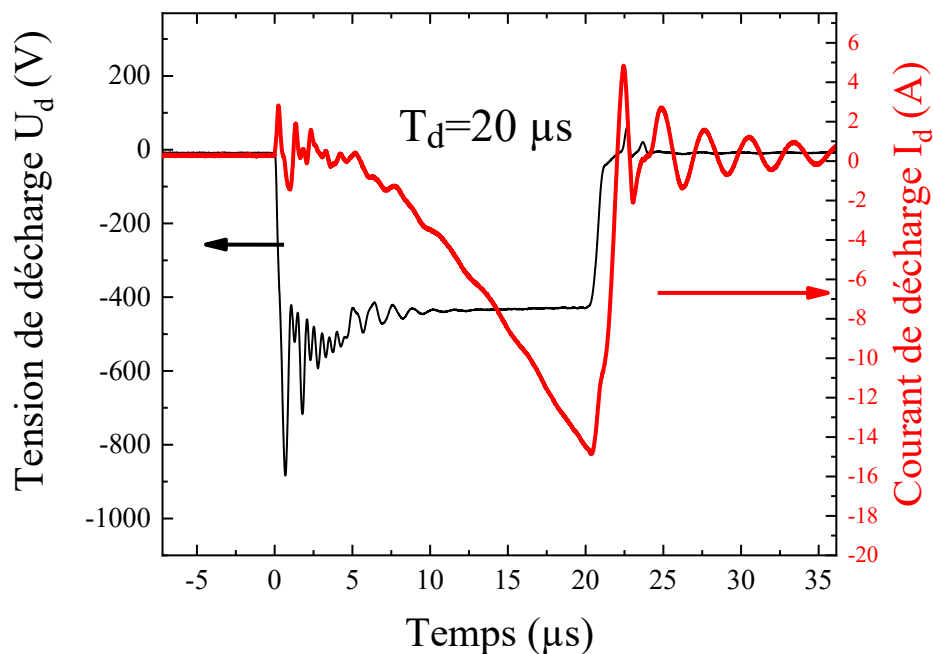


Figure 3.1 : Evolutions temporelles de la tension  $U_d$  et du courant  $I_d$ . La pression est de  $0.7 \text{ Pa}$  en Ar pur,  $T=1 \text{ ms}$  et  $\langle P \rangle_T \sim 45 \text{ W}$

Les figures 3.2 et 3.3 permettent d'observer les évolutions du courant et de la tension, en Ar pur, pour différentes durées de décharge (10, 20, 40 et 60  $\mu\text{s}$ ) mais aussi pour différentes pressions de travail (0.7, 1.4, 2.1, 4.2 et 8.4 Pa).

De plus, il faut noter que les expériences aux pressions de 0.7 à 2.1 Pa et de 2.1 à 8.4 Pa ont été réalisées à des périodes différentes, les conditions de décharge comme les états des parois du réacteur et de la cible ne sont donc pas les mêmes. Dans la prochaine section, nous allons différencier ces deux séries de la manière suivante :

- 0.7 Pa , 1.4 Pa et 2.1 Pa

- 2.1\* Pa, 4.2\* Pa et 8.4\* Pa

Les valeurs de courant et de tension en fonction de la pression ne peuvent donc pas être comparées entre les deux séries, comme pour l'intensité du signal TA\_SOE dans la prochaine section 3.1.2.

Tout d'abord, on remarque que pour  $T_d = 10 \mu\text{s}$ , une stabilité des caractéristiques électriques de la décharge est atteinte juste avant la coupure pour un laps de temps relativement court, à savoir d'environ 3  $\mu\text{s}$ . Cette durée de décharge de 10  $\mu\text{s}$  semble de toute évidence trop courte pour que le générateur puisse stabiliser la tension en fonction de l'impédance du plasma, quelle que soit la pression de travail. Il est également remarquable que la durée nécessaire à la stabilisation de la tension appliquée soit globalement la même pour toutes les conditions présentées ici, soit d'une durée d'environ 7  $\mu\text{s}$ . Seuls les cas à  $T_d = 40 \mu\text{s}$  et 60  $\mu\text{s}$  et  $p = 0.7 \text{ Pa}$  allongent cette durée puisque les conditions de pression et de tension deviennent probablement limites pour maintenir le plasma : l'intensité du courant de décharge est plus faible à  $p = 0.7 \text{ Pa}$  qu'à plus haute pression lors des premières  $\mu\text{s}$  de l'impulsion haute tension. Aux temps longs, donc au-delà de la durée de stabilisation électrique du système, le générateur semble pleinement opérationnel et une comparaison relative des mesures des courbes de courants et de tensions devient facile. On notera par ailleurs qu'à partir de  $T_d = 40 \mu\text{s}$ , l'impédance du plasma atteint une valeur stable en fin d'impulsion puisqu'un plateau de tension et de courant sont tous deux atteints, comme le montre les figures 3.2-c/d et 3.3-c/d.

Une autre remarque d'importance est que plusieurs inversions de polarités (entouré par une ellipse sur la figure 3.2) sont mesurées après la coupure de la décharge pour  $T_d = 10 \mu\text{s}$  et  $T_d = 20 \mu\text{s}$  (et quelque fois pour  $T_d = 40 \mu\text{s}$ ). Ces derniers apparaissent systématiquement pour des durées d'impulsions HiPIMS inférieures à 20  $\mu\text{s}$  et lorsque le courant de décharge avant la coupure est toujours en augmentation et est supérieur à 10 A. L'impact de cette inversion de polarité est étudié en sous-section 3.1.3.1, mais nous pouvons dès à présent associer cette dernière au fonctionnement même du générateur qui ne parvient pas à réguler correctement la puissance, donc la variation de tension appliquée à la cathode, lors de la coupure.

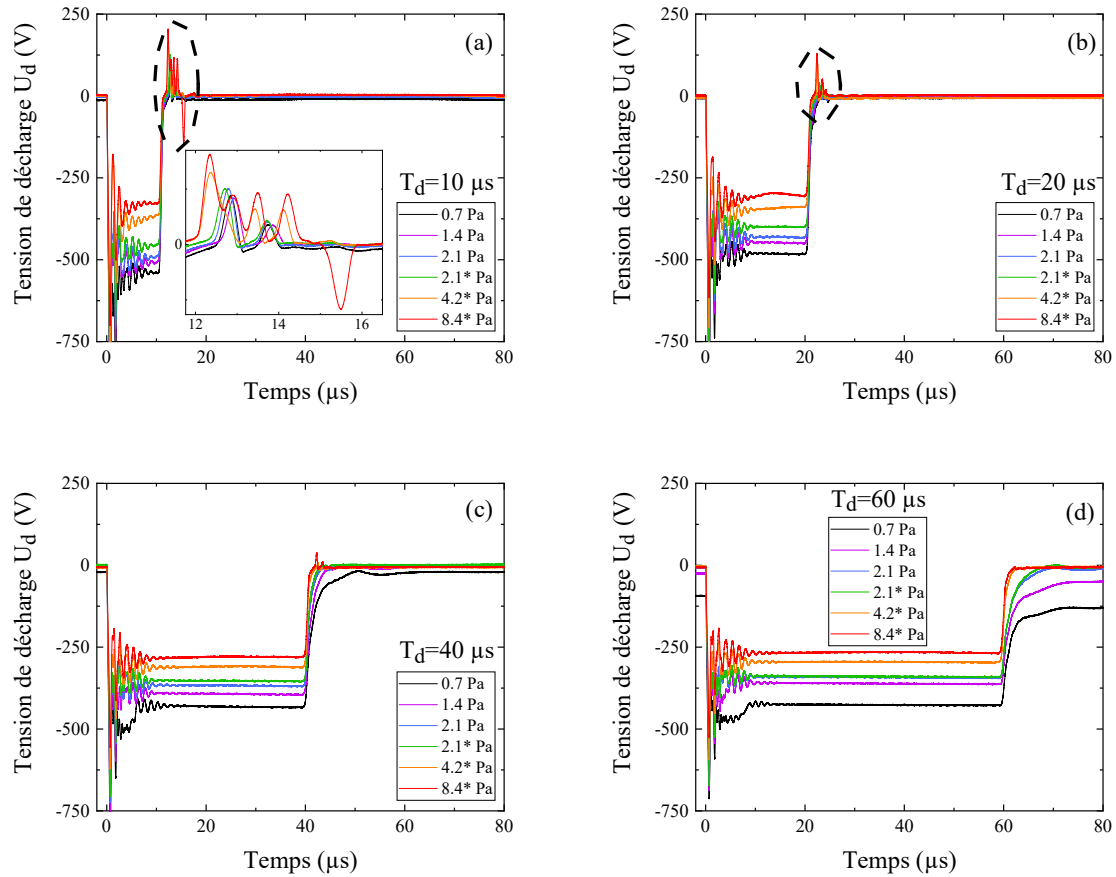


Figure 3.2 : Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction de la pression, pour différentes durées de décharge (a)  $10 \mu\text{s}$ , (b)  $20 \mu\text{s}$ , (c)  $40 \mu\text{s}$  et (d)  $60 \mu\text{s}$ , en Ar pur,  $T=1 \text{ ms}$  et  $\langle P \rangle_T \sim 45 \text{ W}$

Les figures 3.2 et 3.3 nous apportent aussi des informations sur l'évolution des caractéristiques courant-tension en fonction de la pression de travail. Il apparaît qu'en valeur absolue, la tension moyenne diminue et le courant moyen augmente lorsque la pression augmente, indépendamment de la durée  $T_d$ . Pour le courant, cette distinction est néanmoins plus difficile lors du passage de 0.7 à 1.4 Pa. Cette évolution inversée entre la tension et le courant est due au fait que nous travaillons à puissance de consigne fixée ( $\langle P \rangle_T \sim 45 \text{ W}$ ) et donc qu'un ajustement par le générateur sur la tension est fait pour maintenir cette puissance de consigne constante. Par conséquent, le générateur ne fait donc qu'adapter ses caractéristiques électriques de sortie en fonction du plasma généré dans le réacteur. La cause de ces évolutions de tensions et de courants peut alors être due à l'évolution du plasma lui-même. En effet, les dimensions du réacteur ainsi que la position de la cathode magnétron dans ce dernier ne changent pas ici. Par ailleurs, les variations de courants augmentent avec une augmentation de la pression. Nous pouvons donc supposer que la diminution observée de la tension appliquée à la cathode en fonction de l'augmentation de pression indique également que la longueur d'ionisation des atomes du gaz diminue aussi avec l'augmentation de la pression, c'est-à-dire

que l'efficacité d'ionisation augmente. Cela n'est évidemment valide que si la section efficace de collision des électrons avec les atomes du gaz Ar soit quasiment la même sur la gamme de pressions étudiée. Par analogie avec les conditions de claquage d'un gaz (dans notre cas de maintien du plasma), cette évolution de la tension de maintien de la décharge en fonction de la pression correspondrait à la partie gauche des tracés typiques de courbes de Paschen, soit la diminution de la tension avec l'augmentation du produit pression×distance abordée dans le chapitre 1 et dans la littérature [Biswas1979].

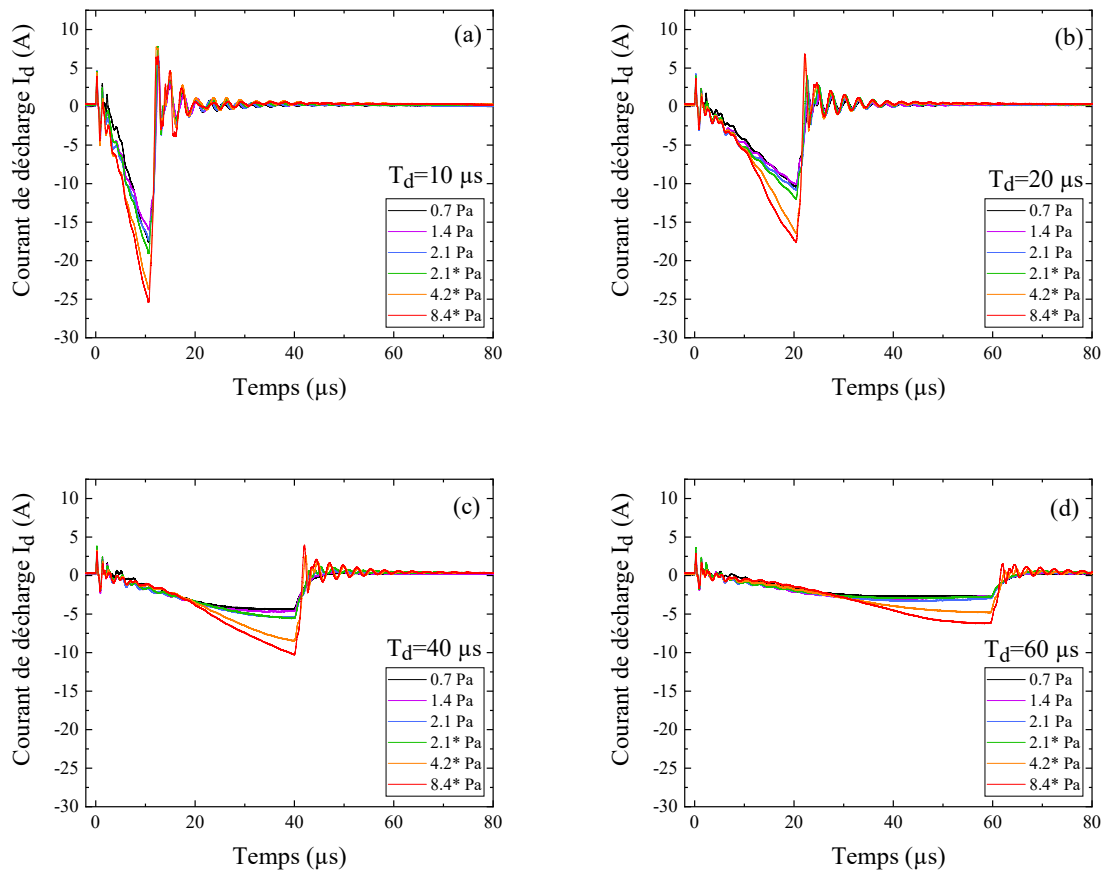


Figure 3.3 : Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction de la pression pour différentes durées de décharge, (a)  $10 \mu s$ , (b)  $20 \mu s$ , (c)  $40 \mu s$  et (d)  $60 \mu s$ , en Ar pur,  $T=1 ms$  et  $\langle P \rangle_T \sim 45 W$

### 3.1.1.2. Effet de l'oxygène

Pour continuer cette étude paramétrique, nous allons passer à l'effet de l'oxygène sur les mesures de courant et tension. Les tensions et les courants de décharge mesurés à un  $T_d$  de  $20 \mu s$  en régime HiPIMS avec une période  $T = 1 ms$  pour une teneur en oxygène allant de 0 à 5 %  $O_2$  sont représentés sur la figure 3.4. Quelle que soit la composition du mélange gazeux (mode métallique ( $[O_2] = 0 \%$ ) ; mode oxydé ( $[O_2] \geq 1 \%$ )) et pour les mesures de tensions et

de courants, une oscillation stable et amortie se produit à la montée en tension en raison du régime transitoire. Au-delà de 10  $\mu\text{s}$ , les oscillations amorties diminuent suffisamment et les mesures des valeurs électriques peuvent être facilement exploitées. Tout d'abord, on peut observer une augmentation de la valeur absolue de la tension d'environ 480 à 510 V, entre 10 et 12  $\mu\text{s}$ , dès que 1 %  $\text{O}_2$  est ajouté au gaz argon. Comme la puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  est fixée à  $\sim 45$  W, cette augmentation de tension intervient pour compenser la diminution du courant moyen sur  $T_d$  de 4.3 A à 3.9 A pour les modes métallique et oxydé (1 %  $\text{O}_2$ ), respectivement. Pour autant le courant maximum augmente comme dans l'étude de Fekete et al [Fekete 2019-a]. Lorsque la teneur en  $\text{O}_2$  dans le mélange gazeux est encore augmentée au-delà de 1 %, la valeur absolue de la tension commence à diminuer légèrement et le courant moyen pendant la décharge  $\langle I_d \rangle_{T_d}$  associé augmente en conséquence pour maintenir  $\langle P \rangle_T$  fixe. Deuxièmement, les formes des courbes de tension affichées dans l'encart de la figure 3.4-b diffèrent les unes des autres. Dès que le mode totalement oxydé est atteint ( $\geq 2$  %  $\text{O}_2$ ), la forme des impulsions de courant reste tout à fait inchangée, quelle que soit la teneur en  $\text{O}_2$ . En mode métallique, la tension présente un plateau à partir de 10  $\mu\text{s}$  et jusqu'à la fin de  $T_d$ , tandis qu'en mode oxydé, les mesures de tensions diminuent d'environ 3 % de manière quasi-linéaire sur la même plage de temps.

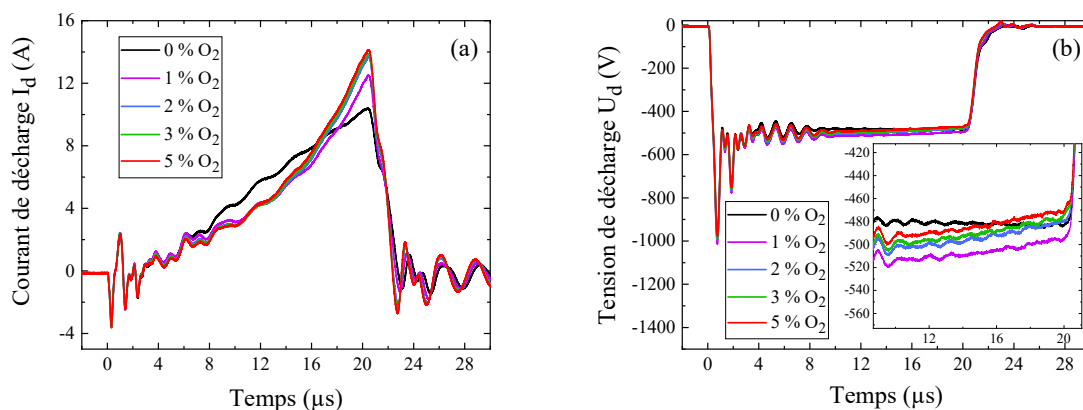


Figure 3.4: (a) Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  et (b) Evolution temporelle du courant de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=20$   $\mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T \sim 45$  W

En mode métallique, la variation temporelle du courant sur une impulsion de courant est due à l'ionisation du gaz argon suivie de l'ajout progressif d'une partie des atomes de titane pulvérisés et ionisés. En plus des ions  $\text{Ar}^+$ , une partie des ions  $\text{Ti}^+$  est accélérée vers la cible et contribue au courant. Aiempnakit et al [Aiempnakit 2013] ont étudié le processus R-HiPIMS avec de l'oxygène et une cible de Ti. En mode oxydé, ils ont indiqué que l'augmentation initiale du courant pendant les premières microsecondes est en fait due aux ions  $\text{Ar}^+$ . Dès que les atomes d'oxygène issus de la pulvérisation de la cible oxydée sont ionisés dans le plasma, une partie de

ces derniers peut être réattirée en direction de la cible. Toujours d'après leur étude, les ions positifs de l'oxygène contribuent à l'augmentation du courant ionique en fin d'impulsion HiPIMS. Ils ont conclu que les ions  $Ti^+$  contribuent moins au courant en mode oxydé qu'en mode métallique car le titane est moins pulvérisé lorsque la cible est oxydée. Le courant de décharge est alors principalement issu d'un bombardement ionique de la cible par les ions du mélange gazeux  $Ar/O_2$ .

D'autres études ont été effectuées sur l'évolution du courant en fonction de l'augmentation du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux. Gundmusson et al [Gudmundsson 2016] ont étudié le régime réactif HiPIMS avec l'oxygène à l'aide d'un modèle R-IRM (Reactive ionization region model) : ils ont conclu également que la différence entre le mode métallique et le mode oxydé, provient des différentes espèces qui contribuent à la décharge. En mode métallique, les ions  $Ti^+$  et  $Ar^+$  ont alors des contributions à peu près similaires sur le courant de décharge, alors qu'en mode oxydé (ou empoisonné, selon les auteurs), le courant est dominé par la contribution des ions  $Ar^+$ .

Vu l'évolution de notre courant en mode oxydé, où un changement de pente est observable, il semblerait que l'hypothèse de Aiempanakit et al permette d'expliquer ce changement de pente. En début de décharge, cette dernière pourrait être liée principalement au bombardement de la cible par les ions  $Ar^+$ , puis aux ions  $Ar^+$ ,  $Ti^+$  et  $O^+$ . L'augmentation du courant maximum semble être due aux ions oxygène, donc le changement entre 0 et 1 % pourrait être dû à un changement de l'état de surface de la cible.

La figure 3.5 et l'annexe A montrent les évolutions temporelles des courants pour différentes durées de décharge en fonction de la pression et de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. On remarque que pour toutes les pressions et les durées de décharge comprises entre 10 et 40  $\mu s$ , une différence d'évolution entre 0 et 1 %  $O_2$  est visible. De plus au-delà de 1%  $O_2$  dans le mélange gazeux, il semble que le courant n'évolue plus, exception faite pour  $T_d = 60 \mu s$  à une pression de 0.7 Pa, donc l'évolution du courant semble stopper qu'à partir du moment où l'on dépasse les 2 %  $O_2$  dans le mélange gazeux.

En première approche, il semblerait qu'une longue durée de décharge permette le retard du mode oxydé. Comme ce phénomène a lieu uniquement à cette pression et pour cette durée de décharge, nous ne validons pas en l'état cette hypothèse. Une analyse plus approfondie est développée en section 3.1.2.1 pour permettre de valider cette hypothèse mais aussi que l'évolution entre 0 et 1 % soit due à l'oxydation de la cible. Toutefois les mêmes évolutions en fonction de la pression et la durée de décharge sont observables pour la tension HiPIMS, mais de manière opposée puisque que nous travaillons à puissance moyenne fixée, comme le montre la figure 3.6 et l'annexe B.

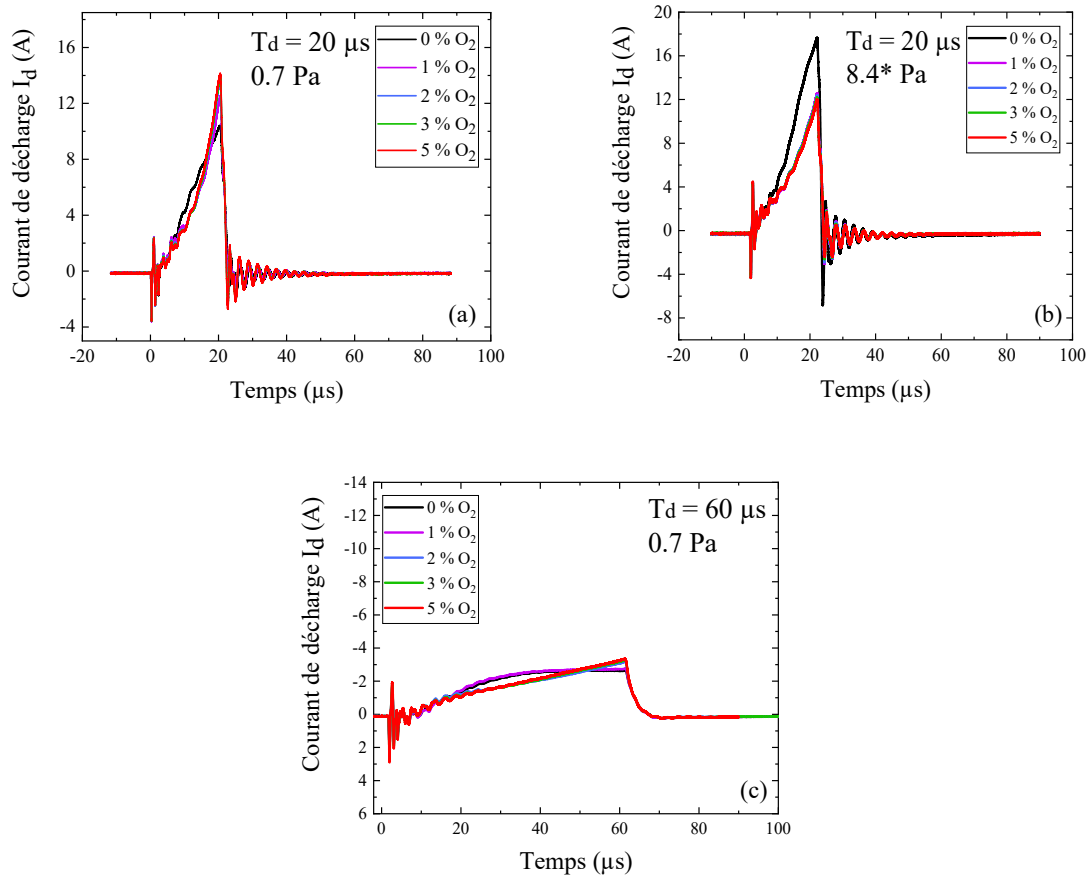


Figure 3.5: Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa et  $T_d = 20 \mu s$ , (b) 8.4 Pa et  $T_d = 20 \mu s$ , (c) 0.7 Pa et  $T_d = 60 \mu s$  et (d) 8.4 Pa et  $T_d = 60 \mu s$ .  $T = 1 ms$  et  $\langle P \rangle_T = 45 W$

Avec ces mesures de sondes au niveau de la cathode, il n'est pas possible de justifier que cette différence entre le mode métallique et le mode oxydé est due à une baisse de pulvérisation en mode oxydé des atomes de titane à cause de l'oxygène. Les mesures de courant et de tension réalisées sont résolues en temps mais intègrent quantitativement l'ensemble des interactions électriques du plasma avec la cible. Ces mesures ne permettent pas de différencier strictement quelles espèces contribuent à la décharge et ne permettent donc pas d'avoir des informations qualitatives au niveau du plasma. Pour étudier ce qui se passe dans le plasma, d'autres diagnostics ont alors été mis en place. Deux diagnostics en particulier ont été déployés. Le premier est la SOE qui permet d'obtenir des informations sur les espèces présentes au sein de celui-ci, dans notre cas à une distance de 1 cm de la cible. Le second est la SM qui a été réalisée à 5 cm de la cible (distance caractéristique de nos dépôts) et qui permet de tenir compte du transport des ions en post-décharge spatiale, une fois que ces espèces ont traversé le plasma.



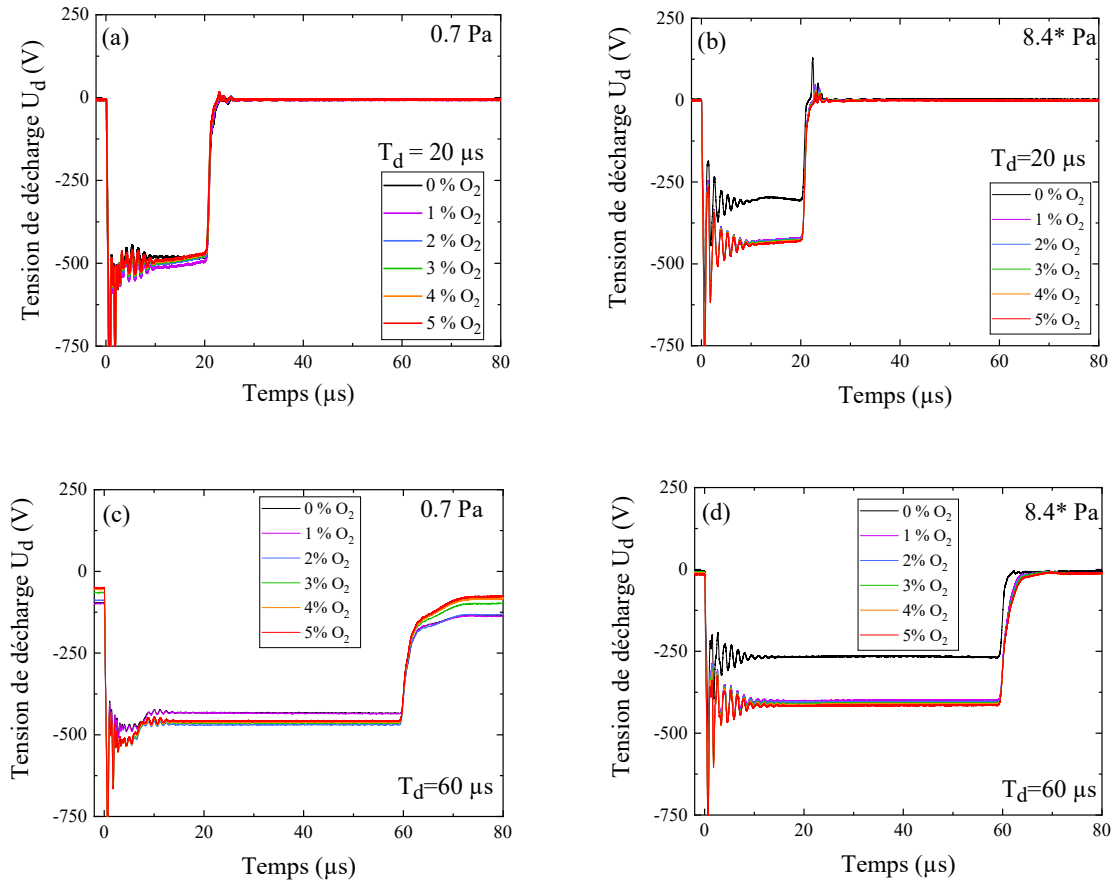


Figure 3.6: Evolution temporelle du courant de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa et  $T_d=20 \mu s$ , (b) 8.4 Pa et  $T_d=20 \mu s$ , (c) 0.7 Pa et  $T_d=60 \mu s$  et (d) 8.4 Pa et  $T_d=60 \mu s$ .  $T=1 ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

### 3.1.2. Mesures par spectroscopie optique d'émission

Le premier diagnostic utilisé est la SOE, le principe a été présenté dans le chapitre 2. Le but est d'obtenir des informations sur les différentes espèces du plasma à une distance proche de la cible, de manière non-intrusive et relativement simple. Pour cela, les mesures SOE ont été réalisées pour différentes conditions plasma comme l'ont été les mesures de courants et de tensions afin de valider ou d'infirmer les hypothèses précédemment émises.

#### 3.1.2.1. Effet du pourcentage d'oxygène et de la durée de décharge

La figure 3.7 représente l'évolution du signal TA\_SOE, moyenné dans le temps, pour les raies de l'atome et l'ion titane à une longueur d'onde de 365.35 et 368.52 nm respectivement.

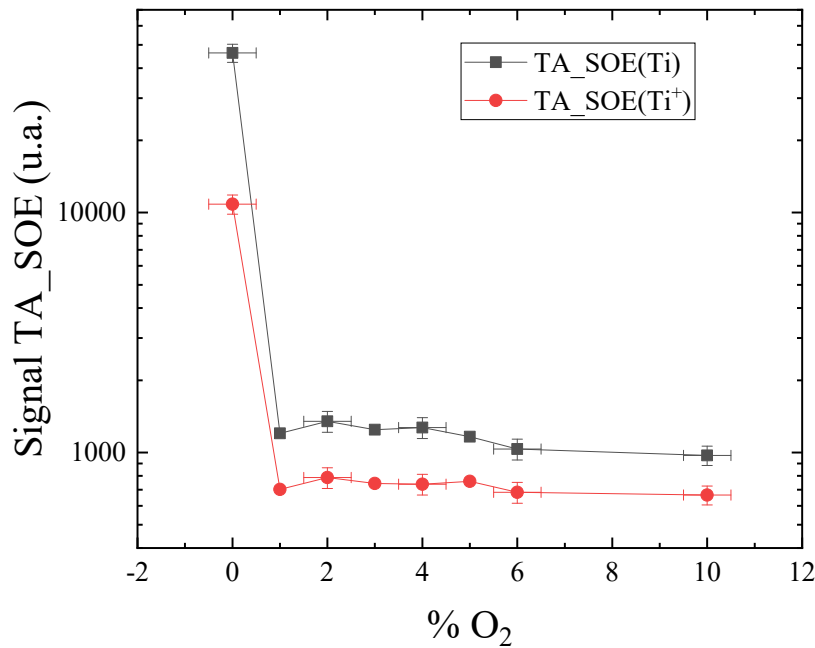


Figure 3.7 : Evolution du signal TA\_SOE de Ti (365.35nm) et Ti<sup>+</sup> (368,52 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange. La pression est de 0.7 Pa, T=1ms, T<sub>d</sub>=20 μs et  $\langle P \rangle_T = 45W$

Ces mesures ont été réalisées à une pression de travail de 0.7 Pa, un T<sub>d</sub> de 20 μs et une période HiPIMS de 1 ms en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. On observe que le signal TA\_SOE pour les deux espèces métalliques diminue fortement dès que 1 % O<sub>2</sub> est ajouté dans le mélange gazeux. Au-delà de 1 % O<sub>2</sub>, le signal TA\_SOE reste le même. Ce phénomène semble faire écho à ce qui a également été observé sur les mesures de courants de la section précédente. Dès lors, l'empoisonnement de la cible par l'oxygène pourrait causer de façon concomitante l'évolution sur le courant de décharge, précédemment décrite, et cette diminution sur l'intensité du signal TA\_SOE entre 0 et 1 % O<sub>2</sub>. En effet, la réactivité entre le titane et l'oxygène entraîne inévitablement la formation d'une couche de composé sur la cible. En régime R-HiPIMS, le bombardement de la cible par des ions oxygène pendant la décharge et l'adsorption d'atomes neutres d'O et de molécules O<sub>2</sub> sur la cible, à la fois pendant la décharge et la post-décharge temporelle, sont les principaux processus impliqués dans l'empoisonnement de la cible. Comme la liaison covalente Ti-O est beaucoup plus forte que la liaison Ti-Ti métallique, le rendement de pulvérisation diminue drastiquement [Gundmusson 2016] entre le mode métallique en Ar pur et le mode oxydé à partir de 1 % O<sub>2</sub>. Par conséquent, il semble que dans nos conditions HiPIMS, dès que 1 % O<sub>2</sub> est présent dans le mélange gazeux, une durée de décharge de 20 μs à puissance moyenne fixe ne semble pas suffisamment longue pour pulvériser efficacement la couche d'oxyde en croissance qui se forme à la surface de la cible, tout particulièrement sur la piste d'érosion de la cible.

On notera que le même phénomène a été observé par d'autres équipes de recherche [Anders tutoriel, Depla2008, Gudmundsson 2016], comme Fekete et al [Fekete 2019-b] par EBF (Effective branching fraction) sur le titane pour différents gaz réactifs (oxygène, azote et méthylène). Ils en ont conclu que cette diminution est due à la réaction chimique entre l'espèce métallique solide et le gaz qui induit une baisse du taux de pulvérisation en mode composé (voir aussi chapitre 1, section 1.4). Abderzak el Farsy [Abderzak 2019] lors de sa thèse, a également observé une chute brutale du signal d'émission des raies du titane dès le premier % dans un mélange Ar/N<sub>2</sub> par TR-TDLIF (Time Resolved-Tunable Diode Laser Induced Fluorescence). Il en a conclu que la diminution est aussi due à une baisse du taux de pulvérisation. De toute évidence, ces résultats indiquent que l'utilisation d'un temps de décharge de 20 μs à puissance moyenne fixe n'est pas préférable pour pulvériser efficacement l'oxyde de la cible.

En poussant l'analyse plus loin et à l'aide de la figure 3.8, cette diminution des raies d'émission de Ti et Ti<sup>+</sup> dès l'ajout de 1 % O<sub>2</sub> est aussi observable pour les durées de décharge comprises entre 10 et 40 μs, indépendamment de la pression de travail entre 0.7 et 2.4 Pa. Seul le cas où  $T_d = 60 \mu s$  fait exception, puisque la chute brutale du signal n'est mesurée qu'à partir de 2 % O<sub>2</sub>, similairement aux résultats obtenus par mesures de sonde de courant-tension (voir figures 3.5-(c) et 3.6-(c)). En l'état, l'hypothèse portant sur l'oxydation de la cible est renforcée. Néanmoins, avec seulement ce diagnostic, il n'est pas possible d'aller plus loin dans la validation de cette hypothèse. L'étude sur l'oxydation de la cible est un sujet complexe. Elle est traitée davantage et avec précaution en section 3.2 et en section 4.3 du chapitre 4.

En regardant en détail la figure 3.8, on remarque qu'à pression fixe et en régime de pulvérisation métallique (0 % O<sub>2</sub>), l'intensité du signal TA\_SOE(Ti) augmente avec l'augmentation de la durée de décharge. Cette augmentation ne veut pas dire obligatoirement que durant toute la décharge il y a plus d'atomes excités pour  $T_d = 60 \mu s$  que pour  $T_d = 10 \mu s$ . En effet, comme ces mesures de TA\_SOE sont intégrées sur toute la période HIPIMS, le fait que l'intensité augmente peut-être dû à l'intégration de cette dernière sur la durée de la décharge dont l'intensité à un temps donné est certainement plus faible à 60 μs (car  $\langle P \rangle_{T_d}$  est plus faible), mais qui se prolonge sur une durée six fois supérieure. Comme on intègre le signal lumineux sur une même période quel que soit  $T_d$ , l'intensité des raies d'émission peut alors paraître plus importante pour  $T_d = 60 \mu s$  que pour  $T_d = 10 \mu s$ . Il y a une compétition entre le nombre d'atomes excités à un temps donné et le nombre d'atomes excités sur une durée donnée, ici  $T_d$ . Avec ces mesures il n'est pas possible d'établir physiquement une tendance.

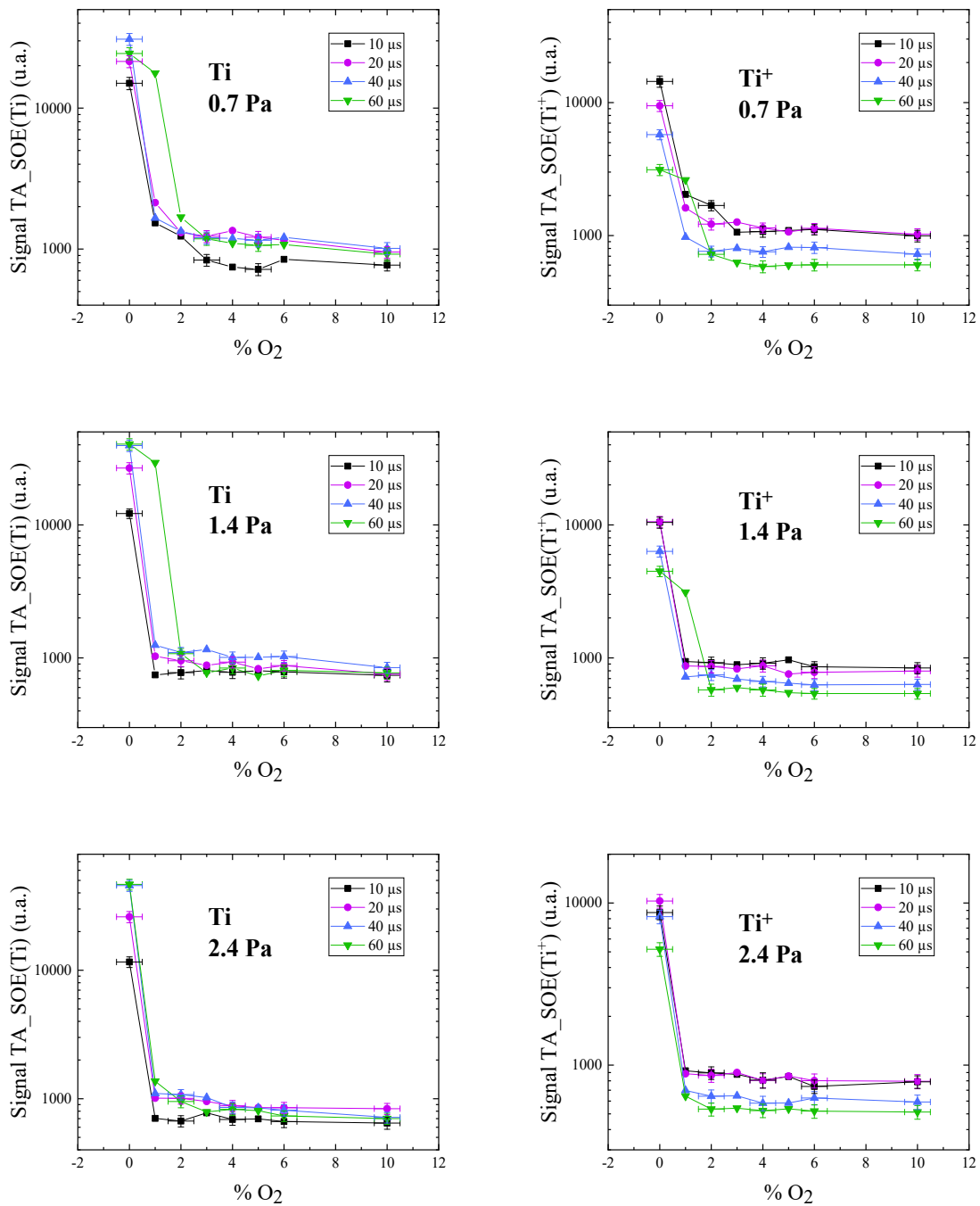


Figure 3.8 : Evolution du signal TA\_SOE de Ti et Ti<sup>+</sup> en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange, pour différentes pressions et différentes durées de décharge.  $T=1ms$ , et  $\langle P \rangle_T = 45W$

Continuons de nous intéresser à la figure 3.8. Nous pouvons remarquer également deux différences entre l'intensité du signal TA\_SOE(Ti) et TA\_SOE(Ti<sup>+</sup>) en fonction de la durée de la décharge. Effectivement, l'intensité du signal TA\_SOE dans le cas de l'ion titane diminue avec la durée de la décharge pour tous les pourcentages en oxygène dans le mélange gazeux, contrairement à l'intensité du signal TA\_SOE du titane neutre qui augmente en mode

métallique et varie faiblement en mode oxydé. Ce résultat est valable pour les différentes pressions comprises entre 0.7 et 8.4 Pa.

Pour mieux observer l'évolution du signal TA\_SOE de l'ion, nous avons choisi de tracer la figure 3.9 montrant l'évolution de ce signal pour les trois pressions avec une teneur en oxygène de 2 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. Les niveaux d'excitations de l'atome neutre et de l'ion titane étant extrêmement proche, 3.44 et 3.37 eV respectivement, la différence entre les deux ne peut pas être simplement expliquée par une différence des mécanismes d'excitations des deux espèces. En revanche, cette différence peut être expliquée par une diminution en volume du nombre du type d'espèces à exciter. A ce titre, il est possible qu'elle soit issue de la baisse du taux d'ionisation des atomes de titane. Comme évoqué en début de chapitre et consigné dans le tableau 3.1, la puissance moyenne durant la période HiPIMS  $\langle P \rangle_T$  est quasi-constante dans tous les cas mais la puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  durant la décharge diminue avec l'augmentation de la durée de décharge. Cette baisse de puissance durant la décharge entraîne mécaniquement une baisse de la tension moyenne et du courant moyen durant la décharge. Premièrement, les électrons sortant de la cible sont donc soumis à un champ électrique plus faible et ont probablement moins d'énergie. Ce défaut d'énergie peut se traduire par une modification de la fonction de distribution en énergie des électrons. Deuxièmement, le flux de ces mêmes électrons se voit également diminué, ce qui implique par voie de conséquence une diminution du nombre de premières collisions des électrons avec les atomes du gaz d'argon. Dès lors, la population électronique suffisamment énergétique pour ioniser les atomes métalliques est moindre, donc la longueur d'ionisation augmente et par conséquent le taux d'ionisation des atomes métalliques diminue dans le volume lorsque la durée de la décharge est augmentée. En d'autres termes, nous pouvons clairement établir qu'à plus faible puissance HiPIMS  $\langle P \rangle_{T_d}$  appliquée, une baisse de l'ionisation en volume des atomes neutres de titane se produit, même si la durée de la décharge est proportionnellement plus longue.

Ce phénomène, par analogie, revient à comparer le régime HiPIMS au régime DC. En effet, le régime HiPIMS permet d'appliquer une plus grande puissance instantanée sur la cible durant la décharge dans le but d'obtenir un taux d'ionisation beaucoup plus important de la vapeur métallique pulvérisée qu'en régime DC. En condition limite et à puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  fixée, augmenter la durée de décharge  $T_d$  revient à tendre progressivement vers le régime DC, soit diminuer la tension et le courant HiPIMS pour tendre vers la tension et le courant de décharge associés au régime DC. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, l'intensité du signal TA\_SOE diminue en DC par rapport au régime HiPIMS. Cette analogie semble conforter notre résultat sur la diminution du signal TA\_SOE (Ti<sup>+</sup>).

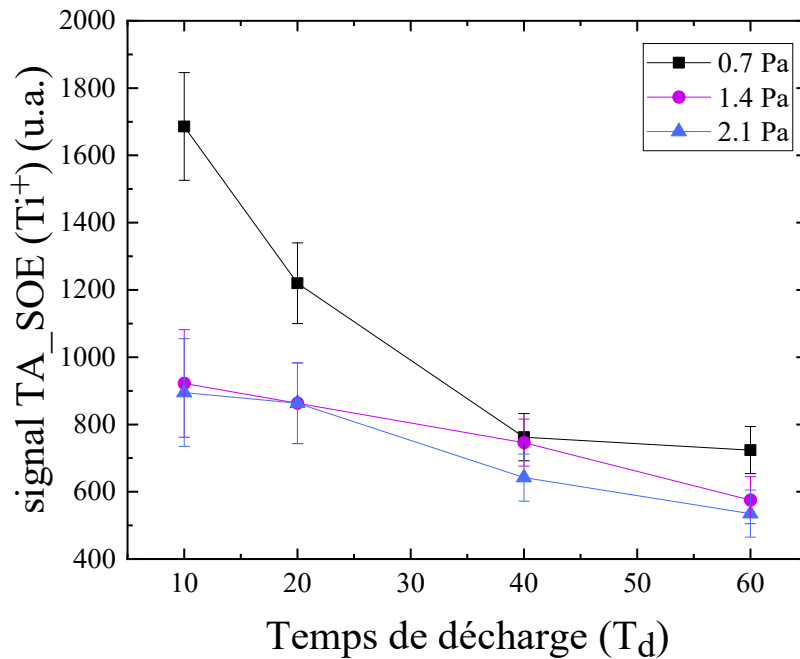


Figure 3.9 : Evolution du signal TA\_SOE de  $Ti^+$  (368,52 nm) en fonction de la durée de la décharge. La pression est de 0.7 Pa et la teneur en oxygène dans le mélange gazeux est de 2 %  $O_2$ .  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T \sim 45W$

Cette section a permis de mettre en évidence l'évolution du signal TA\_SOE(Ti) et du signal TA\_SOE( $Ti^+$ ), en fonction du pourcentage en oxygène et de la durée de la décharge. La section suivante sera consacrée à l'influence de la pression sur l'intensité du signal TA\_SOE des différentes espèces.

### 3.1.2.2. Effet de la pression

Dans cette partie, l'influence de la pression sur le signal SOE des principales espèces radiatives est étudiée en fonction de la durée de décharge  $T_d$  et selon les mêmes variations de %  $O_2$  dans le mélange gazeux que celles réalisées précédemment. Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 nous livrent les résultats obtenus pour  $T_d = 10 \mu s$ ,  $T_d = 20 \mu s$  et  $T_d = 40 \mu s$ , respectivement.

Notons que dans cette sous-section, l'attention porte principalement sur l'évolution de l'intensité du signal TA\_SOE des différentes espèces en fonction de la pression et non exclusivement sur la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. Par ailleurs, sur chaque figure est présenté deux jeux de données distincts en fonction de la pression, comme pour les mesures de courants et de tensions présentées dans la section 3.1.1.1. L'un est entre 0.7 et 2.1 Pa et l'autre entre 2.1 et 8.4 Pa, que nous notons 2.1 Pa1, 4.2 Pa1 et 8.4 Pa1 dans un souci de différenciation des tracés. L'intensité du signal TA\_SOE ne peut donc strictement pas permettre une comparaison entre ces deux séries de données puisqu'ils n'ont pas été réalisés dans les

mêmes conditions expérimentales (usure de la cible entre les deux jeux, conditionnement des parois du réacteur différent, repositionnement imparfait de la fibre optique du spectromètre d'émission optique). Toutefois, l'évolution globale des deux séries peut permettre d'établir des tendances.

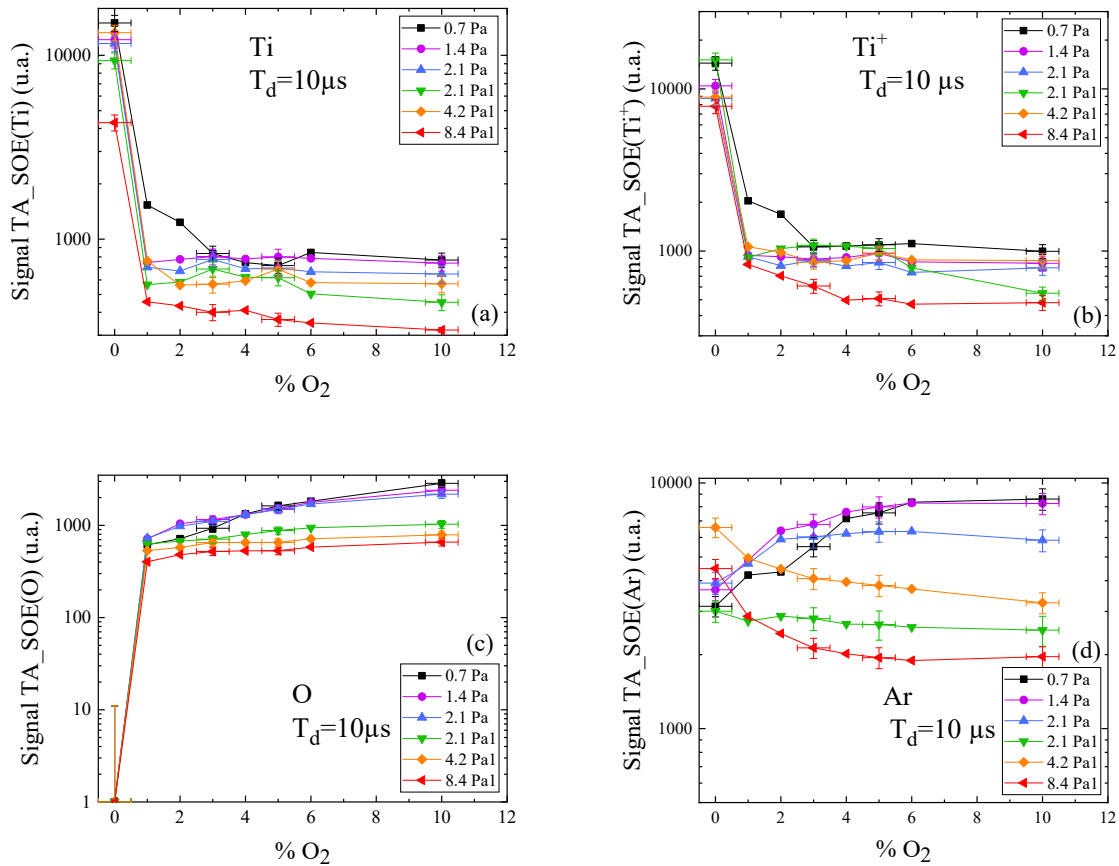


Figure 3.10 : Evolution du signal TA\_SOE (a) Ti (365nm), (b) Ti<sup>+</sup> (368 nm), (c) O (777 nm) et (d) Ar (811 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange et pour différentes pressions.  $T=1ms$ ,  $T_d=10 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45W$

La figure 3.10 montre l'évolution de l'intensité des raies d'émission du Ti (365.35 nm), Ti<sup>+</sup> (368.52), O (777.19 nm) et Ar (811.53) en fonction de la pression et de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux pour une durée de décharge de 10 μs. Comme évoqué dans la section 3.1.2.1, l'intensité de Ti et Ti<sup>+</sup> diminuent drastiquement dès l'ajout de 1 % O<sub>2</sub> dû à sa réactivité avec l'oxygène qui entraîne une baisse du taux de pulvérisation. Cette diminution est d'autant plus marquée au fur et à mesure que la pression augmente. Ensuite au-delà de 1 %, l'intensité du signal TA\_SOE reste constant et cette valeur dépend de la pression. De plus, le signal TA\_SOE diminue avec la pression.

Pour l'oxygène, une augmentation de l'intensité du signal TA\_SOE est observée avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux car nous augmentons bien

évidemment la quantité de dioxygène dans l'enceinte. La probabilité de dissocier la molécule de dioxygène puis d'exciter un atome d'oxygène augmente donc. Comme pour le titane, en augmentant la pression, l'intensité du signal diminue. Concernant l'argon, l'intensité du signal TA\_SOE diminue également en augmentant la pression.

