

Traitements de surfaces par voie sèche

*Dépôts Physiques en Phase Vapeur (PVD-Physical Vapor Deposition)*

Introduction

Les procédés de dépôt sous vide par procédés **plasma** ont connu un essor important au cours des décennies passées : au niveau technologique avec l'introduction de plusieurs nouvelles sources et au niveau applicatif avec un chiffre d'affaires qui a bondi ces dernières décennies dans le domaine des applications mécaniques.

Depuis plusieurs décennies, les procédés plasma ont remplacé les dépôts sous vide sans plasma dans la plupart des applications, notamment la décoration et les revêtements destinés aux domaines de l'optique. Les revêtements pour les applications mécaniques et la fabrication d'outils en particulier ne sont devenus envisageables qu'avec les procédés plasmas qui assurent le respect de deux exigences incontournables de ces applications: l'adhérence sur le substrat et une absence de porosité qui diminuerait la ténacité.

On distingue deux familles de procédés de dépôt à partir de la phase vapeur : le dépôt par voie physique (ou PVD -Physical Vapor Deposition) et le dépôt par voie chimique (ou CVD - Chemical Vapor Deposition).

Dans le cas du PVD, le matériau est mis en vapeur sous vide à partir d'une source, qui se trouve dans l'enceinte de dépôt; dans le cas du CVD, des vapeurs sont admises dans l'enceinte et réagissent avec les surfaces des pièces à revêtir pour former un dépôt [1].

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [2].

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire de soumettre le substrat à un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression dans l'enceinte de dépôt n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes,
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact,
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.

L'autre méthode de dépôt physique en phase vapeur est celle de la pulvérisation cathodique (*sputtering*) qui sera décrite par la suite.

**Evaporation sous vide non réactive [3].**

Principe

L'évaporation sous vide est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, de transporter ces vapeurs sous un bon vide (pression entre  $10^{-4}$  et  $10^{-10}$  mbar) et de les déposer sur un substrat sous forme de couches minces.

L'évaporation sous vide repose sur deux principes fondamentaux de la thermodynamique:

1. Passage d'une phase condensée à un état gazeux du matériau que l'on veut déposer
2. Condensation de la vapeur lorsqu'elle arrive sur le substrat

Le matériau à déposer peut être chauffé par différentes techniques (*Fig.1a*):

- **Effet Joule:** passage d'un courant dans des filaments, nacelles, paniers, creusets où se trouve la matière à évaporer (*Fig.2(a-b)*).

## Traitements de Surfaces par Voie Sèche (Partie 1)

- **Canon à électrons** : le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre où il est chauffé par un faisceau d'électrons émis par un filament de Tungstène et défléchi par un aimant permanent.
- **Par ablation Laser pulsée** : Les matériaux d'évaporation utilisés se présentent sous forme de morceaux, lopins, granulés, poudres, fil...etc.

