

Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications

A. Mennad *

Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES
Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER
42004, Tipaza, Algeria

(reçu le 20 Novembre 2015 – accepté le 28 Décembre 2015)

Résumé - Plusieurs techniques de dépôt de couches minces sont développées, mais leurs applications peuvent être conditionnées par des conditions opératoires ou restreintes à une surface réduite de substrat. La technique ALD 'Atomic Layer Deposition' est une option idéale pour effectuer des dépôts de couches minces dans des conditions de température plus douce et de contrôle d'épaisseur de couches sur des substrats de grande surface. Elle peut être utilisée pour des applications variées en comparaison aux autres techniques.

Abstract - Several techniques of thin layers deposition are developed, but they are limited to some applications, because of the severe operating conditions and could not be completed on a large surface area of the substrate. The Atomic Layer Deposition 'ALD' is an ideal option to overcome these conditions and can be used on large scale of substrate for various applications, compared to the other techniques.

Mots clés: CVD – PVD - Sol-gel – ALD - Atomic Layer Deposition – OMCVD - Organo-Metallic CVD – LCVD – Laser CVD – PECVD - Plasma Enhanced CVD - Substrat.

1. INTRODUCTION

L'objet de ce travail est de vulgariser les différentes techniques de dépôt de couches minces sur des substrats pour des applications diverses, telles que le photovoltaïque, la photo catalyse, l'optique, la nanoélectronique, et autres. L'utilisation d'une technique dépend des propriétés des couches déposées pour une application donnée.

D'intenses travaux de recherche de photo dégradation de substances organiques menées en présence de catalyseurs en suspension aqueuse ont révélé les propriétés catalytiques très particulières et fort intéressantes du semi-conducteur le dioxyde de titane. Dès lors, des essais de fixation de particules de TiO_2 sur différents substrats ont été effectués en utilisant différentes techniques conventionnelles [1-3] ou plus sophistiquées nécessitant de gros équipements, telles que les techniques chimiques CVD [4-9] ou physiques PVD [5-8, 10].

2. LES DEPOTS DE COUCHES MINCES

Les dépôts de couches minces peuvent être effectués dans des chambres de réaction, soit en phase liquide ou vapeur.

2.1 Les dépôts en phase liquide- les dépôts sol-gel

Les essais de fixation de particules de TiO_2 selon les procédés classiques sont généralement effectués à partir des solutions de précurseurs de titane ou des particules de TiO_2 en suspension.

* mennad.abdelkader@udes.dz

La fixation des particules de TiO_2 en phase liquide sur le substrat (plaques de verre, feuilles de métal, tissus,...) peut être réalisée suivant les deux possibilités:

- **PMTP (Previously Made Titanium Powder)**

Les particules de TiO_2 préalablement préparées sont mises en solution colloïdale pour être ensuite déposées sur le substrat.

- **Préparation in-situ**

Le dépôt effectué en phase liquide est réalisé selon la méthode dite sol-gel [11] qui est la plus utilisée en ce mode de fixation. Les sels précurseurs de métal (Ti) utilisés sont généralement des alkoxydes. Le processus de dépôt de particules de TiO_2 selon la méthode sol-gel est décrit comme suit:

- Mise en solution du sel précurseur de Ti dans un solvant organique
- Hydrolyse de la solution de sel précurseur de Ti conduisant à la formation du gel
- Trempe du substrat dans le gel formé.

La fixation peut se faire, soit par trempe (dip-coating), soit par tournette (spin-coating)

- Tirage de la plaque du substrat
- Evaporation du solvant organique
- Calcination de la couche déposée sur le substrat.

La fixation du catalyseur effectuée à partir des solutions de précurseur de titane selon les méthodes précitées conduit à des dépôts dont la fixation et l'épaisseur de la couche des particules du catalyseur (TiO_2) sont difficiles à réaliser selon les spécifications désirées (épaisseur et adhérence de la couche du catalyseur).