La diminution de l'intensité SOE en fonction de la pression est donc visible sur toutes les espèces mesurées. Si on compare ces variations avec celles du courant obtenues dans la section 3.1.1 (figure 3.3) qui pourraient donner une représentation qualitative de l'évolution de la fonction de distribution en énergie (ou vitesse) des électrons, cela semble en contradiction. En effet, alors que le courant ne fait qu'augmenter avec la pression, on aurait pu s'attendre à observer un comportement similaire pour l'intensité SOE mais bien au contraire le signal TA\_SOE ne fait que diminuer lorsque la pression est augmentée. Pour rappel, la mesure SOE est faite à  $z=1$  cm de la surface de la cible. Cette distance a été choisie pour obtenir le maximum d'intensité SOE à la pression de 0.7 Pa et une durée de décharge de 20  $\mu$ s, ces conditions étant les plus utilisées dans le chapitre 4. Or, en augmentant la pression, on augmente le nombre de collisions. Les électrons impliqués dans les collisions inélastiques (pour l'ionisation et l'excitation) avec les différentes espèces se produisent alors plus proches de la cible car leur libre parcours moyen diminue à mesure que l'on augmente la pression. La zone d'ionisation la plus importante correspondant aussi à l'excitation la plus importante se rapproche ainsi de la cible quand la pression est augmentée, donc la géométrie du plasma change avec cette dernière. Ici, les mesures SOE étant réalisées toujours à 1 cm de la cible, cette distance ne permet pas de mesurer le maximum d'intensité SOE pour les différentes pressions. Il en résulte qu'en augmentant la pression, les électrons se refroidissent alors de plus en plus avant le volume de mesure (volume sondé) lors de leur transport collisionnel, d'où cette diminution des intensités SOE à  $z=1$  cm pour toutes les espèces mesurées lorsque la pression augmente. Si les mesures SOE avaient été réalisées en déplaçant la mesure pour obtenir le maximum d'intensité à chaque pression, on aurait probablement obtenu une valeur d'intensité qui suivrait celle du courant de décharge. Notons que cette diminution de l'intensité des différentes espèces en fonction de la pression est également observable pour d'autres durées de décharges ( $T_d=20$  et 40  $\mu$ s), comme le montre les figures 3.11 et 3.12.



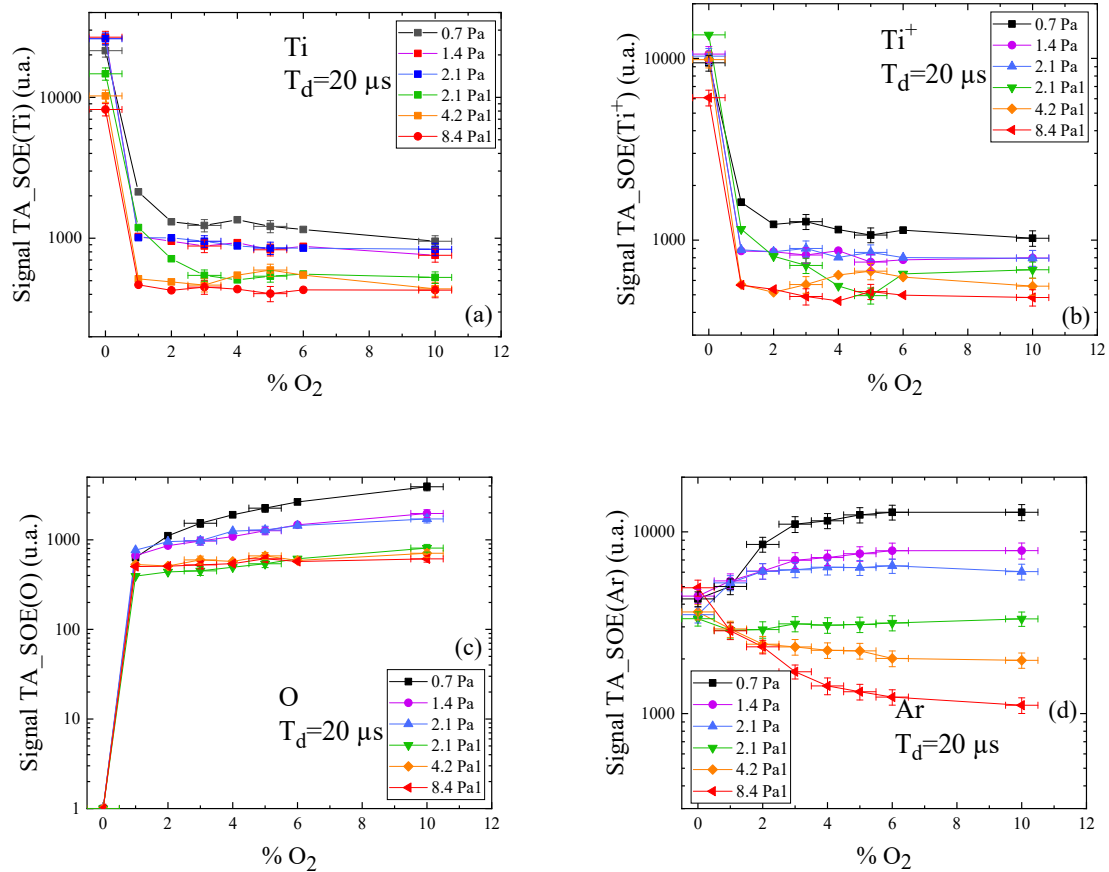


Figure 3.11 : Evolution du signal TA\_SOE (a) Ti (365nm), (b) Ti<sup>+</sup> (368 nm), (c) O (777 nm) et (d) Ar (811 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange et pour différentes pressions.  $T=1ms$ ,  $T_d=20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45W$

Au cours de ces deux dernières sections, les effets de la teneur en oxygène, de la durée de la décharge et de la pression ont été étudiés. Ces mesures en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux ont été réalisées avec un pas de 1 % O<sub>2</sub>. Dès l'ajout de 1 % O<sub>2</sub>, une baisse drastique des signaux TA\_SOE du titane neutre et ionisé est observée. Cela diffère des résultats qu'il est possible de trouver par ailleurs dans la littérature [Jiang 2017] où l'intensité du signal paraît diminuer progressivement jusqu'à atteindre le mode composé en régime HiPIMS. En l'état, il paraît donc judicieux de s'assurer qu'une telle diminution progressive du signal TA\_SOE puisse tout de même avoir lieu entre 0 et 1 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, toujours à pression de travail constante dans notre étude.

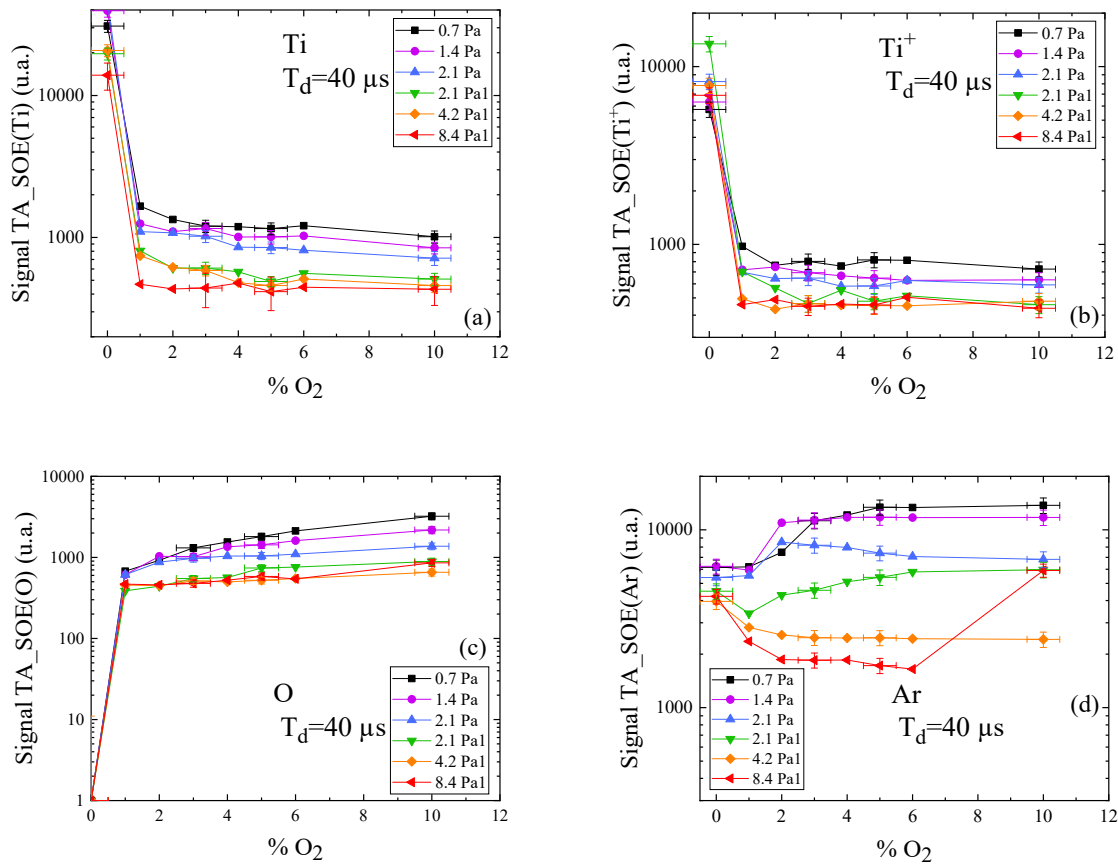


Figure 3.12 : Evolution du signal TA\_SOE (a) Ti (365nm), (b) Ti<sup>+</sup> (368 nm), (c) O (777 nm) et (d) Ar (811 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange et pour différentes pressions.  $T=1ms$ ,  $T_d=40 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45W$

### 3.1.2.3. Phénomène d'hystérésis

Pour rappel et selon la littérature [Britun 2017, Chang 2018, Chen 2008, Kubart 2013, Jiang 2017, Wu 2014], un tracé d'hystérésis sur un des éléments d'une cible métallique est généralement décrit de la sorte :

- I) L'intensité maximale du signal doit correspondre au régime de pulvérisation métallique, ce mode est ensuite suivi d'une transition où la cible est empoisonnée lorsqu'on ajoute progressivement un gaz réactif dans l'enceinte ("aller"), avant d'atteindre finalement le mode totalement composé où le signal devient alors le plus faible. La valeur du % de gaz réactif pour atteindre ce mode composé dépend de la nature du gaz et de la cible métallique utilisés.
- II) Une fois que le régime de pulvérisation totalement composé est atteint, une diminution progressive ("retour") du pourcentage de gaz réactif dans le réacteur

plasma est effectuée et une nouvelle transition a lieu mais pour des teneurs en gaz réactif plus faibles qu'à l'aller pour retrouver finalement le mode métallique.

De toute évidence, ce n'est pas ce qui est obtenu dans notre cas, comme le montre la figure 3.13 qui montre le tracé de l'évolution du signal TA\_SOE en fonction de la teneur en oxygène pour l'atome et l'ion de titane, ici à une pression de travail fixée à 1.4 Pa et une durée de décharge de 20  $\mu$ s. Aucune hystérésis ne semble présente pour les deux espèces. Ce résultat relativement surprenant interroge et une investigation plus poussée est alors mise en œuvre. Même si de prime abord il était attendu une transition plus progressive, il est de toute façon remarquable que celle-ci puisse éventuellement intervenir sur des variations inférieures à 1 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. L'idée est alors de sonder le signal TA\_SOE pour des variations plus fines sur le mélange gazeux et des teneurs en oxygène inférieures à 1 % O<sub>2</sub>. Pour ce faire, un débitmètre O<sub>2</sub> de faible débit (3 sccm) est ajouté sur la ligne d'injection des gaz et doit permettre d'observer l'évolution du signal TA\_SOE pour des teneurs en oxygène inférieures à 1 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, avec un pas de 0.1 % O<sub>2</sub>. L'une des nouvelles mesures obtenues est présentée sur la figure 3.14. Elle montre effectivement le tracé d'une hystérésis réalisée dans ce cas dans les mêmes conditions que précédemment, soit pour une durée de décharge de 20  $\mu$ s, une pression fixe de 1.4 Pa, une période HiPIMS de 1 ms et une puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  de 45W.

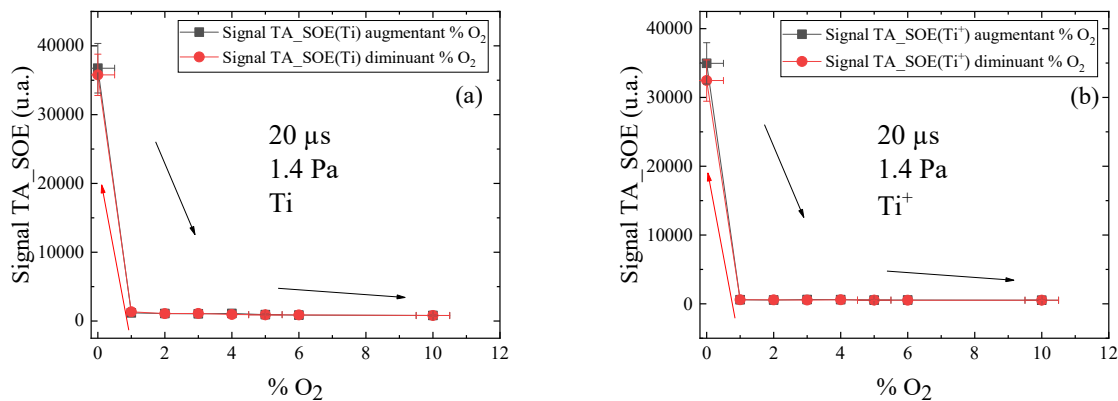


Figure 3.13 : Evolution du signal TA\_SOE (a) Ti (365 nm) et (b) Ti<sup>+</sup> (368 nm) en augmentant puis en diminuant progressivement la teneur en oxygène dans le mélange. La pression est de 1.4 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T= 45W$

Au premier coup d'œil, on remarque distinctement que la forme même du tracé de notre hystérésis diffère de ce qui peut être obtenu dans la littérature (voir chapitre 1, section 1.4, figure 1.7, page 20).

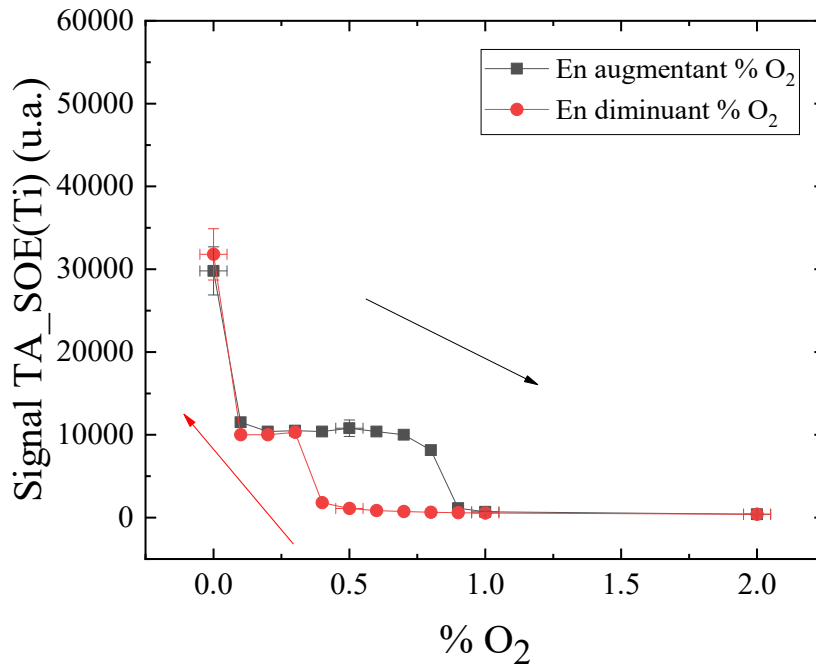


Figure 3.14 : Evolution du signal TA\_SOE de l'atome Ti (365 nm) en augmentant (noir) puis en diminuant (rouge) progressivement la teneur en oxygène dans le mélange. La pression est de 1.4 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45W$

Commençons par décrire l'évolution du signal TA\_SOE(Ti) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. Pour cette durée de décharge  $T_d=20 \mu s$ , la cible est pulvérisée en régime métallique à 0 % O<sub>2</sub> et la valeur du signal TA-OES(Ti) est alors la plus élevée sur le tracé. Dès 0.1 % O<sub>2</sub> ajouté dans le mélange gazeux, en considérant l'aller sur le tracé de l'hystérésis (courbe noire de la figure 3.14), le rapport signal TA-OES diminue fortement d'un facteur 3, puis un "plateau" d'intensité du signal est atteint pour des variations allant jusqu'à environ 0.7 % O<sub>2</sub>. Ce régime particulier, ici entre 0.1 et 0.7 % O<sub>2</sub>, sera désormais nommé "régime intermédiaire". Pour une teneur en oxygène dans le mélange gazeux supérieure à 0.7 % O<sub>2</sub>, une nouvelle transition a lieu entre ce mode intermédiaire et le mode totalement oxydé. Ce dernier est considéré atteint lorsque l'intensité du signal TA-OES est la plus faible et ne varie plus significativement. Pour le tracé retour, soit avec une diminution progressive du % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, il faut considérer que la cible est oxydée et donc que la pulvérisation de la cible est moindre qu'en régime métallique, comme nous l'avons déjà mentionné en section 3.1.2.1 et dans le chapitre 1, section 1.4. Comme dans les cas classiques d'hystérésis en régime de pulvérisation magnétron [Chen 2008, Kubart2011, Wu 2014, Jiang 2017], une teneur en oxygène plus faible qu'à l'aller est nécessaire pour quitter le mode totalement oxydé, ici à partir d'environ 0.4 % O<sub>2</sub>. Notre régime intermédiaire semble de nouveau atteint sur l'intervalle [0.3 ; 0.1] % O<sub>2</sub>. Le régime métallique est considéré de nouveau atteint à 0 % O<sub>2</sub>. Le mode intermédiaire que nous trouvons sur l'aller-retour de notre tracé d'hystérésis ne semble pas

avoir été décrit dans la littérature et nécessite dès lors une possible explication physique. Pour ce faire, appuyons-nous sur les résultats de la figure 3.15.

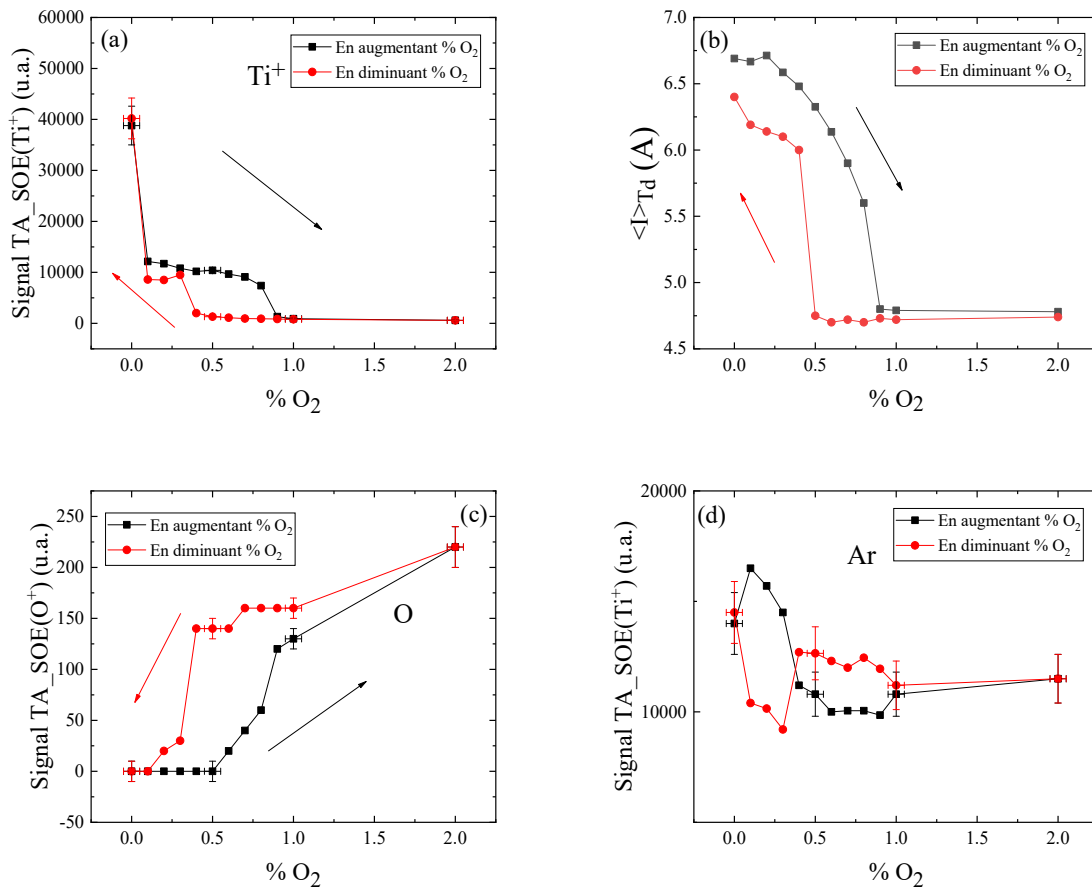


Figure 3.15 : (a) signal TA\_SOE(Ti<sup>+</sup>), (b) courant moyen durant la décharge, (c) signal TA\_SOE(O) and (d) signal TA\_SOE(Ar). La pression est de 1.4 Pa, T=1ms, T<sub>d</sub>=20 μs et  $\langle P \rangle_T = 45W$

Cette dernière présente les hystérésis obtenues pour l'intensité du signal TA\_SOE(Ti<sup>+</sup>), l'intensité du signal TA\_SOE(Ar), TA\_SOE(O) ainsi que la mesure du courant moyen de décharge  $\langle I \rangle_{T_d}$  en fonction du pourcentage % O<sub>2</sub> dans le mélange. Ce régime intermédiaire est visible également sur l'ion titane aux mêmes variations de % O<sub>2</sub>. En revanche, il n'est pas vraiment visible sur les hystérésis des espèces du gaz et sur celle du courant de décharge. Puisque ce mode intermédiaire n'est pas visible sur le gaz et le courant, nous pouvons faire l'hypothèse qu'il est directement relié à l'état de surface de la cible puisqu'il n'intervient que sur Ti et Ti<sup>+</sup>. Tout d'abord, nous nous sommes interrogés sur de possibles différentes phases d'oxydation de la cible en fonction de % O<sub>2</sub>, comme mentionné par G.S. Chen et al. [Chen2008]. Ils ont rapporté des résultats dans ce sens en étudiant le dépôt de TiO<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF. Ils ont montré qu'en ajoutant une petite quantité d'oxygène dans le mélange gazeux, l'intensité des raies d'émission de titane diminuait de

manière progressive jusqu'à atteindre une valeur minimum correspondant au mode oxydé. À l'aide de leurs données, ils ont réalisé des analyses DRX des dépôts réalisés au cours de cette diminution progressive. L'analyse XRD des revêtements de  $\text{TiO}_2$  leur a permis de mettre en évidence la présence de différentes phases cristallines résultant de divers degrés d'oxydation de la cible en titane. Cependant, leurs mesures sur l'intensité de la raie d'émission du titane en fonction de la teneur en oxygène ne révèlent aucun mode intermédiaire en décharge RF. Dans notre cas, en décharge HiPIMS, ce mode intermédiaire pourrait effectivement être lié à l'état d'oxydation de la surface de la cible.

Pour affiner nos hypothèses, nous avons réalisé une hystérésis en régime DC à une pression de 1.4 Pa et  $\langle P \rangle_{\text{DC}} = 45 \text{ W}$  (figure 3.16).

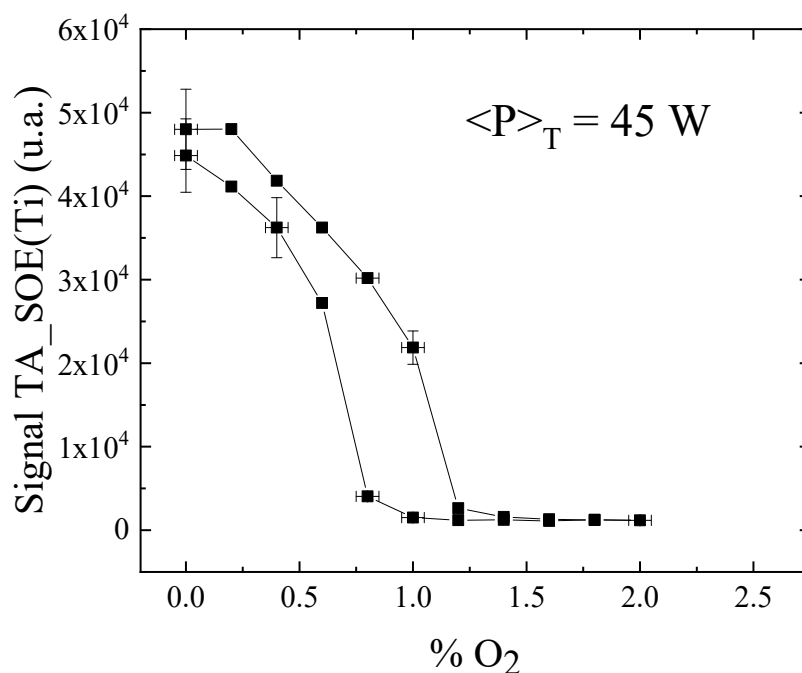


Figure 3.16: Evolution du signal TA\_SOE de Ti (365nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange en régime DC. La pression est de 1.4 Pa,  $T=1\text{ms}$ ,  $\langle P \rangle_{\text{DC}} = 45\text{W}$

On remarque que pour cette hystérésis réalisée en régime DC, le mode intermédiaire n'est pas présent. Comme ce mode intermédiaire n'est pas visible en régime DC, régime dont la quantité d'ions  $\text{Ti}^+$  est très faible, contrairement au régime HiPIMS, une autre hypothèse peut être posée, en particulier sur l'effet des ions titane (rétro-) attirés vers la cible, processus non-négligeable en régime HiPIMS. En effet, une partie des ions  $\text{Ti}^+$  retournerait vers la cible pendant la décharge et favoriserait ainsi la consommation de l'oxygène injecté au fur et à mesure en créant de nouveaux sites d'absorption provenant du collage d'une partie des ions  $\text{Ti}^+$  sur la cible. De ce fait, pour atteindre le mode totalement oxydé, il faudrait ajouter plus d'oxygène dans le mélange. Quant au régime intermédiaire, il pourrait être considéré comme

un état d'équilibre dynamique, où les ions de titane apporteraient de la matière supplémentaire à pulvériser et où une partie de l'oxygène ajoutée au fur et à mesure est consommée par les nouveaux sites d'absorption créés par les ions de titane. En d'autres termes, le taux de pulvérisation de la cible changerait très peu mais cela reste toutefois à vérifier. Nous reviendrons sur ce régime intermédiaire et son origine dans le chapitre 4 section 4.4, pages 131.

Les mesures SOE présentées dans cette section ont permis de caractériser brièvement les effets de la durée de la décharge, de la pression et de l'oxygène sur les différentes espèces du plasma. Le phénomène d'hystérésis a été étudié pour des pourcentages d'oxygène compris entre 0 et 2%. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la présence d'un nouveau régime de pulvérisation, le "régime intermédiaire". Cependant, avec ces mesures SOE, nous ne sondons que des espèces excitées, que ce soient des atomes ou des ions. Or les ions qui contribuent le plus aux dépôts sont à l'état fondamental, et en procédé HiPIMS ces ions sont importants car ils peuvent améliorer la qualité des dépôts. Des mesures de spectrométrie de masse (SM) ont alors été réalisées afin d'obtenir les fonctions de distribution en énergie des différents ions et de vérifier si les variations mesurées par SOE sur  $Ti^+$  à l'état excité sont bien représentatives de celles caractérisées par SM sur l'état fondamental. Pour cela, ces dernières seront comparées avec les mesures SOE pour savoir si le diagnostic SOE donne suffisamment d'informations sur lesquelles on peut s'appuyer de manières fiables pour pouvoir contrôler le procédé de dépôts.

### **3.1.3. Mesures par spectrométrie de masse**

#### *3.1.3.1. Origines physiques des différentes populations d'ions*

Dans notre étude, le but de la spectrométrie de masse est d'obtenir des informations sur les fonctions de distribution en énergie des ions, aucunes mesures sur les neutres n'ont été effectuées. Nous allons de plus essayer de corrélérer ces mesures réalisées à 5 cm en face du centre de la cible à l'intérieur du réacteur avec les précédentes mesures SOE. Cette distance de 5 cm a été choisie pour que le SM soit à la même position que pour les échantillons pour les dépôts dont le montage a été présenté au chapitre 2, section 2.5.

Pour commencer, la figure 3.17 montre une distribution des ions  $Ti^+$  réalisée en Ar pur avec  $T_d=20 \mu s$ , une période HiPIMS de 1 ms en fonction de l'énergie comprise en 0 et 100 eV. On remarque la présence de plusieurs populations, 4 pour être précis : une 1<sup>ère</sup> population (Pop1) entre 0 et 2 eV, 2<sup>ème</sup> population (Pop2) entre 2 et 15 eV, c'est la population la plus importante dans ce cas, 3<sup>ème</sup> population (Pop3) entre 15 et 30 eV et 4<sup>ème</sup> population (Pop4) entre 30 et 100 eV.

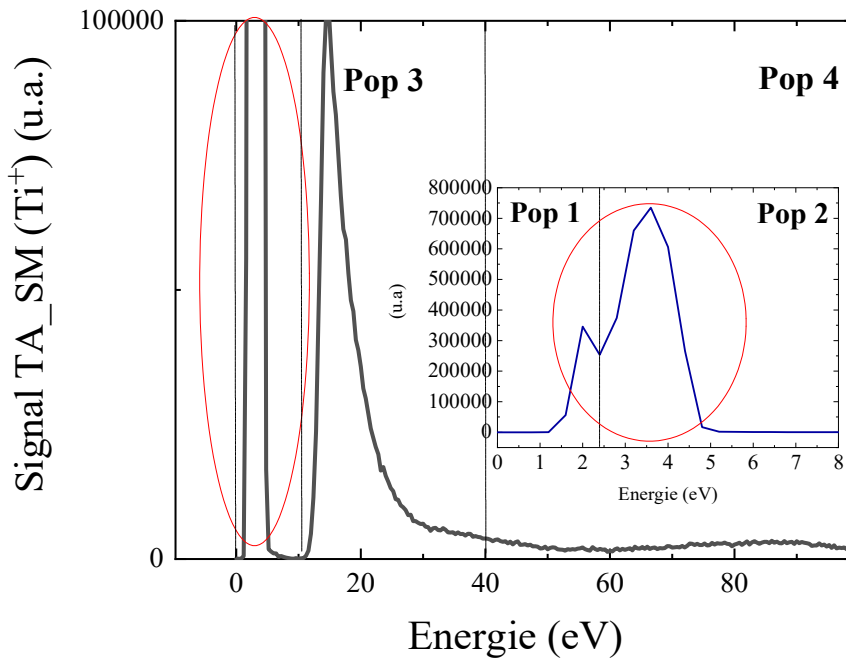


Figure 3.17 : Fonction de distribution en énergie des ions  $Ti^+$ , en Ar pur, à une pression de 0.7 Pa, une durée de décharge de 20  $\mu s$ ,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Les origines physiques de ces populations ont déjà été beaucoup étudiées dans la littérature [Breilmann 2013, Hecimovic2009, Maszl2014, Brenning2013, Yang2015, Anders 2013, Mishra 2010, Revel 2018, Keraudy 2019], même si la plupart des hypothèses émises jusqu'à maintenant n'ont pas été encore totalement validées/justifiées. Sur la base de ces précédentes études, il est possible de déduire l'origine physique des trois premières populations (Pop1, Pop2, Pop3). Synthétiquement, la première population proviendrait de l'ionisation des atomes neutres de précédentes décharges ainsi que de la thermalisation des ions. La deuxième population proviendrait du début de thermalisation (seulement quelques collisions) des ions de pop3 et d'une petite partie de la recombinaison des ions  $Ti^{++}$  avec des électrons. La troisième population serait liée à des structures internes au plasma, à savoir les spokes [Anders 2015, Mishra 2010, Revel 2018]. Ces derniers ont été très largement étudiés ces dernières années. La quatrième population (Pop4), quant à elle, serait lié à l'application d'une tension positive en fin de décharge d'après les travaux d'El Farsy et al. [El farsy 2019]. Par ailleurs, Keraudy et al. [Keraudy 2019] ont montré que cette population pouvait être influencée par l'application d'une inversion de polarité en utilisant un générateur HiPIMS bipolaire, confortant l'origine proposée par El Farsy et al. Dans notre cas, un changement de polarité est présent pour des durées de décharges courtes (10 et 20  $\mu s$ ), comme l'ont montré les figures 3.1, 3.2 et 3.6 de la sous-section 3.1.1.1. Pour certaines conditions de décharge, nous ne pouvons pas nous affranchir de cette inversion de polarité à la fin de l'impulsion HiPIMS puisqu'elle est induite par notre générateur, comme évoqué en sous-section 3.1.1.1. Pour observer leur influence sur le plasma, des mesures



supplémentaires à des durées de décharge de 40 et 80  $\mu\text{s}$ , le reste des paramètres étant inchangés, ont été réalisées. Les distributions en énergie des ions de titane sont montrées sur la figure 3.18 et les mesures des tensions de décharges associées sont présentées en figure 3.19.

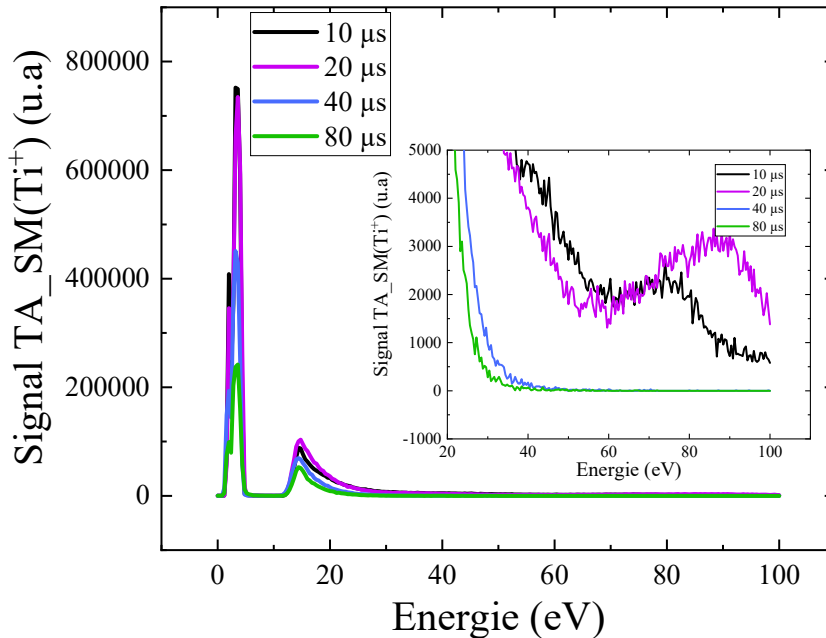


Figure 3.18 : Fonction de distribution en énergie des ions  $\text{Ti}^+$ , en Ar pur, à une pression de 0.7 Pa, une durée de décharge de 10,20,40 et 60 $\mu\text{s}$ ,  $T=1\text{ ms}$  et  $\langle P \rangle_T=45\text{ W}$

A partir des mesures obtenues pour les distributions en énergie des ions, deux tendances peuvent être relevées. La première s'adresse aux populations de faible et de moyenne énergies, c'est-à-dire pop1, pop2 et pop3. L'augmentation de la durée de décharge HiPIMS induit une baisse de l'intensité du signal  $\text{TA\_SM}(\text{Ti}^+)$ . Cette diminution est certainement due à la baisse de puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  dans la décharge, induisant un taux d'ionisation plus faible pour les grandes durées d'impulsion. Cet effet coïncide avec les variations d'intensité mesurées par SOE comme précédemment étudiées en sous-section 3.1.2.1. La deuxième tendance s'adresse à la population d'ions dont l'énergie est supérieure à 40 eV, soit la pop4 précédemment décrite. En effet, seules les décharges dont les durées sont de 10 et 20  $\mu\text{s}$  permettent d'obtenir des populations d'ions supérieures à 40 eV dans la mesure de la fonction de distribution en énergie des ions. Cela est concomitant avec l'apparition de l'inversion de polarité à  $T_d = 10$  et 20  $\mu\text{s}$  sur la mesure de tension comme précédemment décrit en section 3.1.1 et visible également sur la figure 3.19. La disparition de cette inversion de polarité à  $T_d = 40$  et 80  $\mu\text{s}$  occure également avec la disparition de population d'ions d'énergie supérieure à 35 eV, soit la disparition de notre Pop4 (représenté par rectangle rouge sur la figure 3.19). Les mesures réalisées par SM et par sonde de tension semblent donc être convergentes. La Pop4 pour une durée de décharge de 10  $\mu\text{s}$  correspondrait

à la deuxième inversion de polarité de la tension représenté par le zoom sur la figure 3.19-a. Pour une durée de décharge de  $20 \mu\text{s}$ , Pop4 correspondrait en énergies à la première inversion de polarité montrée figure 3.19-b. Cependant, une différence de  $20 \text{ V}$  est présente pour les deux durées. Cette différence peut provenir d'une combinaison de mécanismes dont nous ne pouvons, nous affranchir et que nous n'avons pas mesurée (tel que le potentiel au niveau de l'orifice ou une erreur au niveau de la mesure du spectromètre de masse).

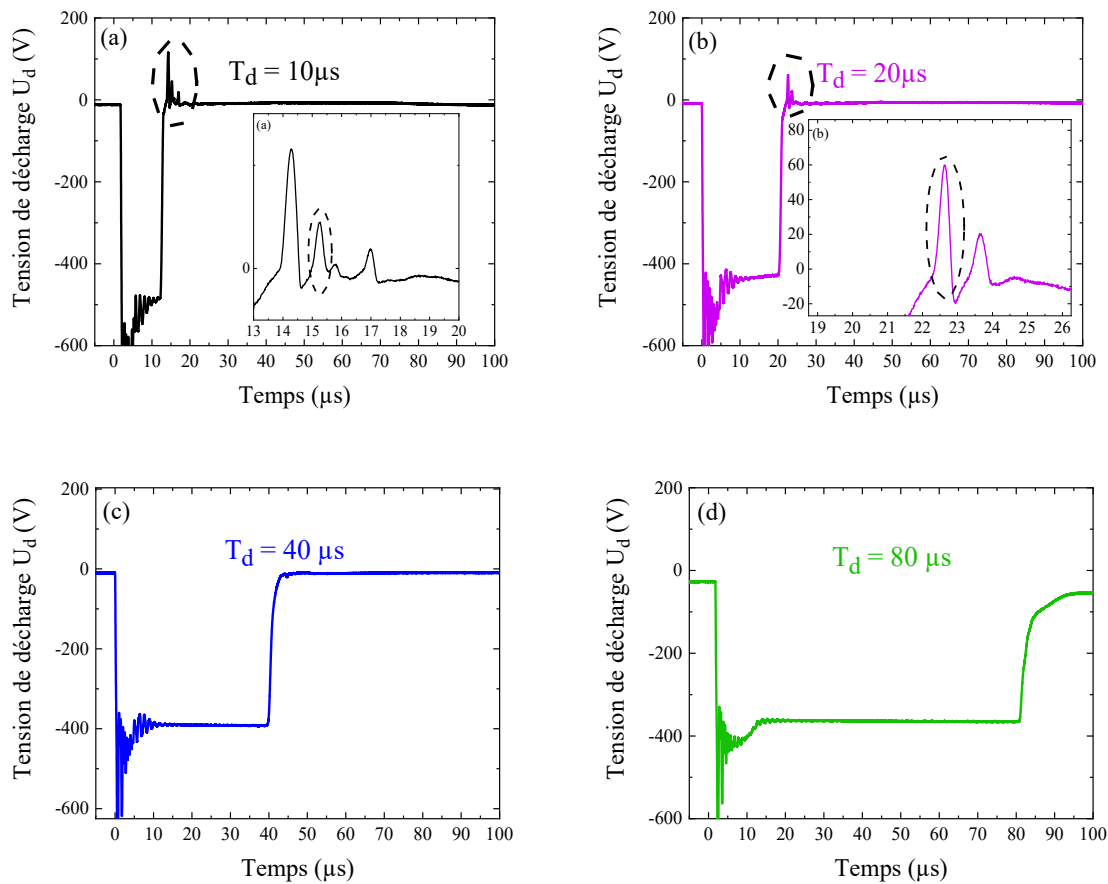


Figure 3.19: Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en Ar pur (a)  $T_d = 10 \mu\text{s}$ , (b)  $T_d = 20 \mu\text{s}$ , (c)  $T_d = 40 \mu\text{s}$  et (d)  $T_d = 80 \mu\text{s}$ . La pression est de  $0.7 \text{ Pa}$ ,  $T=1 \text{ ms}$ .  $\langle P \rangle_T = 40$  pour  $T_d=10\mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45 \text{ W}$  pour  $T_d=20, 40$  et  $80 \mu\text{s}$

Désormais, comme les origines physiques de chaque population ont été discutées succinctement pour Pop1, Pop2 et Pop3, et en détails pour la population 4, nous allons discuter de l'effet combiné que peut avoir la teneur en oxygène dans le mélange gazeux et la durée de décharge sur les fonctions de distribution en énergie des ions positifs, à une distance de  $5 \text{ cm}$  de la cible qui correspond à notre entre la cible et le porte substrat lors de nos dépôts en régime HiPIMS.

### 3.1.3.2. Effet des paramètres de la décharge

L'existence ou pas de pop4 en fonction de  $T_d$  est également visible sur les figures 3.20 et 3.21. En effet, ces dernières permettent d'établir une cartographie de l'évolution des fonctions de distribution en énergie des ions ( $\text{Ti}^+$  et  $\text{O}^+$   $T_d = 10, 20, 40$  et  $80 \mu\text{s}$  ;  $\text{O}_2^+$  et  $\text{Ar}^+$  uniquement pour  $T_d = 20 \mu\text{s}$ ) issus du plasma selon la durée de la décharge et en fonction du %  $\text{O}_2$  dans le mélange gazeux. L'intensité du signal TA\_SM est représentée sur ces deux figures par variations colorimétriques. Ces cartographies sur  $\text{Ti}^+$  confirment une nouvelle fois les résultats obtenus en gaz pur d'Ar, avec une disparition nette de la contribution de pop4 sur les tracés pour  $T_d = 40$  et  $80 \mu\text{s}$ .

Sur les figures 3.20 et 3.21, on remarque également qu'en fonction de la teneur en oxygène, une diminution importante du signal TA\_SM( $\text{Ti}^+$ ), pour toutes les populations, intervient approximativement autour de 0.6 %  $\text{O}_2$  pour  $T_d = 10 \mu\text{s}$ , 1.1 %  $\text{O}_2$  pour  $T_d = 20 \mu\text{s}$ , 1.8 %  $\text{O}_2$  pour  $T_d = 40 \mu\text{s}$  et 2 %  $\text{O}_2$  pour  $T_d = 80 \mu\text{s}$ . On remarquera qu'à partir du moment où a lieu cette baisse importante de l'intensité du signal TA\_SM ( $\text{Ti}^+$ ), un changement significatif apparaît sur celui de  $\text{O}^+$  (et  $\text{O}_2^+$  pour  $T_d = 20 \mu\text{s}$ ). Ce changement relativement net est symbolisé par le tracé en pointillés sur chaque cartographie. Pour  $T_d = 80 \mu\text{s}$  le changement de régime apparaît à 2 %  $\text{O}_2$ , il n'est donc pas très visible sur les cartographies TA\_SM. Comme le montre la figure 3.22, cette évolution du signal TA\_SM ( $\text{O}^+$ ) est en accord avec le passage du régime intermédiaire au mode totalement oxydé sur l'intensité du signal TA\_SM( $\text{Ti}^+$ ) intégré sur toute la gamme en énergie. De plus lorsqu'on allonge la largeur d'impulsion, on observe qu'il faut une plus grande teneur en oxygène pour pouvoir observer nettement (se référer au maxima d'intensité) les ions d'oxygène. Ce décalage peut être tout d'abord dû à la diminution de la puissance durant la décharge, entraînant une baisse d'énergie apportée aux électrons leur permettant de moins dissocier et ioniser l'oxygène dans le mélange gazeux. Une autre hypothèse serait liée à la pulvérisation de l'oxygène au niveau de la cible qui serait modifiée en fonction de  $T_d$ . Cependant, le fait que, pour chaque  $T_d$ , les ions  $\text{O}^+$  soient bien mieux mesurables par SM justement lorsque le signal des ions  $\text{Ti}^+$  devient très faible semble montrer que le processus majoritaire pouvant expliquer cette correspondance proviendrait probablement de la réactivité entre le titane et l'oxygène à la surface de la cible, qui entraîne une baisse du taux de pulvérisation, comme évoqué dans la section 3.1.2.1. En effet, il semblerait, comme nous aurions pu nous y attendre, qu'au niveau du changement de régime de pulvérisation, dès que la pulvérisation du titane chute (mode totalement oxydé), la consommation d'oxygène sur les sites d'absorption diminuant, la mesure de l'oxygène devient optimale. Cependant, nous ne sommes pas encore en mesure de pouvoir expliquer l'effet de  $T_d$  sur la quantité d' $\text{O}_2$  nécessaire qui augmente avec  $T_d$  pour atteindre le régime oxydé, ce phénomène sera plus approfondi dans le chapitre 4.

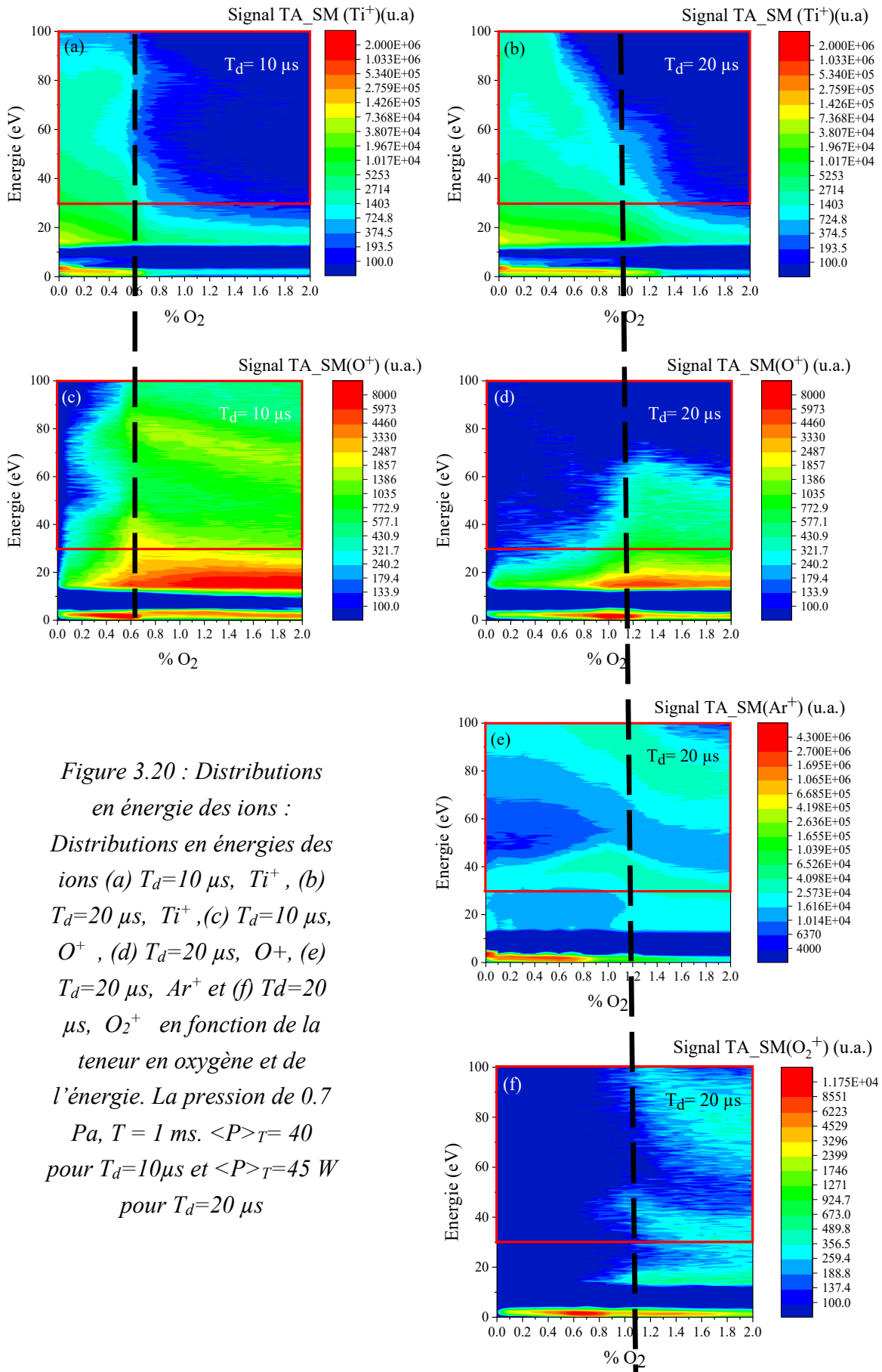


Figure 3.20 : Distributions en énergie des ions : Distributions en énergies des ions (a)  $T_d=10 \mu s$ ,  $Ti^+$ , (b)  $T_d=20 \mu s$ ,  $Ti^+$ , (c)  $T_d=10 \mu s$ ,  $O^+$ , (d)  $T_d=20 \mu s$ ,  $O^+$ , (e)  $T_d=20 \mu s$ ,  $Ar^+$  et (f)  $T_d=20 \mu s$ ,  $O_2^+$  en fonction de la teneur en oxygène et de l'énergie. La pression de 0.7 Pa,  $T = 1 ms$ .  $\langle P \rangle_T = 40$  pour  $T_d=10 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45 W$  pour  $T_d=20 \mu s$

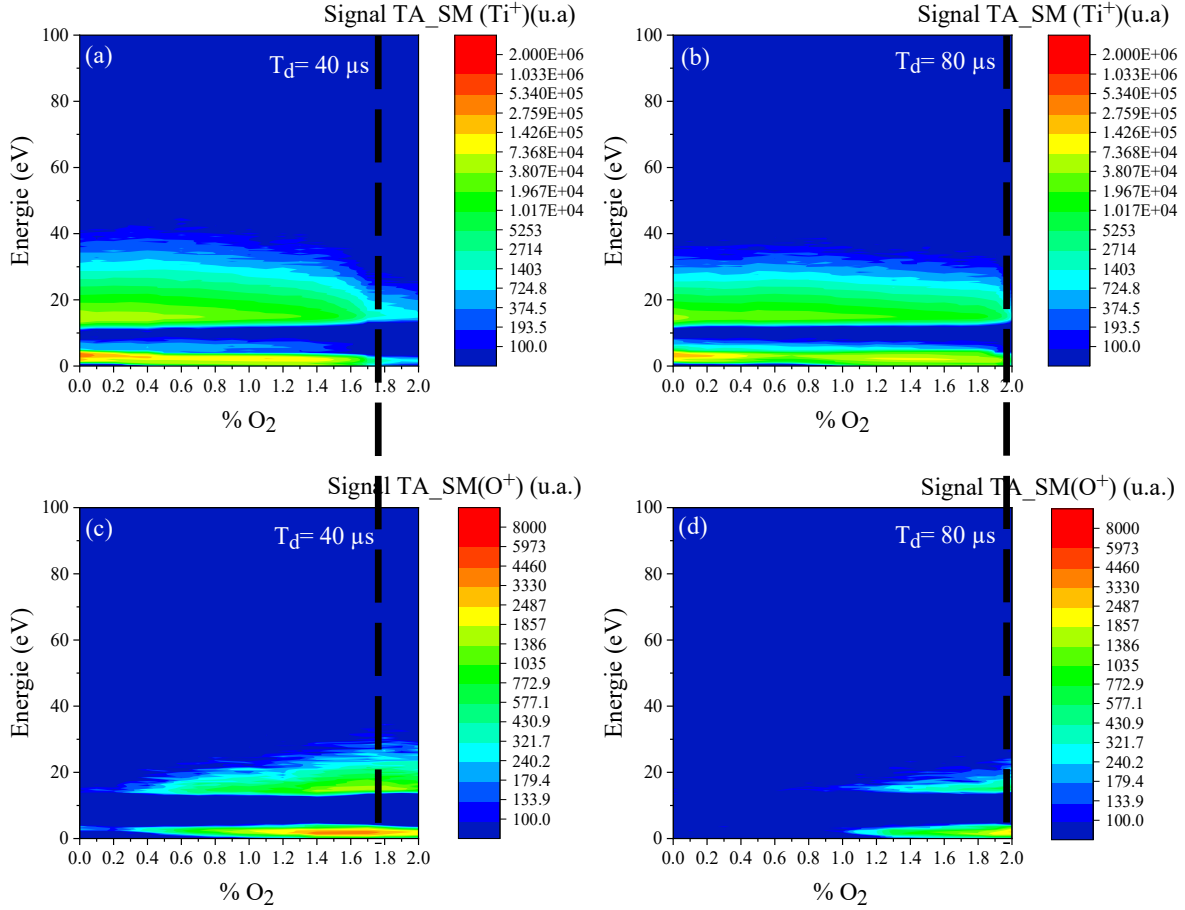


Figure 3.21 : Distributions en énergies des ions (a)  $T_d=40 \mu s$ ,  $Ti^+$ , (b)  $T_d=80 \mu s$ ,  $Ti^+$ , (c)  $T_d=40 \mu s$ ,  $O^+$  et (d)  $T_d=80 \mu s$ ,  $O^+$  en fonction de la teneur en oxygène. La pression est de  $0.7 Pa$ ,  $T = 1 ms$ .  $\langle P \rangle_T = 45 W$

Dans cette section, nous venons de caractériser l'influence de quelques paramètres de la décharge sur les fonctions de distribution en énergie des ions. Nous souhaitons maintenant comparer les mesures SOE concernant le phénomène d'hystérésis avec les mesures SM. Le but principal est de vérifier s'il est possible d'obtenir les mêmes évolutions des signaux TA\_SM(Ti<sup>+</sup>) et TA\_SOE(Ti<sup>+</sup>) afin de pouvoir utiliser uniquement, comme diagnostic de contrôle du procédé de dépôt, la spectroscopie optique d'émission qui est une méthode non-intrusive et bien moins contraignante à mettre en place que la spectrométrie de masse.