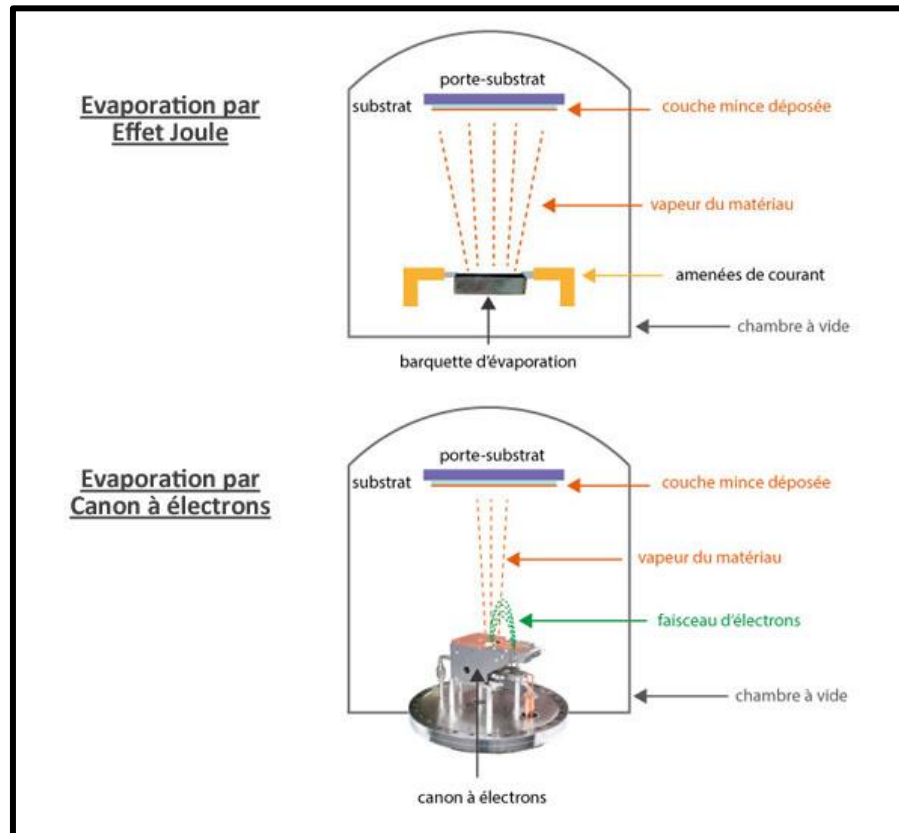


Fig.1(a,b).Installation de thermo évaporation  
a)- Evaporation par effet de joule  
b) Evaporation par canon à électrons



a)

b).

Fig. 2(a,b).a)Nacelle pour évaporation [4]

### Préparation des Surfaces

Pour ces types de procédés, une mauvaise préparation de surface est l'origine d'un traitement de surface défaillant. Pour assurer une meilleure adhérence au substrat, l'une des conditions fondamentales est la bonne préparation de la surface. Enfin, un bon état de surface est une qualité transitoire. La réussite d'un dépôt est le résultat de la maîtrise de tous les paramètres de dépôt (cf. Chapitre préparation des surfaces).

Comme par ailleurs, une préparation de qualité « excessive » entraînera des surcoûts inutiles, la gamme de préparation de surfaces devra donc être adaptée au problème et le suivi (composition, température, durée, etc.) assuré avec autant de soins qu'il est nécessaire.

#### **Paramètres de l'évaporation sous vide non réactive**

1. Nature du matériau à déposer
2. Nature du substrat
3. Etat de surface
4. Pression à l'intérieur de l'enceinte de dépôt
5. Courant
6. Température
7. Epaisseur du film
8. Taux de recouvrement

#### **Domaines d'applications**

L'évaporation sous vide permet d'élaborer des films minces qui peuvent avoir de bonnes propriétés tribologiques notamment une bonne résistance à l'usure, un très bas coefficient de frottement et une bonne tenue à la corrosion. Cette méthode s'applique à de nombreux substrats glace, métal ferreux, les non ferreux etc...

L'épaisseur des films est mince, bon recouvrement. Ce procédé est deux fois plus cher que les traitements par voie humide et n'est pas adapté aux grandes pièces ni aux formes complexes.

Les secteurs concernés : L'électronique, l'industrie notamment celle du luxe, l'industrie mécanique.

La principale particularité d'un matériau en couche mince est en fait de présenter des propriétés de surface différentes de celles du matériau massif correspondant. Une très grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces : métaux, alliages, semi-conducteurs, composés réfractaires, polymères. La structure des couches minces peut aussi varier très largement, ce qui explique la grande diversité de leurs applications [5].

- Microélectronique,
- Optique,
- Revêtements anti-usure et anti-corrosion,
- Biotechnologies,
- Isolation thermiques, etc.

#### **Evaporation sous vide par canon à électrons**

En pratique, contrairement à l'évaporation libre, le canon à électrons permet de vaporiser la plupart des matériaux sans contamination avec le creuset.

Un montage typique de bombardement au canon à électrons est illustré sur la figure 1b. Un filament, de tungstène par exemple, est chauffé. Des électrons sont alors éjectés de sa surface : c'est l'émission thermoélectronique. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique entre deux électrodes et enfin focalisés à travers un orifice à la sortie du canon à électrons. Le faisceau d'électrons obtenu est caractérisé par son étendue spatiale, son intensité et l'énergie cinétique des électrons.