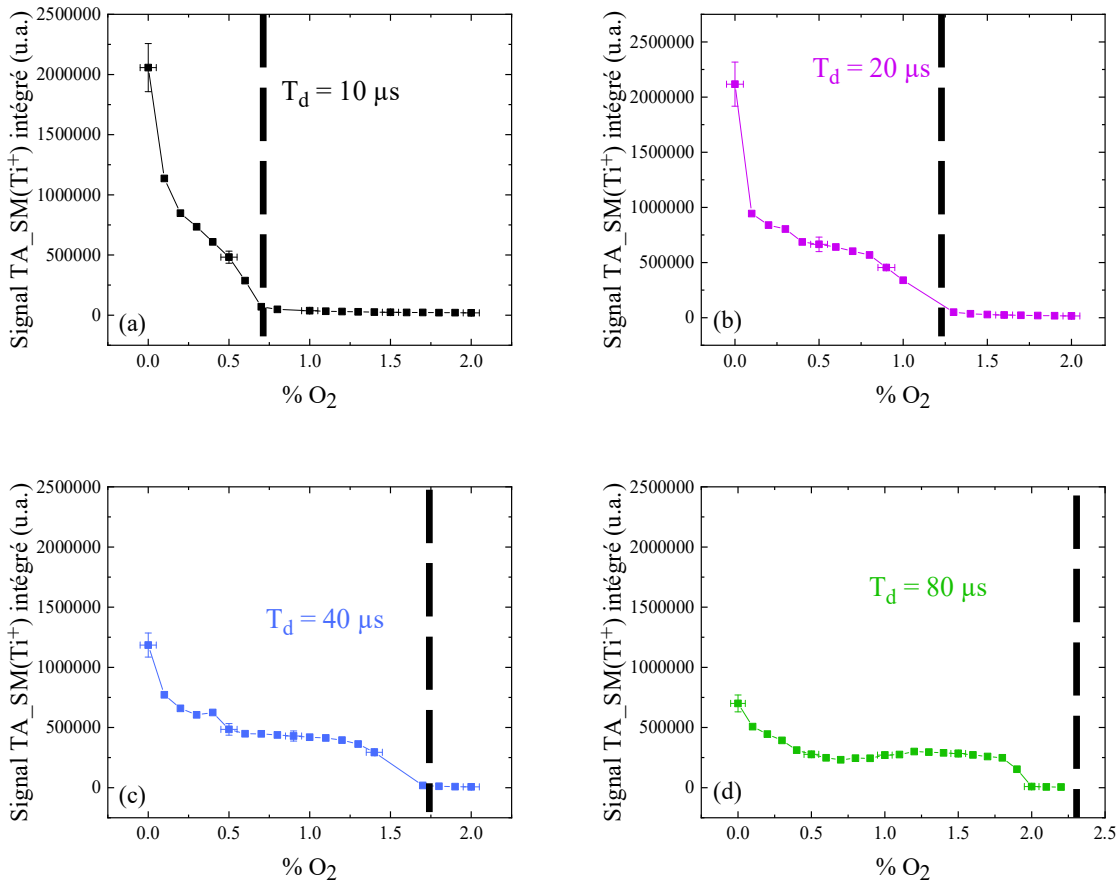


Figure 3.22 : Transitions du signal  $TA\_SM(Ti^+)$  (a)  $T_d = 10 \mu s$ , (b)  $T_d = 20 \mu s$ , (c)  $T_d = 40 \mu s$  et (d)  $T_d = 80 \mu s$  intégré sur l'énergie en fonction de la teneur en oxygène et de l'énergie. La pression est de 0.7 Pa,  $T = 1 ms$ .  $\langle P \rangle_T = 40$  pour  $T_d = 10 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45 W$  pour  $T_d = 20, 40$  et  $80 \mu s$

### 3.1.3.3. Comparaison des mesures SM et SOE sur l'ion $Ti^+$

Les mesures  $TA\_SM$  ont été intégrées sur toute la gamme en énergie pour pouvoir les comparer avec les mesures SOE pour lesquelles l'énergie des espèces n'est pas prise en compte. Cette comparaison des signaux mesurés avec les deux diagnostics sur l'ion titane, en fonction de l'augmentation progressive du % d' $O_2$  dans le mélange gazeux, est montrée sur la figure 3.23 pour  $T_d = 10, 20, 40$  et  $80 \mu s$  pour une pression de 1.4 Pa. Les évolutions sont relativement similaires, particulièrement pour  $T_d = 10, 20 \mu s$ . Les signaux  $TA\_SM$  évoluent comme ce qui a été précédemment décrit pour les évolutions des hystérésis obtenues par  $TA\_SOE$  dans la section 3.1.2.3. Une différence entre les deux signaux  $TA\_SM$  et  $TA\_SOE$  sur la valeur du %  $O_2$  nécessaire lors de la transition au régime totalement oxydé est toutefois notable pour  $T_d = 40$  et  $80 \mu s$ . En effet, le passage du régime intermédiaire au mode oxydé semble avoir lieu pour des teneurs en oxygène plus importantes sur les mesures  $TA\_SM$ . Ils sembleraient qu'une durée

de décharge plus longue permette de pulvériser la couche d'oxyde plus efficacement de la surface de la cible. Ce phénomène sera vérifié dans le chapitre 4 section 4.3 avec des dépôts.

Toutefois, le relativement bon accord obtenu entre les mesures SOE et SM conforte l'hypothèse que nous puissions recourir uniquement à la spectroscopie d'émission pour monitorer par une méthode non-intrusive le procédé HiPIMS. D'autant plus que dans nos conditions, l'obtention d'un spectre des raies d'émission comme présenté en figure 2.9 dans le chapitre 2 ne dure que 30 secondes. Dans les mêmes conditions, une mesure par SM avec un bon rapport signal/bruit nécessite une acquisition de distribution en énergie sur une durée d'environ 5 min. Rappelons également que la localisation des mesures n'est pas la même,  $z=1$  cm pour la technique SOE et  $z=5$  cm en SM, et cela pourrait expliquer ces différences entre les deux méthodes pour la caractérisation de l'ion  $Ti^+$ . Pour vérifier si la technique SOE serait suffisante pour contrôler le procédé, des dépôts seront réalisés en parallèle des mesures SOE dans le chapitre 4.

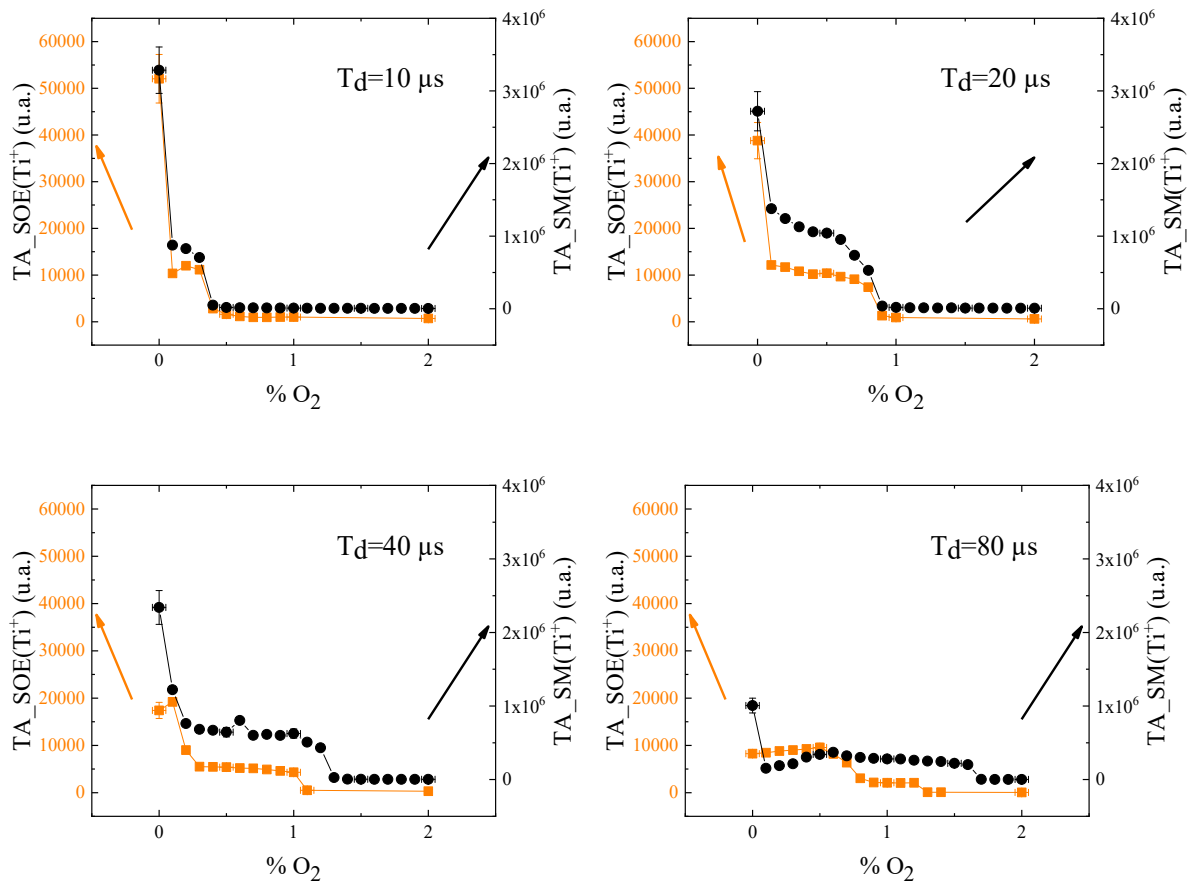


Figure 3.23 : Evolutions du signal  $TA\_SOE$  de  $Ti^+$  (orange) et du signal  $TA\_SM$  de  $Ti^+$  (noir) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange. La pression est de 1.4 Pa,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T = 45W$

Dans la section 3.1, nous avons présenté quelques caractérisations du plasma HiPIMS et étudié l'influence de certains paramètres de la décharge sur celui-ci. De plus, elle a permis

de mettre en évidence qu'un même phénomène peut être observé avec différents diagnostics, le but étant bien entendu de pouvoir utiliser le plus simple à mettre en œuvre industriellement pour permettre le contrôle du procédé de dépôts. Une étude comparative entre les mesures SOE et le contrôle de l'épaisseur des dépôts sera l'objectif du chapitre 4. Cependant, toute cette section 3.1 n'a été dédiée qu'aux mesures plasma. La dernière section 3.2 de ce chapitre est alors consacrée à la caractérisation des dépôts, notamment par méthodes DRX et MEB, dans le but d'étudier la cristallinité et la morphologie des dépôts afin d'avoir une idée plus précise des propriétés des couches minces déposées dans certaines conditions.

## **3.2. Caractérisation des dépôts**

L'objectif de cette deuxième partie de l'étude est de caractériser les dépôts qu'il est possible d'obtenir selon les diverses conditions plasma étudiées jusqu'à présent. L'accent sera mis en particulier sur les analyses cristallographiques et morphologiques des couches déposées pour différents paramètres tels que la durée de décharge, la teneur en oxygène et la température du porte-substrat. Des dépôts réalisés sur des substrats à rapport d'aspect permettront également de mettre en avant le procédé (R-)HiPIMS et obtenir des informations sur des dépôts autre que sur wafers de silicium. Ces résultats doivent permettre d'obtenir des informations complémentaires sur ce que nous pouvons déposer dans nos conditions.

### **3.2.1. Caractérisation des dépôts par DRX et MEB**

Le revêtement  $\text{TiO}_2$  peut être cristallisé sous plusieurs formes. Les deux majoritaires étant le rutile et l'anatase. Le rutile est la phase la plus abondante sur terre. Les deux sont de couleurs différentes mais possèdent presque les mêmes propriétés. Le rutile est plus dur que l'anatase, a un indice de réfraction plus élevé que le diamant et absorbe fortement les rayons UV. Les deux phases peuvent être générées par électrodéposition, par procédés CVD (chemical vapor deposition), par faisceau d'ions, et par procédés PVD (physical vapor deposition) dont fait partie le procédé MS (magnetron sputtering) [zheng 2014]. Dans la plupart des cas, il faut une haute température pour pouvoir obtenir ces phases cristallines. Mais des études ont montré qu'il était possible d'obtenir ces phases à température ambiante notamment par RF (radio frequency) -MS [Asanuma 2004], DC-MS [Barnes 2005, Zhou 2007] ou en procédé HiPIMS [Konstantinis 2006]. Kontantinidis et al ont montré qu'en mode HiPIMS, il est possible d'obtenir la phase rutile grâce à l'énergie des ions apportés sur le dépôt. Ici le but étant de contrôler le dépôt en régime HiPIMS, nous cherchons à connaître quelles phases peuvent être obtenues dans nos conditions. Pour commencer, tous les dépôts réalisés à température ambiante dans les conditions plasma présentées dans le tableau 3.2 se sont révélés être amorphes, comme le montre la figure 3.24. La courbe en noir représente un diagramme de diffraction pour un



wafer de silicium sans dépôt. La courbe en rouge représente le diagramme de diffraction pour un dépôt de dioxyde de titane à une pression de 0.7 Pa d'une durée de 4H en régime HiPIMS pour une durée de 20  $\mu$ s. Nous remarquons que tous ces pics de diffractions se superposent, aucun pic n'est lié à une phase cristalline du dioxyde de titane.

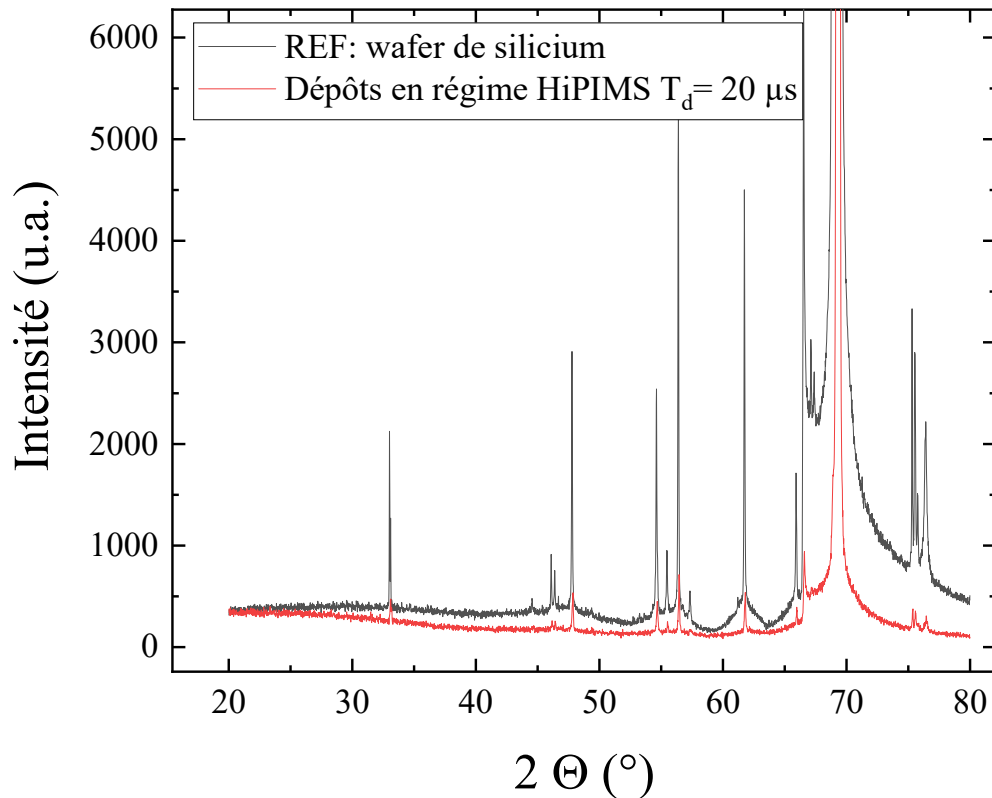


Figure 3.24 : Diffractogramme X d'un wafer de silicium et d'un dépôt en régime HiPIMS avec  $T_d=20 \mu s$ , pour une pression de 0.7 Pa, 10 %  $O_2$ , durée du dépôts 4h,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45W$ .

Ce tableau montre une multitude de conditions différentes avec une puissance durant la décharge différente. Dans la littérature, plusieurs articles montrent qu'à température ambiante, il est possible d'obtenir les phases cristallines anatase et rutile. GS Chen et al. [Chen 2008] ont montré qu'en réalisant des dépôts par RF-MS, leurs dépôts n'étaient pas cristallisés sous forme d'anatase ou de rutile. En revanche, après avoir réalisé un recuit, ils obtenaient bien ces différentes phases. Il semblerait que dans notre cas d'étude, quelles que soient les conditions employées, les espèces contribuant au dépôt ne sont pas assez énergétiques pour permettre la cristallisation de la couche déposée. Ce défaut d'énergie peut être compensé par l'ajout d'une source de chauffage. Un porte-substrat chauffant a donc été installé afin de réaliser une étude sur les dépôts obtenus en mode DC et HiPIMS en fonction de la température. Ce dernier est mis à la masse du système. Les dépôts pour cette étude ont été réalisés à une pression de 0.7 Pa, 10

% O<sub>2</sub> afin d'être en régime oxydé dans les deux modes en fonction de la température du porte-substrat, comprise entre 50 et 500 °C.

*Tableau 3.2 : Conditions de dépôts en fonction de différents paramètres plasma, à température ambiante.*

Temps de décharge (μs)	% O <sub>2</sub>	Durée du dépôt (min)	Pression (Pa)	Puissance durant la décharge (W)
10	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 3400
12	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 3100
14	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2800
16	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2500
18	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2400
20	0	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
20	1	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
20	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
20	3	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
20	5	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
20	10	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 2100
30	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 1400
40	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 1100
60	2	240	0.7	<P> <sub>Td</sub> = 800
DC	2	240	0.7	<P> <sub>DC</sub> = 70
DC	2	240	1.4	<P> <sub>DC</sub> = 70
DC	10	240	0.7	<P> <sub>DC</sub> = 70
DC	10	240	4.2	<P> <sub>DC</sub> = 70

Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 3.25 pour le régime DC et avec P<sub>DC</sub>=70 W. Les pics de diffraction correspondant à 2θ = 21.5 et 33 ° appartiennent au silicium observable. A noter que tous les dépôts de cette section 3.2.1.1 en fonction de la température ont quasiment la même épaisseur en fonction de la température (20%=30 nm de différence au maximum, voir annexe 3). En régime DC, on constate l'apparition d'une phase cristalline à partir de 100 °C, notamment par un pic de diffraction correspondant à l'anatase orienté 101. Cette orientation est la signature de la présence de la phase anatase. A mesure qu'on augmente la température, l'intensité de ce pic augmente jusqu'à une température de 300 °C où l'on remarque aussi la présence d'autres pics de diffraction correspondant à l'anatase orienté 004, 112 et 211. Une fois les 400 °C atteints, une diminution de l'anatase 101 au profit de la phase rutile orientée 110 est observée. De plus, les autres pics de diffraction gagnent en intensité. A

500 °C, l'intensité des pics de diffraction de la phase anatase diminue au profit du pic de diffraction de la phase rutile orientée 110 et de nouveaux pics de diffraction de la phase rutile orienté 211 et 220.

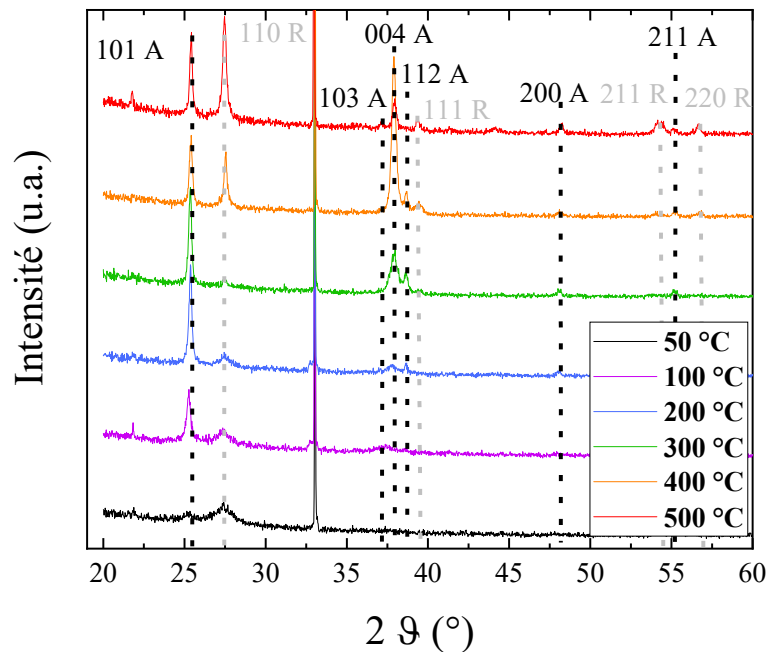


Figure 3.25 : Diffractogrammes X en fonction de la température du porte-substrat, en régime DC, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h, T=1ms et  $\langle P \rangle_{DC}=70W$

Les pics de diffraction principaux sont donc les pics d'orientation 101A et 110R pour l'anatase et le rutile respectivement. Dans le but de mieux observer et comparer ce régime DC avec le régime HiPIMS pour l'obtention de la phase rutile, nous avons décidé de tracer l'évolution du rapport intensité(110R)/intensité(101A), que nous noterons par la suite 110R/101A pour simplifier l'écriture. Ce rapport en régime DC sera ensuite comparé à celui en régime HiPIMS pour savoir si la phase rutile peut être obtenue avec un chauffage moins important au niveau du porte-substrat. La figure 3.26 montre l'évolution de ce rapport en régime DC. A 50 °C, ce rapport vaut 1.

On remarque ensuite une augmentation de la phase anatase jusqu'à 300 °C. Plus la température augmente, plus les atomes de la couche sont mobiles au moment du dépôt. Cela permet donc d'améliorer l'arrangement cristallin des atomes sur le substrat en configuration anatase pendant le dépôt. Au-delà d'un chauffage de 300 °C, les atomes du dépôt ont davantage d'énergie pour modifier leur arrangement cristallographique et induisent à nouveau un rapport 110R/101A proche de 1, en l'occurrence d'environ 0.8 à 400 °C et 1.15 à 500 °C. Il faut noter que l'obtention d'un système tétragonal de rutile demande normalement un recuit à 700 °C

lorsque le dépôt est réalisé à température ambiante [Martin 1997]. En régime de pulvérisation magnétron DC, l'ajout du chauffage du substrat de silicium jusqu'à 500 °C n'est donc pas suffisant pour atteindre une proportion de la phase rutile très largement supérieure à celle de l'anatase, soit un véritable changement de phase.

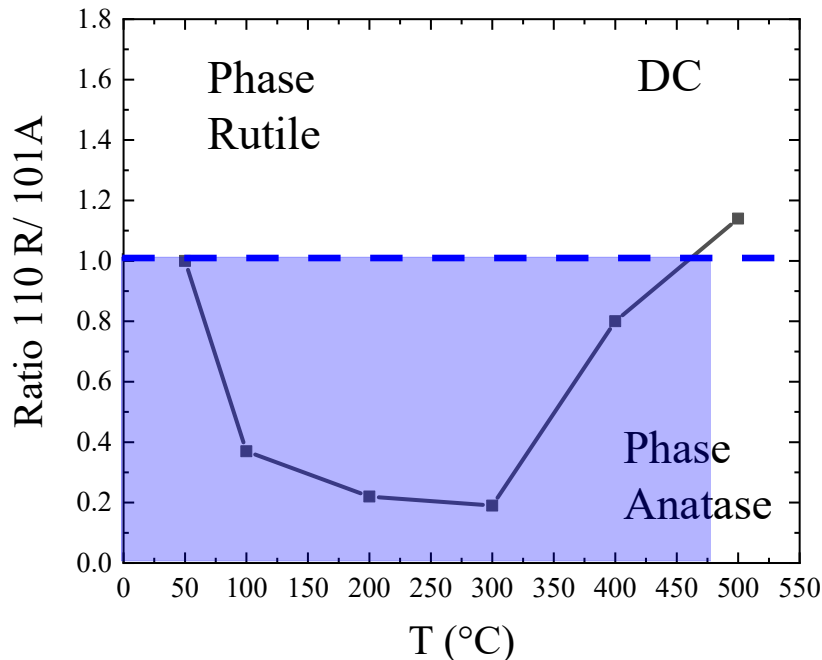


Figure 3.26 : Evolution du rapport 110R/101A en fonction de la température du porte-substrat en régime DC, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h et  $\langle P \rangle_{DC} = 70 \text{ W}$

Ces différents diffractogrammes DRX sont associés à des images MEB présentées sur la figure 3.27. Un changement de cristallisation des dépôts intervient dès la montée en température du porte-substrat. Entre 100 et 400 °C un changement de forme de ces cristaux peut être observé.

En première approche, il peut provenir d'une amélioration de la cristallisation des dépôts grâce à la montée en température du porte-substrat ou d'une modification de morphologie de surface due aux orientations d'une phase majoritaire. Cependant, comme semble le montrer la figure 3.27, il apparaît que l'on retrouve le même état de surface à 500 °C (voir même à 400 °C) qu'à 50°C, c'est-à-dire lorsque le rapport 110R/101A est proche de 1. Le changement de forme de cristaux semble donc évoluer comme le rapport 110R/101A présenté en figure 3.26.

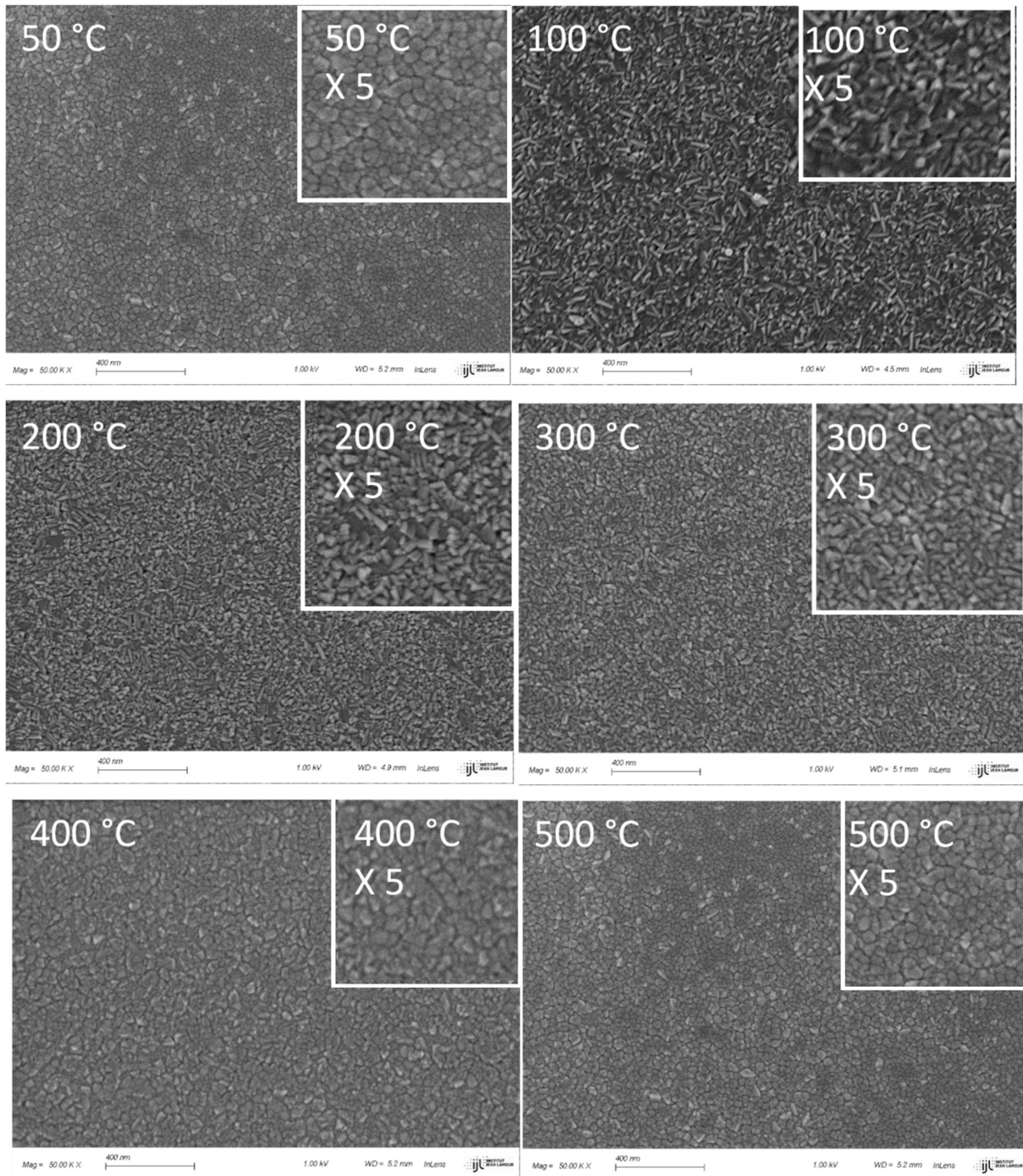


Figure 3.27 : Images MEB de la topographie de surface en fonction de la température du porte-substrat, en régime DC, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h et  $\langle P \rangle_{DC} = 70 \text{ W}$

Concernant le régime HiPIMS, il semblerait que les dépôts ne commencent à cristalliser sous forme d'anatase qu'à partir de 200°C, comme le montre la figure 3.28. A basse température, l'influence des ions sur le dépôt n'est pas clairement visible sur les diffractogrammes. A 500°C, la différence entre les deux régimes DC et HiPIMS est flagrante, la phase rutile est clairement dominante vis-à-vis de la phase anatase sur la figure 3.28,

contrairement au régime DC où les phases cristallines sont présentes de manières quasiment égales. Ce résultat est donc encourageant si l'on estime que plus d'énergie est déposée sur le substrat en régime HiPIMS qu'en régime DC. En effet, la forte puissance en régime HiPIMS permet d'ioniser une proportion non-négligeable des atomes issus de la cible de pulvérisation. Ces ions semblent donc contribuer à apporter davantage d'énergie aux dépôts en régime R-HiPIMS qu'en régime DC [Aiempanakit2011, Amin2010].

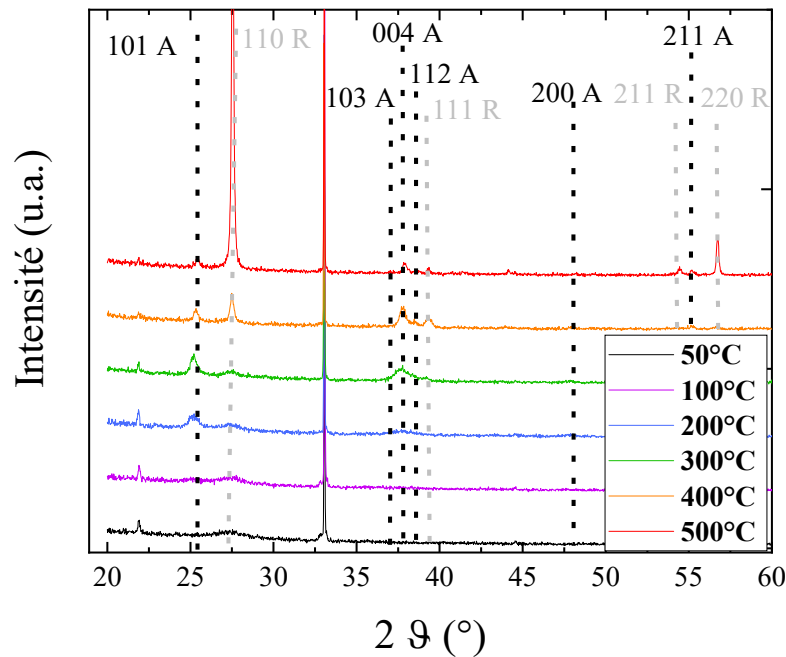


Figure 3.28 : Diffractogrammes en fonction de la température du porte-substrat, en régime HiPIMS, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h,  $T_d=20 \mu s$ ,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Concernant le rapport 110R/101A montré sur la figure 3.29, nous avons choisi de ne pas représenter les points à 50 et 100 °C car si pics il y a, ils ne sortent pas du bruit de mesure. A 200 °C, la valeur du rapport 110R/101A est proche de 0.6. Ensuite, comme en régime DC, une augmentation d'intensité des pics de diffraction de l'anatase est observée jusqu'à 300°C. A partir de 400 °C, les pics de diffractions diminuent fortement aux profits de ceux du rutile jusqu'à un maximum à 500°C où l'on cristallise très fortement le dépôt en phase rutile avec un rapport 110R/101A d'environ 15. La phase rutile est donc plus facilement atteinte en régime R-HiPIMS qu'en DC grâce au chauffage du porte-substrat. Un parallèle peut être fait avec les mesures réalisées par spectrométrie de masse en sous-section 3.1.3.1, ce dernier étant placé au même endroit que le porte-substrat lors des dépôts. En SM dans les mêmes conditions de pulvérisation magnétron, mais avec une teneur jusqu'à 2 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, les densités de populations ioniques de fortes énergies s'effondrent en augmentant % O<sub>2</sub> (voir

figure 3.20-(b)). De toute évidence, cette tendance doit se poursuivre jusqu'à 10 % O<sub>2</sub>. Comme nous ne polarisons pas notre porte-substrat lors des dépôts, les énergies mesurées par spectrométrie de masse devraient correspondre aux énergies des ions incidents à la surface de l'échantillon. Les ions précédemment identifiés comme pop1 contribuent peu aux dépôts de matière et d'énergie car il s'agit principalement d'ions thermalisés qui diffusent dans tout le volume du réacteur. Il ne reste donc que les ions de Pop2 et Pop3 puisqu'à forte teneur en oxygène pop4 disparaît des mesures SM. Il semblerait que ces deux populations d'ions apportent la majorité de l'énergie aux dépôts pour atteindre la phase rutile en régime HiPIMS, notamment à partir de 400 °C.

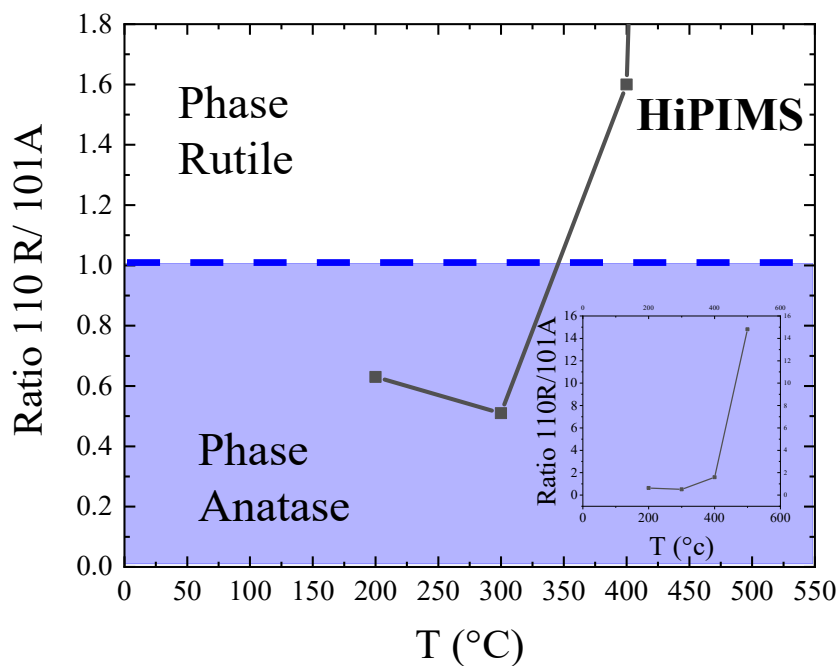
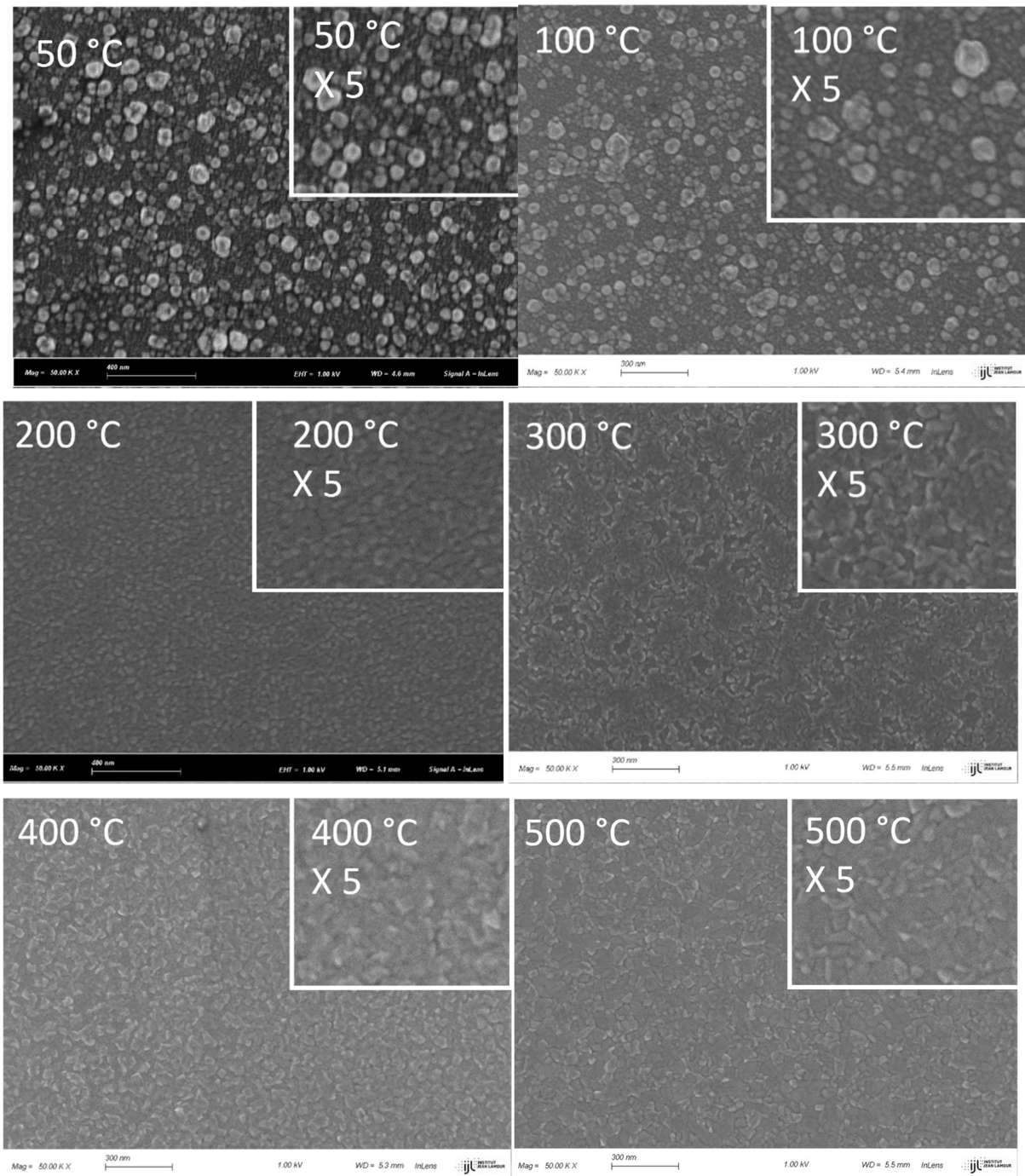


Figure 3.29 : Evolution du rapport 110R/101A en fonction de la température du porte-substrat, en régime HiPIMS, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h,  $T_d=20 \mu s$ ,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Ces différents diffractogrammes DRX en régime HiPIMS sont associés à des images MEB présentées sur la figure 3.30. A l'aide de ces images, on remarque plusieurs changements de morphologie de surface et de cristallisation. Le premier intervient entre 100 et 200 °C, ce changement correspond à la cristallisation du dépôt. Après, entre chaque image donc tous les 100 °C, un changement de la forme des cristaux peut être observé. Ce changement de forme semble suivre l'évolution du rapport 110R/101A. Toutefois, ce changement pourrait aussi provenir de la modification de morphologie de surface due aux différentes orientations d'une phase majoritaire combinée au rapport Rutile/Anatase. Une étude plus approfondie est



nécessaire pour connaître exactement quel paramètre influence la forme des cristaux présents sur nos dépôts dans nos conditions.



*Figure 3.30 : Images MEB de la topographie de surface, en fonction de la température du porte-substrat en régime HiPIMS, pour une pression de 0.7 Pa, 10 % O<sub>2</sub>, durée du dépôts 4h  
 $T_d=20 \mu s$ ,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$*

Cependant, cette étude permet de mettre en évidence l'influence de la température du porte-substrat. Cette température apporte de l'énergie aux espèces qui contribuent aux dépôts. Convertir cette température en énergie cinétique pourrait permettre de connaître l'énergie à



donner aux ions pour obtenir la phase souhaitée ou un combiné des deux phases, en appliquant une température au niveau du porte substrat. De plus, il semblerait que nos conditions ne nous permettent pas d'obtenir uniquement le rutile mais un mélange des deux phases cristallines contrairement à des articles dans la littérature [Konstantinidis2006, Agnarsson 2013].

Cette première partie a montré quelles phases pouvaient être obtenues dans nos conditions en régimes DC et HiPIMS. De plus, l'effet des ions présents de manière plus importante permet d'obtenir une phase rutile de manière plus abondante en régime HiPIMS. Dans le but de continuer à montrer les avantages du régime HiPIMS, des dépôts sur des substrats plus complexes ont été réalisés pour deux types de substrats différents.

### 3.2.2. Dépôts sur des substrats complexes

#### 3.2.2.1. Dépôts sur des échantillons fournis par des partenaires du projet Pulsatec et produits par ablation laser

Cette étude commence avec l'utilisation de substrats spécifiques fournis par des partenaires du projet Pulsatec, ce dernier finançant cette thèse. Ces échantillons présentent des rugosités de surface générées au préalable par ablation laser picoseconde. L'état de surface d'un échantillon brut est présenté sur la figure 3.31. La taille des motifs (simples : creusés) est de l'ordre des 200 nm. Nous souhaitons comparer un dépôt réalisé durant 4h en régime DC et un en régime HiPIMS pour une durée de décharge de 20 $\mu$ s, à une pression de 0.7 Pa en Ar pur. Les deux dépôts vus du dessus sont illustré sur la figure 3.32. Pour vérifier cela, une coupe a été réalisée par FIB (Focus Ion Beam) et est montrée sur la figure 3.33.

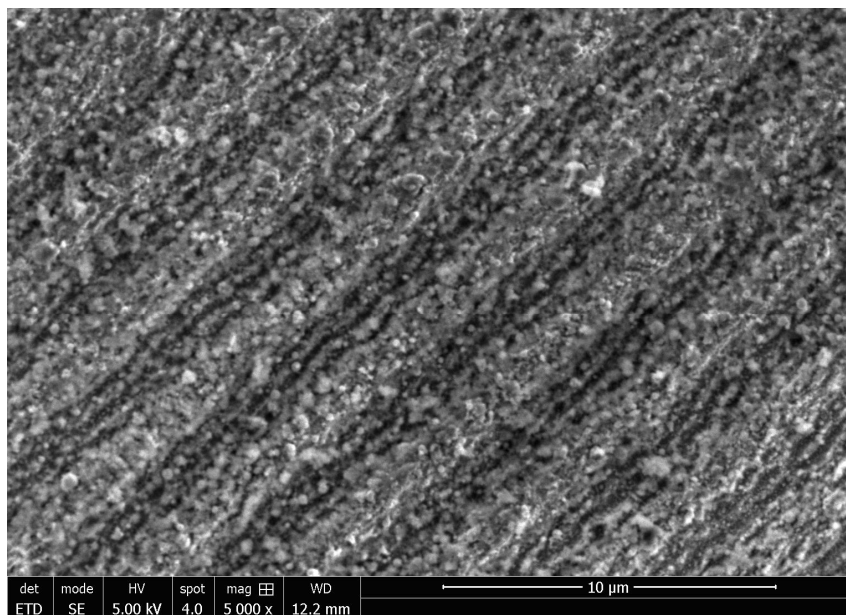


Figure 3.31 : Image MEB de l'état de surface d'un échantillon en acier préparé par ablation laser

Pour réaliser cette coupe, un dépôt de platine assisté par des électrons à 3 keV puis des ions à 30 eV a été déposé pour protéger la surface. La coupe est ensuite réalisée en arrachant la matière lors de l'application d'un faisceau de gallium sur la surface. Avec les deux régimes DC et HiPIMS, le dépôt épouse relativement bien le profil/motif de l'échantillon.

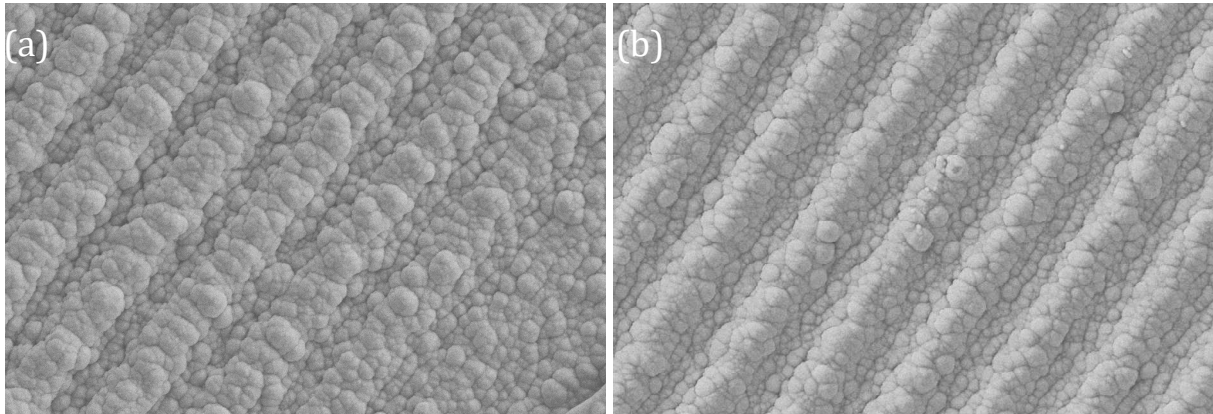


Figure 3.32 : : Images MEB de l'état de surface des échantillons en acier préparés par ablation laser et après (a) un dépôt en régime DC avec  $P_{DC}=70 W$ , (b) un dépôt en régime HiPIMS pour une durée de décharge de  $20\mu s$ ,  $\langle P \rangle_T=45 W$  et  $T=1 ms$ . La pression est de  $0.7 Pa$  et la durée des dépôts est de  $4h$

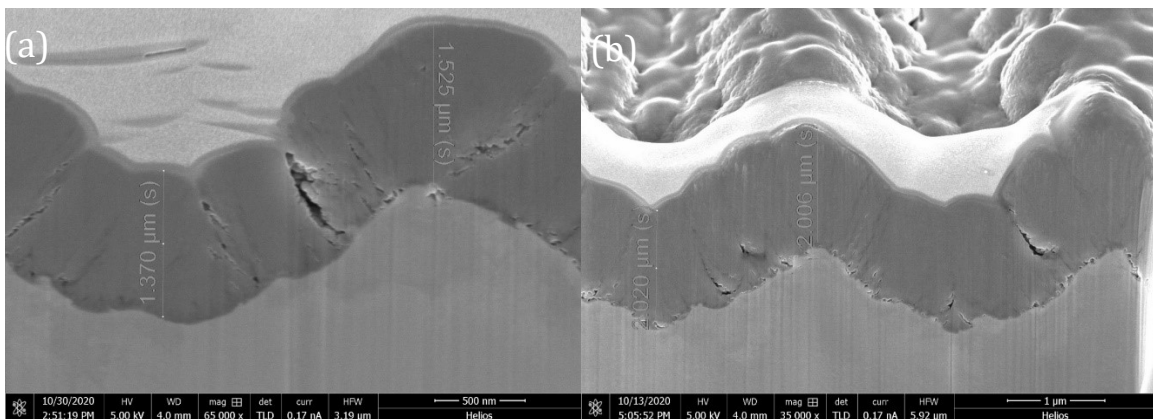


Figure 3.33 : Images MEB de la vue en coupe (transverse) des échantillons en acier préparés par ablation laser et après (a) un dépôt en régime DC avec  $P_{DC}=70 W$ , (b) un dépôt en régime HiPIMS pour une durée de décharge de  $20\mu s$ ,  $\langle P \rangle_T=45 W$  et  $T=1 ms$ . La pression est de  $0.7 Pa$  et la durée des dépôts est de  $4h$

La seule différence entre les deux régimes est l'épaisseur du dépôt le long du profil initial. En procédé HiPIMS, l'épaisseur est constante ( $2.0 \mu m$ ) alors qu'en régime DC cette épaisseur évolue de 15 % entre le haut ( $1.5 \mu m$ , comme sur la figure) et le fond ( $1.4 \mu m$ ) du profil du motif. Par rapport à ces dépôts réalisés en régime DC et HIPIMS aucune différence flagrante

est à noter. L'influence des ions générés au sein du plasma HiPIMS n'est pas observable sur des motifs aussi simples. Afin d'observer cette influence, les prochains dépôts sont réalisés sur des substrats plus complexes tels que des échantillons provenant du Laboratoire GREMI et montrés dans le chapitre 2 (section 2.5, figure, page 54).

### *3.2.2.2. Dépôts sur des échantillons fournis par Laboratoire GREMI et produits par cryogravure plasma*

Le second jeu de substrats, sur lesquels des dépôts en procédé DC et en R-HIPIMS ont été réalisés, est issu du laboratoire GREMI. Il s'agit, comme décrit dans le chapitre 2, de plaquettes de silicium gravées anisotropiquement par un plasma ICP de gravure. Cette série d'échantillons présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour notre étude. En effet, la forte anisotropie des motifs, l'orthogonalité de ces derniers par rapport à la surface de l'échantillon, leurs rapports d'aspects et les dimensions finales obtenus après gravure sont des caractéristiques spécifiques qui sont véritablement appréciables lorsqu'on souhaite étudier le dépôt d'atomes et d'ions sur une surface complexe, voir tri-dimensionnelle. Les dimensions de la tranchée sont ici de 13  $\mu\text{m}$  de haut/profondeur avec une largeur de 7  $\mu\text{m}$ . Plusieurs dépôts ont été réalisés pour voir l'influence de la quantité d'ions sur le dépôt. Les dépôts ont été effectués en régime DC, et en régime HIPIMS pour une durée de décharge  $T_d$  de 10 et 20  $\mu\text{s}$ , sans ou avec une polarisation de -50 V, à une pression de 0.7 Pa, durant 2h30 en Ar pur. Nous avons choisi de travailler en Ar pur avec une durée de dépôt de 2 h 30 afin de remplir un minimum la tranchée pour ainsi pouvoir comparer les épaisseurs à différents endroits de la tranchée. Le dépôt obtenu sur ces tranchées en régime DC sans tension de polarisation est présenté sur la figure 3.34. L'épaisseur du dépôt au-dessus de la tranchée est de l'ordre de 1.1  $\mu\text{m}$ . A noter que la mesure de l'épaisseur sur les images a été réalisée à l'aide du logiciel pour acquérir l'image, il ne faut pas tenir de la précision au dixième de nanomètre mais de la précision aux dizaines de nm. On remarque que ce dépôt en haut de la tranchée forme une sorte de "casquette" à l'entrée de celle-ci. Cet effet d'ombrage entraîne un défaut de matière sur les premières centaines de nm de profondeur de la tranchée. On peut également remarquer que l'épaisseur du dépôt sur les côtés/flancs de la tranchée a tendance à diminuer linéairement d'un facteur 1.7 sur le flanc droit. Sur le flanc droit à la suite d'un problème durant la coupe, nous ne pouvons déterminer l'épaisseur du flanc au niveau de la sortie de la tranchée. Néanmoins on peut aussi remarquer une différence d'épaisseur de 44 % entre le flanc gauche (plus épais) et le flanc droit de la tranchée. Cela est probablement dû au positionnement de l'échantillon qui n'est pas centré sur l'axe de symétrie de la cathode magnétron expliqué durant le chapitre 2, section 2.5, pages 52.

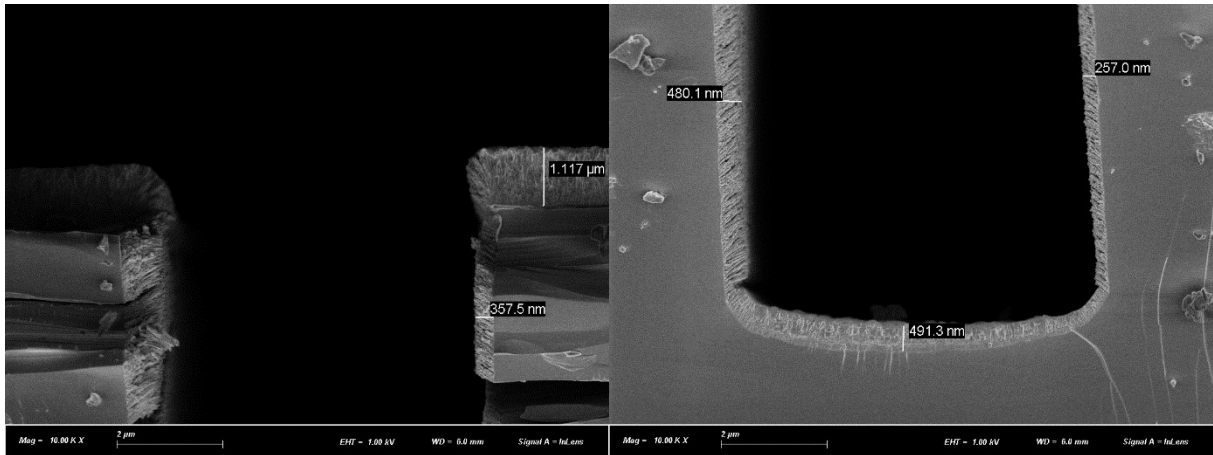


Figure 3.34 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, après un dépôt en régime DC,  $\langle P \rangle_{DC} = 45 \text{ W}$ , d'une durée de 2 h30. La pression est de 0.7 Pa.

En procédé HiPIMS pour une durée de  $20 \mu\text{s}$ , on remarque que l'épaisseur dans le fond de la tranchée (640 nm) est plus importante avec des valeurs environ 1.3 fois supérieures par rapport au procédé DC (490 nm), comme le montre la figure 3.35. Cet effet est probablement dû à la gaine au niveau du porte-substrat.

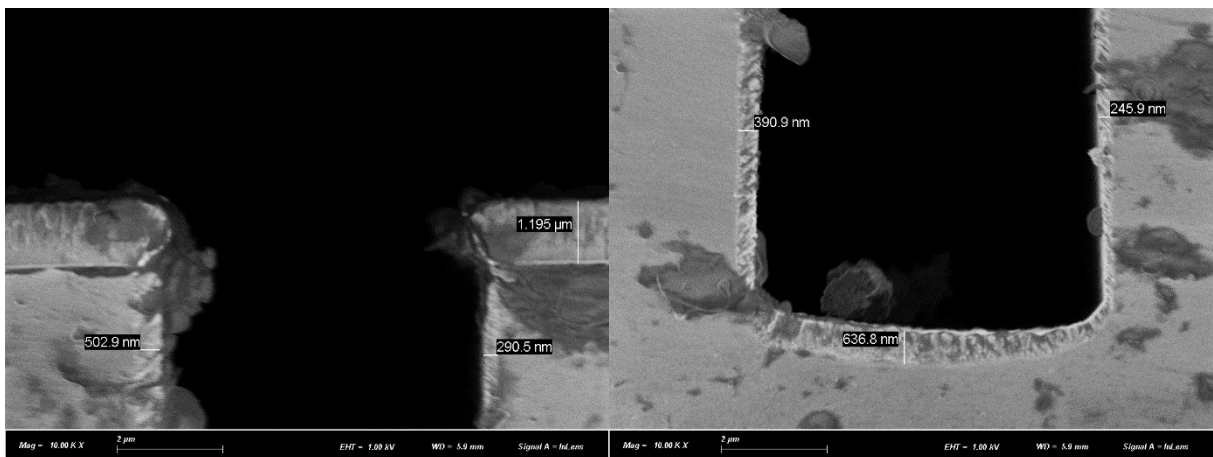
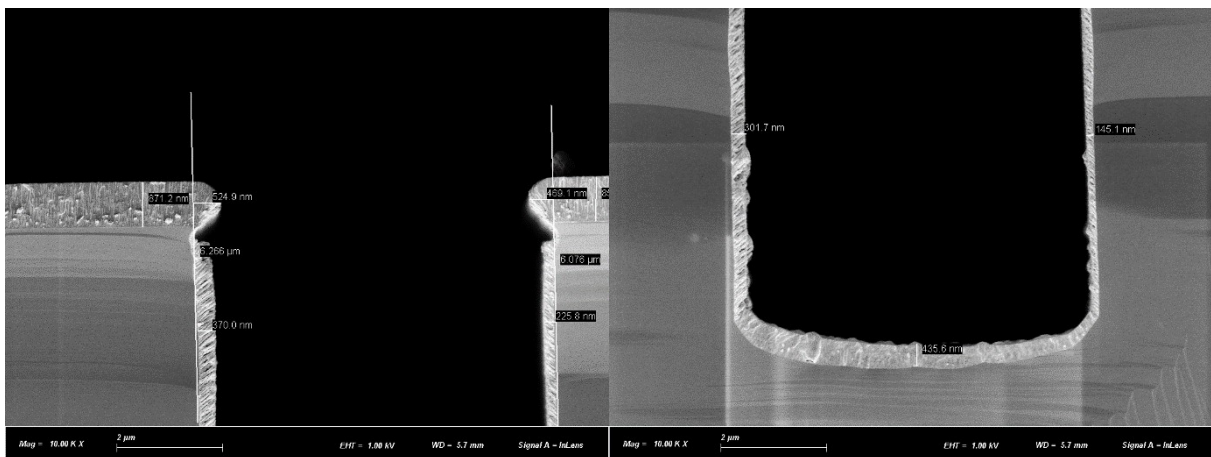


Figure 3.35 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, avec un dépôt en régime HiPIMS pour un temps de décharge de  $20 \mu\text{s}$ , d'une durée de 2 h30 et  $\langle P \rangle_T = 45 \text{ W}$ . La pression est 0.7 Pa et  $T = 1 \text{ ms}$ .

Ici, en prenant en compte les valeurs de l'étude de Abderzak el Farsy [Farsy 2019] réalisée dans des conditions similaires à notre étude, il s'avère que la longueur de Debye soit de l'ordre de  $30 \mu\text{m}$  à  $300 \mu\text{m}$  avec une densité électronique en début de post-décharge de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  en fin de post-décharge, et une température électronique d'environ 0.2 eV en post-décharge. L'épaisseur de la gaine correspondant généralement à 10 à 100 fois la longueur de Debye, comme notre tranchée mesure  $13 \mu\text{m}$  de profondeur et  $7 \mu\text{m}$  de largeur, la gaine n'épouse pas la forme de la tranchée et il est impossible de réaliser des dépôts conformes dans

nos conditions. Il semblerait donc que les ions générés en régime HiPIMS soient accélérés par la gaine au niveau du dépôt, c'est-à-dire perpendiculairement à l'échantillon. Leur trajectoire étant majoritairement balistique, ils se déposent préférentiellement dans le fond de la tranchée. Si on regarde le dépôt réalisé avec une durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  montré figure 3.36. On remarque une différence d'épaisseur entre une durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  et  $20\ \mu\text{s}$  sur haut de la tranchée ( $10\ \mu\text{s}$  :  $850\ \text{nm}$ ,  $20\ \mu\text{s}$  :  $1200\ \text{nm}$ ) et dans le fond de la tranchée ( $10\ \mu\text{s}$  :  $440\ \text{nm}$ ,  $20\ \mu\text{s}$  :  $640\ \text{nm}$ ). La différence doit provenir de la durée de décharge qui n'est pas compensé par la puissance durant la décharge, ce phénomène sera expliqué plus en détails dans le chapitre 4 section 4.3. Toutefois le rapport épaisseur du fond/haut de la tranchée est quasi le même ( $10\ \mu\text{s}$  :  $0.52$ ,  $20\ \mu\text{s}$  :  $0.53$ ). De plus, ces mêmes dépôts en régime HiPIMS ont été une nouvelle fois réalisés mais cette fois-ci en polarisant le substrat avec une tension de  $-50\text{V}$ . Les images sont présentées sur les figures 3.37 et 3.38.



*Figure 3.36 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, avec un dépôt en régime HiPIMS pour un temps de décharge de  $10\ \mu\text{s}$ , d'une durée de 2 h30 et  $\langle P \rangle_T = 45\ \text{W}$ . La pression est  $0.7\ \text{Pa}$  et  $T = 1\ \text{ms}$*

On observe un changement de densité des microstructures du dépôt (moins de pores) entre un dépôt polarisé et un dépôt non-polarisé. Effectivement les microstructures colonnaires visibles sur le haut et dans le fond de la tranchée sans tension de polarisation semblent disparaître avec une tension de polarisation caractérisant un dépôt plus dense. De plus, l'épaisseur sur le haut de la tranchée diminue de  $50\ \text{nm}$  et  $160\ \text{nm}$  pour respectivement une durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  et  $20\ \mu\text{s}$ . Quant à l'épaisseur dans le fond de la tranchée, elle augmente de  $200\ \text{nm}$  et  $100\ \text{nm}$  pour respectivement une durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  et  $20\ \mu\text{s}$ . Comme nous l'avons vu en sous-section 2.1.2.1, la quantité d'ions diminue avec une augmentation de la durée de décharge. Il semblerait qu'en appliquant une tension de polarisation, on attire et accélère les ions. L'énergie apportée par ces ions permet d'améliorer la qualité du dépôt d'un point de vue visuel (disparition des microstructures colonnaires). Comme il y a plus d'ions pour



une durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  qu'à  $20\ \mu\text{s}$ , il est normal d'obtenir une différence plus importante pour l'épaisseur dans le fond avec ou sans polarisation pour cette durée de décharge de  $10\ \mu\text{s}$ .

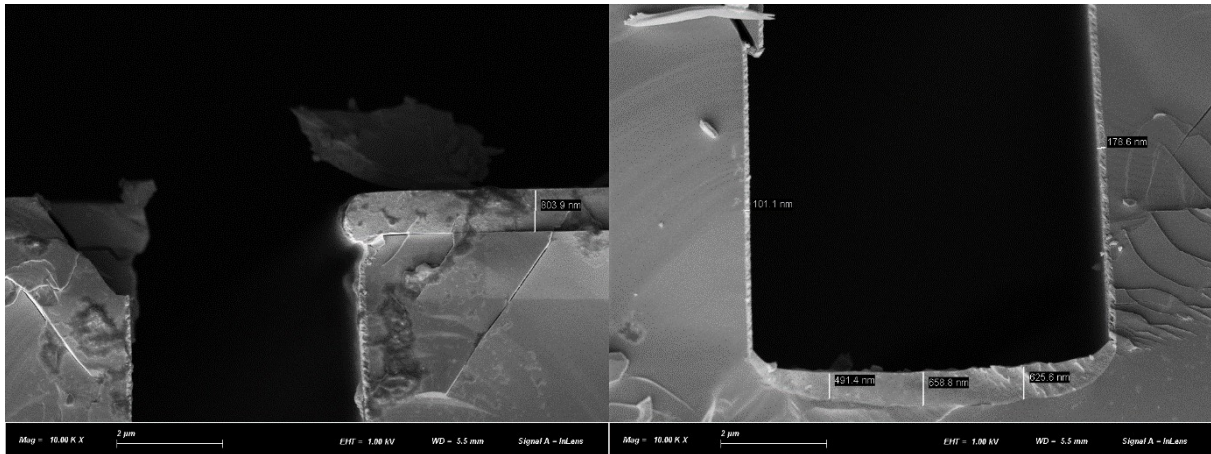


Figure 3.37 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, avec un dépôt en régime HiPIMS pour un temps de décharge de  $10\ \mu\text{s}$  avec une tension de polarisation de  $-50\text{V}$ , d'une durée de 2 h30 et  $\langle P \rangle_T = 45\text{ W}$ . La pression est  $0.7\text{ Pa}$  et  $T = 1\text{ ms}$

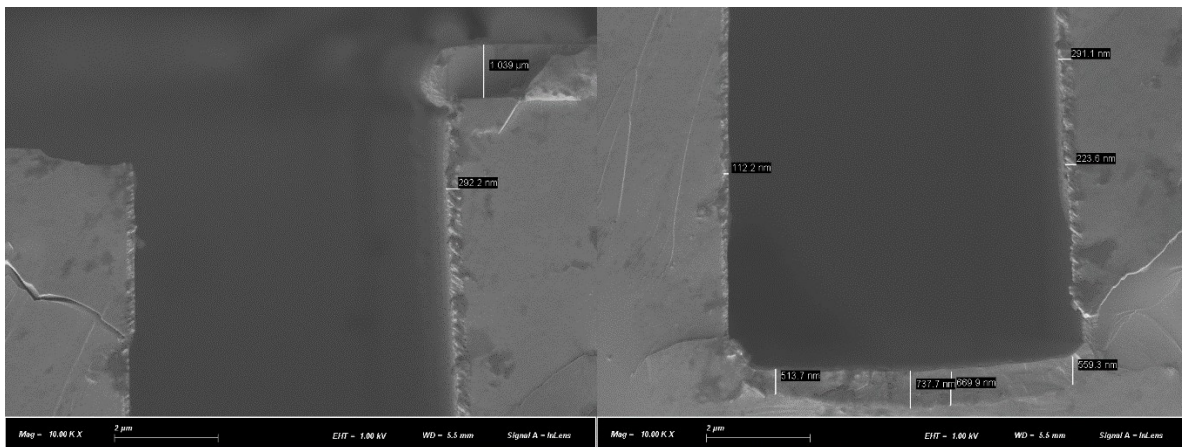
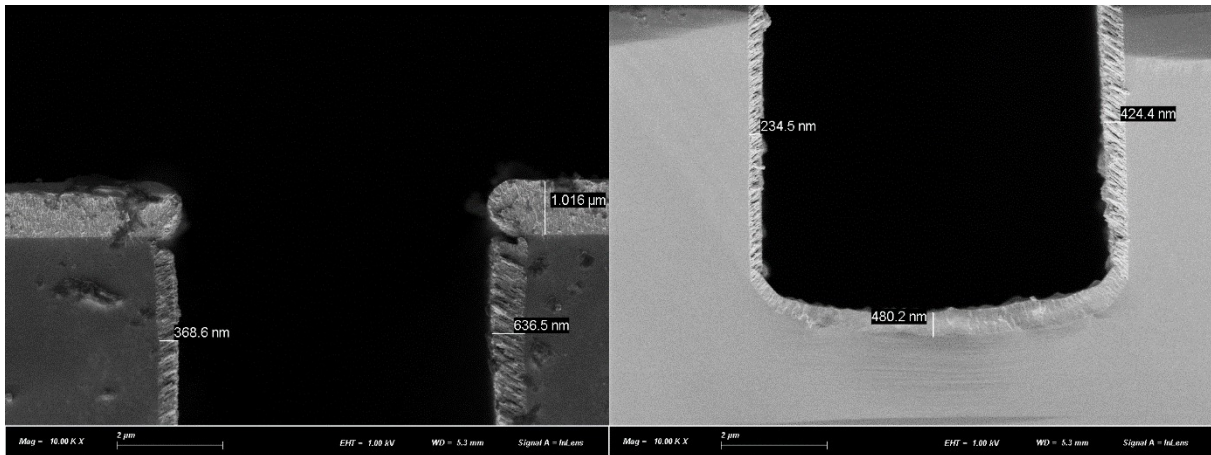


Figure 3.38 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, avec un dépôt en régime HiPIMS pour un temps de décharge de  $20\ \mu\text{s}$ , avec une tension de polarisation de  $-50\text{V}$ , d'une durée de 2 h30 et  $\langle P \rangle_T = 45\text{ W}$ . La pression est  $0.7\text{ Pa}$  et  $T = 1\text{ ms}$

Pour comparer avec ces dépôts effectués en procédé HiPIMS, un dépôt obtenu en régime DC, avec une tension de polarisation de  $-50\text{ V}$  sur le porte-substrat, est montré sur la figure 3.39. Il semblerait que l'aspect visuel des dépôts n'est pas changé entre un dépôt réalisé en DC avec et sans polarisation (figure 3.34). Ce phénomène est sûrement aux faibles degrés d'ionisation des atomes métalliques pulvériser en régime DC. Ainsi, même si on polarise le

substrat, comme le taux d'ionisation est faible, les ions ne contribuent que faiblement aux dépôts. Contrairement au procédé HiPIMS l'épaisseur dans le fond de la tranchée est quasi-constante (sans polarisation : 450 nm et avec polarisation 480 nm). Nous savons qu'en régime DC le taux d'ionisation est très faible et c'est pour résoudre ce problème que le procédé HiPIMS a vu le jour. Au vu de la différence entre avec ou sans polarisation des dépôts réalisés en régime DC, il semblerait bel et bien que la différence entre les deux durées de décharges en procédé HiPIMS avec ou sans polarisation soit due aux ions.



*Figure 3.39 : Image MEB d'un échantillon du Laboratoire GREMI, vue en coupe, avec un dépôt en régime DC avec une tension de polarisation de  $-50\text{ V}$ , d'une durée de 2 h30 et  $\langle P \rangle_{DC} = 45\text{ W}$ . La pression est  $0.7\text{ Pa}$ .*

Pour résumer et suivre plus facilement ce que nous apportent les différentes images MEB montrées ci-dessous, nous avons représenté sur la figure 3.40 le rapport entre les épaisseurs mesurées dans le fond et le haut de la tranchée, ainsi que celui entre les épaisseurs obtenues sur le flanc et le haut de la tranchée. Pour l'épaisseur dans le fond, la mesure est prise au milieu de la tranchée. Quant au flanc, la mesure est prise sur le flanc dont la mesure est la plus importante sur les images de droites des différentes figures (3.34, 3.35, 3.36, 3.37 et 3.38) où la valeur de l'épaisseur est indiquée.

On remarque tout d'abord que les deux rapports évoluent de manière opposée. Cet effet n'est pas surprenant car il est principalement dû aux ions  $\text{Ti}^+$ . En effet, comme les ions sont accélérés dans la gaine de manière quasi-balistique et perpendiculairement par rapport au porte-substrat, ils se dirigent préférentiellement dans le fond de la tranchée, c'est-à-dire que leur dépôt sur les flancs est très limité. Cependant, nous ne raisonnons ici que sur les ions  $\text{Ti}^+$  mais il ne faut pas oublier l'effet des ions  $\text{Ar}^+$  qui peuvent permettre de limiter la formation de la "casquette" et celui bien entendu des atomes Ti qui se déposent en fonction de leurs possibilités (effet d'ombrage par exemple généré par la "casquette"). En d'autres termes, plus les espèces neutres et ionisées peuvent atteindre le fond de la tranchée, moins elles se déposeront sur les

flancs. Néanmoins, ces rapports permettent de connaître dans quelles conditions il y a plus d'ions qui contribuent aux dépôts dans le fond de la tranchée. Une prochaine étude pourrait être effectuée pour trouver des conditions pour obtenir la même épaisseur partout et à ce moment-là on pourrait parler de conformité.

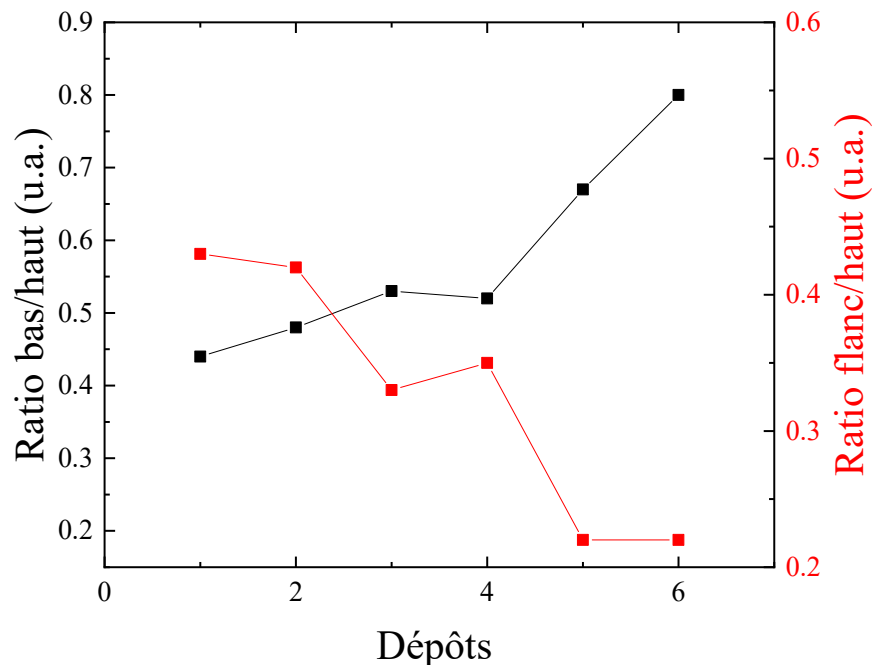


Figure 3.40 : Evolutions des rapports entre l'épaisseur mesurée dans le fond de la tranchée et celle mesurée au-dessus de la tranchée (courbe noire), et entre l'épaisseur mesurée sur le côté/flanc de la tranchée et celle mesurée au-dessus de la tranchée (courbe rouge). Concernant le numéro des dépôts : 1=DC (45W), 2=DC (45W) avec une tension de polarisation de -50 V, 3 :  $T_d=20 \mu s$ , 4 :  $T_d=10 \mu s$ , 5 :  $T_d=20 \mu s$  avec une tension de polarisation de -50 V et 6 :  $T_d=10 \mu s$  avec une tension de polarisation de -50 V. La pression est 0.7 Pa et pour les dépôts HiPIMS,  $T=1ms$ .

### 3.3. Résumé/Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à une étude paramétrique du plasma HiPIMS pour acquérir des connaissances concernant l'influence de quelques paramètres (teneur en oxygène dans le mélange Ar/O<sub>2</sub>, durée de la décharge, pression de travail) sur les caractéristiques des plasmas et des atomes de titane pulvérisés (ionisés ou pas durant leur transport dans le plasma). Le but principal était de caractériser les variations de différentes grandeurs telles que le courant de décharge, la tension de décharge, l'évolution du signal SOE (spectroscopie optique d'émission) des atomes neutres Ti, les quantités d'ions Ti<sup>+</sup> mesurées par



spectrométrie de masse (SM) et dont les résultats ont été comparés à ceux diagnostiqués par SOE. Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Concernant la teneur en oxygène, nous avons tout d'abord mis en évidence qu'à partir d'un certain % O<sub>2</sub>, qui dépend de la durée de décharge, le courant et la tension n'évoluent quasiment plus. Ce résultat, combiné avec les mesures SOE et SM, a montré que cela est sûrement dû à l'oxydation de la cible. En effet, à partir d'une certaine valeur de % O<sub>2</sub>, celle-ci est totalement oxydée, entraînant un minimum du taux de pulvérisation du titane, et par conséquent des minima sur les signaux TA\_SOE(Ti), TA\_SOE(Ti<sup>+</sup>) et TA\_SM(Ti<sup>+</sup>). Ce résultat du minimum du taux de pulvérisation lorsque le régime totalement oxydé est bien entendu attendu mais il est remarquable de constater que dans nos conditions, en particulier le soin pris pour maintenir la pression parfaitement constante, toutes les grandeurs citées ci-dessus n'évoluent plus, même si le % O<sub>2</sub> est encore augmenté. Il semblerait donc que les propriétés du plasma soient gouvernées essentiellement par l'état d'oxydation de la cible et non pas par la composition du gaz en volume. Ensuite, nous avons caractérisé le phénomène d'hystérésis et la transition du régime métallique vers le régime totalement oxydé, nécessitant dans nos conditions de faibles % O<sub>2</sub> (jusqu'à 2 %). Au cours de cette caractérisation, nous pensons avoir mis en évidence un nouveau régime de pulvérisation appelé "régime intermédiaire". Ce dernier n'étant pas observable en procédé DC, nous avons avancé l'hypothèse qu'il est probablement dû à l'effet de la rétro-attraction des ions titane générés en procédé HiPIMS et qui se déposent par conséquent sur la cible. Ces derniers fourniraient de la matière supplémentaire à pulvériser et apporteraient de nouveaux sites d'absorption/consommation pour l'oxygène introduit au fur et à mesure. Ces deux phénomènes couplés engendreraient ainsi un quasi-équilibre dynamique, durant lequel le régime intermédiaire se caractérise par l'observation d'une variation relativement faible des signaux SOE et SM pour les espèces Ti et Ti<sup>+</sup>, voire sous forme de "plateau" dans certaines conditions. Il en résulterait donc probablement un taux de pulvérisation variant faiblement durant le régime intermédiaire, puis une chute brutale pour atteindre le mode totalement oxydé. Cette dernière hypothèse sera étudiée plus précisément dans le chapitre 4 grâce à des comparaisons avec l'épaisseur des dépôts.

En ce qui concerne les effets de la durée de la décharge ( $T_d$ ), comme nous avons choisi de travailler à puissance moyenne fixée durant la période HiPIMS  $T=1$  ms ( $\langle P \rangle_{T=1} \sim 45$  W), la puissance moyenne  $\langle P \rangle_{T_d}$  durant la décharge diminue lorsque  $T_d$  est augmenté. L'augmentation de cette durée de décharge entraîne par conséquent une baisse du degré d'ionisation des atomes Ti pulvérisés, même si la décharge dure plus longtemps pendant leur transport. Ce phénomène est certainement dû à la longueur d'ionisation qui augmente avec  $T_d$  car la densité électronique ou le courant de décharge baisse avec  $T_d$  ou  $\langle P \rangle_{T_d}$ . En d'autres termes, plus  $\langle P \rangle_{T_d}$  baisse, plus l'efficacité d'ionisation est moindre. C'est d'ailleurs pour cette raison que les décharges HiPIMS ont été développées afin d'augmenter le degré d'ionisation des atomes pulvérisés par rapport au procédé DC et à puissance moyenne équivalente ( $\langle P \rangle_{T=1} = P_{DC}$ ). De plus, à cause des spécificités propres à notre générateur HiPIMS, et que nous ne

contrôlons pas, les ions  $Ti^+$  ont moins d'énergie pour les durées de décharge longues car les inversions de polarité de tensions positives permettant de les accélérer n'existent que pour des largeurs d'impulsions courtes. Notons aussi que pour atteindre le régime totalement oxydé, dans nos conditions, plus d'oxygène est nécessaire dans le mélange gazeux lorsque la largeur d'impulsion est augmentée. Il semblerait donc que la pulvérisation de la cible en régimes partiellement ou totalement oxydés soit plus importante lorsque  $T_d$  augmente, même si  $\langle P \rangle_{T_d}$  est plus faible. Cette dernière hypothèse sera également poursuivie et étudiée plus précisément dans le chapitre 4 grâce à des comparaisons avec l'épaisseur des dépôts.

En ce qui concerne la caractérisation des dépôts, comme dans la littérature, les mesures DRX montrent que deux phases cristallines de l'oxyde de titane peuvent être obtenues, c'est-à-dire la phase anatase et la phase rutile. Dans nos conditions, la cristallinité des dépôts intervient pour une température minimum de 100 °C, que ce soit en régime DC ou HiPIMS. La phase rutile, qui demande plus d'énergie, apparaît à partir de 300 °C pour les deux procédés. Cependant, le rapport (intensité du pic le plus important de la phase rutile) / (intensité du pic le plus important de la phase anatase) est clairement bien plus important en procédé HiPIMS, pouvant même atteindre un maximum de 15 à 500 °C alors qu'il ne vaut que 1.2 en procédé DC. Ce résultat est très probablement dû à la contribution bien plus importante des ions créés en procédé HiPIMS lors de ce régime de pulvérisation totalement oxydé (10 %  $O_2$ ).

Concernant les dépôts sur des substrats 3D (largeur de 7  $\mu m$  et profondeur de 13  $\mu m$ ), nous avons montré l'effet important des ions  $Ti^+$  sur le rapport "épaisseur mesurée dans le fond de la tranchée / épaisseur mesurée en haut de la tranchée, c'est-à-dire sur le substrat lui-même". Plus il y a d'ions, donc en procédé HiPIMS, plus ce rapport est élevé. De plus, comme attendu, l'ajout d'une tension de polarisation (- 50 V) permet d'améliorer encore le dépôt dans le fond de la tranchée. Avec les conditions utilisées, ce rapport atteint au maximum 0.80 pour  $T_d=10 \mu s$  et avec la polarisation alors qu'il ne vaut que 0.42 en procédé DC et également avec la polarisation.

Dans le but de contrôler ce procédé de dépôts à partir de la spectroscopie optique d'émission, une comparaison a été réalisée entre les mesures TA\_SOE ( $Ti^+$ ) qui caractérisent les ions excités par le plasma et les mesures TA\_SM( $Ti^+$ ) qui donnent les variations de l'ion majoritaire, c'est-à-dire à l'état fondamental. Cette comparaison a révélé que les deux signaux évoluent de manières globalement semblables. Cela semble montrer que les variations obtenues dans le volume sondé par SOE seraient, en moyenne dans le temps, bien représentatives de celles de l'ion à l'état fondamental, avec les conditions plasma que nous avons variées, sachant que la mesure SOE a été effectuée au sein du plasma le plus dense (à  $z=1$  cm de la cible, à 0.7 Pa) alors que la mesure SM a été réalisée dans la post-décharge spatiale (à  $z=5$  cm, position privilégiée des substrats dans ce chapitre et le chapitre suivant). Ce qu'il faut retenir de ce résultat est que nous pourrions peut-être bien pouvoir utiliser la méthode la plus simple à mettre en œuvre et non intrusive, contrairement à la SM, c'est-à-dire la SOE afin de développer une méthode de contrôle du procédé de dépôt HiPIMS. Une méthode de contrôle, exclusivement en

ce qui concerne l'épaisseur des dépôts, basée sur le diagnostic SOE et couplée à des mesures de courants de décharge pour prendre en compte les possibles modifications des conditions d'excitation des espèces, est étudiée et proposée dans le chapitre suivant.

## Chapitre 4 : Mise au point d'une méthode de suivi et de contrôle du procédé R-HiPIMS pour le dépôt de couches minces

---

Le chapitre précédent était consacré aux caractérisations et effets de différentes conditions expérimentales sur les propriétés des plasmas et des dépôts. Dans la première partie de ce chapitre 4, nous proposons une méthode de suivi et de contrôle du procédé de dépôt. L'un des enjeux majeurs pour les applications industrielles développées par procédés de pulvérisation cathodique magnétron (DC, RF ou HiPIMS) est de pouvoir déposer des couches minces de propriétés inchangées pendant de longues périodes. Cette tâche n'est pas si facile à réaliser car les procédés de pulvérisation varient forcément dans le temps. Par exemple, l'érosion de la cible pulvérisée modifie les conditions de pulvérisation car le profil de la piste d'érosion change au cours du temps, en particulier en mode HiPIMS. Par conséquent, ce phénomène dynamique peut également engendrer des modifications significatives en mode réactif (R-HiPIMS), c'est-à-dire en termes de nitruration ou d'oxydation de la surface du profil d'érosion. Puisque ce type de procédé n'est pas du tout statique dans le temps mais peut évoluer fortement, nous avons alors cherché à mettre au point une méthode relativement simple pour une mise en œuvre industrielle pouvant être appliquée quasiment en temps réel. Celle-ci est basée sur la spectroscopie optique d'émission (SOE) couplée à des mesures du courant de décharge HiPIMS. Pour cette étape de contrôle du procédé de dépôt de couches minces du type  $\text{TiO}_2$ , l'étude est focalisée sur la comparaison entre les mesures SOE et les épaisseurs des films obtenus (déterminées par profilométrie). Des corrélations sont tout d'abord étudiées et discutées en fonction du pourcentage d'oxygène (%  $\text{O}_2$ ) introduit dans le mélange  $\text{Ar}/\text{O}_2$  (jusqu'à 5 %), et en fonction du temps de décharge HiPIMS (entre 10 et 60  $\mu\text{s}$ ) à puissance moyenne fixée durant toute la période HiPIMS ( $T=1$  ms). Une attention particulière est alors portée sur l'évolution de l'épaisseur des dépôts en fonction de l'érosion de la cible ainsi que sur la température du porte-échantillon.

## 4.1. Méthode de contrôle couplant les mesures SOE et le courant de décharge

Dans cette section, nous rappelons brièvement le principe physique de la spectroscopie optique d'émission, c'est-à-dire les principaux processus de peuplement et dépeuplement des niveaux excités radiatifs qui génèrent l'émission spontanée de nos types de plasmas. Pour rappel, la figure 4.1 (déjà présentée au chapitre 2) montre un spectre SOE du plasma HiPIMS. Concernant les neutres Ti, la raie d'émission la plus intense a été mesurée à 365.35 nm et à 368.52 nm pour les ions  $Ti^+$ .

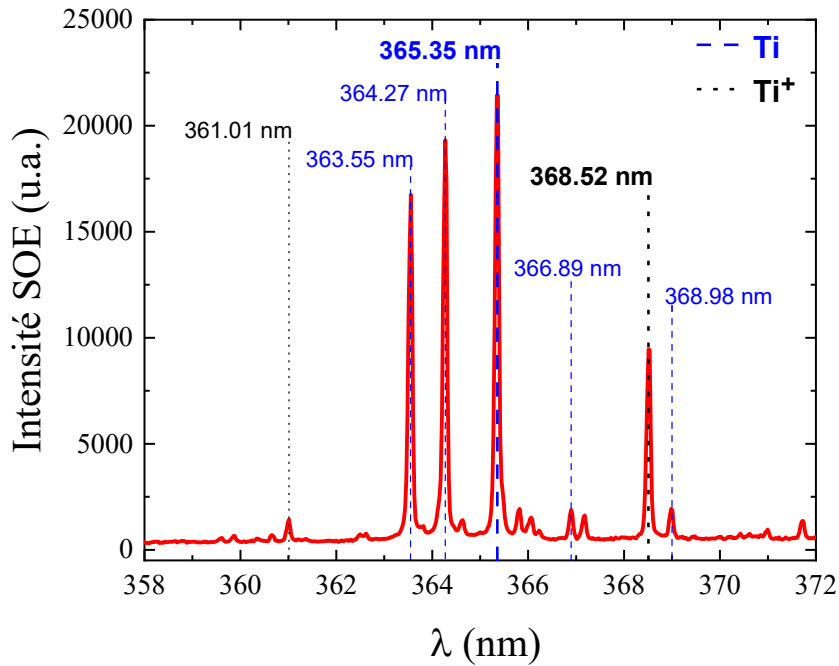


Figure 4.1: Spectre SOE du titane avec les raies les plus intenses indexées et les raies en caractères gras montrent les raies utilisées pour la méthode de contrôle. La pression est de 0.7 Pa,  $T_d=20 \mu s$ ,  $T=1 ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

De manière générale, l'intensité des photons à une longueur d'onde  $\lambda_{ij}$  peut être écrite de la manière suivante :

$$I_{ij} = C(\lambda_{ij}) A_{ij}[M_i] h\nu_{ij} \quad (4.1)$$

Les différents termes de cette équation (4.1) sont les suivants :

- Les indices  $i$  et  $j$  se réfèrent respectivement au niveau électronique supérieur et au niveau inférieur de la transition  $i \rightarrow j$  considérée.
- $A_{ij}$  est le coefficient d'Einstein représentant la probabilité d'émission spontanée. Pour une grande partie des transitions atomiques, on peut trouver ces coefficients dans la base de

données spectroscopiques "Atomic Spectra Database/NIST"  
[\[https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F\]](https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F).

- $[M_i]$  est la densité du niveau  $i$  de l'espèce  $M$ .
- $C(\lambda_{ij})$  est une constante incluant le volume de plasma observé, l'angle solide de détection et la réponse spectrale du système optique à la longueur d'onde  $\lambda_{ij}$ .
- $\nu_{ij}$  est la fréquence de la transition et  $h$  la constante de Planck.

Les mesures SOE pourraient permettre de déterminer la densité de l'état excité  $[M_i]$  de l'espèce  $M$  mais cette tâche n'est pas simple car la constante  $C(\lambda_{ij})$  est difficile à déterminer, et par conséquent les valeurs seraient qualitatives. De plus, les états fondamentaux des atomes sont de loin beaucoup plus peuplés que les états excités radiatifs et sont les principales espèces qui contribuent au dépôt du revêtement. Afin de corrélérer les intensités SOE mesurées avec l'épaisseur du revêtement, une relation entre  $[M_i]$  et la densité de l'état fondamental  $[M]$  est donc requise. Bien entendu, l'objectif principal de notre étude étant de mettre au point une méthode relativement simple de contrôle du procédé, il n'était pas envisagé de développer un modèle complet, dit "collisionnel radiatif", qui se complique très rapidement et constitue un travail important en plasma HiPIMS et en présence de plusieurs espèces (argon, oxygène, titane). C'est pourquoi nous avons simplement listé ci-dessous les principaux mécanismes de production et de perte qui pourraient être impliqués dans la population de l'état excité  $M_i$ .

Les principaux processus de production de  $M_i$  seraient :

- Collision entre un électron et une espèce dans l'état fondamental :



- Recombinaison électron/ion :



- Cascade radiative provenant d'un niveau  $k$  supérieur à  $i$  :



Les principaux processus de perte de  $M_i$  seraient :

- Désexcitation radiative vers les niveaux  $l$  inférieurs à  $i$  :



- Collision avec une autre espèce  $Y$  (quenching) :



Dans nos conditions de très basse pression, nous pouvons supposer que la recombinaison électron-ion et le quenching sont très peu probables car ces mécanismes nécessitent des probabilités de collisions très importantes. De plus, dans la plupart des cas en milieu plasma conventionnel, la probabilité de peupler un état radiatif  $k$  supérieur à  $i$  à partir de l'état fondamental par impact électronique est faible (statistique de Boltzmann), cela reviendrait à faire de l'inversion de population comme dans les lasers à gaz, nous supposons que la réaction

(4.4) peut être négligée. Avec ces hypothèses, il est alors raisonnable de considérer uniquement les réactions (4.2) et (4.5) comme les mécanismes dominants impliqués dans la population de  $M_i$ .

Par conséquent l'équation (4.1) devient :

$$I_{ij} = C(\lambda_{ij})n_e[M]k_{eM}^i \frac{A_{ij}}{A_i} h\nu_{ij} \quad (A_i = \sum_{l<i} A_{il}) \quad (4.7)$$

L'intensité d'émission  $I_{ij}$  dépend donc de la densité  $[Ti]$  (ou  $[Ti^+]$ ) recherchée, de la densité électronique et du coefficient d'excitation  $k_{eM}^i$  qui dépend lui-même de la fonction de distribution en énergie des électrons.

Toujours dans le but de mettre au point une méthode de contrôle relativement simple, nous avons donc cherché un moyen permettant d'estimer qualitativement les variations de  $n_e$  et de la fonction de distribution en énergie des électrons en fonction des paramètres plasma. Le courant de décharge dépend de la densité électronique et de la vitesse moyenne des électrons (donc de la fonction de distribution en vitesse des électrons), nous avons donc réalisé des mesures temporelles de l'intensité d'émission du titane neutre (figure 4.2) et du courant de décharge  $I_d$  pour différentes conditions plasma (figure 4.3). En les comparant, on peut remarquer que leurs évolutions sont similaires pour différentes durées de décharge  $T_d$ .

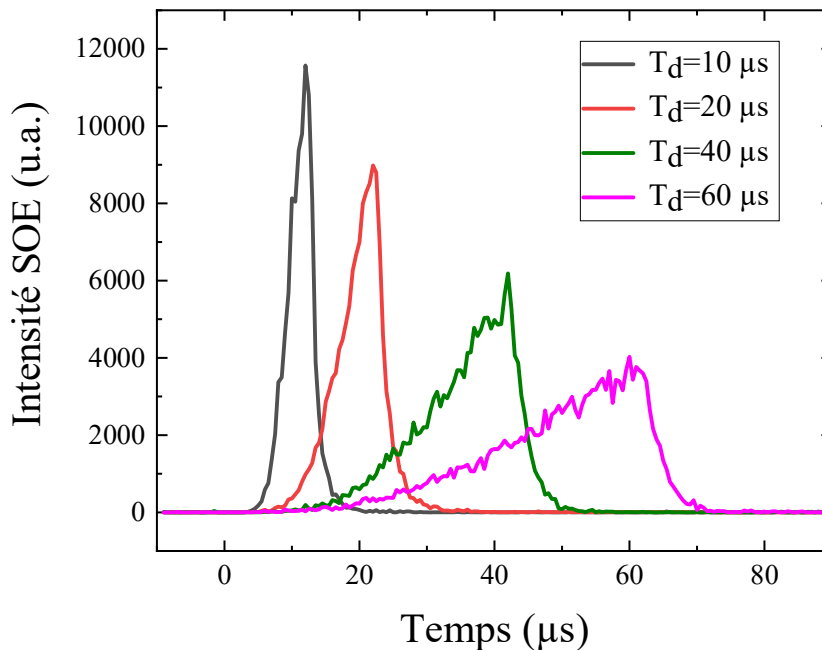


Figure 4.2: Evolution temporelle de l'intensité SOE du titane neutre (raie à 365.35 nm) pour les différents temps de décharge  $T_d=10, 20, 40$  et  $60\mu s$ . La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

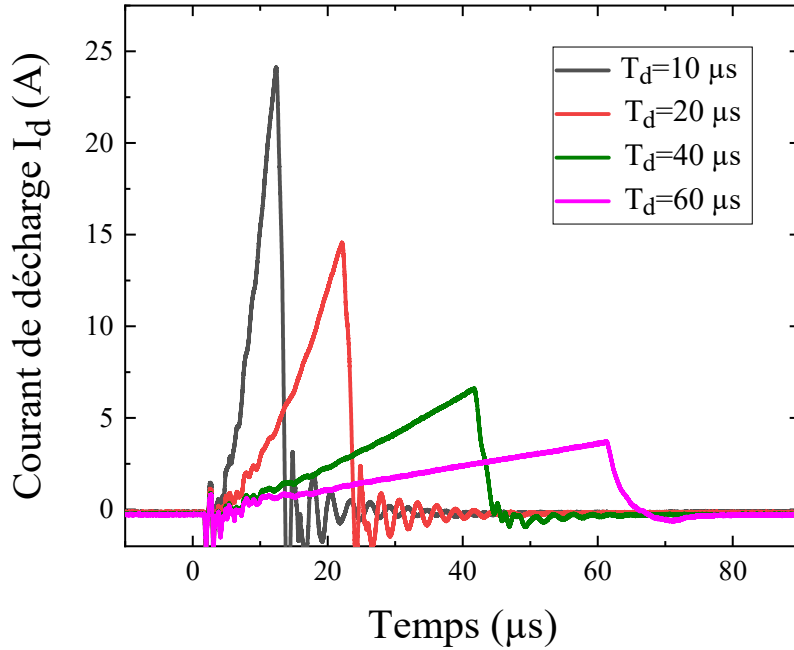


Figure 4.3: Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  pour les différentes durées de décharge  $T_d=10, 20, 40$  et  $60\mu s$ . La pression est de  $0.7 Pa$ ,  $T=1ms$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Une des premières pistes consisterait par conséquent à diviser l'intensité de la raie d'émission par le courant de décharge. Avec notre matériel (détecteur ICCD), les mesures SOE résolues en temps étant très longues, nous rappelons que nous avons choisi de réaliser des mesures moyennées dans le temps (TA-SOE). Ainsi, diviser ces dernières par les courants de décharge correspondants pourrait permettre de limiter l'effet des variations de la densité électronique et de la température électronique en fonction du temps et des conditions plasma. Par conséquent, pour chaque mesure, nous avons divisé l'intensité des raies d'émission par le courant intégré  $I_{int}$  calculé avec l'équation (4.8).

$$I_{int} = \int_0^{T_{int}} I_d(t) dt \quad (4.8)$$

Où  $T_{int}$  est une durée légèrement supérieure à  $T_d$  (typiquement de  $2 \mu s$  dans nos conditions) puisque la chute des courants (après  $T_d$ ) n'est bien évidemment pas instantanée au début de la post-décharge temporelle, comme observé sur la figure 4.3. Ce comportement pouvant être également observé sur les mesures SOE (figure 4.2) et sachant que les mesures moyennées dans le temps TA-SOE intègrent les signaux complets (décharge+post-décharge), nous avons défini la durée  $T_{int}$  lorsque le courant repasse par zéro. Nous le verrons plus précisément dans la section suivante sur la figure 4.4.

Pour tester si la méthode proposée grâce au rapport  $signal TA-SOE/I_{int}$  pouvait permettre de contrôler l'épaisseur des dépôts, plusieurs séries de mesures et de dépôts ont été réalisées. La première, qui est l'objet de la section suivante, concerne l'étude et la comparaison des



résultats en fonction de la teneur en oxygène (% O<sub>2</sub>) dans le mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>, les autres paramètres du plasma HiPIMS étant fixés.

## 4.2. Etude de la corrélation entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal TA\_SOE/I<sub>int</sub> en fonction du % O<sub>2</sub>

Chronologiquement, cette étude fût la toute première réalisée. Elle concerne l'influence de la teneur en O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux (jusqu'à 5 % O<sub>2</sub>).

A cette période, le débitmètre d'oxygène utilisé ne permettait pas de travailler avec un pas  $\Delta\% O_2$  inférieur à 1 %. Notons que cette étude a été complétée plus tard avec un pas  $\Delta\% O_2 = 0.1\%$  (voir sections 4.4 et 4.5). Les autres paramètres plasma sont une pression de 0.7 Pa, une période HiPIMS  $T$  de 1 ms,  $T_d=20\ \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\ \text{W}$ . L'analyse des évolutions de la tension de décharge  $U_d$ , du courant de décharge  $I_d$  et du signal TA-SOE en fonction du % O<sub>2</sub> a déjà été présentée au chapitre 3 (voir sections 3.1.1 et 3.1.2, pages 68 et 74, respectivement). Nous montrons ici à nouveau l'évolution du courant  $I_d$  (figure 4.4) afin de préciser la différence entre  $T_d$  et  $T_{int}$ . Le temps de décharge  $T_d$  réglé grâce au générateur de fonction (GBF) correspond au temps pour lequel le maximum du courant est atteint alors que  $T_{int}$  est défini comme étant le temps pour lequel le courant passe par zéro.

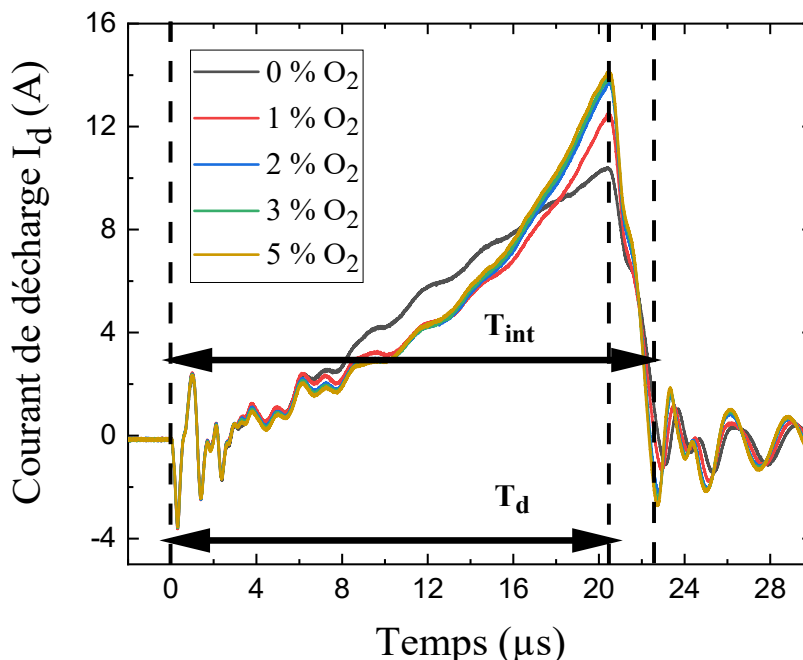


Figure 4.4: Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\ \text{ms}$ ,  $T_d=20\ \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\ \text{W}$

Nous pouvons également remarquer sur la figure 4.5 que cette chute relativement lente du courant correspond à celle de la tension de décharge  $U_d$ , qui décroît relativement lentement pendant  $\sim 2 \mu\text{s}$ . Ce phénomène est probablement dû au temps de coupure de notre générateur HiPIMS qui est bien plus long que le temps de montée ( $\sim 0.5 \mu\text{s}$ ). Ce couple  $|U_d| \times I_d$  est alors suffisant pour générer l'excitation des espèces au tout début de la post-décharge et doit bien entendu être pris en compte car le signal  $TA\_SOE$  intègre tout le signal d'émission, d'où la définition de  $T_{int}$  pour déterminer  $I_{int}$  (équation (4.8)). Nous rappelons dans cette partie l'hypothèse principale qui avait été mentionnée dans le chapitre 3 concernant les variations de  $I_d$  en fonction du %  $\text{O}_2$ , c'est-à-dire qu'à partir de 2 % d'oxygène, le courant ne varie plus significativement et il semblerait que cela soit dû à l'état de surface/l'oxydation de la cible qui ne change que très faiblement à partir de cette valeur seuil liée à nos conditions expérimentales.

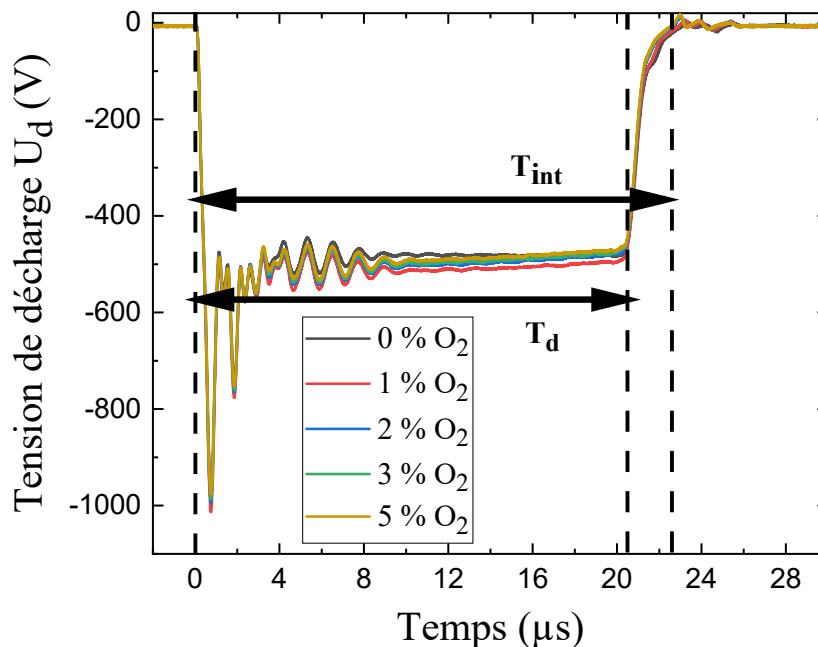


Figure 4.5: Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux. La pression est de  $0.7 \text{ Pa}$ ,  $T=1 \text{ ms}$ ,  $T_d=20 \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45 \text{ W}$

La figure 4.6 montre la comparaison entre le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à  $365.35 \text{ nm}$ ) et l'épaisseur des couches minces déposées. La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible de titane. Tout d'abord, on peut clairement observer que les deux grandeurs sont en parfait accord et que l'épaisseur chute fortement dès 1 %  $\text{O}_2$ . Des travaux précédents menés, dans ce même réacteur mais avec une cathode magnétron différente, par Abderzak El Farsy et al. [El Farsy2019] ont montré un comportement similaire dans le cas d'une cible de titane et en mélange gazeux  $\text{Ar}/\text{N}_2$ . Au cours de leur étude, ils ont mis au point une technique résolue en temps de fluorescence induite par

diode laser accordable (TR-TDLIF) pour déterminer le flux des atomes de titane neutre à l'état fondamental en procédé HiPIMS.