L'étendue dépend entre autres de la surface de l'orifice à la sortie du canon, qui vaut typiquement 1 mm<sup>2</sup>. L'intensité dépend entre autres du métal chauffé et de sa température. Elle vaut typiquement 25-50 mA. L'énergie cinétique des électrons est fixée par la différence de potentiel entre les électrodes qui les accélèrent. Elle est généralement voisine de 1-10 keV. Le faisceau du canon est ensuite dévié par un champ magnétique et dirigé vers la surface de la source. Le faisceau est piloté pour balayer la surface, sur une zone d'environ 1 cm<sup>2</sup> et à une vitesse de quelques mm/sec [6].

#### **Evaporation par ablation laser pulsé**

Le principe du dépôt de couches minces par ablation laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Un faisceau laser impulsif (le plus souvent nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra-vide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en vis à vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat,...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat.

La possibilité de réaliser par ablation laser des couches minces possédant des propriétés particulières (supraconducteurs à haute température critique, ferroélectriques, lubrifiants solides...) a déjà été largement démontrée. Quelques particularités rendent en effet le procédé de dépôt par ablation laser particulièrement attractif :

1. le transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat. Cela facilite le dépôt de matériaux multiéléments tels que par exemple les supraconducteurs à haute température critique.

2. La pureté des cibles est le seul paramètre influençant la pureté des dépôts (dépôt sous ultra-vide ou en atmosphère résiduelle). Le choix du type de matériau que l'on peut déposer est vaste : il n'est limité que par l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser.

3. Dans le cas de l'ablation par un laser de durée d'impulsion femtoseconde, des densités de puissance très supérieures peuvent être obtenues. L'interaction laser-matière est alors très différente de celle rencontrée dans le cas d'un laser de durée d'impulsion nanoseconde. Le panache plasma est constitué en partie d'espèces de forte énergie cinétique (de l'ordre du keV), et principalement d'espèces d'énergie cinétique de l'ordre de 100 eV.

4. Les couches ainsi obtenues présentent des niveaux de contrainte inférieurs favorisant ainsi l'adhérence. Cela ouvre donc des perspectives prometteuses dans la recherche de fonctionnalités nouvelles de couches minces [7].

De plus, les dépôts de couches minces par ablation laser pulsé peuvent s'effectuer sous des conditions de vide poussé, mais également en présence de gaz ambiants, comme l'oxygène (dépôts d'oxydes), l'azote, ou encore l'argon (milieu inerte).

Un grand nombre de paramètres peuvent de ce fait influencer le dépôt: l'énergie du laser, la fréquence d'impulsion, la présence ou non de gaz résiduel dans l'enceinte, mais aussi la température du substrat ou encore la distance cible-substrat.

### **Applications des couches minces obtenues par PLD**

La technique d'ablation laser pulsé permet donc de réaliser des dépôts de matériaux complexes aux propriétés remarquables: supraconducteurs, ferromagnétiques, ferroélectriques, multiferroïques. Le procédé PLD a démontré depuis une dizaine d'années dans les laboratoires de recherches sa capacité à déposer en couches minces une très grande variété de matériaux, en particulier des oxydes à composition complexe (cas du carbone similaire au diamant - DLC), des filtres hyperfréquence à base de films YBCO destinés aux stations de base pour la téléphonie mobile ou aux satellites de télécommunications [8], d'autre part, les composés  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  pour applications à l'instrumentation pour transformateur et dans le domaine biomédical (magnétocardiogrammes) [9].