En ajoutant 1 % d'azote, une diminution drastique, à la fois du flux d'atomes de titane et de l'épaisseur du film mince, a été observée. Ils ont bien évidemment attribué cet effet à l'empoisonnement (nitruration) de la surface de la cible pendant la post-décharge relativement longue ( $\sim 1$  ms) et la courte durée de la décharge HiPIMS choisie ( $T_d=10$   $\mu$ s). D'après ces auteurs, l'impulsion de puissance de 10  $\mu$ s ne semble pas suffisamment longue pour pulvériser efficacement la couche de nitrure formé à la surface de la cible. Au-delà de 1 % d'azote, ils ont également montré que le flux de titane neutre et l'épaisseur ne varient plus significativement. De plus, ils ont réalisé des mesures de spectrométrie de masse sur l'ion titane et ont remarqué que le flux de  $Ti^+$  varie de la même manière que le flux d'atomes de titane neutre.

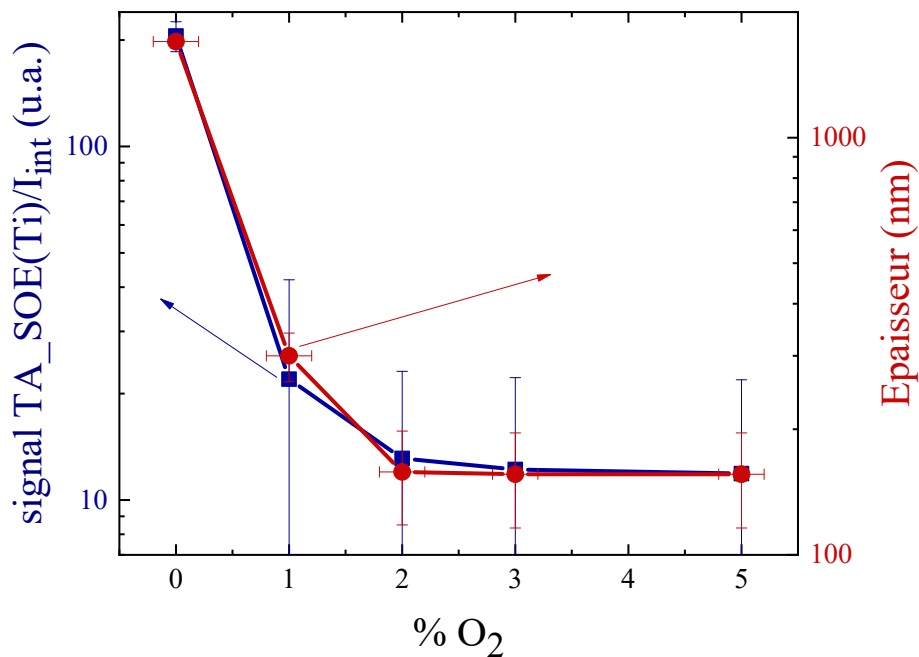


Figure 4.6: Comparaison entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal  $TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20\mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45$  W. La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible

Dans le présent travail, les rapports  $signal TA\_SOE/I_{int}$  de l'atome Ti (figure 4.6) et de l'ion  $Ti^+$  (figure 4.7) évoluent également de la même façon, sachant que nos mesures SOE de  $Ti^+$  ont été validées par celles obtenues par spectrométrie de masse dans le chapitre 3 (section 3.1.3, Pages 86). Dans nos conditions, le rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$  des atomes neutres Ti semble donc bien être représentatif de la densité totale des espèces du titane qui contribuent aux

dépôts (neutres+ions). C'est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes uniquement focalisés sur la détermination du rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  des atomes neutres Ti, c'est-à-dire en utilisant la raie d'émission la plus intense dans nos conditions afin d'optimiser le rapport signal/bruit (raie à 365.35 nm).

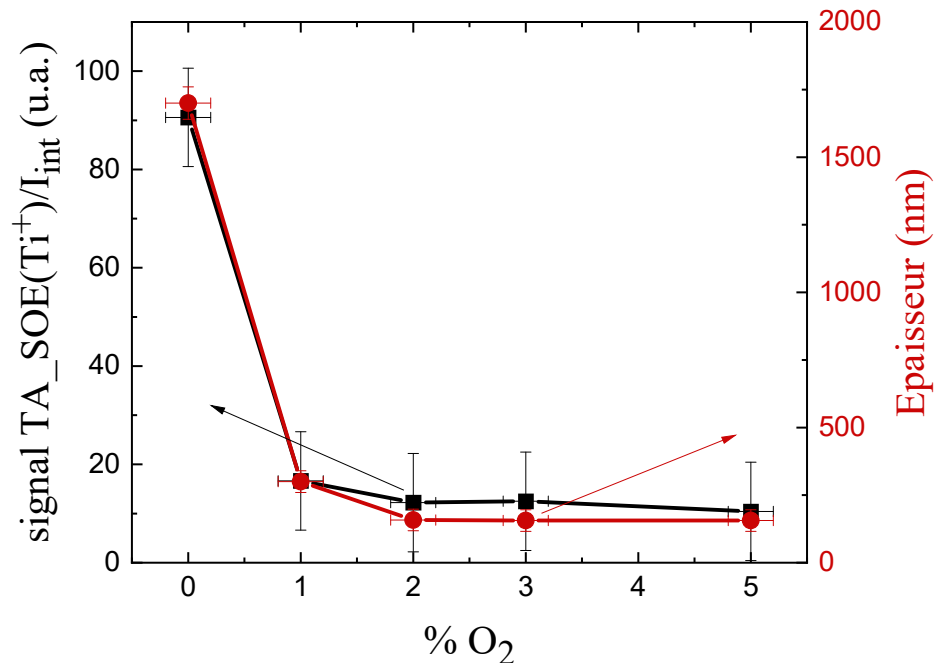


Figure 4.7: Comparaison entre l'épaisseur du dépôt et le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  du titane ionisé (raie à 368.52 nm) en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange gazeux. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20\mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45\ W$ . La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible

Ensuite, à partir de 2 %O<sub>2</sub>, le rapport  $signal\ TA-SOE/I_{int}$  et l'épaisseur du film ne varient que très faiblement comme le montre la figure 4.6 en échelle logarithmique. Cette constatation montre très probablement que l'état de surface de la cible, et par conséquent les conditions de pulvérisation, ne changent pas sensiblement au-delà de 2 % O<sub>2</sub> dans nos conditions. Ceci est en bon accord avec les mesures de courants présentées ci-dessus, et dans le chapitre 3 pour différentes pressions, et semble corroborer l'hypothèse proposée précédemment, c'est-à-dire que le courant est principalement imposé par l'état de surface de la cible et peu influencé (jusqu'à au moins 5 % O<sub>2</sub>) par la composition gazeuse du plasma. En d'autres termes, on aurait pu s'attendre à mesurer des variations significatives du courant en modifiant en volume la proportion d'oxygène dans le plasma entre 2 et 5 % mais cela semble minoritaire par rapport à l'effet dominant de l'état de surface de la cible.

Enfin, on peut noter qu'il est possible d'établir un facteur de proportionnalité entre le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  et l'épaisseur de la couche déposée. Dans le cas présent, le facteur est de l'ordre de 9. Un facteur similaire peut être déterminé pour d'autres montages

expérimentaux mais sous réserve de prendre bien entendu en compte chaque élément spécifique du procédé HiPIMS considéré (géométrie du réacteur, cathode magnétron, système de détection SOE, sondes électriques, etc.). Avec quelques mesures du rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$  et de l'épaisseur de la couche déposée correspondantes, ce facteur peut cependant être facilement déterminé pour d'autres dispositifs HiPIMS.

### 4.3. Corrélation entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal $TA\_SOE/I_{int}$ en fonction du temps de décharge $T_d$

L'étude précédente montre qu'il existe une corrélation forte entre l'épaisseur des dépôts et le rapport  $signal TA\_SOE /I_{int}$  de Ti. Ce dernier semble être un bon paramètre de suivi du procédé de dépôt en régime HiPIMS. Néanmoins, cette étude ayant été effectuée avec une durée de décharge  $T_d$  constante (20  $\mu s$ ), et par conséquent avec une puissance moyenne  $\langle P \rangle_{T_d}$  fixée, nous avons cherché à vérifier si notre méthode de contrôle du procédé était valable lorsque la puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  durant le temps de décharge HiPIMS  $T_d$  est changée. En effet, il est raisonnable de penser que la variation de la puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  puisse modifier considérablement les conditions d'excitation des atomes Ti et par conséquent rendre ce paramètre de contrôle  $signal TA\_SOE /I_{int}$  inapplicable. Pour cela, nous avons donc mené une étude en fonction du temps de décharge, sachant qu'en modifiant le temps  $T_d$ , la puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  est ajustée automatiquement par le générateur. En effet, puisque la puissance moyenne sur une période HiPIMS est maintenue à une valeur de consigne constante ( $\langle P \rangle_T = 45$  W), alors la puissance moyenne durant la décharge  $\langle P \rangle_{T_d}$  se trouve diminuée en proportion lorsque la durée de décharge est augmentée (voir figure 4.8). On rappelle également que dans cette partie de l'étude, la teneur en oxygène dans le mélange gazeux est ici fixée à 2 %, ce qui correspond, quel que soit  $T_d$  variant entre 10 et 60  $\mu s$ , au régime de pulvérisation en mode totalement oxydé, comme mentionné dans le chapitre 3.

Deux ensembles de nouvelles données ont été collectés. Chronologiquement, la série 1 a été effectuée pour  $T_d$  compris entre 20 et 60  $\mu s$  (avec un pas  $\Delta T_d = 10$   $\mu s$ ), puis la série 2 pour compléter la précédente avec  $T_d$  variant entre 10 et 20  $\mu s$  (pas  $\Delta T_d = 2$   $\mu s$ ).

Les valeurs électriques associées à ces séries de mesures sont données dans le tableau 4.1. Les grandeurs supplémentaires faisant intervenir  $T_{int}$  sont calculées avec les équations (4.9) et (4.10) et les domaines d'intégration entre  $t = 0$  et  $t = T_{int}$  sont illustrés par les lignes en pointillés sur la figure 4.8.

$$P_{int} = \int_0^{T_{int}} P(t) dt \quad (4.9)$$

$$\langle P \rangle_{T_{int}} = \frac{1}{T_{int}} \int_0^{T_{int}} P(t) dt \quad (4.10)$$

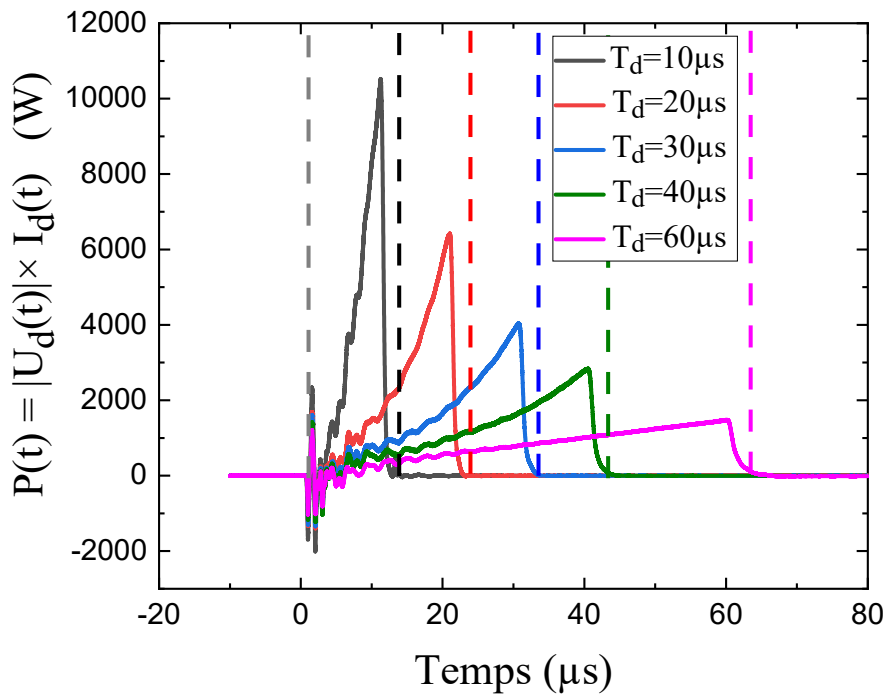


Figure 4.8: Variations temporelles de la puissance HiPIMS pour différents temps de décharge. La pression et le pourcentage d'oxygène sont fixés à 0.7 Pa et 2 %O<sub>2</sub> respectivement, avec  $T=1\text{ms}$  et  $\langle P \rangle_T$  indiqué dans le tableau 4.1. Les lignes en pointillés représentent les  $T_{\text{int}}$  associés à chaque  $T_d$

Tableau 4.1: Valeurs du courant, de la tension et de la puissance associées au temps de décharge  $T_d$ . La pression est de 0.7 Pa, avec 2 %O<sub>2</sub> dans le mélange Ar/O<sub>2</sub>

	Série 2						Série 1			
$T_d$ ( $\mu\text{s}$ )	10	12	14	16	18	20	20	30	40	60
$T_{\text{int}}$ ( $\mu\text{s}$ )	12	14	16	18	20	22	22	32	42	62
$\langle  U_d  \rangle_{T_{\text{int}}} (\text{V})$	545	530	510	500	490	485	460	440	430	430
$\langle I_d \rangle_{T_{\text{int}}} (\text{A})$	7	6.4	5.3	4.9	4.7	4.2	4.3	2.9	2.2	1.5
$\langle P \rangle_{T_{\text{int}}} (\text{kW})$	3.1	2.8	2.5	2.3	2.2	2.0	1.9	1.3	1.0	0.7
$I_{\text{int}} (\text{A} \cdot \mu\text{s})$	88	92	97	99	101	102	100	100	101	103
$P_{\text{int}}$ ( $\text{kW} \cdot \mu\text{s} = \text{mJ}$ )	39.0	39.6	41.2	42.0	42.8	43.1	45.3	45.4	45.6	46.5
$\langle P \rangle_T (\text{W})$	39	40	41	42	43	43	45	45	46	47

Tout d'abord et comme précédemment observé en section 3.1.1 du chapitre 3, on remarque que la puissance moyenne mesurée n'atteint pas la valeur consigne  $\langle P \rangle_T = 45 \text{ W}$  pour les courtes durées d'impulsions, typiquement pour  $T_d \leq 20 \mu\text{s}$ . Dans le pire des cas, ici  $T_d = 10$

$\mu\text{s}$ , il manque environ 10 % de la puissance demandée. Cela est attribué au générateur HiPIMS qui atteint ses limites de régulation lorsque la durée d'impulsion est trop courte.

Ensuite, la condition supposée commune à ces deux séries de mesures est  $T_d=20 \mu\text{s}$ . Cependant, on peut remarquer en comparant les deux colonnes du tableau à  $T_d=20 \mu\text{s}$  que les valeurs obtenues sont légèrement différentes. A ce sujet, il est important de noter que ces deux séries d'expériences n'ont pas été réalisées successivement. Plusieurs semaines se sont écoulées entre ces deux séries, période au cours de laquelle d'autres expériences ont été menées dans le réacteur HiPIMS. Par conséquent, les conditions du réacteur (par exemple l'état d'érosion de la cible, l'état des parois, etc.) ont bien évidemment évoluées. Mais globalement, les plus grandes différences n'excèdent pas 5 %.

La figure 4.9 présente finalement les résultats obtenus pour les deux séries, c'est-à-dire la comparaison entre le rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre et l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée de décharge, à la pression de travail de 0.7 Pa. Premièrement, concernant le résultat le plus important, nous pouvons constater que dans nos conditions, le paramètre de contrôle  $signal TA\_SOE/I_{int}$  est là encore en très bon accord avec le suivi de l'épaisseur. Le fait de diviser le signal SOE par le courant  $I_{int}$  est une méthode qui semble bien prendre en compte les variations possibles de l'excitation des atomes Ti lorsque la puissance moyenne  $\langle P \rangle_{T_{int}}$  est considérablement modifiée durant la décharge (3.1 kW avec  $T_d=10 \mu\text{s}$  et 0.7 kW avec  $T_d=60 \mu\text{s}$ ). De plus, ce paramètre semble bien refléter l'évolution de la densité des atomes de titane pulvérisés, qu'ils soient ionisés ou non dans le plasma HiPIMS. Il est donc possible de suivre l'évolution du procédé HiPIMS par mesures SOE couplées aux mesures de courant en fonction de la largeur d'impulsion.

Deuxièmement, pour approfondir l'analyse de nos résultats, la figure 4.9 montre clairement que le rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre et l'épaisseur augmentent significativement avec le temps de décharge. Ce résultat n'était pas attendu car en maintenant la puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  proche de 45 W, nous pensions pouvoir obtenir une quantité d'atomes pulvérisés et déposés comparable en changeant  $T_d$ . En d'autres termes, nous pensions pouvoir compenser les faibles temps de décharge/pulvérisation par les puissances moyennes  $\langle P \rangle_{T_{int}}$  plus élevées, afin de maintenir la puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  proche de 45 W et d'obtenir par conséquent une quantité d'atomes pulvérisés comparable. En réalité, comme indiqué dans le tableau ci-dessus,  $\langle P \rangle_T$  (ou bien  $P_{int} = \langle P \rangle_{T_{int}} \times T_{int}$ ) augmente d'environ 20 % entre  $T_d=10 \mu\text{s}$  et  $T_d=60 \mu\text{s}$ , ce qui ne peut absolument pas expliquer la forte augmentation de l'épaisseur des dépôts d'un facteur proche de 2.5 (+ 250 %). Nous avons donc orienté notre réflexion sur l'efficacité de pulvérisation de la phase oxydée. Notre principale hypothèse est que cette différence est probablement due à la difficulté de pulvériser une cible de titane oxydé, comme discuté dans la section 4.2 et le chapitre 3 section 3.1.2.1 page 74. Ainsi, nous pensons que le temps de décharge s'avère être le paramètre dominant dans nos conditions alors que la puissance fournie au plasma HiPIMS pendant la décharge semble avoir un effet relativement limité. En effet, même si la puissance moyenne  $\langle P \rangle_{T_{int}}$  est diminuée en proportion avec l'augmentation

de  $T_d$  (ou  $T_{int}$ ), les impulsions HiPIMS de longues durées semblent favoriser la pulvérisation de la couche d'oxyde qui se développe pendant la décharge et entre deux impulsions successives (post-décharge). A titre de comparaison, nous avons vu dans le chapitre 3 (dépôts 3D, sous-section 3.2.2.2, page 106) qu'en régime de pulvérisation purement métallique, à produit  $\langle P \rangle_{T_{int}} \times T_{int}$  (ou  $\langle P \rangle_T$ ) quasiment constant (à 20 % près comme mentionné ci-dessus) et même en DC (45 W), les vitesses de dépôts sont bien comparables.

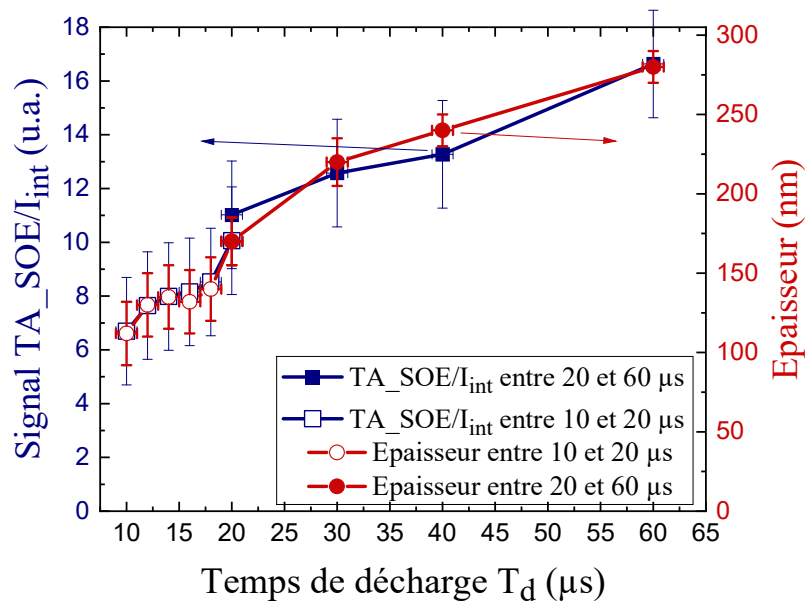


Figure 4.9 : Comparaison entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal  $TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) en fonction du temps de décharge. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\text{ms}$ , 2 % $O_2$  et les  $\langle P \rangle_T$  sont indiquées dans le tableau 4.1. La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible

Afin de vérifier notre hypothèse, des mesures d'hystérésis mettant en avant les transitions du mode métallique vers le mode oxydé en fonction de  $T_d$  ont été réalisées. Ces mesures sont présentées dans la section suivante.

#### 4.4. Etude du phénomène d'hystérésis en fonction du temps de décharge $T_d$

La pulvérisation cathodique en mode oxydé semblant plus efficace pour les temps de décharge relativement longs, ce dernier apparaît comme étant le paramètre le plus important dans nos conditions plasma. Afin de supporter notre hypothèse, le phénomène d'hystérésis a été étudié pour des valeurs de temps de décharge comprises entre  $T_d = 10 \mu\text{s}$  et  $T_d = 160 \mu\text{s}$ . Comme nous l'avons montré sur la figure 4.6 ( $T_d = 20 \mu\text{s}$ ), dès que 1 % $O_2$  est ajouté au mélange gazeux,



le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  et l'épaisseur diminuent fortement, illustrant la transition du mode métallique vers le mode oxydé. En conséquence, avec un pas  $\Delta\%O_2 = 1\%$ , le phénomène d'hystérésis se produisant lors de cette transition [Kubart 2011, Chang 2014, Wu 2014, Jang 2017] ne peut pas être observé pour  $T_d = 20\ \mu s$ . C'est pourquoi, comme précisé dans le chapitre 3 (section 3.1.2.3, page 82), nous avons amélioré notre système d'injection du gaz  $O_2$  afin de pouvoir minimiser le pas à  $\Delta\%O_2 = 0.1\%$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.10. Cette dernière montre l'évolution du rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  des atomes Ti en fonction de  $\%O_2$ .

Dans un premier temps, nous décrivons les courbes de manières générales. Tout d'abord, quel que soit le temps de décharge (jusqu'à  $160\ \mu s$ ), le phénomène d'hystérésis/transition est observé pour des très faibles pourcentages d' $O_2$  (inférieurs à  $2\%$ ). Ensuite, le régime "intermédiaire" discuté dans le chapitre précédent (section 3.1.2.3, page 84) est bien visible sur toutes les figures. En effet, trois régimes différents peuvent être identifiés sur les transitions. Pour rappel, par exemple pour  $T_d = 80\ \mu s$  (figure 4.10-d), en regardant la transition en augmentant la teneur en  $O_2$  (courbe noire), le régime de pulvérisation est "métallique" entre  $0$  et  $0.5\%$   $O_2$ , "intermédiaire" entre  $0.9$  et  $1.2\%$  et "totalement oxydé" pour  $\%O_2 \geq 1.3$ .

Enfin, concernant le point qui nous intéresse initialement, nous pouvons clairement constater que le régime "totalement oxydé" nécessite de plus en plus d'oxygène lorsque la durée de décharge  $T_d$  est augmentée, à puissance moyenne  $\langle P \rangle_T$  relativement constante (proche de  $45\ W$ ). En effet, en comparant les transitions (courbes noires) en fonction de  $T_d$ , on peut observer que la quantité d'oxygène nécessaire pour atteindre le régime "totalement oxydé" augmente progressivement entre  $\%O_2 \approx 0.5$  pour  $T_d = 10\ \mu s$  et  $\%O_2 \approx 1.9$  pour  $T_d = 160\ \mu s$ . Ce comportement semble par conséquent bien conforter notre hypothèse discutée dans la section 4.3. En effet, dans nos conditions expérimentales, même si la puissance moyenne durant la décharge  $\langle P \rangle_{T_{int}}$  est proportionnellement plus élevée aux courtes durées d'impulsion, celle-ci n'est pas le paramètre prépondérant permettant de pulvériser efficacement la couche d'oxyde formée à la surface de la cible, contrairement à la durée de décharge qui influence grandement la production des atomes Ti lors des phases de pulvérisation.

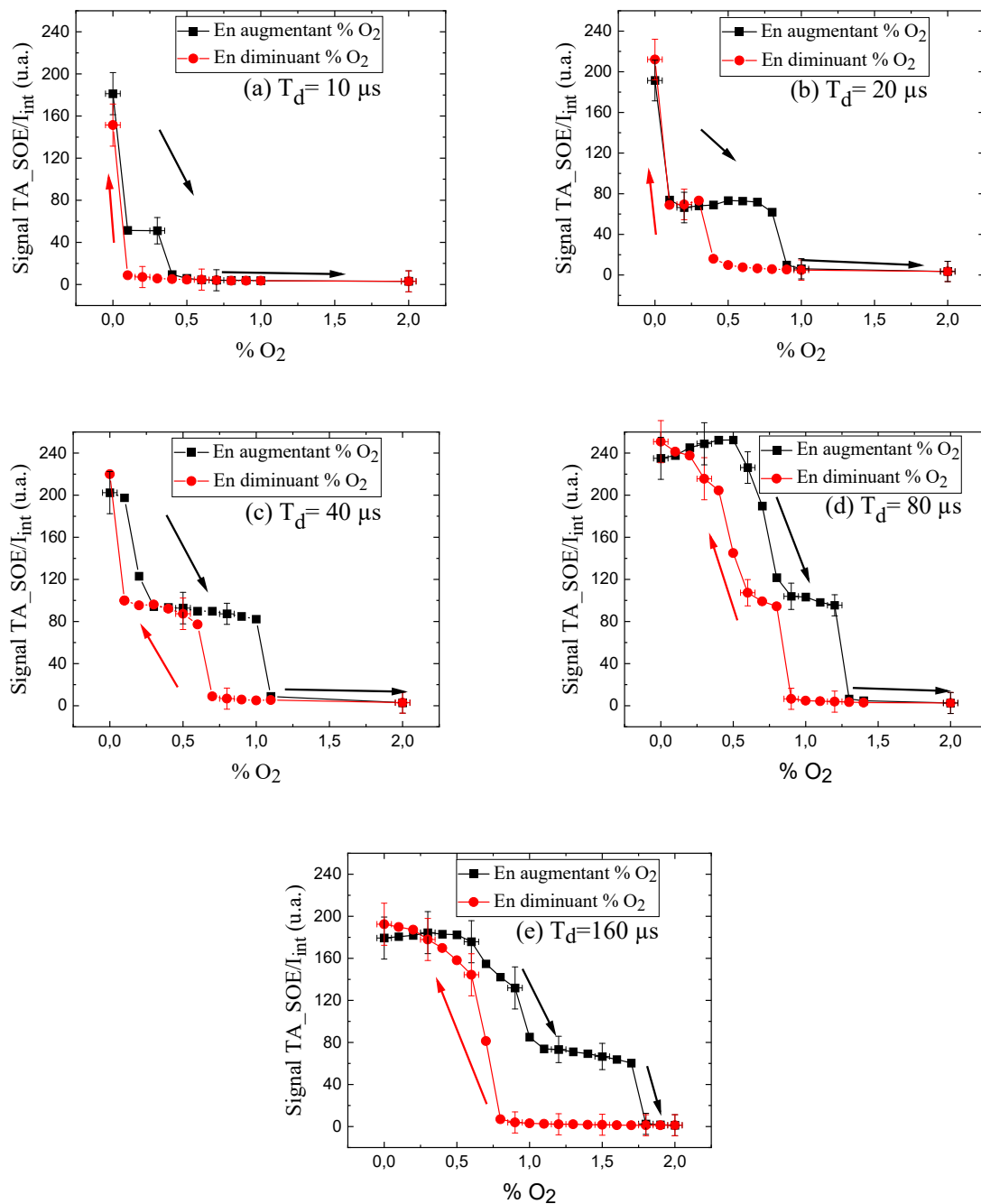


Figure 4.10 : Phénomènes d'hystérésis sur le ratio du signal  $TA\_SOE/I_{int}$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, pour différentes durées d'impulsions. (a) :  $10 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 46 W$ , (b) :  $20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 49 W$ , (c) :  $40 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 51 W$ , (d) :  $80 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 49 W$ , (e) :  $160 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 47 W$ . La pression est de  $1.4 Pa$  et  $T = 1 ms$

De plus, si on regarde les rapports  $signal TA\_SOE/I_{int}$  obtenus à  $\%O_2 = 0$ , on peut remarquer que pour toutes les durées de décharge ils ne varient que très légèrement (autour de 200 u.a. à  $\pm 10\%$  près). Il en résulte que contrairement au régime oxydé (figure 4.9), le produit  $\langle P \rangle_{T_{int}} \times T_{int}$  (ou  $\langle P \rangle_T$ ) génère comme attendu une quantité comparable d'atomes pulvérisés en régime

métallique. Le fait que cela ne soit pas le cas en régime oxydé proviendrait donc bien de la difficulté à pulvériser cette couche d'oxyde en extrême surface de la cible métallique lorsque les durées de décharge  $T_d$  sont de plus en plus courtes.

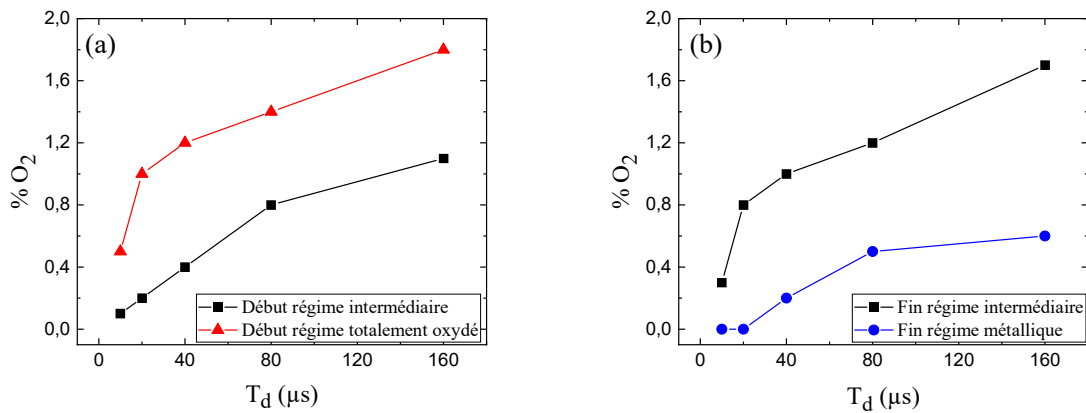


Figure 4.11 : Evolutions des régimes de pulvérisation "métalliques", "intermédiaires" et "totalement oxydés" en fonction de la durée de décharge, à une pression de 1.4 Pa et  $T=1$  ms. (a) : % O<sub>2</sub> correspondant au début des régimes, (b) : % O<sub>2</sub> correspondant à la fin des régimes

Dans un deuxième temps, détaillons et analysons un peu plus précisément les résultats. Premièrement, nous avons choisi de tracer sur la figure 4.11 l'évolution des points de changements de régimes de pulvérisation correspondant aux trois régimes de pulvérisation identifiés. La figure 4.11-a montre donc en fonction de  $T_d$  et pour les transitions en augmentant % O<sub>2</sub> (courbes noires de la figure 4.10) le début du régime "intermédiaire" et celui du régime "totalement oxydé". Nous entendons par "début" la valeur du %O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux pour laquelle la chute brutale du rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  entre deux régimes est atteinte/terminée. Quant à la figure 4.11-b, elle représente la fin des régimes "métalliques" et "intermédiaires", c'est-à-dire la valeur du %O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux pour laquelle la valeur du rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  n'a pas diminuée de manière significative entre deux régimes. Grâce à cette représentation simplifiée, on peut clairement observer que les trois régimes sont similairement affectés par le temps de décharge  $T_d$ . En effet, mis à part pour les durées de décharge très courtes, typiquement le point à  $T_d=10\ \mu s$ , les valeurs de %O<sub>2</sub> décrivant les trois régimes augmentent avec  $T_d$  de manière relativement équivalente. En d'autres termes, les transitions se décalent globalement et très nettement vers les valeurs %O<sub>2</sub> plus élevées, conséquence du régime "métallique" qui est maintenu à mesure que  $T_d$  augmente.

Deuxièmement, concernant le régime "intermédiaire", nous avons étudié s'il était bien dû à un effet de l'état de la surface de la cible et non pas lié à une éventuelle possibilité d'équilibre des processus d'ionisation et d'excitation des espèces Ti et Ti<sup>+</sup> dans nos conditions plasma, soit en ajoutant graduellement de l'oxygène dans le mélange gazeux à pression constante. En effet, dans le chapitre 3, nous avons avancé l'hypothèse majeure que ce régime "intermédiaire" de pulvérisation pouvait être expliqué par les ions Ti<sup>+</sup> (et/ou Ti<sup>++</sup>) qui sont

rétrodiffusés vers la cible par attraction due au potentiel négatif de la cathode/cible. Ainsi, un équilibre pourrait être établi dans certaines conditions entre ces ions, impliquant de nouveaux sites d'absorption pour l'oxygène qui est introduit au fur et à mesure dans le mélange gazeux. Par conséquent ce régime de pulvérisation (ou d'état d'oxydation) de la cible s'avérerait relativement constant sur une gamme restreinte de %O<sub>2</sub>, avant d'atteindre finalement l'état totalement oxydé pour des %O<sub>2</sub> supérieurs. Afin de vérifier si cet équilibre de l'état de surface de la piste de pulvérisation pouvait être confirmé, nous avons comparé le rapport *signal TA\_SOE/I<sub>int</sub>* avec l'épaisseur de trois dépôts obtenus dans le cas des trois régimes identifiés, un dépôt par régime (figure 4.12).

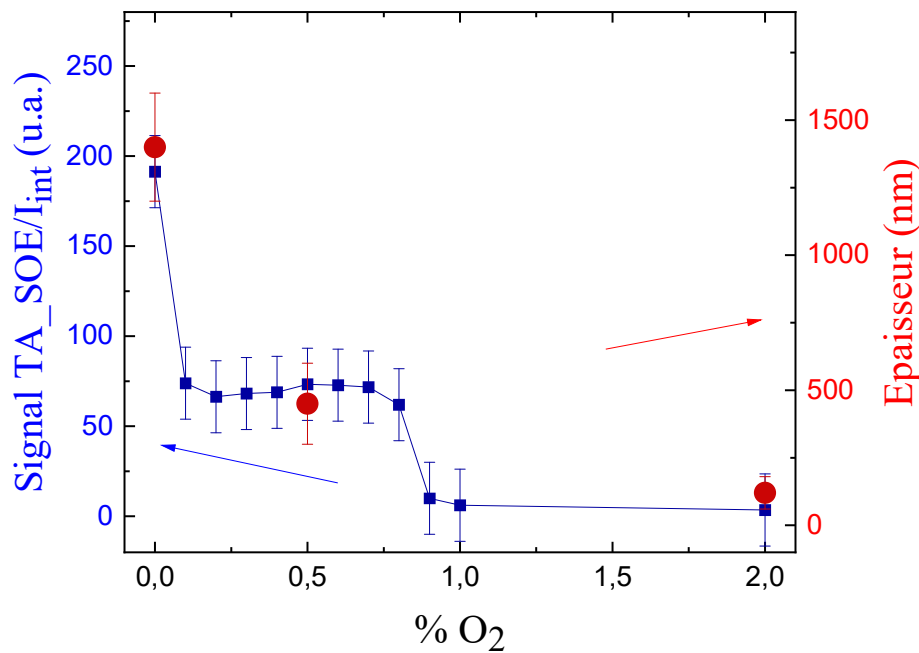


Figure 4.12 : Comparaison entre l'épaisseur du dépôt et le rapport signal  $TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) en fonction de %O<sub>2</sub>. La pression est de 1.4 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=49 W$ . La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible

Le premier a été réalisé à 0 %O<sub>2</sub> en régime métallique, le deuxième à 0.5 %O<sub>2</sub> en régime intermédiaire et le dernier à 2 %O<sub>2</sub> en régime totalement oxydé. D'après les résultats, nous observons bien une première chute de l'épaisseur du dépôt entre les régimes métallique et intermédiaire, et une seconde entre les régimes intermédiaire et totalement oxydé. Cette dernière diminution de l'épaisseur semble également confirmer qu'en régime intermédiaire l'apport des ions métalliques rétrodiffusés impliquerait bien un degré d'oxydation de la cible plus faible, soit un meilleur rendement de pulvérisation puisque la vitesse de dépôt est plus élevée qu'en régime totalement oxydé. De plus, le fait que les deux grandeurs "rapport *signal*

$TA\_SOE/I_{int}$  et "épaisseur" soient en bon accord permet de valider encore l'utilisation de notre méthode de contrôle du procédé pour nos conditions de décharge.

Enfin, dans le but d'apporter un argument supplémentaire concernant l'effet des ions rétrodiffusés en décharge HiPIMS, nous avons comparé les hystérésis mesurées en régime HiPIMS avec une réalisée en régime de pulvérisation DC. Nous avons alors comparé celle obtenue pour une puissance DC  $P_{DC}$  de 45 W avec une des précédentes mesures en régime HiPIMS et dont la puissance s'en rapproche le plus (figure 4.10). Il s'agit bien évidemment de celle mesurée avec la puissance  $\langle P \rangle_{T_{int}}$  durant la décharge HiPIMS la plus faible possible, d'où le temps de décharge le plus long que nous avons utilisé ( $\langle P \rangle_{T_{int}} \sim 270$  W,  $T_d = 160$   $\mu$ s). Le résultat de cette comparaison est présenté sur la figure 4.13.

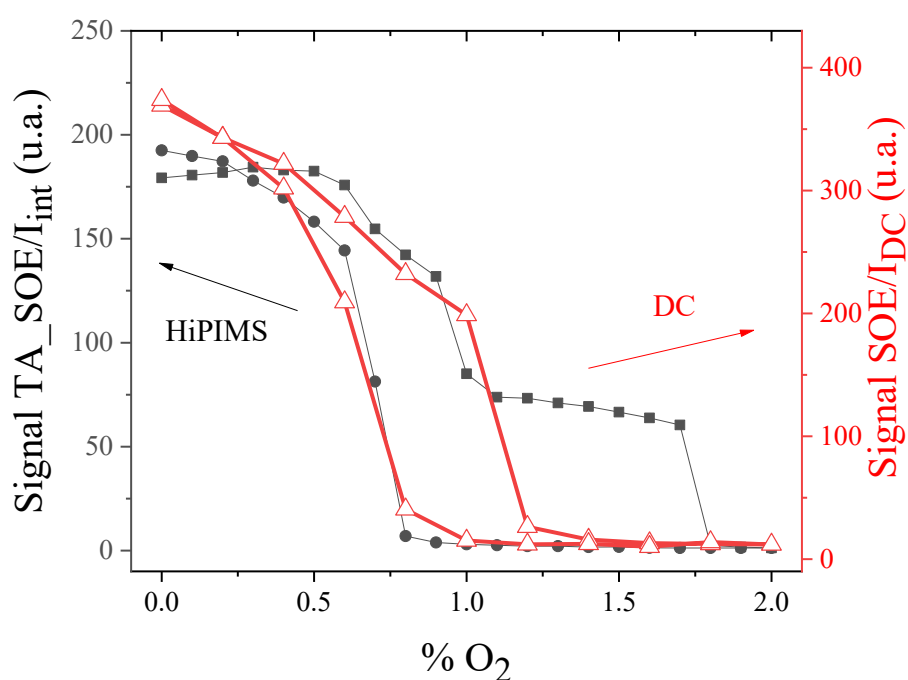


Figure 4.13 : Phénomènes d'hystérésis en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, en procédés HiPIMS ( $T_d = 160$   $\mu$ s,  $T = 1$  ms et  $\langle P \rangle_T = 47$  W) et en procédé DC ( $P_{DC} = 45$  W). La pression est de 1.4 Pa dans les deux cas

Même s'il est vrai que nous avons effectué cette mesure en DC simplement pour contrôler si le régime intermédiaire n'existait pas, puisque le degré d'ionisation des atomes pulvérisés est très faible, le résultat obtenu n'était pas du tout attendu. En effet, il nous paraît remarquable de constater qu'à puissance moyenne équivalente ( $\langle P \rangle_T \approx P_{DC} \approx 45$  W), la première partie des deux hystérésis ( $\%O_2 \leq 1$ ) est très semblable. La différence majeure est la deuxième partie aux  $\%O_2$  plus élevés et qui concerne l'état "intermédiaire" uniquement visible en procédé HiPIMS.

Dans cette première partie du chapitre 4, l'objectif principal était de présenter et de valider une méthode de contrôle de l'épaisseur des dépôts en procédé HiPIMS. Les deux

principaux paramètres plasma étudiés étaient le %O<sub>2</sub> et la durée de décharge  $T_d$ . Dans les deux dernières sections 4.5 et 4.6 suivantes, nous abordons maintenant le phénomène dynamique mentionné dans l'introduction de ce chapitre, c'est-à-dire que "*l'érosion de la cible pulvérisée modifie les conditions de pulvérisation car le profil de la piste d'érosion change au cours du temps*".

#### 4.5. Etude de l'effet de l'érosion de la cible sur l'évolution du rapport $TA_{SOE}/I_{int}$

Pour étudier ce phénomène, la figure 4.14 illustre la méthode de mesure de l'épaisseur perdue, c'est-à-dire la profondeur au niveau du fond de la piste de pulvérisation/d'érosion, grâce à un palpeur mécanique. La mesure a été effectuée aux quatre points cardinaux en partant du repère noir tracé sur le bord de la cible et visible sur cette figure. Ces 4 mesures ont alors été moyennées pour obtenir les valeurs indiquées sur les figures suivantes. De plus, le repère permettait de repositionner la cible de la même manière sur la cathode magnétron après chaque démontage nécessaire pour la prise de mesure.

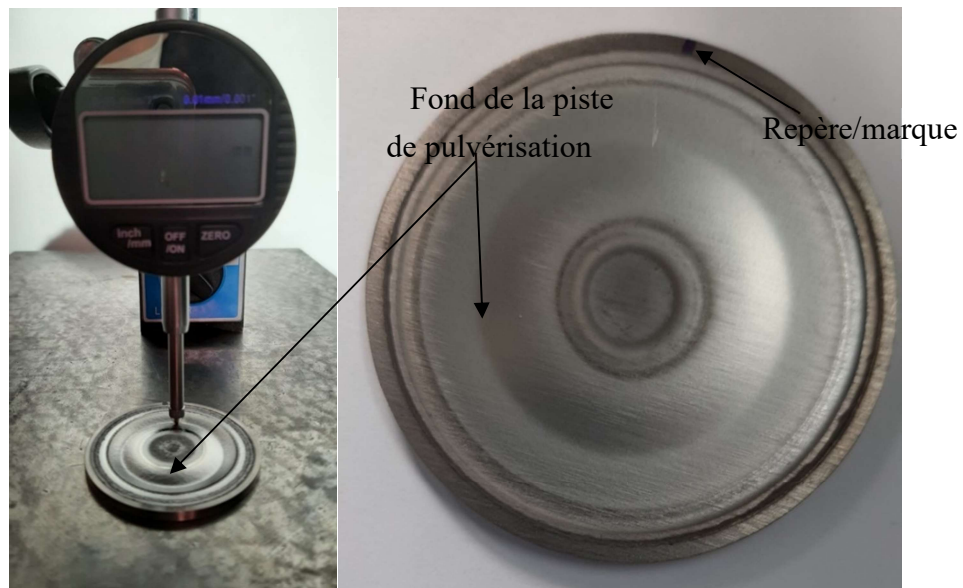


Figure 4.14 : Méthode pour mesurer la profondeur de la piste de pulvérisation/d'érosion des cibles par palpeur mécanique

Nous avons commencé avec une cible neuve. Celle-ci est nettoyée/conditionnée pendant 2 heures en procédé DC à une puissance de 50 W en gaz Ar pure à une pression de 0.7 Pa. La première transition (figure 4.15-a) est réalisée dès la fin du nettoyage en régime DC, la deuxième (figure 4.15-b) est obtenue avec une cible dont la profondeur maximale (fond) de la piste de pulvérisation est de l'ordre de 0.75 mm. La troisième (figure 4.15-c) et la dernière

(figure 4.15-d) sont réalisées avec des profondeurs maximales de la zone d'érosion respectivement d'environ 1.25 mm et 1.65 mm. Les autres paramètres du plasma HiPIMS, fixés, sont une pression de 0.7 Pa,  $T_d=20 \mu\text{s}$ , période  $T=1 \text{ ms}$  et  $\langle P \rangle_T=45 \text{ W}$ .

De manière générale, on peut clairement remarquer que les transitions mesurées sont considérablement modifiées en fonction de la profondeur d'érosion, en particulier pour les faibles %O<sub>2</sub> ( $\leq 1 \%$ ) pour lesquels le rapport  $\text{signal } TA\_SOE/I_{int}$  chute sensiblement avec l'érosion de la cible. De plus, à cause de cette chute, le régime "intermédiaire" n'est plus distinctement visible sur la transition à 1.65 mm. Evidemment, il est encore présent sans quoi le passage entre le régime "métallique" et le régime "totalement oxydé" serait alors bien plus abrupte, comme dans le cas de la transition entre 1 et 1.2 % O<sub>2</sub> en décharge DC observée sur la figure 4.13.

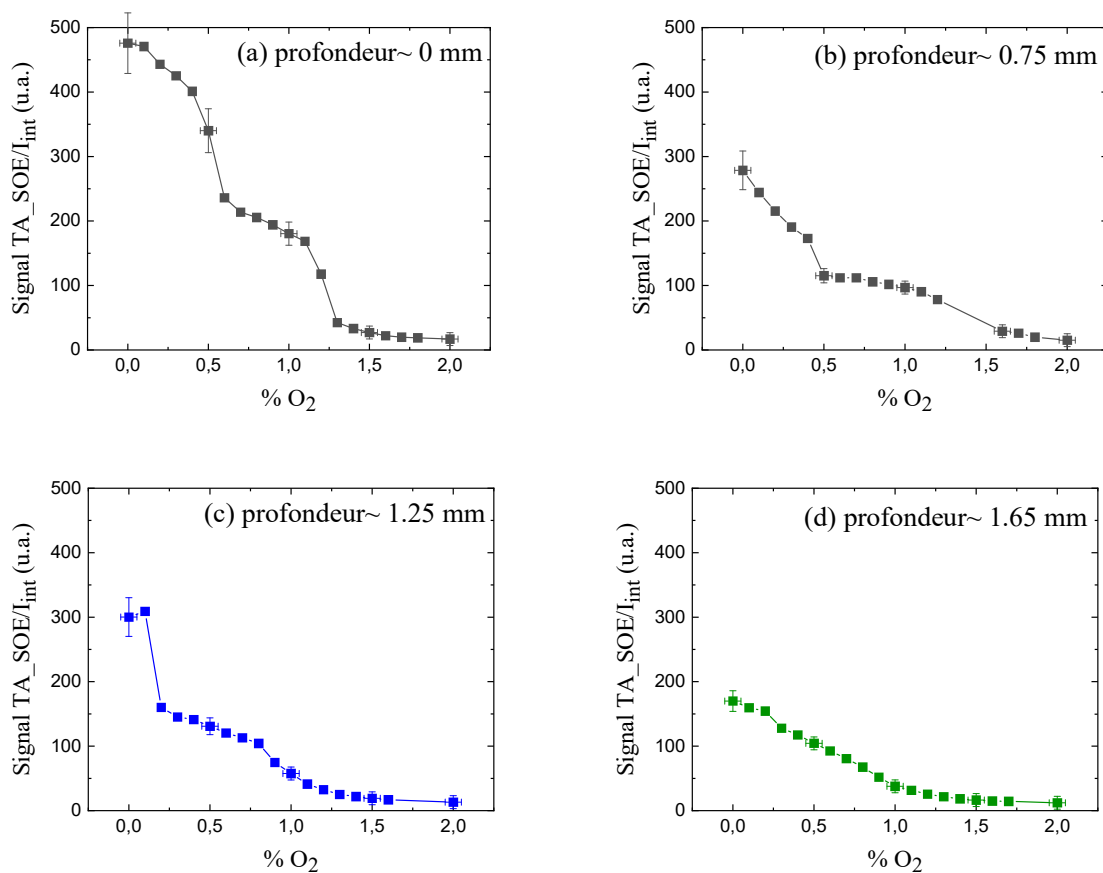


Figure 4.15 : Evolutions des transitions (rapport  $\text{signal } TA\_SOE/I_{int}$  sur la détection de Ti) mesurées en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, pour différentes valeurs de profondeurs de la piste d'érosion. (a) : cible quasi-neuve avec 2h d'utilisation en procédé DC, (b) : profondeur de la piste d'érosion de 0.75 mm, (c) : profondeur de la piste d'érosion de 1.25 mm et (d) : profondeur de la piste d'érosion de 1.65 mm. La pression est de 0.7 Pa,  $T_d=20 \mu\text{s}$ ,  $T=1 \text{ ms}$  et  $\langle P \rangle_T=45 \text{ W}$

Même si ce phénomène était prévisible, des variations si importantes n'étaient cependant pas attendues. Néanmoins, cela justifie pleinement cette étude puisque ces résultats,

qui seront complétés dans la section suivante, montrent clairement qu'il est crucial de mettre au point une méthode de contrôle du procédé de dépôt permettant d'anticiper, d'adapter et d'ajuster les paramètres de dépôt en continu. En effet, cela est nécessaire pour pouvoir par exemple, comme attendu au niveau industriel, réaliser des séries de dépôts d'épaisseurs identiques (ou volontairement différentes) avec une même cible, sachant que les conditions de dépôt peuvent être également très sensibles à la modification de l'environnement et des procédures.

Les principaux facteurs d'évolution non voulue du procédé pourraient être :

- la variation de la composition des films sur les parois,
- la durée des temps "off" de pompage secondaire,
- une dérive des jauges de pression qui nécessiteraient très souvent d'être recalibrées,
- des cibles des fournisseurs qui ne sont pas forcément parfaitement identiques au fil du temps,
- une pureté des gaz compromise,
- un taux d'humidité variable entre plusieurs dépôts et remise à l'air du réacteur,
- etc.

Plus précisément, le phénomène lié à l'érosion de la cible est très probablement dû à la variation des profils des bords et du centre de la piste de pulvérisation. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, il est bien connu que les atomes pulvérisés sont émis dans un cône [Rossagnel 1990]. Chaque atome possède une composante de vitesse axiale (perpendiculaire à la cible) et radiale (parallèle à la cible). Lorsque que la cible est quasi-neuve (figure 4.16-a), la majorité des atomes est éjectée perpendiculairement à la surface de la cible, par conséquent vers le substrat, car le profil de la piste de pulvérisation est encore très proche de la surface de départ, c'est-à-dire la surface de la cible neuve [Rossagnel 1990, Vitelaru 2011]. Lorsque la cible est suffisamment pulvérisée, comme le montre les photographies de la figure 4.16, le profil d'érosion peut être décomposé en trois surfaces distinctes. La première ( $S_1$ ), voir figure 4.16-d, très fine et qui reste relativement parallèle à la cible et au substrat, est le fond du profil. La deuxième ( $S_2$ , aux rayons les plus élevés) et la troisième ( $S_3$ , aux rayons les plus faibles) constituent les bords du profil. Au fur et à mesure que la cible est érodée, ces deux dernières ont bien entendu des pentes moyennes qui se rapprochent de plus en plus d'un axe perpendiculaire à la cible et qui passe par  $S_1$ . Ainsi, même si les atomes pulvérisés ont encore une vitesse axiale importante, on peut soumettre l'hypothèse que leur vitesse radiale augmente avec l'érosion de la cible, c'est-à-dire avec les pentes moyennes de  $S_2$  et  $S_3$ . Il en résulterait qu'une partie des atomes pulvérisés est éjectée vers les parois plutôt que vers le substrat, vers le bord de la cible pour les atomes issus de  $S_3$  et vers le centre de la cible pour ceux issus de  $S_2$ .