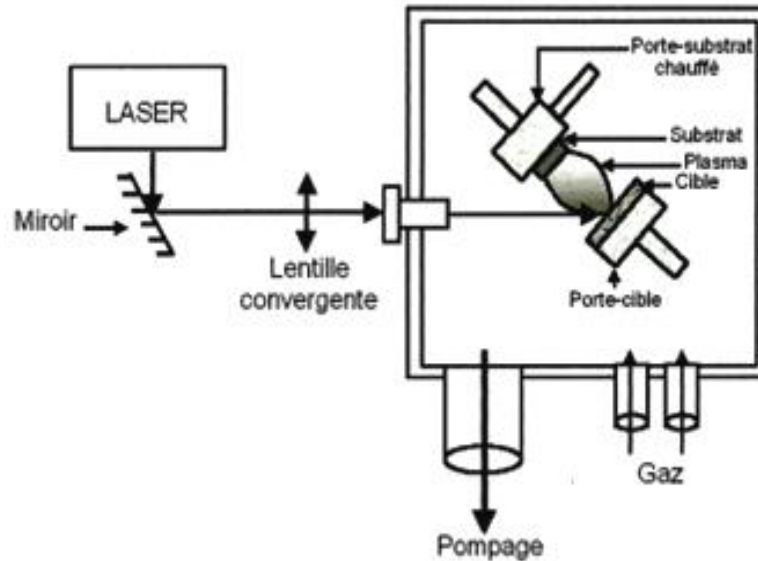


Fig. 3. Schéma de principe de l'ablation laser.

### Types de lasers usuels en PLD

Les lasers usuels en PLD sont les lasers Nd:YAG, en mode triplé (354nm) ou quadruplé (266nm) avec des durées d'impulsion comprises entre 4 et 12ns, et les lasers à excimères ArF (193nm), KrF (248nm), XeCl (308nm) et XeF (351nm) dont les durées d'impulsions sont comprises entre 20 et 30ns. Plus récemment, les lasers à base de F<sub>2</sub> développés pour la photolithographie permettent d'atteindre la longueur d'onde de 157nm avec une durée d'impulsion comparable [10].

### Critères essentiels d'obtention des dépôts par ablation laser pulsé (PLD)

La réalisation de couches minces de haute qualité nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères:

- \_ La nature du matériau à déposer,
- \_ La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées,
- \_ Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale,...),
- \_ La stoechiométrie désirée,
- \_ La qualité cristalline et la densité des dépôts,
- \_ L'adhérence du dépôt sur le substrat,
- \_ Enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation

### Dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering)

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions Ar<sup>+</sup>). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison [11].

Ce processus s'effectue dans une chambre sous vide ; après pompage dans l'enceinte jusqu'à 10<sup>-4</sup> -10<sup>-7</sup> torr [12], on introduit un gaz généralement de l'argon, à la pression 10<sup>3</sup> à 10<sup>-1</sup> Torr [13]. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique sur la cible, variant entre 500 et 5000 volts [13]. Ce plasma apparaît sous forme d'un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes (cible et substrat) (Fig.4).

Au même instant, un courant électrique s'établit entre l'anode et la cathode.

Les électrons sont attirés par l'anode (substrat), et les ions positifs sont attirés par la cathode (cible) [14], d'où le nom de pulvérisation cathodique. Les atomes

superficiels de la cible sont expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact des ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et sont ensuite déposés sur le substrat. Ce dernier se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la cible. Les avantages du dépôt par pulvérisation par rapport au dépôt par évaporation sont :

- Bonne uniformité d'épaisseur du matériau déposé sur les plaques en utilisant des cibles de surface importante.

- Composition des alliages mieux contrôlée que par évaporation.

- La surface des substrats peut être nettoyée sous vide avant dépôt. Les inconvénients liés à ce type de dépôts sont principalement :

- Vitesse de dépôt faible pour certains matériaux comme le  $\text{SiO}_2$  ou le Si.

- Certains matériaux comme les matériaux organiques ne supportent pas le bombardement ionique.

- Le niveau de vide est moindre dans les équipements de dépôt par pulvérisation que ceux de dépôt par évaporation. La possibilité d'insertion d'impuretés dans les couches déposées est donc plus importante avec la méthode de pulvérisation. On distingue différents types de pulvérisation dont la diode DC, la radio fréquence et à magnétron....etc.