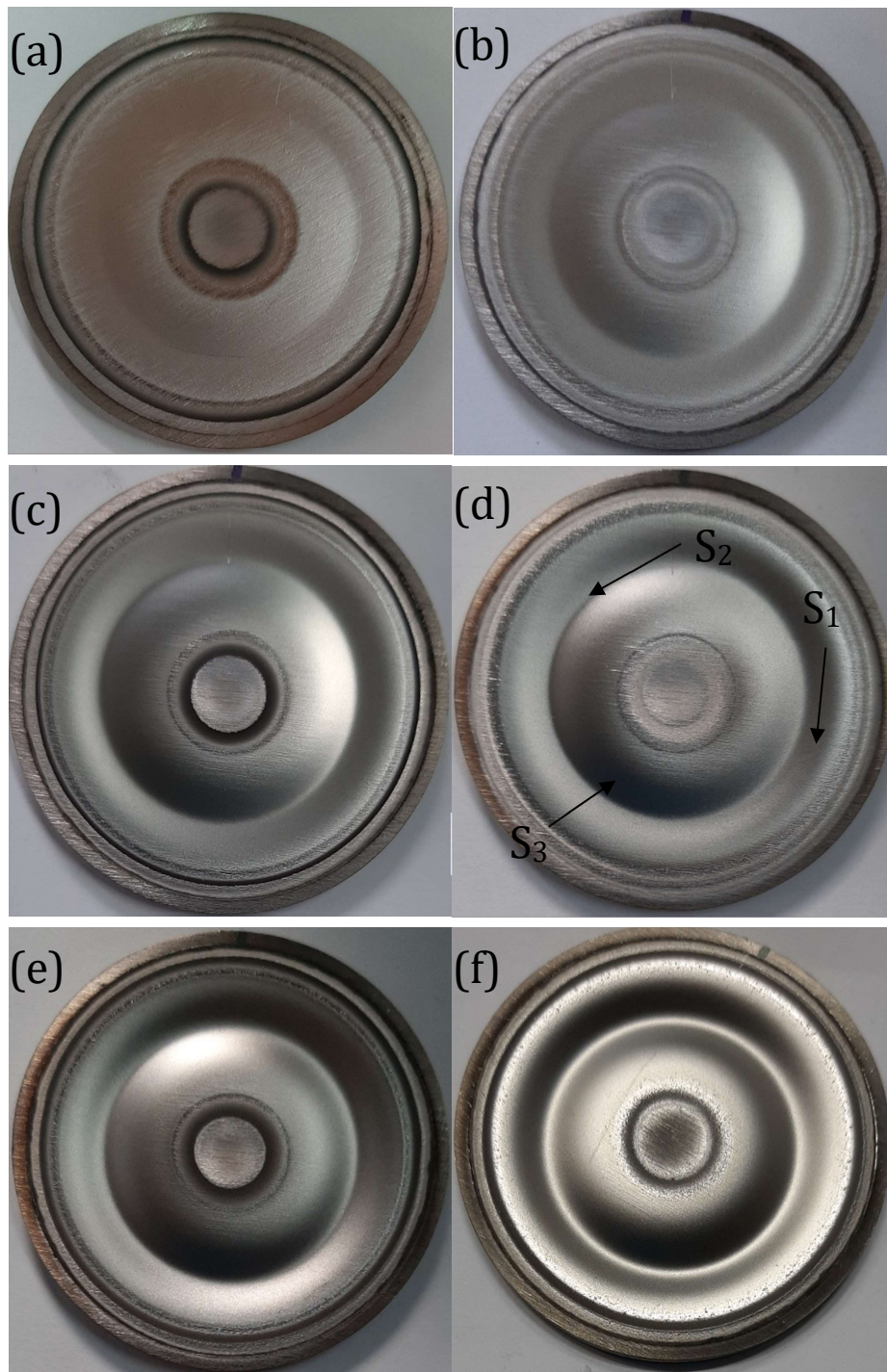


Figure 4.16 : Photographies de la piste de pulvérisation à différents stades d'érosion.  
 (a) : profondeur~0.12 mm, (b) : profondeur~ 0.34 mm, (c) : profondeur~0.69 mm, (d) :  
 profondeur~0.94 mm, (e) : profondeur~1.47 mm, (f) : profondeur~ 1.97 mm

Ces atomes, ayant une composante radiale de vitesse importante, ne traverseraient donc plus le plasma le plus dense dont le centre est localisé en face de la surface  $S_1$ . Par conséquent, ils sont de moins en moins excités et cela pourrait expliquer la diminution du rapport *signal*  $TA_{SOE}/I_{int}$  en fonction de la profondeur d'érosion (figure 4.15).

Afin de vérifier si cette hypothèse conditionne bien également la vitesse de dépôt, nous avons réalisé deux séries de dépôts correspondant aux transitions précédemment présentées en figure 4.15-c et 4.15-d, soit à une profondeur d'érosion de  $\sim 1.25$  et  $\sim 1.65$  mm respectivement. Ces vitesses de dépôt ont été comparées aux rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  aux figures 4.17 et 4.18. Avant l'analyse de ces figures, il est important de noter que cette étude n'a pas été évidente à mener avec la configuration du réacteur en l'état, en particulier à cause de la faible distance de 5 cm entre la cible et le substrat. En effet, dans le but de minimiser les barres d'erreurs sur la mesure de l'épaisseur des films obtenus par profilométrie, nous avons choisi une distance cible-substrat relativement faible de 5 cm pour obtenir des épaisseurs convenables, même à fort pourcentage d'oxygène. Cependant, le porte-échantillon ayant une course de débattement relativement restreinte, nous étions obligés d'avancer la cathode magnétron vers le porte substrat. Dans ces conditions et par la configuration géométrique du réacteur, il n'était pas possible d'effectuer les mesures SOE et les dépôts en simultanément puisque les mesures optiques nécessitaient de reculer la cathode pour avoir une visée optique parallèle à la cible et à 1 cm de hauteur de la surface de celle-ci. Nous avons remarqué que les rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  pouvaient être réalisés avant ou après les dépôts à condition d'être en régime de pulvérisation oxydé et à faible profondeur de la piste d'érosion ( $> 1.25\ \mu\text{m}$ ). En effet, l'érosion de la cible reste dans ces cas de figures très faible et le profil d'érosion ne change que très peu. En revanche, en mode métallique et au-delà d'une profondeur de la piste d'érosion de  $1.25\ \mu\text{m}$ , les vitesses de dépôt calculées semblent davantage correspondre aux rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  réalisés après les dépôts. Cela est également cohérent puisque la cible se creuse rapidement en mode métallique et que le profil d'érosion (via S1 et S3) évolue rapidement. Ce sont donc les rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  réalisés après les dépôts que nous utilisons ici. Nous verrons dans la section suivante que nous avons ensuite complètement changé de stratégie dans le but d'établir le contrôle en continu de la vitesse de dépôt en procédé HiPIMS.

Alors que tous les dépôts présentés dans ce chapitre 4 jusqu'à présent ont été effectués sans chauffage additionnel du porte-échantillon, la première série (figure 4.17) a été réalisée ici avec un chauffage de  $200\ ^\circ\text{C}$  et la deuxième (figure 4.18) avec un chauffage à  $400\ ^\circ\text{C}$ . Tout d'abord, avec un chauffage relativement faible de  $200\ ^\circ\text{C}$ , on peut constater que les vitesses de dépôt et les rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  déterminés après la série de dépôts sont proportionnellement en très bon accord. Ensuite, en comparant avec la deuxième série, on peut observer que l'hypothèse soumise précédemment et qui concerne l'augmentation de la composante radiale des vitesses avec l'érosion de la cible semble bien se retrouver sur les échantillons puisque la vitesse de dépôt chute significativement et globalement en passant de la profondeur d'érosion  $\sim 1.25$  mm à celle de  $\sim 1.65$  mm.

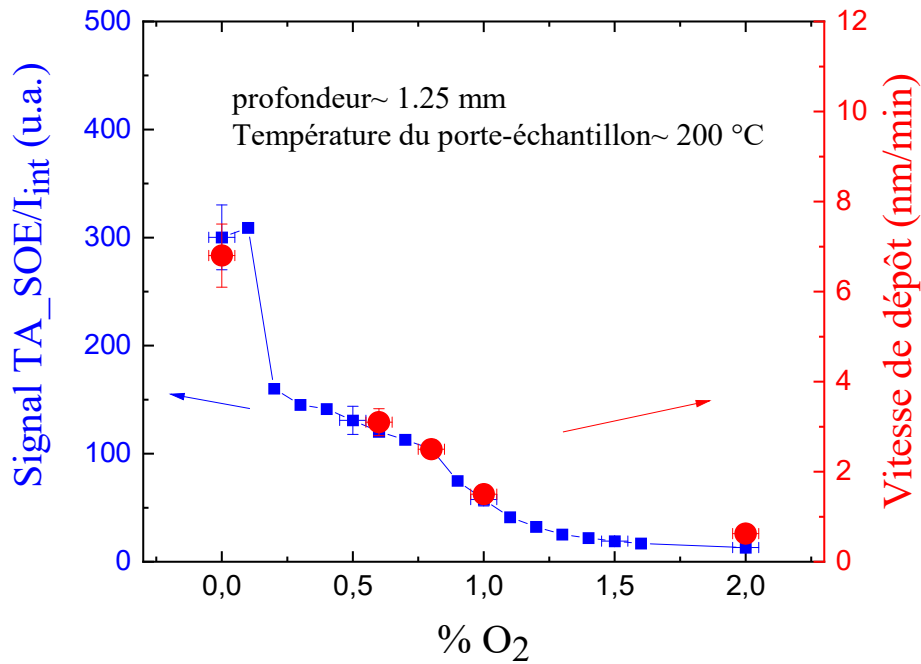


Figure 4.17 : Comparaison entre la vitesse de dépôt et le rapport signal  $TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) en fonction de %O<sub>2</sub>. La pression est de 0.7 Pa,  $T = 1ms$ ,  $T_d = 20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45 W$ . Les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible et chauffés à 200 °C. La profondeur de la piste d'érosion est autour de 1.25 mm

De plus, il semble clair que cette dernière série de dépôts en figure 4.18 ne peut absolument pas être corrélée avec la transition mesurée précédemment puisque la limite basse de la vitesse de dépôt semble atteinte dès 0.4 %O<sub>2</sub> à 200 °C, contrairement à 400 °C où cette dernière semble être atteinte entre 1 à 2 %O<sub>2</sub> comme le montre la figure 4.17.

Enfin, nous pouvons cependant remarquer qu'avec un chauffage relativement important de 400 °C, lorsque nous comparons la vitesse de dépôts avec le rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$ , la courbe correspondant à la vitesse de dépôts est systématiquement inférieures à celle du rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$ . Alors bien entendu, l'idéal aurait été de comparer les dépôts avec une transition intermédiaire entre celle mesurée avant et après la série. Néanmoins, le résultat aurait donné des valeurs supérieures à celles de la courbe verte de la figure 4.18, et par conséquent l'écart entre vitesses de dépôt et rapports  $signal TA\_SOE/I_{int}$  serait certainement plus important. Sachant que toutes les mesures SOE présentées jusqu'ici ont été faites sans chauffage additionnel du porte-échantillon dans cette configuration géométrique, il semble évident qu'une étude complémentaire de l'effet du chauffage sur le rapport  $signal TA\_SOE/I_{int}$  est fondamentale. Alors que l'effet du chauffage est limité voir négligeable à 200 °C, il semble significatif à 400 °C. Cet effet de chauffage est donc également au centre de l'étude réalisée pour cette dernière section 4.6.

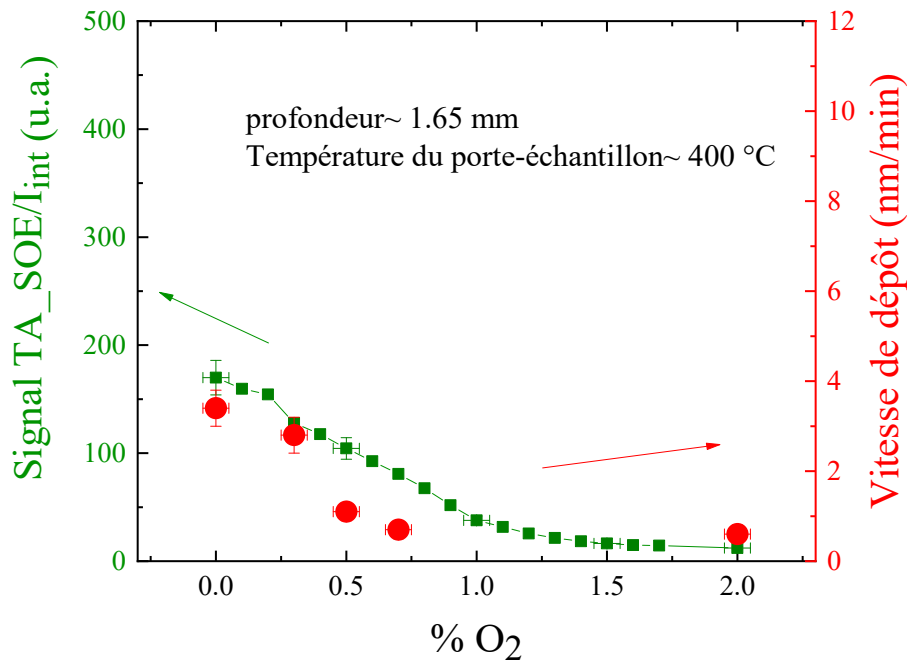


Figure 4.18 : Comparaison entre la vitesse de dépôt et le rapport signal  $TA\_SOE/I_{int}$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) en fonction de % O<sub>2</sub>. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45\ W$ . Les substrats de silicium sont placés à 5 cm devant la cible et chauffés à 400 °C. La profondeur de la piste d'érosion est autour de 1.65 mm.

#### 4.6. Mesure et contrôle en continu de l'évolution du procédé de dépôt grâce au rapport signal $TA\_SOE/I_{int}$ : effets du chauffage et de l'usure de la cible

Dans cette dernière section, une seule cible a été utilisée pour la réalisation d'une nouvelle série de dépôts et des mesures SOE associées. Afin d'éprouver notre méthode de suivi, l'objectif était d'effectuer une série de dépôts suffisamment aléatoires en choisissant des conditions de dépôt au fil de l'eau en fonction des résultats obtenus. Néanmoins, nous avons répété à plusieurs reprises certaines des conditions afin de préciser/compléter l'effet de l'usure de la cible sur la vitesse de dépôt, comme introduit dans la section précédente. 15 dépôts ont donc été réalisés et les différentes conditions plasma sont répertoriées dans le tableau 4.2, sachant que la pression est fixée à 0.7 Pa,  $T = 1ms$ ,  $T_d = 20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45\ W$ .

Tableau 4.2 : conditions expérimentales des différents dépôts présentés dans cette section 4.6. Concernant l'échantillon 4\*, toutes les mesures SOE et les différentes étapes de la procédure décrite ci-dessous ont été réalisées mais l'échantillon n'a pas pu être exploité car il y a eu un problème électrique après seulement 30 min de dépôt

Numéro chronologique de l'échantillon	% O <sub>2</sub>	Température échantillon (°C)	Durée du pompage secondaire (h)
1	0.3	400	12
2	0.3	400	12
3	0.3	400	<b>60</b>
4*	0	400	12
5	0	400	12
6	0	400	12
7	0	400	12
8	0	400	12
9	0	400	12
10	0.3	400	12
11	0.3	400	12
12	0	400	12
13	0	<u>0</u>	12
14	0.3	<u>0</u>	12
15	0	400	12

Les substrats de silicium sont placés cette fois à 11 cm de la surface de la cible afin de pouvoir mesurer les intensités SOE sans modifier la position de la cathode magnétron, c'est-à-dire dans le but de déterminer les rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  pendant et entre chaque dépôt. Notons également que pour cette série, afin de fixer parfaitement la géométrie du réacteur, en particulier celle de la cathode magnétron, la cible n'est pas démontée de la cathode. Nous pouvons simplement préciser que le premier dépôt a été effectué avec une profondeur ~0.1 mm et qu'au dernier/quinzième dépôt la profondeur maximale de la piste d'érosion était de 1.6 mm. Dans l'objectif de pouvoir comparer et étudier précisément l'évolution des rapports  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  et des épaisseurs pour chaque dépôt et au fur et à mesure de l'érosion de la cible, la procédure expérimentale suivante a été appliquée systématiquement selon le type de dépôt à réaliser :

(1) Pulvérisation de la cible en procédé DC, avec  $P_{DC} = 50\text{ W}$ , pendant 30 min afin de nettoyer et de conditionner la surface de la piste de pulvérisation polluée lors des remises à l'air pour introduire un substrat ou bien lors de la récupération d'un dépôt,

(2) Pulvérisation pendant 5 min en procédé HiPIMS avec un temps de décharge de 20  $\mu$ s afin de stabiliser le procédé, *i.e.* lorsque la tension de décharge ne varie plus significativement,

(3) mesure d'une transition du régime métallique vers le régime totalement oxydé, en procédé HiPIMS, sans chauffage additionnel du porte-échantillon (3h30 pour réaliser la mesure). Notons que même si toutes les transitions annoncées dans cette procédure (avec ou sans chauffage additionnel) ont été systématiquement mesurées, seule une très faible quantité d'entre elles sera finalement montrée dans cette section, les plus importantes permettant de compléter la discussion,

(4) pulvérisation de la cible dans les mêmes conditions que le point précédent, sans oxygène, pour revenir au régime métallique (environ 30 min),

(5) chauffage du porte-échantillon pendant 1 h pour atteindre 400 °C, suivi d'un nouveau nettoyage de la cible en procédé DC avec  $P_{DC} = 50$  W (30 min),

(6) mesure d'une transition du régime métallique vers le régime totalement oxydé à une température de 400 °C (3h30 pour réaliser la mesure),

(7) pulvérisation de la cible dans les mêmes conditions que le point précédent, sans oxygène et arrêt du chauffage additionnel, pour revenir au régime métallique (environ 30 min),

(8) remise à l'air de l'enceinte pour pouvoir installer un wafer pour effectuer un dépôt,

(9) pompage secondaire pendant 12 h permettant d'atteindre un vide de  $3 \times 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $3 \cdot 10^{-6}$  Torr),

(10) chauffage du porte-échantillon pendant 1 h pour atteindre 400 °C, sous atmosphère d'argon à 0.7 Pa, suivi d'un nouveau nettoyage de la cible en procédé DC avec  $P_{DC} = 50$  W (30 min),

(11) injection du mélange gazeux pour les dépôts à 0.3 % O<sub>2</sub> pendant 10 min afin de stabiliser le mélange,

(12) dépôt d'une durée de 4H pour une condition plasma donnée au cours duquel des mesures du courant de décharge et SOE sur les atomes de titane sont réalisées toutes les 10 minutes pour déterminer le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  en temps réel,

(13) remise à l'air pour sortir l'échantillon et retour au point (1).

Cette même procédure a été schématisée voir figure 4.19.

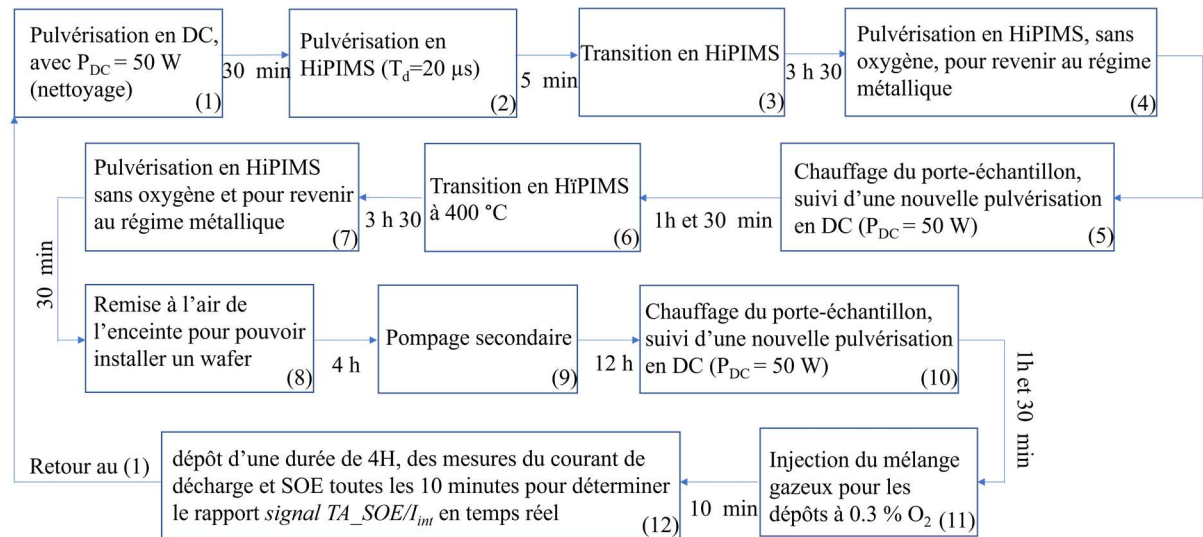


Figure 4.19 : Schéma synoptique de la procédure expérimentale pour pouvoir étudier l'évolution des rapports signal  $TA\_SOE/I_{in}$  et des épaisseurs des dépôts au fur et à mesure de la piste d'érosion

Sur la figure 4.20, nous pouvons suivre l'évolution de l'épaisseur des 15 échantillons. Le numéro de l'échantillon correspond à l'ordre chronologique de réalisation des dépôts. Toutes les couleurs utilisées sont les mêmes que celles du tableau 4.2 afin de faciliter la lecture et le suivi des conditions expérimentales. Tout d'abord, deux conditions majoritairement répétées y sont représentées. L'une de ces conditions correspond aux carrés bleus, qui sont des dépôts à 0.3 %O<sub>2</sub> injectés dans le mélange gazeux avec un chauffage additionnel du porte substrat à 400 °C. L'autre condition correspond aux carrés rouges pour des dépôts réalisés à 0 %O<sub>2</sub> et avec un chauffage additionnel de 400 °C également. Cette seconde condition est donc censée représenter le régime de pulvérisation en mode métallique. Comme nous pouvions nous y attendre, on voit clairement, pour l'une ou l'autre des conditions, que l'épaisseur diminue sensiblement en fonction du temps d'utilisation de la cible, *i.e.* de son érosion. En effet, comme entre chaque dépôt deux transitions (avec et sans chauffage) sont mesurées et qu'il y a plusieurs phases de nettoyage/conditionnement de la cible, le profil de la piste d'érosion est modifié de manière non négligeable entre chaque dépôt proprement dit et cela entraîne par conséquent une diminution sensible de l'épaisseur, comme déjà évoqué dans la section précédente. Nous pouvons également remarquer qu'une fois le profil de la piste de pulvérisation bien établi, le facteur de perte en termes d'épaisseur est moindre entre deux carrés bleus consécutifs (les échantillons 10 et 11) par rapport à celui entre deux carrés rouges consécutifs (par exemple les échantillons 8 et 9) puisque la vitesse d'érosion est plus faible à 0.3 %O<sub>2</sub> qu'à 0 %O<sub>2</sub>. De plus, la forte perte de 30 % d'épaisseur entre les dépôts 2 et 10 est bien évidemment conditionnée par toutes les expériences à fort rendement de pulvérisation qui ont été menées entre ces deux échantillons.



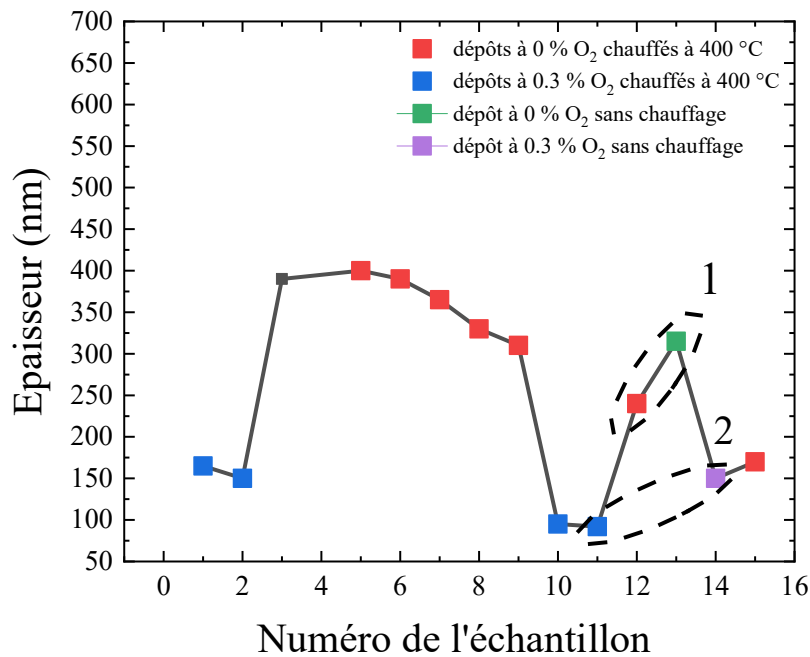


Figure 4.20 : Épaisseur des dépôts réalisés pour cette partie 4.6. La pression est de 0.7 Pa,  $T = 1\text{ms}$ ,  $T_d = 20\ \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T = 45\ \text{W}$ . Les substrats de silicium sont placés à 11 cm devant la cible et la durée des dépôts est de 4h. Les autres paramètres sont dans le tableau 4.2.

Intéressons-nous ensuite au cœur de cette section, c'est-à-dire l'effet du chauffage du porte-échantillon, porté à 400 °C dans notre cas. Pour cela, comme indiqué par les ellipses en pointillés sur la figure 4.20, nous avons comparé les résultats obtenus entre deux échantillons à 0 %O<sub>2</sub> et entre deux à 0.3 %O<sub>2</sub>. Nous pouvons observer que, pour chaque pourcentage d'oxygène injecté, le dépôt réalisé sans chauffage additionnel du porte-échantillon est plus épais d'un facteur  $\sim 1.3$  par rapport à celui effectué à 400 °C. Ce constat est cohérent avec ce que nous avons vu sur la figure 4.18, c'est-à-dire qu'à faibles %O<sub>2</sub>, l'épaisseur des échantillons obtenus à 400 °C était inférieure aux valeurs mesurées sans chauffage additionnel du rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$ . Afin d'expliquer ce comportement, nous avons en premier lieu analysé les évolutions du rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  mesuré toutes les 10 min durant les 4h pour chaque dépôt (point (12) de la procédure expérimentale). La figure 4.21 montre les variations du rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  en fonction du temps de dépôt et durant les deux dépôts réalisés à 0 %O<sub>2</sub>, échantillons 12 et 13, respectivement avec et sans chauffage au niveau du porte-substrat.



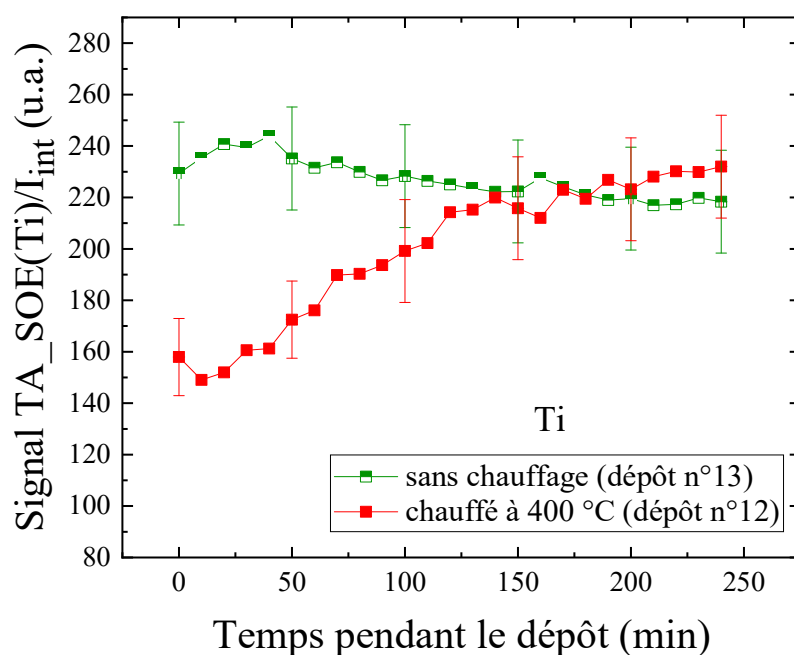


Figure 4.21 : Evolution du rapport signal  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  durant les 4h des dépôts 12 (chauffé à 400 °C) et 13 (sans chauffage). Le gaz porteur utilisé/injecté est l'Ar pur (0 %O<sub>2</sub>). La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Il est important de noter que le chauffage du porte-échantillon est démarré plus d'une heure avant le début du dépôt. Les évolutions obtenues dans les deux cas sont radicalement différentes. Sans chauffage, on observe une très légère variation du rapport d'environ 10 % durant les 4h de dépôt, plus précisément une diminution du rapport  $signal TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  d'environ 5 % entre  $t=0$  et  $t=240$  min. Ce résultat est conforme à celui attendu, c'est-à-dire un signal quasiment constant, voir en légère baisse, sachant qu'il y a toujours une dérive lente due à la procédure de pulvérisation de la cible. En revanche, les variations mesurées durant le dépôt chauffé sont plus importantes et de façon tout à fait surprenante à la hausse. On notera dans ce cas une augmentation significative du signal durant les trois premières heures, puis une tendance à la stabilisation au cours de la quatrième heure, les rapports  $signal TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  obtenus durant cette dernière heure étant très proches de ceux obtenus pour le dépôt réalisé sans chauffage.

Trois possibilités peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène avec le chauffage du porte substrat. Il peut s'agir soit d'un effet de "volume/plasma", soit d'un effet de "surface/pulvérisation", ou bien des deux. Concernant le plasma, nous n'avons constaté que de très faibles variations (7% au maximum) au cours du temps sur les paramètres de la décharge, *i.e.* la tension et le courant (figure 4.22).

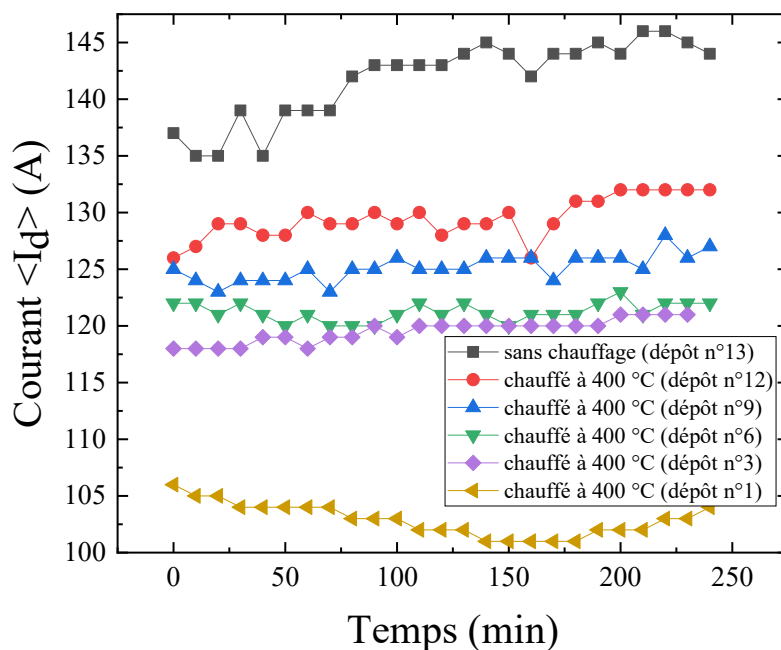


Figure 4.22 : Evolution du courant  $\langle I_d \rangle$  durant les 4h des dépôts 1 (chauffé à 400 °C), 3 (chauffé à 400 °C), 6 (chauffé à 400 °C), 9 (chauffé à 400 °C), 12 (chauffé à 400 °C) et 13 (sans chauffage). Le gaz porteur utilisé/injecté est l'Ar pur (0 %  $O_2$ ). La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

Le plasma étant relativement stable, il est alors difficile de penser qu'il puisse être la cause de tels changements sur les rapports  $signal TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et sur l'épaisseur finale du dépôt. De plus, puisque le signal SOE augmente progressivement pendant les 4h de dépôt, il semblerait qu'un processus lent en soit la cause, comme un processus de dérive. En outre, si le chauffage pouvait modifier le plasma, alors son hypothétique effet serait quasi-constant pendant tout le dépôt, or, dans notre cas le signal se stabilise durant la dernière heure en devenant équivalent à celui mesuré sans chauffage additionnel. En l'état, il paraît donc très probable qu'il puisse s'agir d'un effet de surface. L'hypothèse que nous formulons est donc la suivante : le chauffage du porte-échantillon à 400 °C est probablement suffisant pour provoquer un dégazage de la surface interne du réacteur, non négligeable dans nos conditions. Par ailleurs, la quantité supposée de gaz libéré est de toute évidence relativement faible puisque nous n'avons observé aucune modification sur la pression de travail mesurée à 0.7 Pa, sachant que nous avons toujours travaillé avec la vanne de régulation de pression fixée avant le chauffage du porte-échantillon. Dans le but de vérifier notre hypothèse, nous avons effectué une expérience particulière de chauffage pendant toute une journée, non pas sous atmosphère d'argon mais en vide secondaire. Cette expérience intervient chronologiquement après la série des 15 dépôts. Nous avons alors clairement remarqué que le vide secondaire ( $3 \times 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa avant chauffage) augmentait très lentement jusqu'à une valeur maximale de  $50 \times 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa, avant de re-décroître très lentement

également (le vide initial avant chauffage n'ayant pas pu être atteint à nouveau en fin de journée lorsque le chauffage est utilisé).

Afin de confirmer et surtout pour étudier plus précisément cet effet de surface précédemment suspecté et lié au chauffage, nous avons alors, pendant le dernier dépôt n°15 (0 %O<sub>2</sub> injecté), mesuré également toutes les 10 min l'intensité d'émission optique de l'oxygène atomique (à 777 nm) pour, d'une part, voir si on pouvait la détecter, et d'autre part, pouvoir la comparer à celle du titane si elle était mesurable avec un rapport signal/bruit suffisant. Les résultats sont présentés sur la figure 4.23.

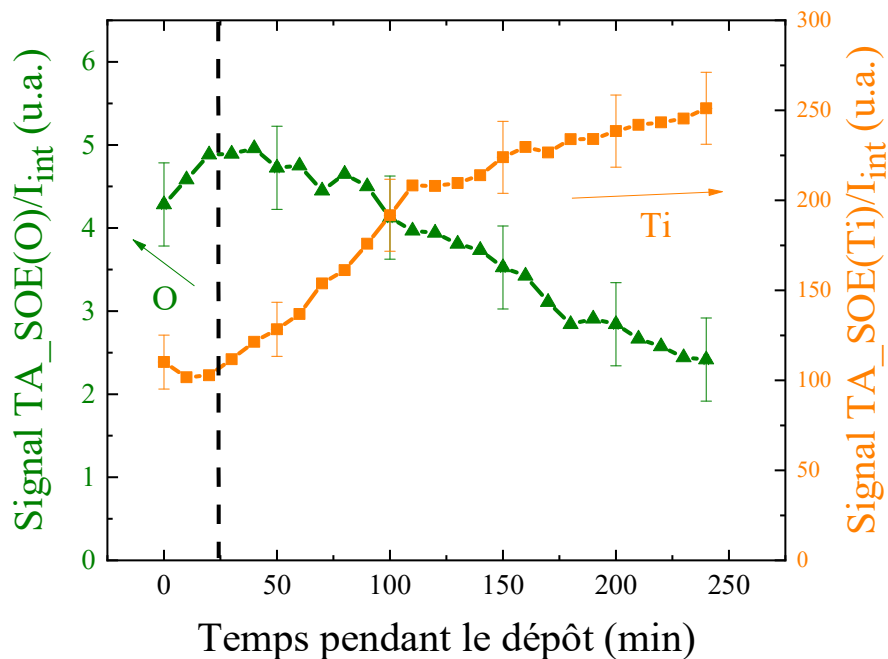


Figure 4.23 : Evolutions des rapports signal  $TA\_SOE(O)/I_{int}$  pour l'oxygène atomique et signal  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  pour le titane, durant les 4h du dépôt n°15 (chauffé à 400 °C). Le gaz porteur utilisé/injecté est l'Ar pur (0 % O<sub>2</sub>). La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45\ W$

On constate que dès le début du dépôt, l'oxygène excité est bien visible alors qu'aucune injection d'oxygène n'est faite dans le réacteur. Le point important ici est de remarquer que les évolutions des deux espèces sont en parfaite opposition. En effet, alors que l'effet du chauffage sur la libération/désorption d'oxygène semble optimale 25 min après le début du dépôt, avec une valeur maximale du signal SOE atteinte 1h30 après le démarrage du chauffage, le signal SOE du titane atteint quant à lui son minimum. L'intensité de l'oxygène atomique décroît ensuite de façon monotone jusqu'à la fin du dépôt, alors que celle du titane ne fait qu'augmenter de la même façon.

Ces résultats semblent montrer que tout se passe comme si on décrivait une partie de la transition du régime de pulvérisation "métallique" vers le régime "oxydé" durant les premières

25 minutes, avec une quantité d'oxygène dans l'enceinte et sur la cible augmentée, puis une partie de la transition du régime "oxydé" vers le régime "métallique" jusqu'à la fin du dépôt. Ce dernier étant bien entendu celui qui gouverne la pulvérisation durant les 4h d'un dépôt réalisé sans chauffage additionnel.

Si l'on revient maintenant à une étude plus fine des dépôts 12 et 13, en particulier sur la différence d'épaisseur obtenue d'un facteur  $\sim 1.3$ , nous pouvons premièrement essayer d'estimer la quantité d'oxygène libéré par le chauffage en nous appuyant sur les mesures SOE de l'oxygène atomique. Pour cela, nous avons mesuré, entre les dépôts 12 et 13, la variation du rapport  $signal\ TA\_SOE(O)/I_{int}$  en fonction de %O<sub>2</sub> injecté, avec et sans chauffage (figure 4.24).

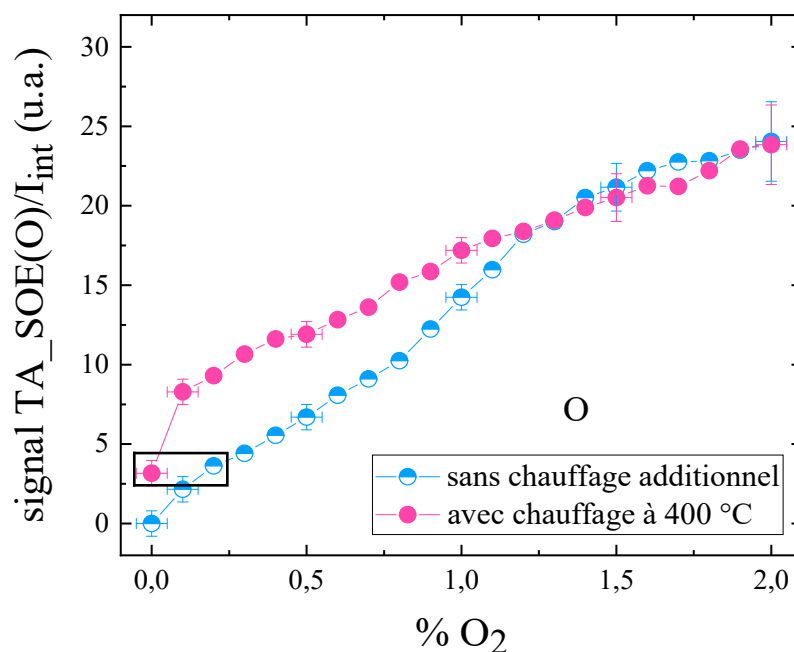


Figure 4.24 : Variations des rapports  $signal\ TA\_SOE(O)/I_{int}$  mesurés, entre les dépôts n°12 et 13, en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, avec chauffage à 400 °C au niveau du porte-substrat et sans chauffage. La pression est de 0.7 Pa,  $T = 1\ ms$ ,  $T_d = 20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T = 45\ W$

Tout d'abord, le chauffage additionnel ne semble pas avoir d'effet significatif lorsque le %O<sub>2</sub> injecté est supérieur à environ 1.2 puisque les deux courbes sont superposées. Notons également qu'à partir de 1.2 %O<sub>2</sub> (entre 1.2 et 2 % sur la figure) et en s'appuyant sur les analyses des transitions obtenues des sections précédentes 4.5 et 4.4, l'effet du chauffage sur la pulvérisation n'est plus visible puisque nous sommes de toutes manières déjà en régime "totalement oxydé". C'est d'ailleurs probablement pour cette raison que cet effet du chauffage sur l'épaisseur n'avait pas été détecté lors de l'étude de l'influence de la température du porte-échantillon présentée dans le chapitre 3 (Annexe, page 188) car les dépôts obtenus en procédés

DC et HiPIMS avaient été effectués volontairement avec 10 %O<sub>2</sub> injecté pour être sûr d'être en mode oxydé.

Par ailleurs, de 0.1 %O<sub>2</sub> injecté dans le mélange gazeux jusqu'à 1.2 %O<sub>2</sub>, l'écart entre les deux courbes augmente progressivement, ce qui traduit d'une importante modification liée à la désorption de l'oxygène due au chauffage de la paroi. Enfin, en comparant les deux signaux à 0 %O<sub>2</sub> injecté, on peut d'une part clairement voir que sans chauffage additionnel, aucune émission de l'oxygène atomique n'est détectée, et d'autre part que la quantité libérée par le chauffage semble correspondre à ~0.2 %O<sub>2</sub> sur la courbe sans chauffage (rectangle noir ajouté sur la figure 4.24).

Deuxièmement, afin de vérifier que la quantité d'oxygène libérée lors du chauffage correspond bien à ~0.2 %O<sub>2</sub> sur la courbe sans chauffage comme estimée avec les mesures SOE, nous avons cherché si le facteur ~1.3 sur l'épaisseur des dépôts correspondant pouvait être retrouvé. Pour cela, nous avons cette fois-ci analysé l'évolution du rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* mesuré pour établir une courbe de transition du régime "métallique" vers le régime "totalement oxydé".

La figure 4.25 présente la courbe de variation du rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* pour cette transition effectuée sans chauffage additionnel et entre les dépôts 12 et 13.

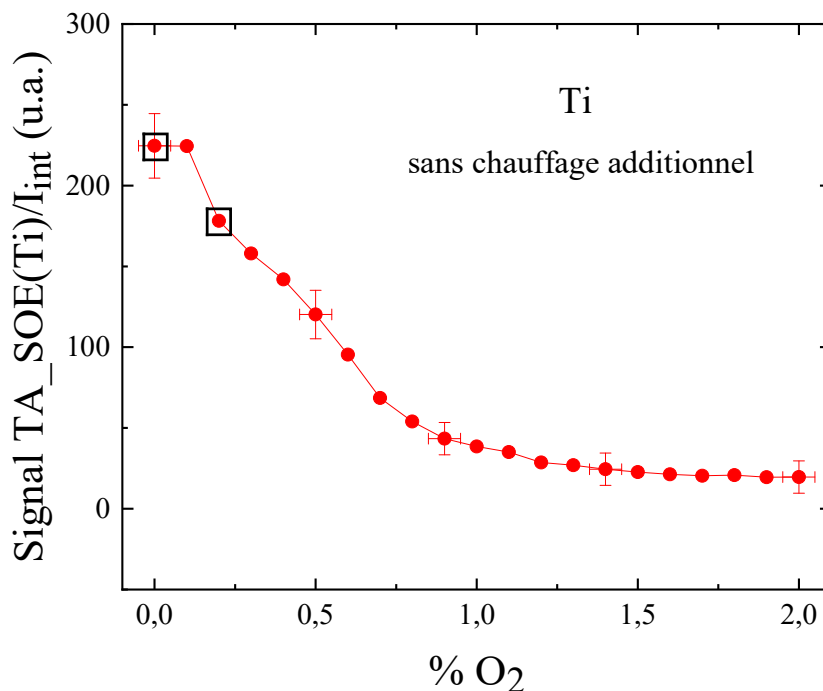


Figure 4.25 : Variations du rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* mesuré, entre les dépôts n°12 et 13, en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, sans chauffage additionnel. La pression est de 0.7 Pa, T=1 ms, T<sub>d</sub>=20 μs et <P><sub>T</sub>=45 W

D'après cette figure, si on compare les deux valeurs expérimentales encadrées par les carrés noirs, c'est-à-dire à 0 % (valeur~225 u.a.) et 0.2 % (valeur~175 u.a.), on obtient bien un facteur ~1.3. De plus, ce facteur 1.3 ayant été estimé grâce à la transition réalisée sans chauffage additionnel, nous avons également voulu vérifier si nous pouvions le retrouver en comparant cette dernière avec celle réalisée avec chauffage dans la même journée. De manière plus générale, nous avons représenté sur la figure 4.26 trois transitions, obtenues sans chauffage additionnel et mesurées avant chaque dépôt associé, dont celle déjà montrée sur la figure 4.25. Sur la figure suivante 4.27, nous montrons les transitions correspondant à ces mêmes trois dépôts, mais cette fois-ci avec chauffage additionnel. En comparant ces deux figures, nous constatons que le mode totalement oxydé est atteint pour des pourcentages d'oxygène injecté bien plus faibles lorsque le chauffage additionnel est utilisé. Nous imputons cela aux phénomènes de désorption de l'oxygène au niveau de la paroi. Si nous nous focalisons maintenant sur les courbes réalisées entre les dépôts 12 et 13 (courbes rouges), en particulier sur les valeurs mesurées à 0 %O<sub>2</sub> injecté et indiquées par les carrés noirs sur chaque figure, nous trouvons là encore un facteur proche de 1.3, ~1.4 en toute rigueur. Tout ces résultats semblent auto-cohérents.

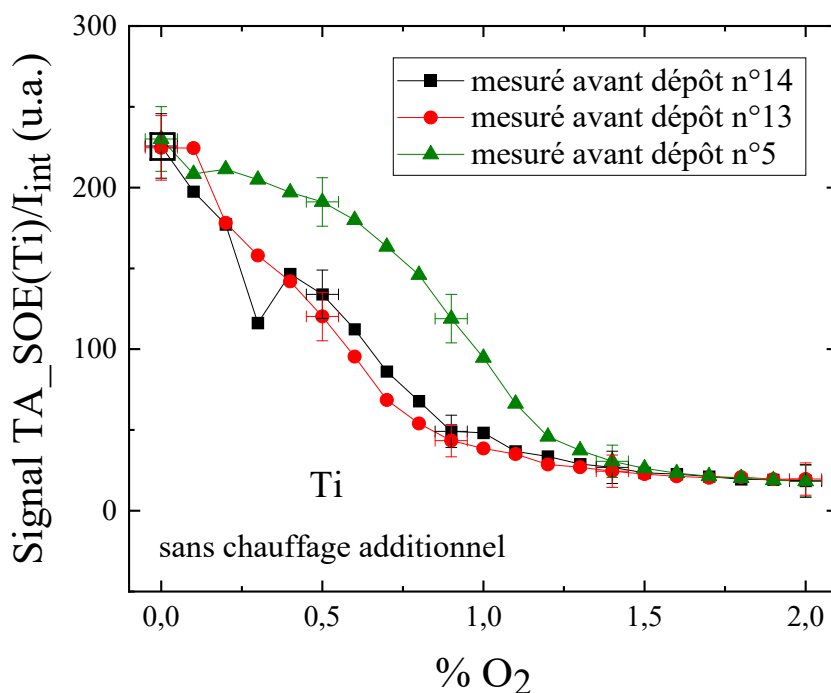


Figure 4.26 : Variations des rapports  $signal TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  mesurés en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, sans chauffage additionnel. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1 ms$ ,  $T_d=20 \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45 W$

De plus, simplement pour visualiser sur les échantillons et conforter davantage notre hypothèse quant à la désorption de l'oxygène de la paroi du réacteur lors du chauffage, nous montrons sur la figure 4.28 les photographies des dépôts 12 et 13 obtenues. On peut très nettement voir une différence de couleur entre les deux. La couleur du dépôt obtenu avec chauffage est typique/caractéristique d'un dépôt d'oxyde de titane alors que le dépôt gris obtenu sans chauffage correspond bien à un dépôt de titane métallique.

Nous terminons cette première partie de la section 4.6 avec l'analyse des rapports *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  mesurés pendant les dépôts réalisés à 0.3 %O<sub>2</sub> injecté. La figure 4.29 montre leurs évolutions durant les 4h du dépôt n°11 (chauffé à 400 °C) et du dépôt n°14 (non chauffé). Brièvement, nous obtenons globalement les mêmes types de variations que celles de la figure 4.21, soit pendant les dépôts des échantillons 12 et 13, *i.e.* à 0 %O<sub>2</sub> injecté dans le réacteur.

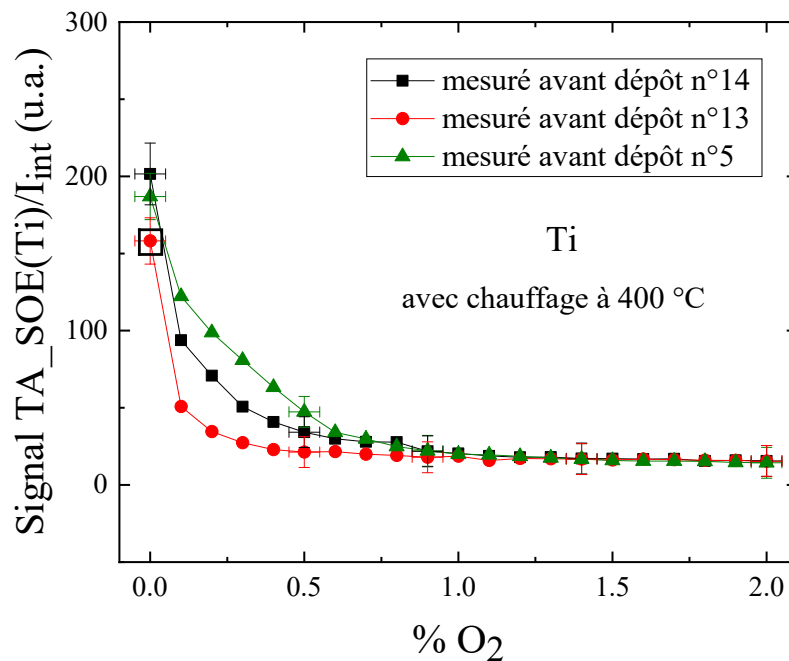
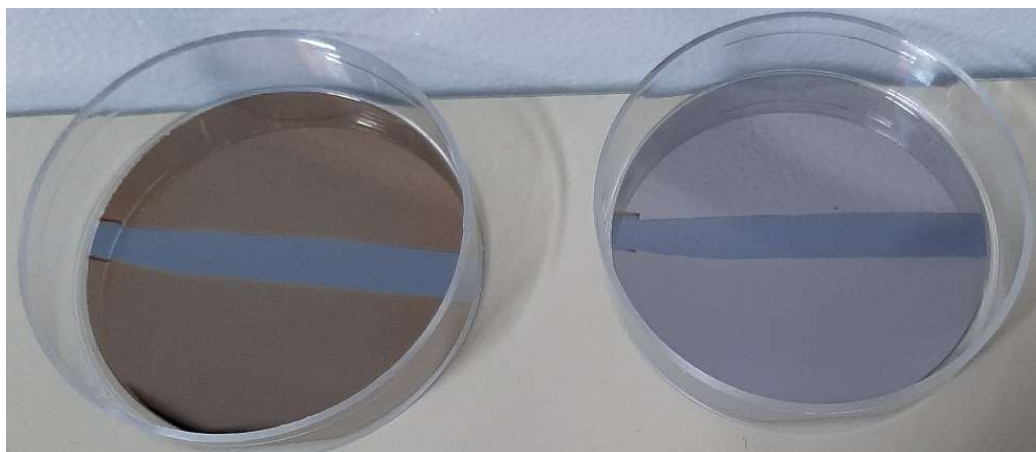


Figure 4.27: Variations des rapports *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  mesurés en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux, avec chauffage du porte-échantillon à 400 °C. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=20$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W



Avec chauffage (dépôt 12)

Sans chauffage (dépôt 13)

Figure 4.28 : Photographie des deux dépôts réalisés à 0 %O<sub>2</sub>, avec (dépôt n°12) et sans (dépôt n°13) chauffage à 400°C du porte-substrat. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\text{ ms}$ ,  $T_d=20\text{ }\mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\text{ W}$ . Au milieu des substrats, la partie sans dépôt correspond à la position du cache utilisé pour obtenir une marche permettant la mesure de l'épaisseur par profilométrie

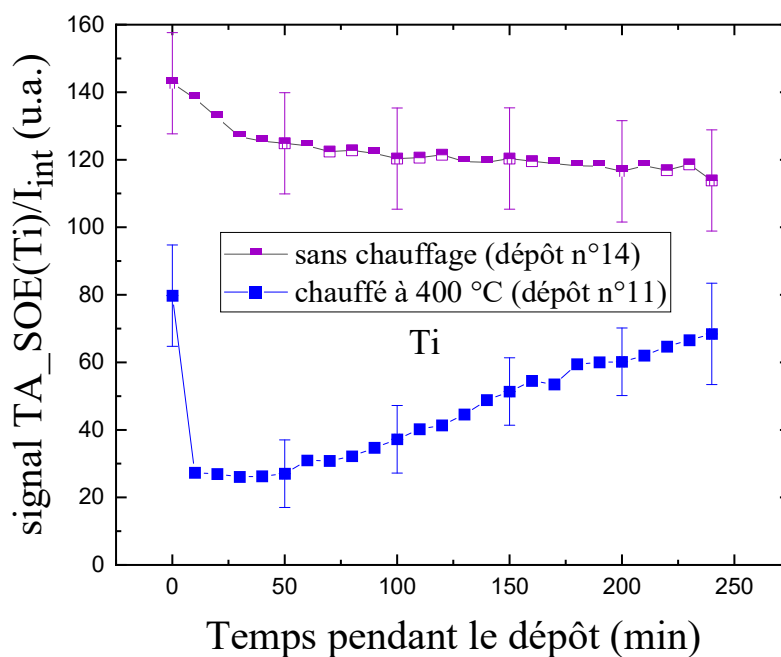


Figure 4.29 : Evolution du rapport signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub> durant les 4h des dépôts 11 (chauffé à 400 °C) et 14 (sans chauffage), à 0.3 % O<sub>2</sub> injecté dans le mélange. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\text{ ms}$ ,  $T_d=20\text{ }\mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\text{ W}$

Cependant, alors que l'effet du chauffage devenait faible durant la dernière heure pour la condition à 0 %O<sub>2</sub>, ici, à 0.3 % O<sub>2</sub> injecté, on peut clairement remarquer que le surplus



d'oxygène apporté par le dégazage de la paroi est loin d'être négligeable à la fin des 4h (voir figure 4.29). En effet le signal du titane augmente continuellement et linéairement, ce qui semble signifier que plusieurs heures seraient nécessaires pour atteindre le signal obtenu sans chauffage additionnel. Ce phénomène est probablement dû au fait qu'avec 0.3 % O<sub>2</sub> injecté dans le mélange gazeux, l'effet du chauffage sur le dégazage dure beaucoup plus longtemps car une compétition entre les processus de désorption et d'adsorption semble s'installer, réduisant ainsi l'efficacité du chauffage sur le dégazage complet de la paroi. Afin d'apporter une toute dernière information sur ce phénomène de dégazage dû au chauffage, nous comparons sur la figure 4.30, les évolutions des rapports *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* mesurés pendant les trois premiers dépôts de la série (toujours avec 0.3 %O<sub>2</sub> injecté).