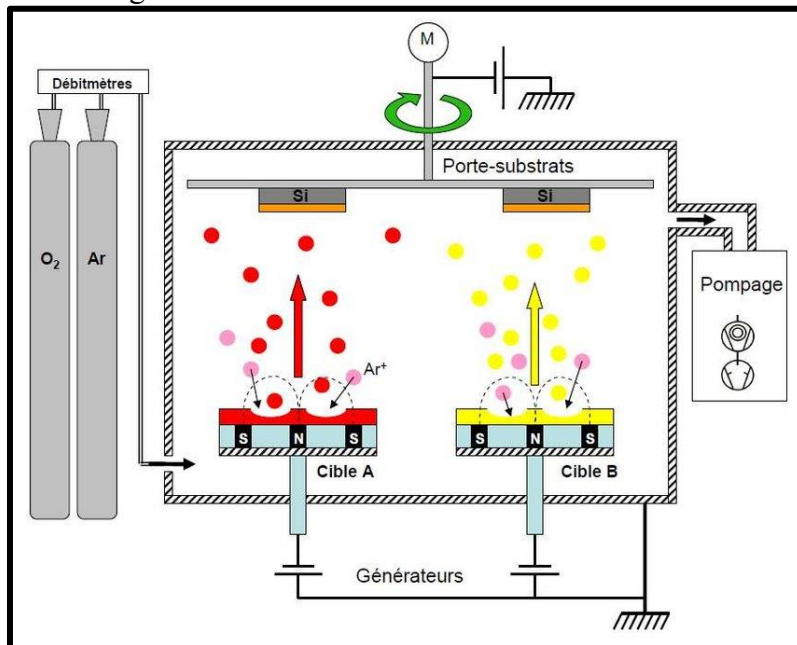


Fig.4. Schéma expérimental du procédé de co-pulvérisation magnétron en mode réactif [15].

#### Bibliographie

[1]. Techniques de l'ingénieur], Erich BERGMANN : Professeur HEPIA - Consultant scientifique - Bestcoating Sarl Genève, Suisse Réf : M1663 v2 Dépôts sous vide par procédés plasma - Date de publication : 10 juin 2014.

[2]. Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser par Adel TAABOUCHE Université Mentouri Constantine Algérie- Magister en sciences des matériaux 2010].

].Neyco Vaccum and Materials]

[4].

[5]. H. Jiang, H. J. Wlatlaw, M. Ostling, F. M. D'heule, C. S. Pettrson, J. Appl. Phys 65, p567, (1989).]

[6]. Simon Gelin, Thèse de L'université Paris-Est, Dépôt de films d'oxyde de silicium par vaporisation sous vide dynamique moléculaire et expériences, 2016 :

- [7].<http://www.univ-st-etienne.fr/tsi/slaser/recher.html>, Document PDF, 2003, **Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation**, UMR CNRS 5516 - Université Jean Monnet].
- [8]. R.B.Hammond, D. J. Scalapino, J.R. Schrieffer, B.A. Willemsen, *Microwave Journal*, 41, 10, 94 (1998).
- [9]. H.Itozaki et al., *IEICE Trans. on Electronics, ESOC*, 10, 1247 (1997). <http://squid.sei.ci.jp>.
- [10]. W. R. Grove. On the electro-chemical polarity of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142 :87–101, 1852.
- [11]. D. Chambonnet, Le dépôt de films minces par ablation laser : un procédé confiné à des niches industrielles, *J Phys. IV France* 9 (1999)].
- [12]. Georg Hass. Preparation, structure, and applications of thin films of silicon monoxide and titanium dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 33(12) :353–360, 1950.
- [13]. Cameron F. Abrams and David B. Graves. Energetic ion bombardment of SiO<sub>2</sub> surfaces: Molecular dynamics simulations. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 16(5) :3006-3019, 1998.
- [14]. O. Renner and J. Zemek. Density of amorphous silicon films. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 23(11) :1273–1276, 1973.
- [15]. Alexis Boileau, Thèse 2013, Élaboration de films minces d'oxydes de nickel et de manganèse et terres rares et caractérisation des propriétés thermo-émissives. Application à la furtivité infrarouge et à la régulation thermique