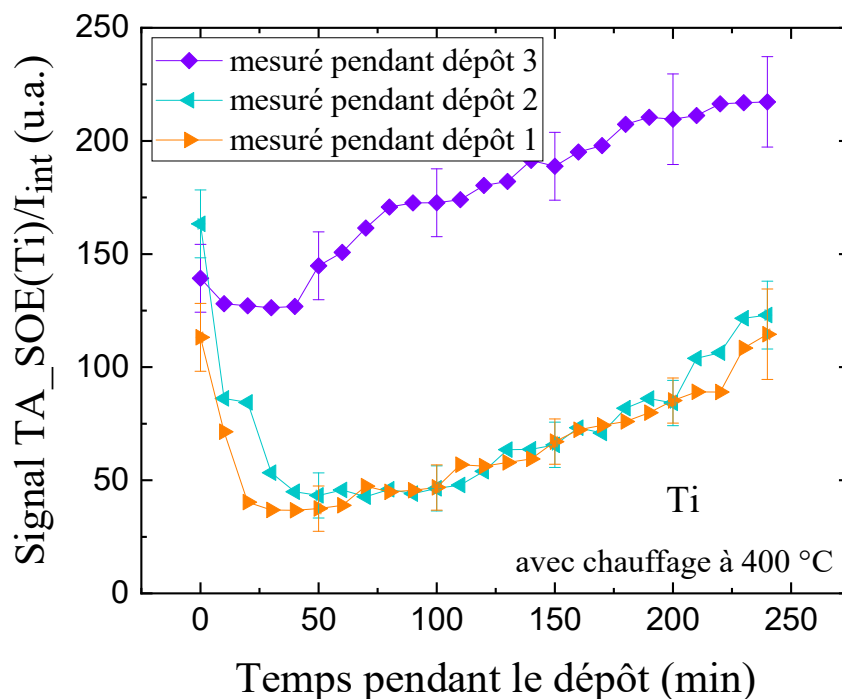


Figure 4.30 : Evolution du rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* durant les 4h des dépôts 1, 2 et 3 (chauffé à 400 °C), à 0.3 %O<sub>2</sub> injecté dans le mélange. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\text{ms}$ ,  $T_d=20\ \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\ \text{W}$ . Les dépôts 1 et 2 ont été réalisés après 12h de pompage secondaire alors que le dépôt 3 a été effectué après 60h de pompage secondaire

Sachant que l'érosion de la cible est limitée dès 0.3 %O<sub>2</sub> injecté avec le chauffage à 400 °C, la différence majeure qui caractérise ces trois dépôts, en termes de conditions expérimentales, est vraisemblablement la durée du pompage secondaire. Alors que les dépôts 1 et 2 ont été réalisés après une durée de pompage de 12h, permettant d'atteindre déjà un vide raisonnablement bon ( $3 \times 1.33 \cdot 10^{-6}$  Pa), le troisième dépôt a été effectué après une durée de pompage de 60h qui a permis d'obtenir un vide secondaire encore meilleur de  $1 \times 1.33 \cdot 10^{-6}$  Pa. L'effet du chauffage, mentionné ci-dessus (figure 4.30), sur les variations du rapport *signal*

$TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  est bien visible durant les trois dépôts. Cependant, on observe clairement que la pulvérisation de la cible est bien plus importante durant le dépôt n°3, traduisant que la quantité d'oxygène libérée par le chauffage qui induit le dégazage la paroi du réacteur est bien moindre lorsque le vide secondaire est amélioré. Dans notre cas d'étude nous n'avons comme possibilité que la durée du pompage secondaire pour obtenir un meilleur vide secondaire, afin de réduire l'effet du chauffage des parois. Pour d'autres configurations expérimentales autres que la nôtre, il existe plusieurs possibilités pour atteindre cet objectif, comme par exemples avoir un sas de chargement des échantillons permettant de ne pas remettre à l'air l'enceinte de dépôt entre chaque échantillon ou bien travailler en ultra vide.

Nous proposons de finir ce chapitre avec des comparaisons entre les épaisseurs et les rapports  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  mesurés toutes les 10 min pendant chaque dépôt et pour toute la série des dépôts présentée dans le tableau 4.2. Pour cela, nous avons comparé les variations des épaisseurs avec celles des rapports  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  moyennés à la fin des 4h, valeur moyenne que nous notons  $\langle signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int} \rangle$ .

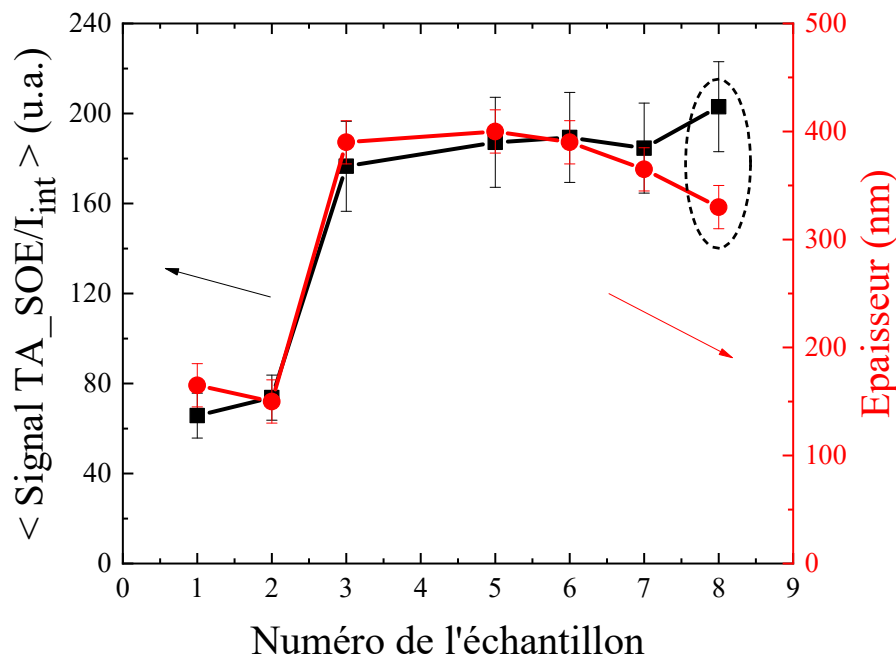


Figure 4.31 : Comparaison entre l'épaisseur des dépôts n°1 à n°8 et le rapport  $\langle signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int} \rangle$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) correspondant. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1ms$ ,  $T_d=20\ \mu s$  et  $\langle P \rangle_T=45\ W$ . La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 11 cm devant la cible. Les autres conditions sont indiquées dans le tableau 4.2

Tout d'abord, nous observons sur la figure 4.31 que les deux grandeurs sont à nouveau en bon accord pour les dépôts 1 à 7, alors que nous remarquons que la valeur du rapport moyen

$\langle \text{signal TA\_SOE}(\text{Ti})/I_{\text{int}} \rangle$  obtenu pour le dépôt 8 est 15-20 % plus élevée par rapport à celle attendue. En fait, pour pouvoir réaliser toutes les expériences de cette section 4.6, cela a nécessité environ huit semaines d'expériences consécutives. Le système SOE utilisé étant mutualisé dans l'équipe, nous avons été contraints de le déplacer après l'échantillon n°7. Malgré toutes les précautions que nous avons pu prendre, il est clair que nous ne sommes pas parvenus à réaligner la fibre devant la fente d'entrée du spectromètre exactement de la même manière, d'où ces 15-20 % de différence. C'est pourquoi, sur la figure 4.32, sont représentées les comparaisons correspondant aux dépôts 8 à 14, sans changer l'échelle de l'axe des ordonnées de l'épaisseur mais en adaptant celle de  $\langle \text{signal TA\_SOE}(\text{Ti})/I_{\text{int}} \rangle$  afin de tenir compte de cette modification.

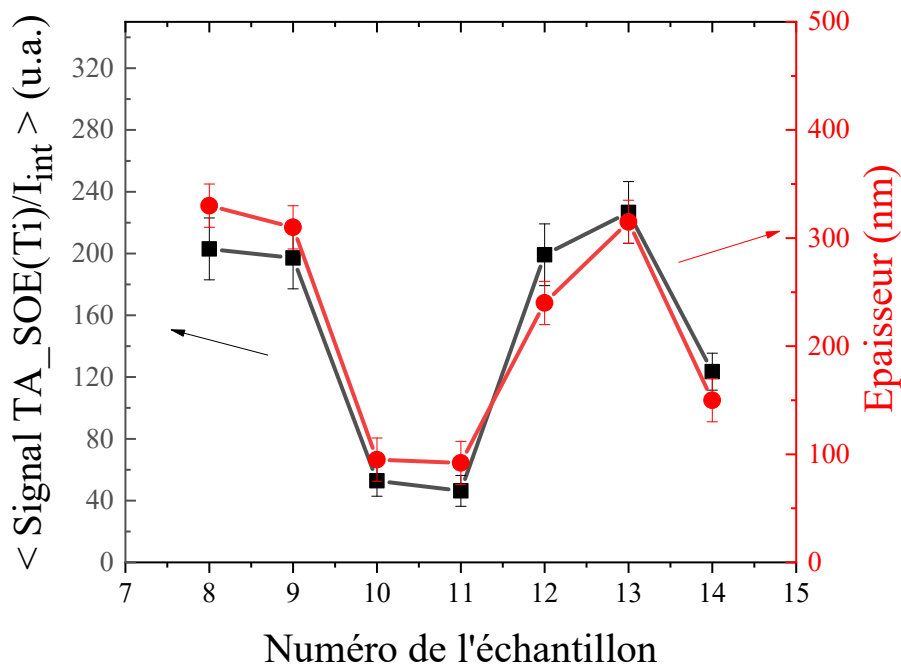


Figure 4.32 : Comparaison entre l'épaisseur des dépôts n°8 à n°14 et le rapport  $\langle \text{signal TA\_SOE}(\text{Ti})/I_{\text{int}} \rangle$  du titane neutre (raie à 365.35 nm) correspondant. La pression est de 0.7 Pa,  $T=1\text{ms}$ ,  $T_d=20\ \mu\text{s}$  et  $\langle P \rangle_T=45\ \text{W}$ . La durée des dépôts est de 4h et les substrats de silicium sont placés à 11 cm devant la cible. Les autres conditions sont indiquées dans le tableau 4.2

Sur cette dernière figure, les résultats concordent également relativement bien alors que les conditions ont été, volontairement et radicalement, changées chronologiquement. Les résultats de ces deux dernières figures, basés sur les mesures de spectroscopie et de courant effectuées pendant les dépôts, semblent montrer que nous pourrions être capables de suivre et contrôler effectivement le procédé de dépôt "en continu", en tous cas avec ce système titane/argon/oxygène et à pression fixée bien entendu. Il est important de préciser " à pression

fixée" car sa variation peut induire de fortes modifications, d'une part de la fonction de distribution en énergie des électrons, et par conséquent des conditions d'excitation des espèces, et d'autre part sur le transport des espèces mesurées à 1 cm de la cible. Lorsque le temps de mesure, 20 s dans notre cas, temps nécessaire pour effectuer des moyennes des mesures SOE et du courant) est bien inférieur au temps initialement prévu du dépôt, nous pouvons considérer que nous suivons le procédé "en temps réel". Alors bien sûr, concernant les derniers travaux menés à la fin de cette thèse, qui correspondent à ceux présentés dans cette section 4.6, nous avons réalisés manuellement des mesures toutes les 10 minutes. Dans le cadre d'une automatisation de ces dernières nous pourrions drastiquement diminuer cette période pour nous rapprocher au mieux d'un véritable "contrôle en temps réel", sachant que la seule limite est le temps de mesure couplé au temps de traitement des données pour obtenir le rapport *signal TA\_SOE/I<sub>int</sub>*. Dès lors, nous pourrions réaliser une série de dépôts d'épaisseur constante durant toute l'usure (durée de vie) de la cible, quelques soit le conditionnement aux surfaces des parois et/ou de la cible, et ainsi modifier instantanément la puissance HiPIMS pour fixer la durée des dépôts (si elle n'induit pas de modifications trop importantes de l'oxydation de la cible et des films) ou bien adapter/calculer, au fur et à mesure ("en temps réel") de la variation du rapport *signal TA\_SOE/I<sub>int</sub>*, la durée nécessaire pour obtenir l'épaisseur désirée. Dans le cas où la variation de la puissance impliquerait des modifications non négligeables des conditions d'oxydation de la cible et des couches minces déposées, on pourrait également coupler cette méthode avec celles principalement développées jusqu'à maintenant [chang 2014, wu 2014 jang 2016, pajdarova 2017, Vlcek 2015], c'est-à-dire les boucles de rétroaction utilisées pour modifier au cours des dépôts la proportion de gaz réactif injectée.

## 4.7. Résumé/Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la mise au point d'une méthode de suivi et de contrôle du procédé de dépôt HiPIMS, en particulier la vitesse de dépôt. Cette méthode devait être relativement simple pour une potentielle mise en œuvre industriellement et pouvant être appliquée quasiment en temps réel. Celle-ci est basée sur la spectroscopie optique d'émission (SOE) couplée à des mesures du courant de décharge ( $I_{int}$ ) HiPIMS. La combinaison de ces deux mesures permet d'obtenir l'évolution du rapport *signal TA\_SOE/I<sub>int</sub>*, en particulier celle du rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* pour les atomes de titane pulvérisés.

Dans un premier temps, cette méthode a été testée et corrélée avec l'épaisseur des dépôts réalisés pour deux séries, l'une en fonction de la teneur en oxygène (%O<sub>2</sub>) dans le mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>, et l'autre en fonction du temps de décharge, sachant que la puissance moyenne durant la période HiPIMS ( $T=1$  ms) a été gardée relativement constante ( $\langle P \rangle_T \sim 45$  W à 10-20 % près). Cette étude a montré que l'épaisseur et le rapport *signal TA\_SOE(Ti)/I<sub>int</sub>* évoluent de

la même façon. Ils sembleraient donc que ce rapport reflète bien la quantité totale des espèces de titane qui contribuent aux dépôts. De plus, l'étude en fonction du temps de décharge nous a permis de mettre en évidence que dans nos conditions, la puissance moyenne durant la décharge HiPIMS ( $\langle P \rangle_{T_d}$  ou  $\langle P \rangle_{T_{int}}$ ), qui est diminuée proportionnellement lorsque le temps de décharge  $T_d$  est augmenté afin de maintenir  $\langle P \rangle_T \sim 45$  W, joue un rôle relativement limité sur la pulvérisation, contrairement à  $T_d$  qui semble être le paramètre le plus important durant le procédé de dépôt en régime de pulvérisation "totalement oxydé" (2 %O<sub>2</sub>).

Dans un second temps, une étude du phénomène d'hystérésis pour différents temps de décharge a permis de montrer qu'en augmentant la durée de décharge, toujours en maintenant  $\langle P \rangle_T \sim 45$  W, la transition du régime "métallique" vers le régime "totalement oxydé" intervient à des %O<sub>2</sub> plus élevés. Cela semble conforter notre hypothèse que  $T_d$  doit être suffisamment long pour pouvoir pulvériser efficacement la couche d'oxyde formée à la surface de la piste de pulvérisation. Cette efficacité est bien moindre pour les courts temps de décharge ( $10 \leq T_d \leq 20$   $\mu$ s) même si la puissance HiPIMS  $\langle P \rangle_{T_d}$  durant la décharge est plus élevée. A titre de comparaison, pour des dépôts effectués en régime "métallique" en fonction de  $T_d$ , le rapport *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  est quasiment constant (à  $\pm 10$  %). Il semblerait donc qu'en régime "métallique", l'utilisation de faibles temps de décharge est bien compensée par la puissance  $\langle P \rangle_{T_d}$  qui est plus élevée, permettant ainsi d'obtenir une vitesse de dépôt relativement constante (à  $\pm 10$  %) alors que cette dernière et le rapport *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  augmentent de plus de 250 % en régime "totalement oxydé" entre  $T_d=10$   $\mu$ s et  $T_d=60$   $\mu$ s.

Dans un troisième temps, une étude en fonction de la profondeur de la piste d'érosion a clairement mis en évidence la diminution importante de la vitesse de dépôt en fonction du temps d'utilisation de la cible de titane. En effet, nous avons mesuré, pendant une série de dépôts, que pour une cible neuve l'intensité du rapport *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et l'épaisseur étaient  $\sim 2.5$  fois plus élevées par rapport à une cible dont la profondeur de la piste de pulvérisation était d'environ 1.6 mm après plusieurs dizaines d'heures d'utilisation. Ce phénomène proviendrait d'un élargissement de la piste d'érosion ainsi que de son profil de plus en plus piqué. Les atomes pulvérisés lorsque la cible est neuve sont majoritairement éjectés perpendiculairement à la surface initiale de la cible et par conséquent vers le substrat situé en face. Au fur et à mesure que la cible est érodée, le profil de la piste d'érosion aurait pour conséquence de générer des atomes pulvérisés avec des composantes radiales (parallèles à la surface initiale de la cible) de vitesse de plus en plus importante. Ces atomes seraient alors de plus en plus éjectés vers la paroi du réacteur et seraient de moins en moins détectés par SOE car ils ne traverseraient plus le plasma HiPIMS le plus dense situé en face du centre de la piste de pulvérisation.

Enfin, une étude particulière a montré qu'en chauffant le porte-substrat à 400°C, ce chauffage entraîne, dans nos conditions, celui de la paroi du réacteur de manières importantes et engendre la désorption d'oxygène de la paroi (estimée à %O<sub>2</sub>=0.2 lorsque seul de l'argon pur est injecté) après chaque remise à l'air. Il en résulte qu'en travaillant à %O<sub>2</sub> relativement faible (typiquement  $\leq 1$  %), ce phénomène ne peut absolument pas être négligé puisqu'il est très

clairement observé par les comparaisons entre le rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et l'épaisseur obtenue qui sont plus faibles d'environ 30 % par rapport au cas où le porte-échantillon n'est pas chauffé. En effectuant des mesures SOE toutes les 10 minutes pendant les dépôts de 4h, et en travaillant en argon pur injecté, on peut également observer que l'intensité de la raie SOE de l'oxygène atomique croît clairement durant les premières dizaines de minutes puis décroît. Dans le même temps, on peut remarquer que l'intensité des raies SOE du titane neutre ont un comportement en totale opposition, permettant après quelques dizaines de minutes de retrouver un retour progressif au régime de pulvérisation de la cible plus favorable, *i.e.* le régime "métallique", comme c'est le cas lorsque la paroi n'est pas chauffée.

Ce chapitre a permis de montrer la validité de la méthode proposée. Avec toutes les conditions présentées dans ce chapitre et mentionnées ci-dessus, la méthode de suivi et de contrôle de la vitesse de dépôt en procédé HiPIMS est globalement toujours en bon accord avec les dépôts obtenus.



# Conclusion Générale

---

L'étude globale porte sur le procédé de pulvérisation cathodique magnétron en régime HiPIMS. L'objectif de la thèse est de contrôler le procédé de dépôts en régime HiPIMS à partir du développement d'une nouvelle méthode de contrôle *in operando*. Le dioxyde de titane a été choisi pour ses nombreuses applications dans le domaine applicatif, comme pour la fabrication de cellules photovoltaïques de troisième génération, l'élaboration d'appareils électroniques, l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique ou encore comme photocatalyseur. La mise au point d'une méthode de contrôle en régime HiPIMS n'est pas aisée. En effet, celle-ci doit tenir compte des variations temporelles du procédé durant le dépôt, en particulier concernant l'évolution de la piste d'érosion de la cible. Le niveau d'érosion de la cible au cours du temps d'utilisation peut modifier l'état de surface et le profil de la cible, surtout lorsqu'un gaz réactif est injecté dans le mélange gazeux afin de générer le plasma HiPIMS. De plus, cette méthode se doit d'être valable pour un grand nombre de matériaux.

Le but principal de cette thèse est donc d'étudier et de mettre au point une méthode de "contrôle de l'épaisseur" des couches minces de type  $\text{TiO}_2$  déposées en régime HiPIMS, en couplant des mesures de spectroscopie optique d'émission et des mesures de courant de décharge. Les films minces obtenus doivent permettre de valider cette nouvelle méthode.

Une étude paramétrique du plasma et des dépôts a été développée dans le chapitre 3. La première partie de ce chapitre concerne l'étude paramétrique du plasma caractérisé par des mesures de sondes électriques, de spectroscopie optique d'émission (SOE) et de spectrométrie de masse (SM). Ces diagnostics ont permis de caractériser l'évolution du courant, de la tension, du signal SOE des différentes espèces (Ti,  $\text{Ti}^+$ , Ar, O) et des fonctions de distribution en énergie des ions  $\text{Ti}^+$  principalement, mais également celles des ions  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ , en fonction de certains paramètres de la décharge (pression : 0.7 à 8.4 Pa, durée de décharge : 10 à 80  $\mu\text{s}$  et la teneur oxygène : 0 à 10 % dans le mélange gazeux  $\text{O}_2/\text{Ar}$ ). La première partie du chapitre 3 a permis en premier lieu de décrire l'évolution des caractéristiques courant-tension résolues en temps. En fonction de la teneur en oxygène, au-delà d'un certain %  $\text{O}_2$  en fonction de la durée de décharge, les courants et les tensions n'évoluent plus. En couplant ce résultat avec les mesures obtenues par SOE et SM, le même comportement est observable. Pour les mesures SOE et SM, une diminution drastique du signal est alors observable pour atteindre une valeur minimale une fois ce pourcentage seuil atteint. Ce changement est dû à l'oxydation de la cible et il représente le passage du mode métallique au mode oxydé. Le fait qu'à partir de ce %  $\text{O}_2$ , à pression constante, les valeurs des signaux  $TA\_SOE(\text{Ti})$ ,  $TA\_SOE(\text{Ti}^+)$  et  $TA\_SM(\text{Ti}^+)$  ne varient plus, même si le %  $\text{O}_2$  est encore augmenté, ce %  $\text{O}_2$  correspond à un minimum du taux de pulvérisation de la cible de titane influencé par son état de surface (régime de pulvérisation totalement oxydé). Toujours en fonction de la teneur en oxygène, le phénomène d'hystérésis a été caractérisé. Il existe dans nos conditions pour des pourcentages compris entre 0 et 2 %  $\text{O}_2$ . Durant ces mesures en procédé HiPIMS, un nouveau régime de pulvérisation appelé « régime intermédiaire » a été mis en évidence. Ce régime n'étant pas visible en procédé DC, nous avons fait l'hypothèse que ce régime serait lié à la génération d'ions titane au sein du plasma en



procédé HiPIMS. Ces ions seraient alors rétro-attirés par le potentiel électrique de la cible pour la pulvériser et/ou s'y déposer, ce qui favoriserait la consommation d'oxygène injecté en générant de nouveaux sites d'adsorption. Ce régime pourrait être un équilibre entre le dépôt de ces ions rétro-attirés et par conséquent la génération de nouveaux sites d'adsorption de l'oxygène injecté au fur et à mesure. C'est pourquoi, afin d'atteindre le mode totalement oxydé, nous avons constaté qu'il faut injecter plus d'oxygène lorsque ce régime intermédiaire est bien présent. En second lieu, la puissance du régime HiPIMS choisie et ses conséquences ont été investiguées. Nous avons fait comme choix de travailler à puissance moyenne fixée durant la période HiPIMS ( $T=1\text{ms}$ ,  $\langle P \rangle_T \sim 45\text{ W}$ ). De ce fait, l'augmentation de la durée de décharge entraîne une diminution de la puissance moyenne durant la décharge  $\langle P \rangle_{Td}$ , c'est-à-dire une baisse de la tension et du courant. Il en résulte forcément une baisse du degré d'ionisation puisque que les électrons sortant de la cible sont ainsi soumis à un champ électrique plus faible (baisse de la tension) et ont donc moins d'énergie. Le flux d'électrons est aussi moins important (baisse du courant), diminuant ainsi le nombre de collisions permettant d'ioniser les espèces présentes dans le plasma. Les électrons étant moins nombreux, cela engendre une augmentation de la longueur d'ionisation et de ce fait une diminution du taux d'ionisation en volume des atomes pulvérisés, comme le montre l'évolution du *signal*  $TA\_SOE(Ti^+)$  en fonction de la durée de décharge. Par analogie, ce phénomène revient à comparer le procédé DC au procédé HiPIMS avec  $P_{DC}=\langle P \rangle_T$  puisque ce dernier a pour but d'ioniser une plus grande partie de la vapeur pulvérisée en appliquant une tension plus importante tout en augmentant significativement le courant au niveau de la cathode. Cependant, en première approche l'utilisation d'une décharge plus longue ( $>10\mu\text{s}$ ) permet de pulvériser de manière plus efficace la couche d'oxyde formée à la surface de la cible, même si  $\langle P \rangle_{Td}$  diminue.

La deuxième partie du chapitre 3 a été focalisée sur les dépôts pouvant être obtenus. Une étude des phases cristallines en fonction de la température du porte-substrat et du régime de pulvérisation (DC et HiPIMS) pour 10 %  $O_2$  a été effectuée. Dans nos conditions, les dépôts sont sous formes d'anatase au-delà de 100 °C et jusqu'à 300 °C. A partir de cette température, un mixte entre la phase rutile (phase qui demande le plus d'énergie) et la phase anatase est obtenu pour les deux procédés. Toutefois, le ratio maximum obtenu (à 500 °C) entre la phase rutile et la phase anatase est de 15 en procédé HiPIMS et de seulement 1.2 en procédé DC. Cela est possiblement dû à la contribution des ions générés au sein du plasma HiPIMS. Des dépôts sur des substrats plus complexes et parfaitement définis (tranchées de largeur de 7  $\mu\text{m}$  et de profondeur de 13  $\mu\text{m}$ ) ont été réalisés en fonction du régime de pulvérisation, de la durée de décharge en régime HiPIMS et de la tension de polarisation au niveau du porte-substrat. A partir de ces dépôts, nous avons pu montrer l'effet des ions  $Ti^+$  afin de remplir de manière plus efficace la tranchée. Effectivement, plus le nombre d'ions est important, plus le ratio entre l'épaisseur mesurée dans le fond de la tranchée par rapport à l'épaisseur sur le haut est élevé. Ce ratio vaut 0.8 au maximum pour une durée de décharge de 10  $\mu\text{s}$  avec une tension de polarisation de -50 V alors qu'il n'est que de 0.42 en procédé DC, avec ou sans application d'une tension de polarisation sur le porte-échantillon. Le but étant de contrôler le procédé de dépôt par une méthode la plus simple possible et non intrusive, c'est-à-dire basée sur la spectroscopie optique d'émission, une étude comparative entre le signal  $TA\_SOE(Ti^+)$  (ions dans un état excité) et le signal  $TA\_SM(Ti^+)$  (ions dans leur état fondamental) a été effectuée. Au vu des résultats, les deux signaux évoluent globalement de la même façon alors que l'émission radiative est mesurée

au sein du plasma à une distance de 1 cm de la cible et que le signal  $TA\_SM (Ti^+)$  du spectromètre de masse est mesuré à 5 cm de la cible. Le signal  $TA\_SOE(Ti^+)$  mesuré semble donc représenter fidèlement l'évolution des ions  $Ti^+$  dans leur état fondamental dans nos conditions expérimentales. Partant de ce constat et des résultats de ce chapitre 3, l'utilisation de la spectroscopie d'émission et les mesures de courant de décharge semblent suffisant pour contrôler l'épaisseur du dépôt.

Le chapitre 4 propose finalement la méthode de contrôle du procédé de dépôts de dioxyde de titane en régime HiPIMS en couplant des mesures optiques et électriques relativement simples à mettre en place pour pouvoir être implémentées sur des dispositifs industriels. Coupler la spectroscopie optique d'émission avec les mesures de courants de décharge permet de tenir compte des variations éventuelles de la densité et température électroniques et donc de l'évolution des conditions d'excitation des espèces lors du changement des paramètres de la décharge.

Ce chapitre peut être divisé en quatre parties. Pour chaque partie, le rapport *signal*  $TA\_SOE/I_{int}$  a été corrélé avec l'épaisseur des dépôts mesurée par profilométrie. La première série de mesures a permis de mettre en évidence une évolution similaire entre le rapport *signal*  $TA\_SOE/I_{int}$  de l'atome Ti et de l'ion  $Ti^+$ , en sachant que nos mesures SOE sur les ions  $Ti^+$  ont déjà été validées par SM lors du chapitre 3. La corrélation entre le rapport *signal*  $TA\_SOE (Ti)/I_{int}$  des atomes neutres Ti et l'épaisseur des dépôts révèle qu'à partir d'un certain pourcentage, les deux quantités n'évoluent quasiment plus à partir de 2 %  $O_2$ . Ce phénomène semble provenir majoritairement du changement d'état de surface de la cible et minoritairement du changement de composition du gaz en volume. La deuxième série réalisée en fonction de la durée de décharge (10 à 60  $\mu s$ ), avec des variations de puissance moyenne  $\langle P \rangle_T = 45 \text{ W} \pm 10 - 20 \%$ , a mis en évidence un accroissement du rapport *signal*  $TA\_SOE/I_{int}$  et de l'épaisseur d'un facteur 2.5 entre 10 et 60  $\mu s$ . Cette augmentation ne peut pas être expliquée par celle relativement faible de la puissance  $P_{int}$  (ou  $\langle P \rangle_T$ ) de 20 % au maximum et semble jouer un rôle limité dans nos conditions de décharge. Il semblerait donc, comme déjà mentionné dans le chapitre 3, qu'une durée de décharge plus importante permette de pulvériser plus efficacement la couche d'oxyde même si la puissance  $\langle P \rangle_{Td}$  diminue. Pour ces deux premières séries, l'évolution globale du rapport *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et de l'épaisseur est la même. Il semblerait donc que le *signal*  $TA\_SOE (Ti)/I_{int}$  des atomes neutres représente bien la quantité totale (Ti et  $Ti^+$ ) des espèces qui contribuent aux dépôts pour ces conditions de décharge. Une étude du phénomène d'hystérésis a mis en évidence qu'en augmentant la durée de décharge, la transition du mode métallique vers le mode composé intervient pour des teneurs en oxygène plus importantes. Ce résultat conforte celui précédemment obtenu lors de la deuxième série de mesures. De plus, en régime métallique, on remarque que la variation du rapport *signal*  $TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  est quasi constante ( $\pm 10 \%$ ). Il semble par conséquent qu'en régime métallique, les courtes durées de décharge soient compensées par la puissance plus importante durant la décharge  $\langle P \rangle_{Td}$ , contrairement au mode oxydé comme l'a montré la deuxième série. De plus, trois dépôts ont été réalisés. Le premier à 0 %  $O_2$ , le deuxième à 0.5 %  $O_2$  et le dernier à 2 %  $O_2$ . La vitesse de dépôt diminue bien entre chaque régime de pulvérisation, une première fois entre les régimes métallique et intermédiaire, puis une seconde fois entre les régimes intermédiaire et totalement oxydé. Cette évolution de l'épaisseur semble confirmer qu'en

régime intermédiaire le taux de pulvérisation est plus important par rapport au mode oxydé grâce aux ions de titane générés dans le plasma HiPIMS et rétro-attirés vers la cible. De plus, le bon accord entre le rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et l'épaisseur semble valider une nouvelle fois la méthode de contrôle proposée dans nos conditions. La troisième partie de ce dernier chapitre a mis en évidence l'effet de l'érosion de la cible sur le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$  et l'épaisseur de dépôt. En effet, une diminution de ces deux quantités est observée. Pour le rapport  $signal\ TA\_SOE/I_{int}$ , une baisse d'un facteur de 2.5 se produit en passant d'une cible neuve à une cible dont la profondeur de la piste d'érosion est de 1.6 mm après plusieurs dizaines d'heures d'utilisation. Quant à l'épaisseur, une diminution d'un facteur de la vitesse de dépôt a lieu en passant d'une profondeur de piste d'érosion de 1.2 à 1.6 mm. Au vu de ces résultats, cette diminution semble provenir de l'évolution du profil de la piste d'érosion. En effet, il est admis que les atomes pulvérisés sont éjectés dans un cône d'émission. Chaque atome a une composante radiale et une composante axiale. Lorsque la cible est neuve ou quasi neuve, la majorité des atomes pulvérisés sont éjectés de manière principalement perpendiculaire à la surface de la cible, c'est-à-dire qu'ils ont une composante de vitesse axiale bien plus importante que la composante radiale. Cependant, au fur et à mesure que la cible est pulvérisée, la géométrie de la piste d'érosion change bien évidemment. Les atomes sont toujours éjectés majoritairement de manière perpendiculaire à la surface du profil de la piste de pulvérisation. Comme les normales aux surfaces des bords/côtés de la piste d'érosion se rapprochent d'un axe parallèle à la surface initiale de la cible, une proportion non-négligeable d'atomes est éjectée de plus en plus radialement au cours du temps de pulvérisation de la cible (profondeur de la piste d'érosion qui augmente). L'hypothèse est donc que les atomes pulvérisés ont progressivement une composante radiale de plus en plus importante par rapport à leur composante axiale à mesure que la cible est consommée. Les atomes ayant majoritairement une composante radiale ne passeraient ainsi pas au sein du plasma le plus dense. Par voie de conséquence, ces derniers seraient donc moins excités et n'atteigneraient pas le substrat. La dernière partie a montré l'influence de la température du porte-substrat. En effet, nous avons mesuré par SOE sur les atomes d'oxygène qu'avec une température de 400 °C appliquée au niveau du porte-substrat, ce chauffage entraîne la désorption de l'oxygène au niveau des parois. Cette désorption, d'après nos résultats, correspondrait à l'ajout de 0.2 % O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux. Dans nos conditions, les phénomènes d'hystérésis ou de transition régime métallique vers régime oxydé interviennent pour des pourcentages compris entre 0 et 2 % O<sub>2</sub>, cette désorption n'est pas du tout négligeable pour les faibles pourcentages d'oxygène injecté. Lorsqu'on compare les rapports  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  et les épaisseurs obtenues pour un porte-échantillon chauffé à 400 °C et non-chauffé, une différence de 30 % est observable. De plus, en effectuant des mesures SOE sur les raies d'émission du titane et de l'oxygène atomique durant le dépôt avec chauffage (toutes les 10 minutes), et en argon pur, on remarque que le rapport  $signal\ TA\_SOE(O)/I_{int}$  croit puis décroît après quelques dizaines de minutes. Pour le rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$ , il évolue de manière opposée au  $signal\ TA\_SOE(O)$ , et après environ 100 minutes de dépôt/pulvérisation, un retour au régime métallique de pulvérisation attendu en argon pur est observé. Une différence notable intervient aussi au niveau de la différence d'aspect de surface d'un dépôt chauffé (couleur doré) ou non chauffé (couleur grise). Les dépôts réalisés durant cette partie, pour différentes conditions, notamment deux majeures (0 % et 0.3 % O<sub>2</sub> injecté avec une température de 400 °C), l'épaisseur est toujours en bonne

accord avec le rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  en fonction de l'érosion de la cible. Il semblerait donc, d'après les résultats de ce chapitre, que notre méthode proposée permette de contrôler l'épaisseur des dépôts dans nos conditions plasma puisque qu'un bon accord est systématiquement obtenu avec ce rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$ . Bien sûr, pour pouvoir adapter cette méthode sur un autre réacteur et avec éventuellement un autre matériau cible, il faudra d'abord réaliser des abaques afin d'obtenir un facteur correctif entre l'épaisseur et le rapport  $signal\ TA\_SOE\ (atomes\ pulvérisés)\ /I_{int}$ .

## Perspectives

---

Une multitude de poursuites à cette étude peuvent être envisagées. Seulement une partie d'entre elles sera évoquée ici.

Pour pouvoir réaliser des dépôts d'épaisseur constante en prenant en compte l'effet de l'usure de la cible, une boucle de rétroaction sur la puissance du pulse pourrait être implémentée pour compenser la diminution de la vitesse de dépôt. Si les modifications de puissance entraînent des modifications d'oxydation de la cible trop importante, une seconde boucle de rétroaction pourrait être appliquée sur l'injection du gaz réactif.

Cette boucle et la méthode proposée dans le chapitre 4 pourrait être automatisée en créant un logiciel de contrôle. De plus, une étude plus poussée de l'usure de la cible en fonction du temps d'utilisation et des conditions plasma pourrait être réalisée pour connaître en combien de temps est utilisé la cible avec une puissance donnée.

La même étude pourrait être effectuée sur d'autres matériaux pour vérifier si la méthode fonctionne. De plus, cela pourrait permettre de voir si le mode intermédiaire non visible dans la littérature est observable sur un autre matériau mais dans le même réacteur.

Une étude plus approfondie de la cristallinité des dépôts pourrait permettre de connaître la phase obtenue durant un dépôt réalisé en régime intermédiaire. Ceci pourrait permettre de déposer de manière 2x plus rapide qu'en mode oxydé si les phases obtenues sont les mêmes entre les deux régimes.

La dernière étude que nous proposons concerne un phénomène observé durant cette thèse mais non discuté. Lors du passage du mode métallique au mode oxydé, un phénomène d'oscillations a pu être observé sur la luminosité et la couleur du plasma, et bien entendu également sur les intensités SOE et les caractéristiques courant-tension. Ce phénomène a lieu uniquement juste avant d'atteindre le mode composé et il se décale avec la durée de décharge et l'usure de la cible. Pour l'arrêter l'ajout du gaz réactif au pallier suivant est nécessaire sinon même après 1 h le battement du plasma peut toujours être présent. L'utilisation de cette oscillation pourrait permettre de déposer de manière plus rapide une couche stœchiométrique ou de réaliser un dépôt multicouche en réalisant des couches métalliques suivie de couche composé.



# Références Bibliographiques

---

[Abadias2010] Abadias, G., Koutsokeras, L.E., Dub, S.N., Tolmachova, G.N., Debelle, V., Sauvage, T., Villechaise. P., 2010. Reactive Magnetron Cosputtering of Hard and Conductive Ternary Nitride Thin Films: Ti–Zr–N and Ti–Ta–N. *J of Vac Scie & Tech A: Vacuum, Surfaces, and Films* 28, 541-51.

[Abramowitz1972] Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (Eds.). "Mathieu Functions." Ch. 20 in *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 9th printing. New York: Dover, pp. 721-746, 1972.

[Adamek2017] Adámek, P., Olejníček, J., Hubička, Z., Čada, M., Kment, Š., Kohout, M., Do, H.T., 2017. System for time-resolved laser absorption spectroscopy and its application to high-power impulse magnetron sputtering. *Review of Scientific Instruments* 88, 023105.

[Aiempanakit2011] Aiempanakit, M., Kubart, T., Larsson, P., Sarakinos, K., Jensen, J., Helmersson, U., 2011. Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides. *Thin Solid Films* 519, 7779–7784.

[Aiempanakit2013] Aiempanakit, M., Aijaz, A., Lundin, D., Helmersson, U., Kubart, T., 2013. Understanding the discharge current behavior in reactive high power impulse magnetron sputtering of oxides. *Journal of Applied Physics* 113, 133302.

[Anders Tutorial] Anders, A., 2017. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *J. Appl. Phys.* 121, 171101.

[Anders2007] Anders, A., Andersson, J., Ehiasarian, A., 2008. Erratum: "High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering" [*J. Appl. Phys.* 102, 113303 (2007)]. *Journal of Applied Physics* 103, 039901.

[Anders2013] Anders, A., Panjan, M., Franz, R., Andersson, J., Ni, P., 2013. Drifting potential humps in ionization zones: The "propeller blades" of high power impulse magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* 103, 144103.

[Amin2010] Amin, A., Köhl, D., Wuttig, M., 2010. The role of energetic ion bombardment during growth of TiO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 405303.

[Asamuna2004] Asanuma, T., Matsutani, T., Liu, C., Mihara, T., Kiuchi, M., 2004. Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma. *Journal of Applied Physics* 95, 6011–6016.

[Barnes2005] Barnes, M.C., Kumar, S., Green, L., Hwang, N.-M., Gerson, A.R., 2005. The mechanism of low temperature deposition of crystalline anatase by reactive DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 190, 321–330.

[Baroody1950] Baroody, E.M., 1950. A Theory of Secondary Electron Emission from Metals. *Phys. Rev.* 78, 780–787.

[Bellido-Gonzalez2015] Bellido-Gonzalez, V., Papa, F., Azzopardi, A., Brindley, J., Li, H., Vetushka, A., Kroehnert, K., Ehrmann, O., Lang, K.-D., Mackowiak, P., Fernandez, I., Wennberg, A., Ngo, H.D., 2015. HIPIMS in full face erosion circular cathode for semiconductor applications. 17th Electronics Packaging and Technology Conference (EPTC).

[Bieber2012] Bieber Thomas. 2012. Etude expérimentale d'une source plasma RF à configuration hélicon dans le mélange Ar/H<sub>2</sub>. Application à la gravure chimique de surfaces graphitiques dans le cadre des interactions plasma-paroi du divertor d'ITER. (université de Lorraine).

[Böhlmark2006] Böhlmark, J., 2006. Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering Plasma & Coatings Physics Division Department of Physics, Chemistry, and Biology Linköping University, SE-581 83 Linköping Sweden.

[Biwas1979] Biswas, J.C., Mitra, V., 1979. High-frequency breakdown and paschen law. *Appl. Phys.* 19, 377–381.

[Breilmann2013] Breilmann, W., Maszl, C., Benedikt, J., von Keudell, A., 2013. Dynamic of the growth flux at the substrate during high-power pulsed magnetron sputtering (HiPIMS) of titanium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 485204.

[Brenning2013] Brenning, N., Lundin, D., Minea, T., Costin, C., Vitelaru, C., 2013. Spokes and charged particle transport in HiPIMS magnetrons. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 084005.

[Britun2017] Britun, N., Konstantinidis, S., Belosludtsev, A., Silva, T., Snyders, R., 2017. Quantification of the hysteresis and related phenomena in reactive HiPIMS discharges. *J. Appl. Phys.* 121, 171905.

[Bundesmann2018] Bundesmann, C., Neumann, H., 2018. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. *Journal of Applied Physics* 124, 231102.

[Bundesmann2019] Bundesmann, C., Amelal, T., 2019. Secondary particle properties for the ion beam sputtering of TiO<sub>2</sub> in a reactive oxygen atmosphere. *Applied Surface Science* 485, 391–401.

[Carbajo2017] Carbajo, J., Bahamonde, A., Faraldos, M. 2017 Photocatalyst performance in wastewater treatment applications: Towards the role of TiO<sub>2</sub> properties *Molecular Catalysis* 434, 167-174.

[Carp2004] Carp, O., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 33–177.

[Chang2013] Chang, Y.-M., Mishra, D.K., Ting, J.-M., 2013. Electronic and luminescence properties of sputter deposited TiO<sub>2</sub> nanostructures. *Acta Materialia* 61, 7511–7519.

[Chang2018] Chang, C.-L., Yang, F.-C., 2018. Synthesis and characteristics of nc-WC/a-C:H thin films deposited via a reactive HIPIMS process using optical emission spectrometry feedback control. *Surface and Coatings Technology* 350, 1120–1127.

[Chen2007] Chen, X., Mao, S.S., 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* 107, 2891–2959.

[Chen2008] Chen, G.S., Lee, C.C., Niu, H., Huang, W., Jann, R., Schütte, T., 2008. Sputter deposition of titanium monoxide and dioxide thin films with controlled properties using optical emission spectroscopy. *Thin Solid Films* 516, 8473–8478.

[Depla2004] Depla, D., De Gryse, R., 2004. Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation. *Surface and Coatings Technology* 183, 184–189.

[Depla2007] Depla, D., Heirwegh, S., Mahieu, S., Haemers, J., De Gryse, R., 2007. Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides. *Journal of Applied Physics* 101, 013301.

[Depla2008] Depla, D. (Ed.), 2008. Reactive sputter deposition, Springer series in materials science. Springer, Berlin Heidelberg.



[Depla2009] Depla, D., Mahieu, S., De Gryse, R., 2009. Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties. *Thin Solid Films* 517, 2825–2839.

[Desecure2014] Desecures, M., Poucques, L. de, Bougdira, J., 2014. Characterization of energetic and thermalized sputtered tungsten atoms using tuneable diode-laser induced fluorescence in direct current magnetron discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 015012.

[Desecure2015] Desecures M 2015 Mise au point de la fluorescence induite par diode laser résolue en temps. Application à l'étude du transport des atomes de tungstène pulvérisés en procédé magnétron continu ou pulsé haute puissance (Université de lorraine).

[Dickson1997] Dickson, M., Zhong, G., et Hopwood, J., 1997. Radial uniformity of an external-coilm ionized physical vapor deposition, *J.vac.Sci. TechnolA*.15:2307-2312.

[Ehiasairan2004] Ehiasarian, A.P., Hovsepien, P.E., Hultman, L., Helmersson, U., 2004. Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique. *Thin Solid Films* 457, 270–277.

[El Farsy2019] El Farsy, A. 2019. Détermination des fonctions de distribution des flux des espèces neutres et ionisées en procédé HiPIMS et corrélations avec les couches minces de type TiN déposées (Université de Lorraine).

[El Farsy2019a] El Farsy, A., Ledig, J., Desecures, M., Bougdira, J., de Poucques, L., 2019. Characterization of transport of titanium neutral atoms sputtered in Ar and Ar/N 2 HIPIMS discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 28, 035005.

[El Farsy2021] El Farsy, A., Boivin, D., Noel, C., Hugon, R., Cuynet, S., Bougdira, J., de Poucques, L., 2021. Ionized particle transport in reactive HiPIMS discharge: correlation between the energy distribution functions of neutral and ionized atoms. *Plasma Sources Sci. Technol.* 30, 065016.

[El Khal2018] Hana El Khal Jeaidi. 2018 Relations frittage - microstructure - propriétés électriques des céramiques de type LAMOX. (Université Grenoble Alpes)

[Fekete2019a] Fekete, M., Bernátová, K., Klein, P., Hnilica, J., Vašina, P., 2019. Evolution of discharge parameters and sputtered species ionization in reactive HiPIMS with oxygen, nitrogen and acetylene. *Plasma Sources Sci. Technol.* 28, 025011.

[Fekete2019b] Fekete, M., Bernátová, K., Klein, P., Hnilica, J., Vašina, P., 2019. Influence of sputtered species ionisation on the hysteresis behaviour of reactive HiPIMS with oxygen admixture. *Plasma Sources Sci. Technol.* 29, 025027.

[Fisher1952] Fisher, T.F., Weber, C.E., 1952. Cathodic Sputtering for Micro-Diffusion Studies. *Journal of Applied Physics* 23, 181–183.

[Franz2016] Franz, R., Clavero, C., Kolbeck, J., Anders, A., 2016. Influence of ionisation zone motion in high power impulse magnetron sputtering on angular ion flux and NbO<sub>x</sub> film growth. *Plasma Sources Sci. Technol.* 25, 015022.

Ganesan, R., Murdoch, B.J., Treverrow, B., Ross, A.E., Falconer, I.S., Kondyurin, A., McCulloch, D.G., Partridge, J.G., McKenzie, D.R., Bilek, M.M.M., 2015. The role of pulse length in target poisoning during reactive HiPIMS: application to amorphous HfO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 035015.

[Gartland1977] Gartland P.O., 1977. Adsorption of oxygen on clean single crystal faces of aluminium *Surface Science* 62 183–96.

[Golosov2017] Golosov, D.A., 2017. Balanced magnetic field in magnetron sputtering systems. *Vacuum* 139, 109–116.

[Greczynski2010] Greczynski G and Hultman L 2010 Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N<sub>2</sub> atmospheres *Vacuum* 84 1159–70.

[Greczynski2012] Greczynski G, Lu J, Johansson M P, Jensen J, Petrov I, Greene J E and Hultman L 2012 Role of Tin<sup>+</sup> and Aln<sup>+</sup> ion irradiation (n=1, 2) during Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloy film growth in a hybrid HIPIMS/magnetron mode *Surface and Coatings Technology* 206 4202–11.

[Gudmundsson2012] Gudmundsson, J. T., Brenning, N., Lundin, D., et Helmersson, U., 2012. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge. *J of Vac Sci & Tech A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30, no 3 030801.

[Gudmundsson2012a] Gudmundsson, J.T., Magnus, F., Tryggvason, T.K., Sveinsson, O.B., Shayestehaminzadeh, S., Ólafsson, S., 2012. Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) 65th Gaseous Electronics Conference Austin, Texas.

[Gudmundsson2016] Gudmundsson, J.T., Lundin, D., Brenning, N., Raadu, M.A., Huo, C., Minea, T.M., 2016. An ionization region model of the reactive Ar/O<sub>2</sub> high power impulse magnetron sputtering discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 25, 065004.

[Hajihoseini2019] Hajihoseini, H., Kateb, M., Ingvarsson, S.P., Gudmundsson, J.T., 2019. Oblique angle deposition of nickel thin films by high-power impulse magnetron sputtering. *Beilstein J. Nanotechnol.* 10, 1914–1921.

[Hecimovic2009] Hecimovic, A., Ehiasarian, A.P., 2009. Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 135209.

[Helmersson2006] Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehiasarian, A.P., Gudmundsson, J.T., 2006. Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications. *Thin Solid Films* 513, 1–24.

[Hoh1963] Hoh, F.C., 1963. Simple Picture of the Finite Larmor Radius Stabilization Effect. *Phys. Fluids* 6, 1359.

[Holber1993] Holber, W.M., Slogon, J., Grabraz, H.J., Yeh, J.T.C., OCaughaman, J.B., Sugerman, A., Turene, F.E., 1993. *J. Vac. Surf. Films* 11 2903.

[Humphreys1990] Humphreys, R.G., Satchell, J.S., Chew, N.G., Edwards, J.A., Goodyear, S.W., Blenkinsop, S.E., Dosser, O.D., Cullis, A.G., 1990. Physical vapour deposition techniques for the growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films. *Supercond. Sci. Technol.* 3, 38–52.

[Jiang2017] Jiang, X., Yang, F.-C., Lee, J.-W., Chang, C.-L., 2017. Effect of an optical emission spectrometer feedback-controlled method on the characterizations of nc-TiC/a-C:H coated by high power impulse magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials* 73, 19–24.

[Kaczmarek2012] Kaczmarek D., Domaradzki J., Wojcieszak D., Prociow E., Mazur M., Placido F., Lapp S., 2012. Hardness of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Thin Films. *Journal of Nano Research Vols. 18-19* 195-200.

[Kalyanasundaram1998] Kalyanasundaram, K., 1998. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coordination Chemistry Reviews* 177, 347–414.

[Kay1963] Kay, E., 1963. Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth. *Journal of Applied Physics* 34, 760–768.

[Kelly2007] Kelly, P.J., West, G., Kok, Y.N., Bradley, J.W., Swindells, I., Clarke, G.C.B., 2007. A comparison of the characteristics of planar and cylindrical magnetrons operating in pulsed DC and AC modes. *Surface and Coatings Technology* 202, 952–956.

[Keraudy2019] Keraudy, J., Viloan, R.P.B., Raadu, M.A., Brenning, N., Lundin, D., Helmersson, U., 2019. Bipolar HiPIMS for tailoring ion energies in thin film deposition. *Surface and Coatings Technology* 359, 433–437.

[Ketan1991] Ketan, T., Brewer, S., Mccaig, L., SAcKst, R., 1991. Physical Properties of a Planar Magnetron Glow Discharge. *Spectrochimica Acta PartB :Atomic Spectroscopy*, Volume 46, Issue2, 229-242.

[Klein2017] Klein, P., Hnilica, J., Hubička, Z., Čada, M., Šlapanská, M., Zemánek, M., Vašina, P., 2017. Cathode voltage and discharge current oscillations in HiPIMS. *Plasma Sources Sci. Technol.* 26, 055015.

[Kolacek1977] Koláček, K., Körbel, š., 1977. Some properties of the gas discharge in a magnetron geometry. *Czech J Phys* 27, 422–429.

[Konstantinidis2004] Konstantinidis, S., Ricard, A., Giancu, M., Dauchot, J.P., Ranea, C., Hecq, M., 2004. Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy *J.Appl.Phys*,95:2900-2905.

[Konstantinidis2006] Konstantinidis, S., Dauchot, J.P., Ganciu, M., Ricard, A., Hecq, M., 2006. Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. *Journal of Applied Physics* 99, 013307.

[Kouznetov1990] Kouznetsov, V., Macák, K., Schneider, J.M., Helmersson, U., Petrov, I., 1999. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. *Surface and Coatings Technology* 122, 290–293.

[Kouznetov2001] Kouznetsov, V. : brevet N° 6 296 742 BI, Octobre 2001. USA.

[Kubart2011] Kubart, T., Aiempanakit, M., Andersson, J., Nyberg, T., Berg, S., Helmersson, U., 2011. Studies of hysteresis effect in reactive HiPIMS deposition of oxides. *Surface and Coatings Technology* 205, S303–S306.

[Kubart2017] Kubart, T., Aijaz, A., 2017. Evolution of sputtering target surface composition in reactive high power impulse magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 121, 171903.

[Lecoq2014] Lecoq, E., Guillot, J., Duday, D., Chemin, J.-B., Choquet, P., 2014. Elaboration of a wide range of TiO<sub>2</sub> micro/nanostructures by high power impulse inverted cylindrical magnetron sputtering. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 195201.

[Lieberman2005] Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J., 2005. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

[Litvin2011] Litvin DB, Kopský V. 2011. Seitz notation for symmetry operations of space groups. *Acta Crystallogr A*. 2011 Jul;67(Pt 4):415-8.

[Liu 2011] Liu, Z., Bai, H., Sun, D., 2011. Facile fabrication of hierarchical porous TiO<sub>2</sub> hollow microspheres with high photocatalytic activity for water purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 104, 234–238.

[Lu2001] Lu, J., & Kushner, M. J. 2001. Trench filling by ionized metal physical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 19(5), 2652-2663.

[Lundin2017] Lundin, D., Gudmundsson, J.T., Brenning, N., Raadu, M.A., Minea, T.M., 2017. A study of the oxygen dynamics in a reactive Ar/O<sub>2</sub> high power impulse magnetron sputtering discharge using an ionization region model. *Journal of Applied Physics* 121, 171917.

[Magnus2011] Magnus, F., Ingason, A.S., Sveinsson, O.B., Olafsson, S., Gudmundsson, J.T., 2011. Morphology of TiN thin films grown on SiO<sub>2</sub> by reactive high power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 520, 1621–1624.

[Martin1997] Martin, N., Rousselot, C., Rondot, D., Palmino, F., Mercier, R., 1997. Microstructure of amorphous titanium oxide thin films during annealing treatment. *Thin Solid Films* 300,1-2,113-121.

[Maszl2014] Maszl, C., Breilmann, W., Benedikt, J., von Keudell, A., 2014. Origin of the energetic ions at the substrate generated during high power pulsed magnetron sputtering of titanium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 224002.

[Mishra 2010] Mishra, A., Kelly, P.J., Bradley, J.W., 2010. The evolution of the plasma potential in a HiPIMS discharge and its relationship to deposition rate. *Plasma Sources Sci. Technol.* 19, 045014.

[Murakami2006] Murakami, Y., Kenji, E., Nosaka, A.Y., Nosaka, Y., 2006. Direct Detection of OH Radicals Diffused to the Gas Phase from the UV-Irradiated Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Surfaces by Means of Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 110, 16808–16811.

[Nichols1996] Nichols, C. A., 1996. Ionized Physical Vapor Deposition of Cu for High Aspect Ratio Damascene Trench Fill Applications. *J of Vac Sci & Tech B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14, no 5: 3270-3275.

[Olaya2008] Olaya, J.J., Rodil, S.E., Muhl, S., 2008. Comparative study of niobium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced mag. *Thin Solid Films* 516, 8319-8326.

[Regan1991] O'Regan, B., Gratzelt, M., 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films 353, 4.

[Pajdorova2017] Pajdarová, A.D., Vlček, J., Rezek, J., 2017. Optical emission spectroscopy during the deposition of zirconium dioxide films by controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* 121, 171908.

[De Poucques2006] De Poucques, L. de, Imbert, J.-C., Boisse-Laporte, C., Bretagne, J., Ganciu, M., Teulé-Gay, L., Touzeau, M., 2006. Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high-power pulsed magnetron sputtering device. *Plasma Sources Sci. Technol.* 15, 661–669.

[Samirant1971] Samirant, M., Perny, G., 1971. Analyse du plasma générateur de couches minces d'oxydes de cuivre par pulvérisation cathodique réactive. *Thin Solid Films* 169.

[Revel2018] Revel, A., Minea, T., Costin, C., 2018. 2D PIC-MCC simulations of magnetron plasma in HiPIMS regime with external circuit. *Plasma Sources Sci. Technol.* 27, 105009.

[Roberts1962] Roberts, K.V., Taylor, J.B., 1962. Magnetohydrodynamic Equations for Finite Larmor Radius. *Phys. Rev. Lett.* 8, 197–198.

[Rohde1990] Rohde, S.L., Petrov, I., Sproul, W.D., Barnett, S.A., Rudnik, P.J., Graham, M.E., 1990. Effects of an unbalanced magnetron in a unique dual-cathode, high-rate reactive sputtering system. *Thin Solid Films* 193–194, 117–126.

[Rossnagel1990] Rossnagel, S. M., Cuomo, J. J., & Westwood, W. D. (Eds.). 1990. *Handbook of plasma processing technology: fundamentals, etching, deposition, and surface interactions*. William Andrew.

[Roosendaal1980] Roosendaal, H. E., et J. B. Sanders. 1980. On the Energy Distribution and Angular Distribution of Sputtered Particles. *Radiation Effects* 52, no 3-4: 137-43.

[Ruske2008] Ruske, F., Pflug, A., Sittinger, V., Werner, W., Szyszka, B., Christie, D.J., 2008. Reactive deposition of aluminium-doped zinc oxide thin films using high power pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 516, 4472–4477.

[Sarakinis2008] Sarakinis, K., Alami, J., Klever, C., Wuttig, M., 2008. Process stabilization and enhancement of deposition rate during reactive high power pulsed magnetron sputtering of zirconium oxide. *Surface and Coatings Technology* 202, 5033–5035.

[Schiller1978] Schiller, S., Heisig, U., Goedicke, K., 1978. The role of plasmatron/magnetron systems in physical vapor deposition techniques. *Thin Solid Films* 54, 33–47.

[Sheridan1998] Sheridan, T.E., Goeckner, M.J., Goree, J., 1998. Electron velocity distribution functions in a sputtering magnetron discharge for the  $E \times B$  direction. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16, 2173–2176.

[Shimizu2016] Shimizu, T., Villamayor, M., Lundin, D., Helmersson, U., 2016. Process stabilization by peak current regulation in reactive high-power impulse magnetron sputtering of hafnium nitride. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49, 065202.

[Snyders2011] Snyders Rony 2011. La pulvérisation magnétron réactive : des plasmas conventionnels aux plasmas ionisés Journées Francophones – Toulouse, 24-27 mai 2011.

[Sproul1987] Sproul William D.1987. High-rate reactive sputtering process control 1987 *Surface & coatings technology*, 1987-12, Vol.33.

[Sproul1990] Sproul, W.D., Rudnik, P.J., Graham, M.E., Rohde, S.L., 1990. High rate reactive sputtering in an opposed cathode closed-field unbalanced magnetron sputtering system. *Surf and Coat Tech.* Volume43-44 270-278.

[Stepanova2004] Stepanova, M., Dew, S., 2004. Anisotropic energies of sputtered atoms under oblique ion incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 215, 357–365.

[Sgrilli2019] Sgrilli, T., Azzopardi, A., Bellido-Gonzalez, V., Monaghan, D., Fernández, I., Wennberg, B., 2019. Conformal coatings deposited on microstructured substrates using HiPIMS and a Full Face Erosion Cathode SVC TechCon2019, Long Beach, CA Paper PP3.

[Svadkovski2002] Svadkovski, I.V., Golosov, D.A., Zavatskiy, S.M., 2002. Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems. *Vacuum* 68, 283–290.

[Tiron2015] Tiron, V., Sirghi, L., 2015. Tuning the band gap and nitrogen content of ZnOxNy thin films deposited by reactive HiPIMS. *Surface and Coatings Technology* 282, 103–106.

[Tiron2018] Tiron, V., Velicu, I.-L., Mihăilă, I., Popa, G., 2018. Deposition rate enhancement in HiPIMS through the control of magnetic field and pulse configuration. *Surface and Coatings Technology* 337, 484–491.

[Thompson1968] Thompson M W 1968. II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 18 377–414.

[Vargas2021] Vargas, S., Galeano-Osorio, D.S., Castano, C.E., 2021. Controlling preferential growth of chromium – Nitrogen R-HiPIMS and R-DCMS films by substrate magnetic biasing. *Applied Surface Science* 569, 151113.

[Vasina2005] Vasina P, 2005. Plasma diagnostics focused on new magnetron sputtering devices for thin film deposition (Université Paris-Sud XI & Masaryk University in Brno).

[Vitelaru2011] Vitelaru, C., de Poucques, L., Minea, T.M., Popa, G., 2011. Space-resolved velocity and flux distributions of sputtered Ti atoms in a planar circular magnetron discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 045020.



[Vleck2013] Vlček, J., Rezek, J., Houška, J., Čerstvý, R., Bugyi, R., 2013. Process stabilization and a significant enhancement of the deposition rate in reactive high-power impulse magnetron sputtering of ZrO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. *Surface and Coatings Technology* 236, 550–556.

[Vleck2015] Vlček, J., Rezek, J., Houška, J., Kozák, T., Kohout, J., 2015. Benefits of the controlled reactive highpower impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films. *Vacuum* 114, 131–141.

[Wang2001] Wang, D.-Y., Chang, C.-L., 2001. Influences of optical emission settings on wear performance of metal doped diamond-like carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering 5.

[Wang2012] Wang, Q., Ba, D., Zhang, Y., Jiang, R., 2012. An investigation on hysteresis process of ZnO film deposition and changes of surface morphology and wettability. *Materials Letters* 68, 320–323.

[Weidmann2014] Weidmann, S., Zenobi, R., 2014. High-Mass MALDI-MS Using Ion Conversion Dynode Detectors: Influence of the Conversion Voltage on Sensitivity and Spectral Quality. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 25, 950–954.

[Window1986] Window, B., and Savvides, N., 1986. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 453–6.

[Wu2014] Wu, W.-Y., Hsiao, B.-H., Chen, P.-H., Chen, W.-C., Ho, C.-T., Chang, C.-L., 2014. CrN x films prepared using feedback-controlled high power impulse magnetron sputter deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 32, 02B115.

[Yamamura1996] Yamamura, Y., Tawara, H., 1996. ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 62, 149–253.

[Yang2015] Yang, Y., Tanaka, K., Liu, J., Anders, A., 2015. Ion energies in high power impulse magnetron sputtering with and without localized ionization zones. *Appl. Phys. Lett.* 106, 124102.

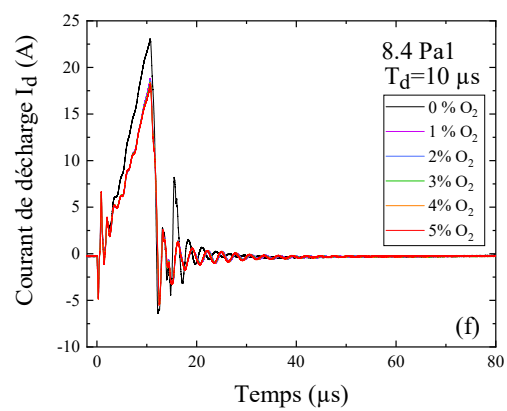
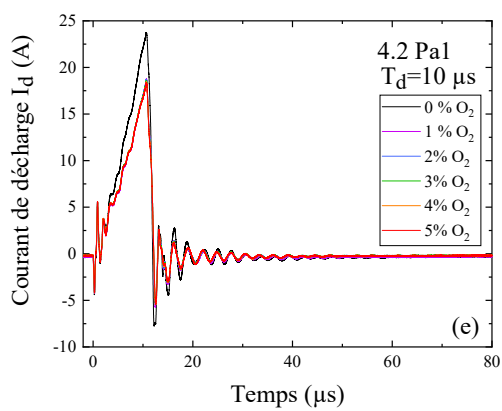
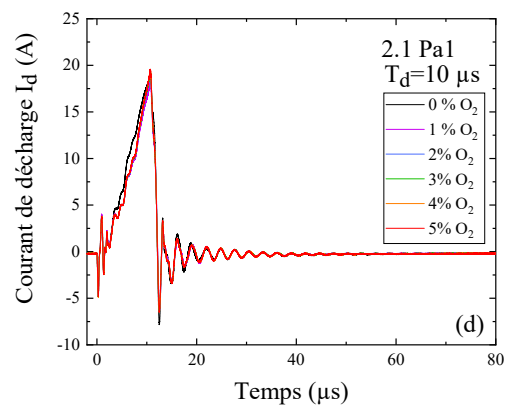
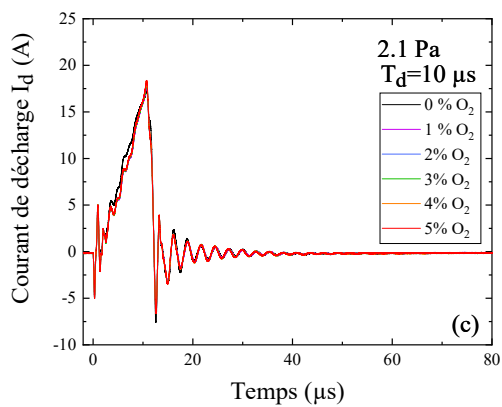
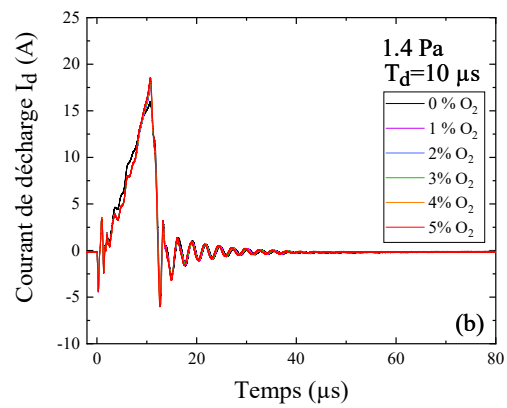
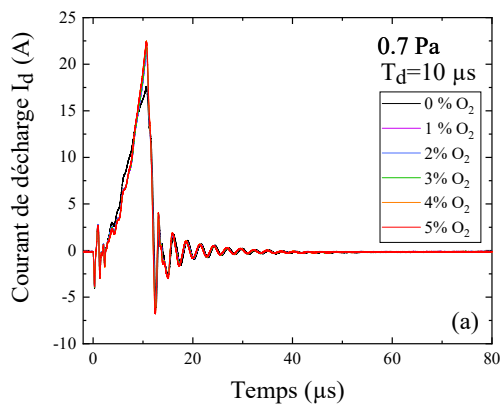
[Zheng2014] Zheng, J., Bao, S., Guo, Y., Jin, P., 2014. TiO<sub>2</sub> films prepared by DC reactive magnetron sputtering at room temperature: Phase control and photocatalytic properties. *Surface and Coatings Technology* 240, 293–300.

[Zhou2007] Zhou, W., Zhong, X., Wu, X., Yuan, L., Shu, Q., Li, W., Xia, Y., 2007. Low temperature deposition of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: enhancement of nanocrystal formation by energetic particle bombardment. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 219–226.

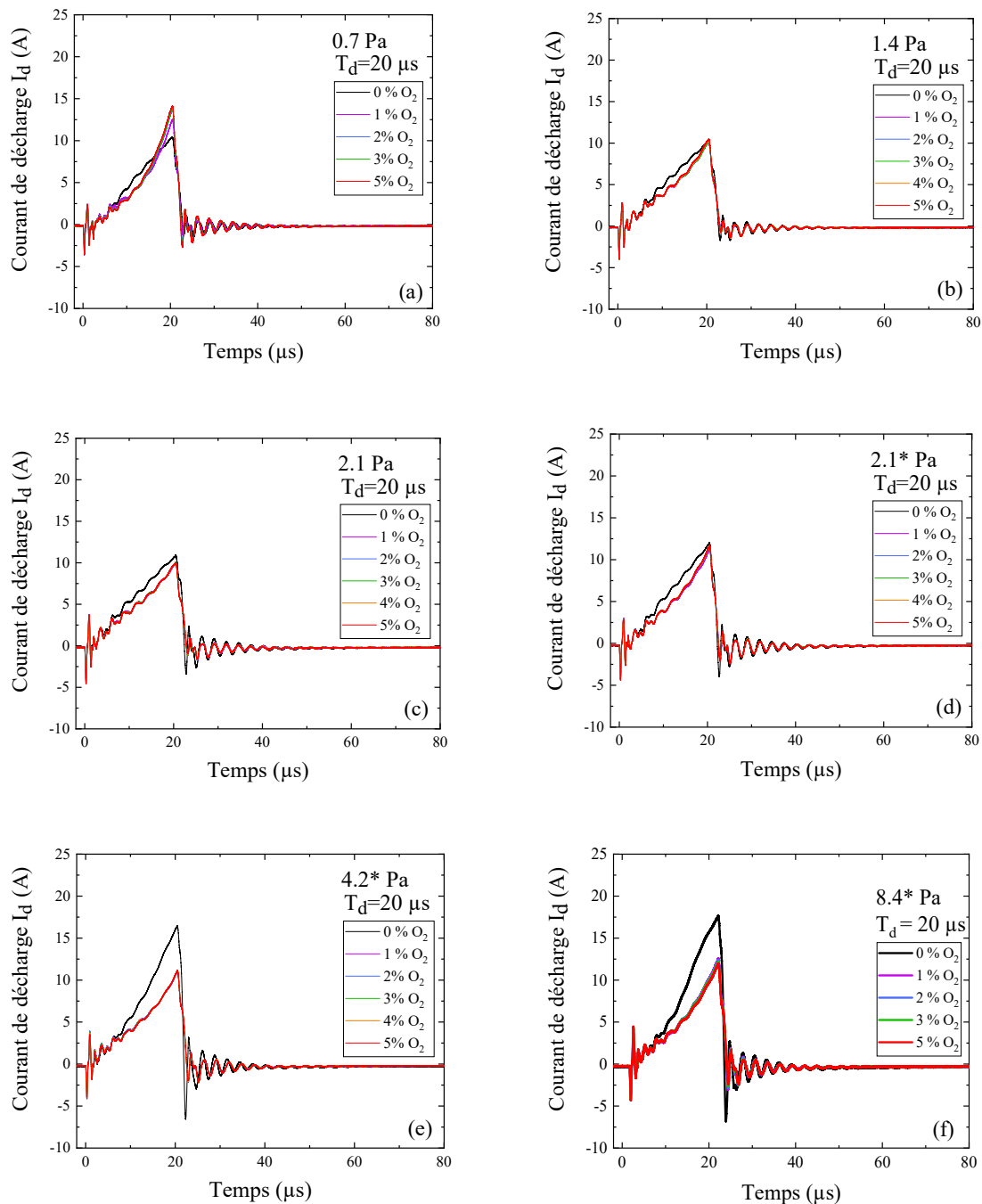


# Annexes

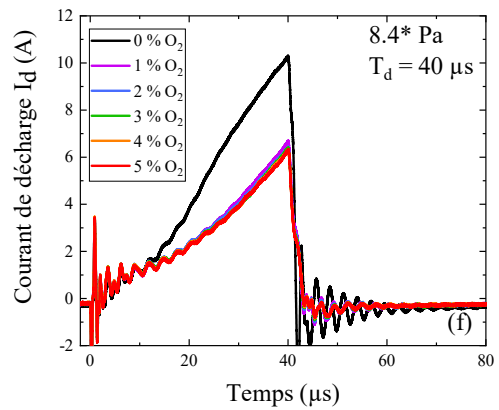
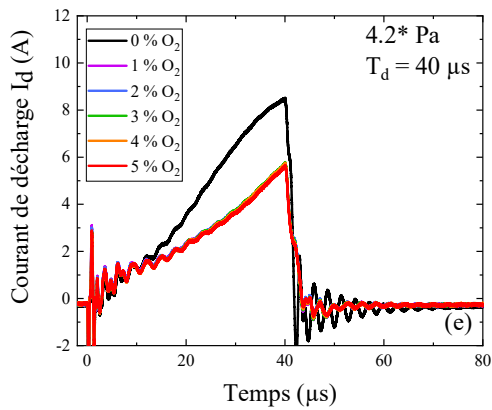
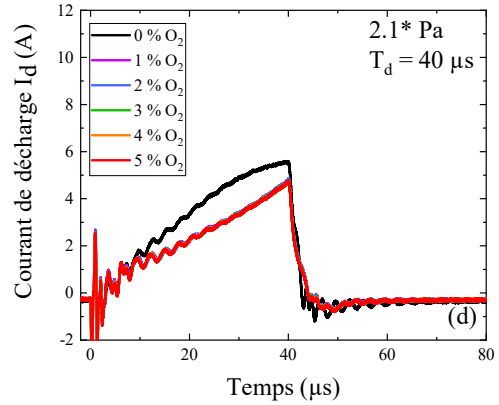
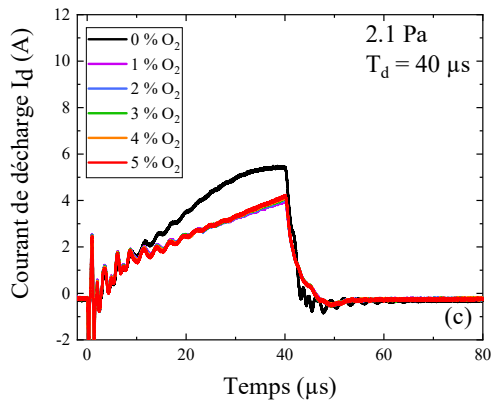
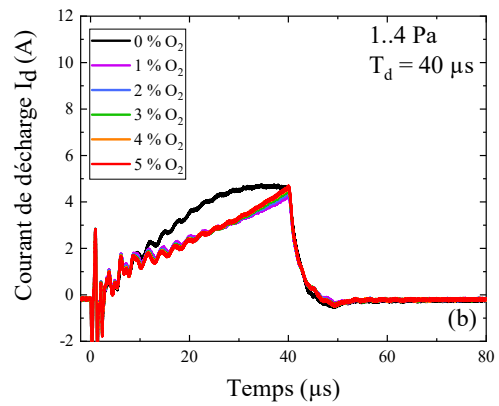
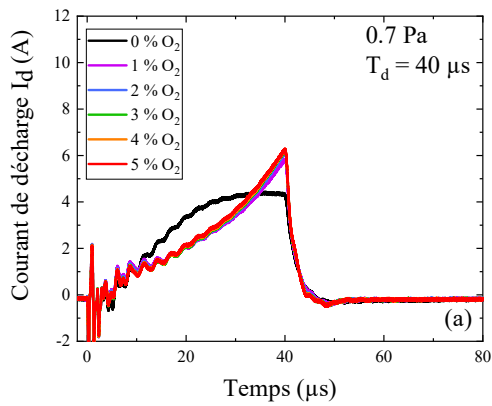
Annexes A : Evolution du courant de décharge  $I_d$  afin de montrer les variations en fonction de la pression



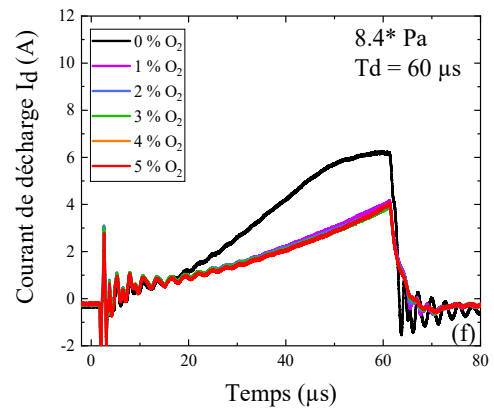
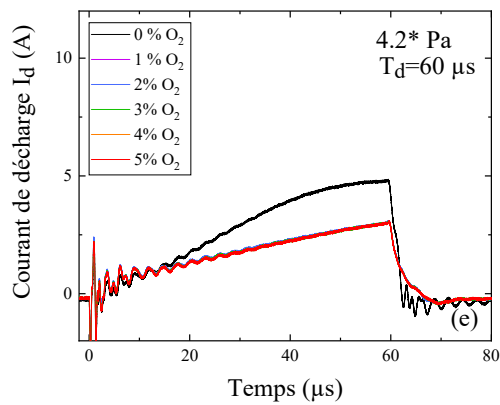
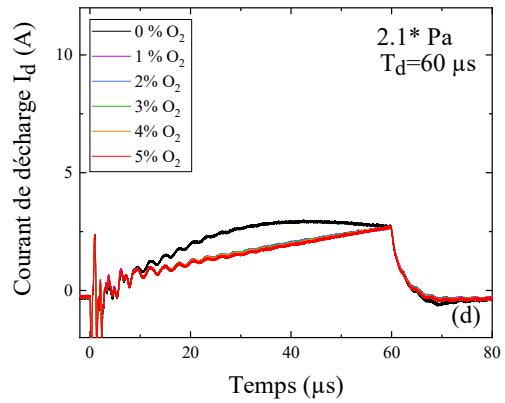
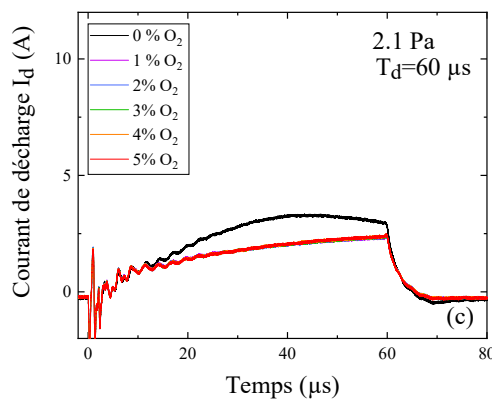
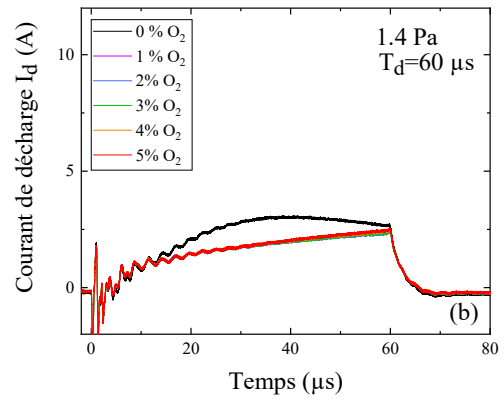
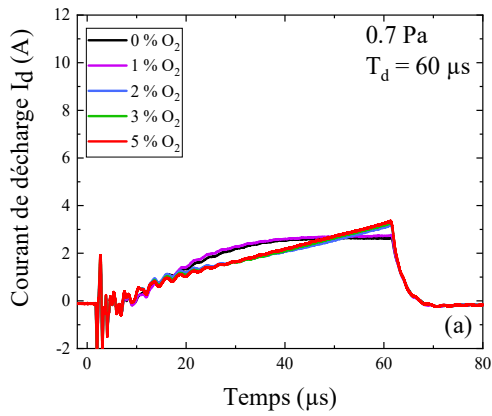
Annexe A1: Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1\* Pa, (e) 4.2\* Pa et (f) 8.4\* Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=10$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W



Annexe A2 : Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1\* Pa, (e) 4.2\* Pa et (f) 8.4\* Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=20$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W

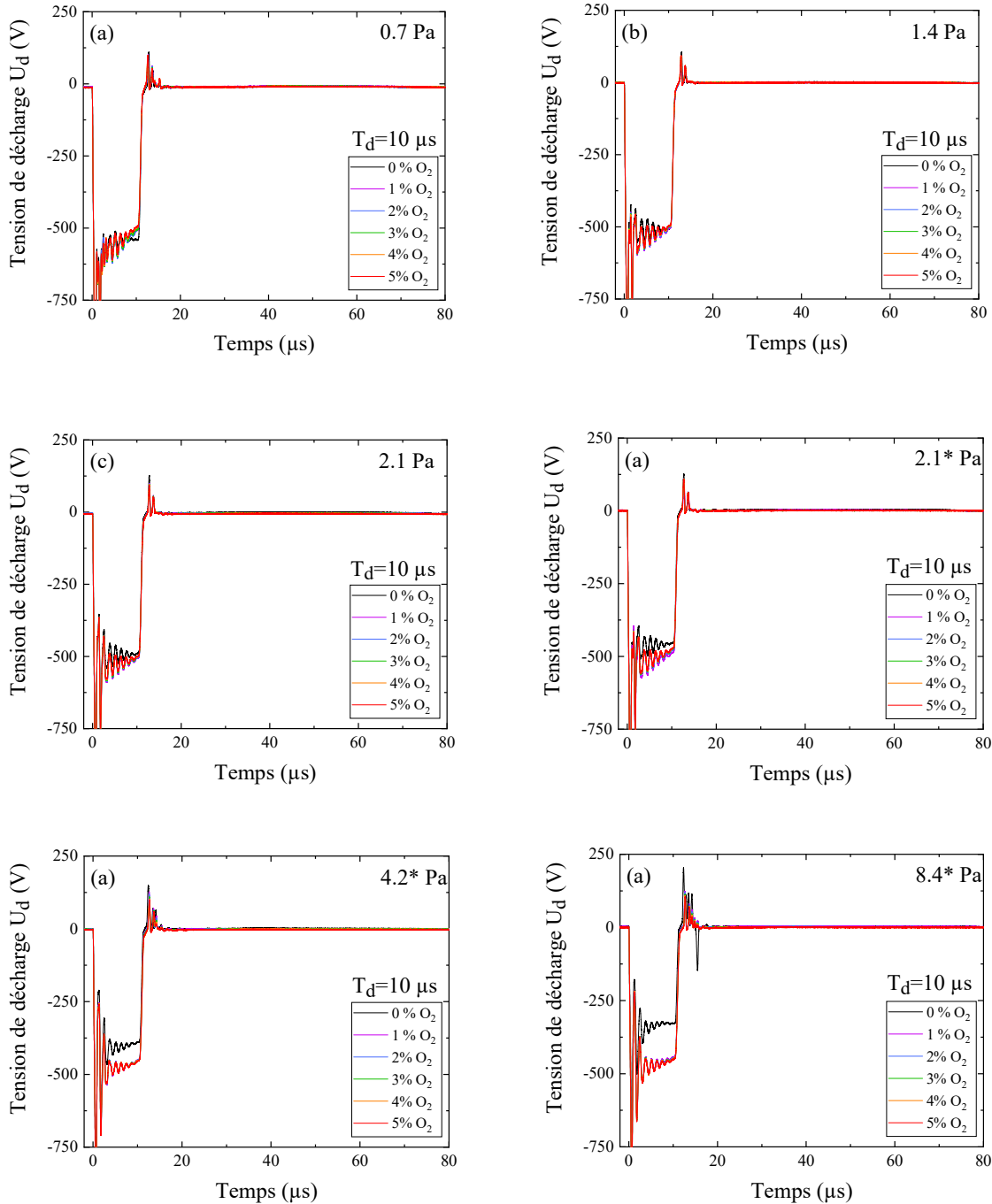


Annexe A3 : Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1\* Pa, (e) 4.2\* Pa et (f) 8.4\* Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=40$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W



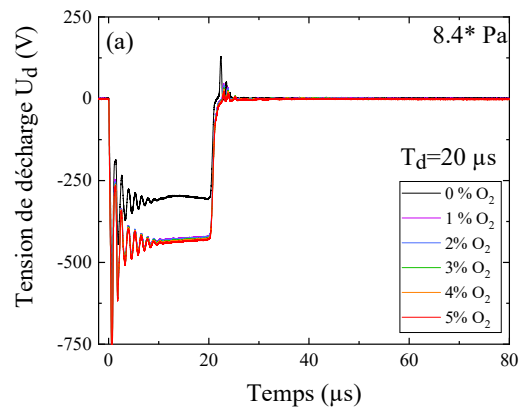
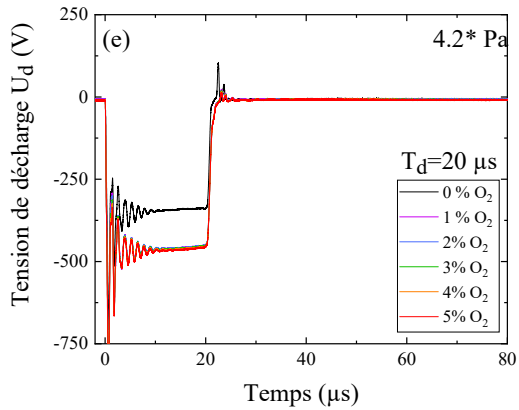
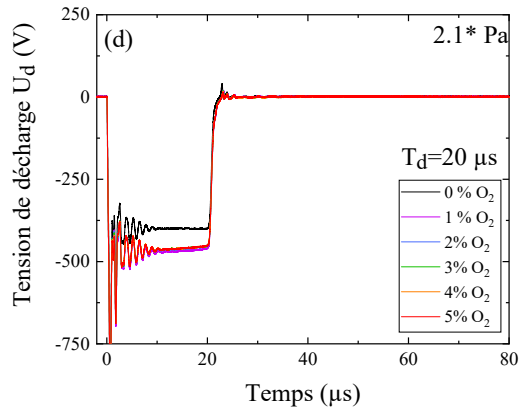
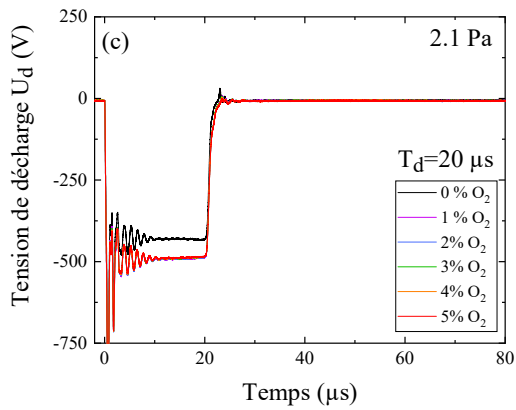
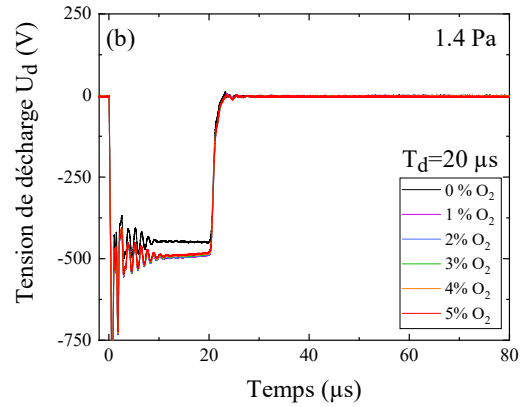
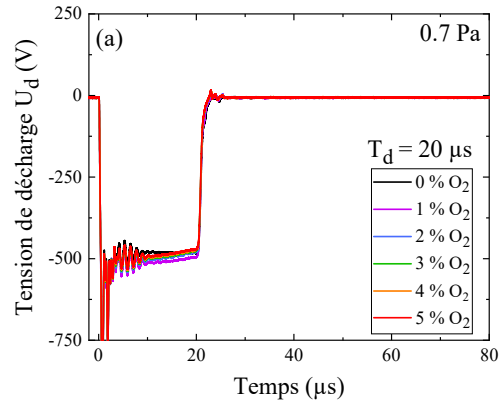
Annexe A4 : Evolution temporelle du courant de décharge  $I_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1\* Pa, (e) 4.2\* Pa et (f) 8.4\* Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=60$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W

Annexe B : Evolution du courant de décharge  $I_d$  afin de montrer les variations en fonction de la pression

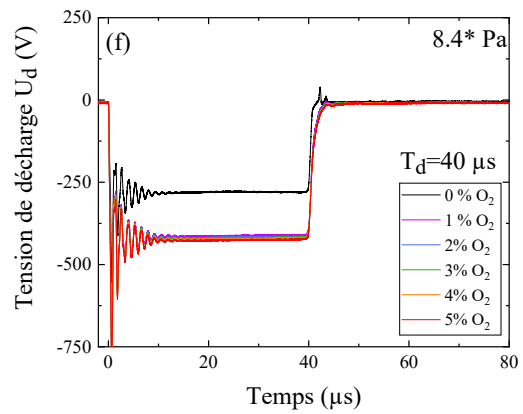
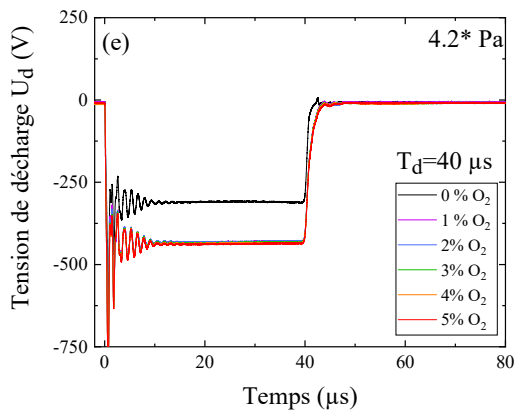
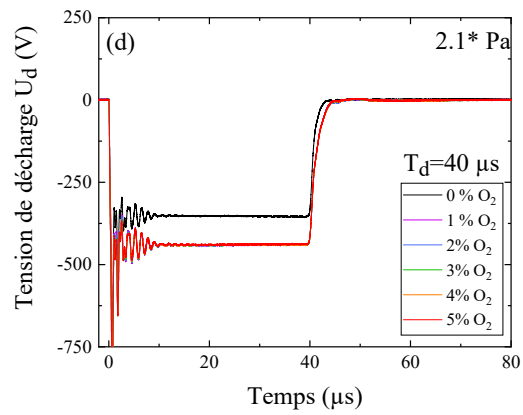
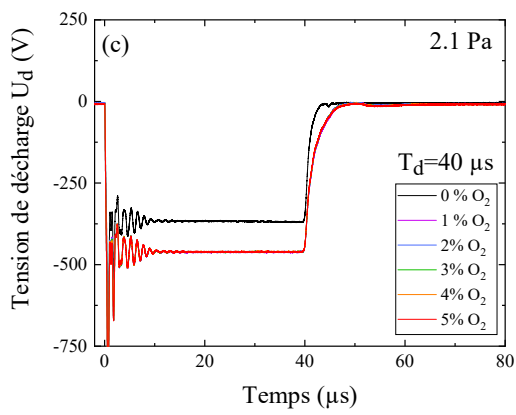
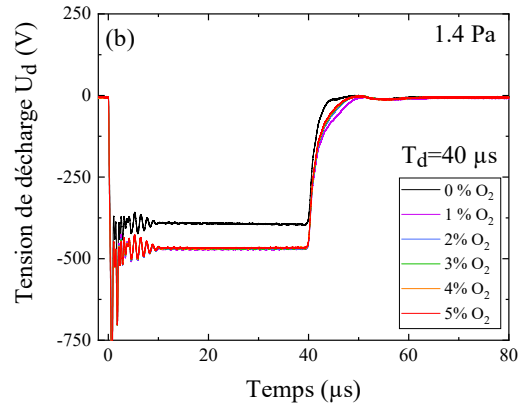
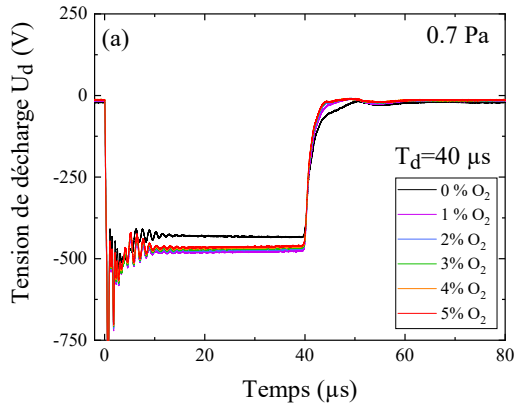


Annexe B1 : Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1 Pa1, (e) 4.2 Pa et (f) 8.4 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=10$  μs et  $\langle P \rangle_T=45$  W

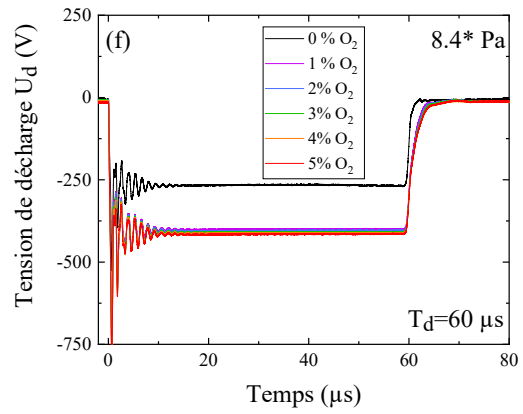
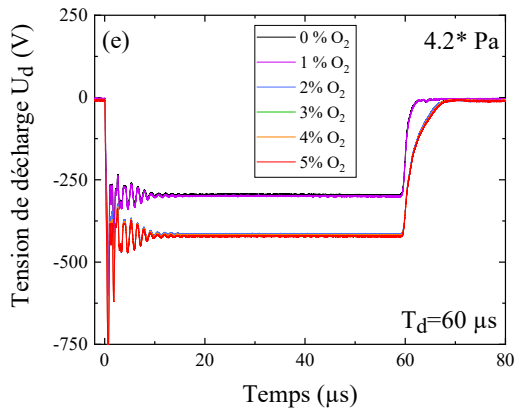
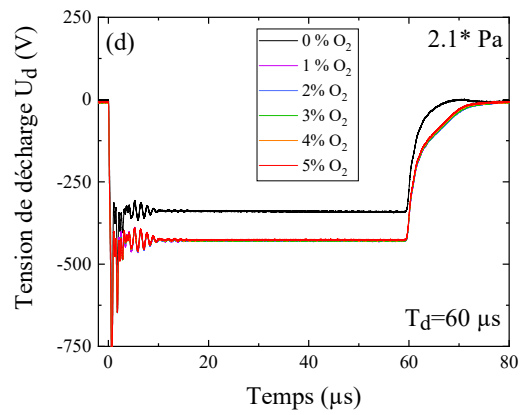
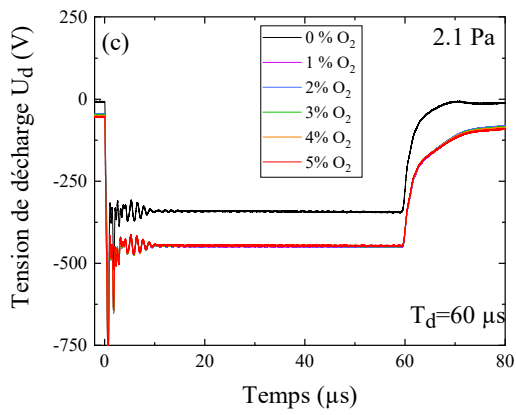
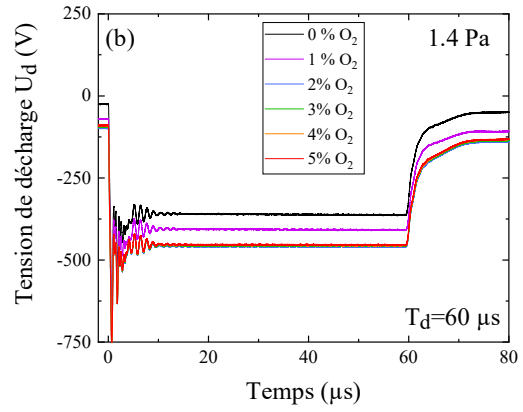
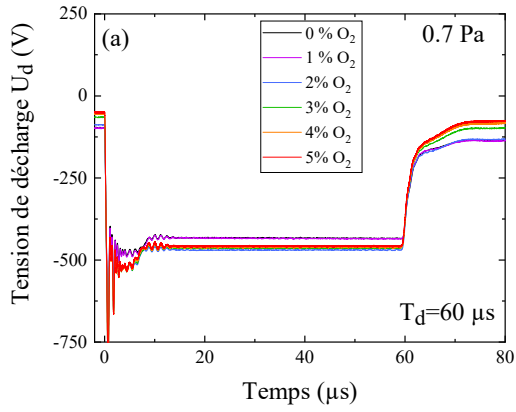




Annexe B2 : Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1 Pa1, (e) 4.2 Pa et (f) 8.4 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=20$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W

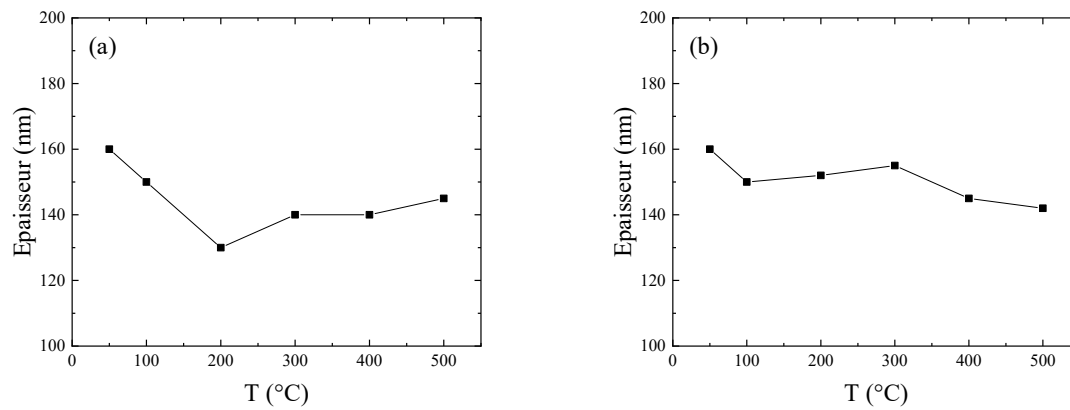


Annexe B3: Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1 Pa1, (e) 4.2 Pa et (f) 8.4 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=40$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W



*Annexe B4 : Evolution temporelle de la tension de décharge  $U_d$  en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux (a) 0.7 Pa, (b) 1.4 Pa, (c) 2.1 Pa, (d) 2.1 Pa1, (e) 4.2 Pa et (f) 8.4 Pa,  $T=1$  ms,  $T_d=60$   $\mu$ s et  $\langle P \rangle_T=45$  W*

### Annexe C : Evolution de l'épaisseur en fonction de la température



*Annexe C : Épaisseur des dépôts réalisés (a) en DC et (b) en HiPIMS en fonction de la température au niveau du porte substrat avec 10 %O<sub>2</sub> dans le mélange gazeux, à une pression de 0.7Pa, un temps de décharge de 20  $\mu$ s.  $\langle P \rangle_T = 45$  W et  $T = 1$  ms*

---

## **Etude et mise au point d'une méthode de contrôle de l'épaisseur des couches minces de type TiO<sub>2</sub> déposées en procédé R-HiPIMS, en couplant la spectroscopie optique d'émission et la mesure du courant de décharge**

---

Cette thèse s'inscrit dans la problématique du dépôt de couches minces en procédé réactif de pulvérisation cathodique magnétron pulsée haute puissance (R-HiPIMS\_reactive high power impulse magnetron sputtering). Pour pouvoir implémenter ce procédé sur des systèmes industriels, sa complexité nécessite d'être capable de le contrôler au cours du temps de manières simple et efficace car, entre autres, le profil de la piste de pulvérisation de la cible (Ti) change inévitablement durant son utilisation. L'objectif principal de cette thèse est donc de proposer une méthode de contrôle de l'épaisseur de films de type TiO<sub>2</sub> en mélange gazeux Ar/O<sub>2</sub>. Une étude préparatoire des effets de la puissance HiPIMS, de la durée de décharge, de la teneur en oxygène et de la température du porte-substrat a alors été menée. Le plasma a été caractérisé par des mesures de spectroscopie optique d'émission, de spectrométrie de masse et les caractéristiques courant-tension de la décharge. Les couches minces ont été analysées par DRX, MEB et profilométrie. Une méthode de contrôle de l'épaisseur des dépôts, couplant la spectroscopie optique d'émission (SOE) avec la mesure du courant intégré durant la décharge ( $I_{int}$ ) a ensuite été mise au point. Le signal SOE moyenné dans le temps (TA\_SOE) du titane neutre a été divisé par  $I_{int}$  afin de tenir compte des variations de la fonction de distribution en énergie des électrons. Le rapport  $signal\ TA\_SOE(Ti)/I_{int}$  a finalement été corrélé à l'épaisseur des dépôts en fonction de différents paramètres, dont le % O<sub>2</sub>, la durée de décharge, l'usure de la cible et la température du porte-substrat.

**Mots clés :** contrôle de l'épaisseur de films de type TiO<sub>2</sub>, procédé HiPIMS, spectroscopie optique d'émission, spectrométrie de masse, DRX, MEB, profilométrie.

---

## **Study and development of a method to monitor and control TiO<sub>2</sub> thin layers thickness deposited with R-HiPIMS process, by coupling optical emission spectroscopy and discharge current measurement**

---

The growth of thin layers in reactive-high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) process is the general framework of this PhD. The coating industry needs a simple and reliable method to track the evolution of deposits over time because, among other reasons, the racetrack shape certainly changes during the sputtering process. The main goal of this PhD is to develop a reliable tool devised to control TiO<sub>2</sub> thin layer thickness in R-HiPIMS deposition process. Preliminary studies of the influence of O<sub>2</sub> content in the Ar/O<sub>2</sub> gas mixture, the mean pulse power, the pulse width and the substrate-holder temperature were performed. The plasma was characterized by optical emission spectroscopy (OES), mass spectrometry and current-voltage characteristics of the discharge. Thin films were analysed by XRD, SEM and profilometry. From combined analyses of Ti emission line intensity, integrated discharge current and deposited TiO<sub>2</sub> coating thickness, it is established that plasma diagnostics can be used effectively to control the deposition rate. Indeed, dividing the time average emission line intensity (TA\_OES) by the integrated current ( $I_{int}$ ) leads to obtain the  $TA\_OES\ signal(Ti)/I_{int}$  ratio, which allows eliminating the effect of any variation of the electron energy distribution function. In all our investigated conditions (% O<sub>2</sub>, pulse width, the target erosion profile and the substrate-holder temperature), the  $TA\_OES\ signal(Ti)/I_{int}$  ratio seems to be in good agreement with the thickness. Thus, it seems that this ratio well reflects the titanium species density which contributes to the deposits.

**Keywords:** control of TiO<sub>2</sub> film thickness, HiPIMS deposition process, optical emission spectroscopy, mass spectrometry, XRD, SEM, profilometry.