2.2 Les dépôts en phase vapeur

Les techniques de fixation en phase vapeur PVD, CVD et notamment ALD sont actuellement en développement compte tenu des meilleurs résultats d'adhérence et de contrôle d'épaisseur de couche de catalyseur, en comparaison aux méthodes effectuées en phase liquide ou la méthode sol-gel.

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince ($\approx 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur) réalisé à basse pression dans une enceinte sous vide partiel ($< 10^{-1}$ mbar).

D'une façon générale, cette technologie fait appel à trois composantes:

1. une source

C'est l'endroit où le matériau à déposer (plaque métallique, bouteille de gaz,...) est concentré. C'est le siège de la dispersion de l'élément (Ti) sous forme d'atomes, d'ions, et plus généralement de vapeur.

2. un substrat

C'est la pièce à revêtir selon le phénomène de condensation de la matière issue de la source pour former des germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

3. un milieu

C'est le siège compris entre la source et le substrat où s'effectue le transfert de la matière. C'est aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et un gaz (dépôts réactifs).

On différencie les Dépôts Chimiques en phase Vapeur (CVD) des Dépôts Physiques en phase Vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur.

-CVD: il résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition de la molécule

-PVD: il est produit par un phénomène purement physique (vaporisation par effet joule, pulvérisation, ...).

Les procédés de dépôt en phase vapeur sont décrits ci-dessous.

3. LES TECHNIQUES DE DEPOT EN PHASE VAPEUR

3.1 Les techniques PVD

Il existe différentes techniques PVD, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

- 1) le mode de la production de la vapeur
- 2) l'état électrique du substrat
- 3) la nature du gaz constituant le milieu.

Influence du mode de production de la vapeur

● L'évaporation sous vide

L'évaporation du matériau source peut être obtenue, soit par effet joule, par induction de chaleur, par bombardement ionique ou électronique ou par faisceau laser.

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Plus la pression est basse, plus les trajectoires des particules vaporisées seront rectilignes. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cette technique nécessite l'utilisation d'une puissance suffisante pour mettre en vapeur les composés les plus réfractaires. De plus, l'énergie des particules arrachées à la source est relativement faible, ce qui entraîne une adhérence médiocre.

Industriellement, la technique d'évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phares,...), en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...) ;

● La pulvérisation cathodique

Une tension électrique suffisante est appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation de l'atmosphère (composée en général d'argon) et la création d'un plasma de décharge luminescente. Les ions présents sont alors accélérés jusqu'à la cathode (la cible ou source du matériau à déposer). La mise en phase vapeur se fait suivant un processus purement mécanique, par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés.

● Les procédés par arcs

La vapeur métallique est obtenue par l'érosion d'une ou plusieurs cathodes au moyen d'arcs électriques de très haute intensité. Les atomes éjectés sont en majorité ionisés, puis accélérés vers le substrat. On trouve plusieurs variantes de ce procédé: arcs multiples, dépôts ioniques par arcs, évaporation par arcs, évaporation par arcs thermoionique, ...

Ces techniques, présentant de nombreux avantages notamment des vitesses de dépôt élevées et une bonne homogénéité des revêtements, sont de plus en plus utilisées industriellement, entre autre pour le revêtement des outils en acier rapide ou pour les pièces de frottement.

● La pulvérisation par faisceau d'ions

Comme précédemment, la vapeur résulte de l'interaction entre la cible (source) et des ions possédant une forte énergie cinétique. Les ions ne sont pas générés autour de la source, mais proviennent d'un canon à ions. Cette technique un peu plus souple que la précédente, permet l'utilisation d'ions plus énergétiques qu'en pulvérisation cathodique.

Influence de l'état électrique du substrat

La polarisation du substrat va permettre, quelque soit la technique de mise en phase vapeur utilisée, d'augmenter la densité relative du dépôt par l'intermédiaire d'un phénomène de pulvérisation des atomes les moins accrochés à la surface du dépôt, puis redéposition. La cristallisation des dépôts sera également grandement améliorée. De plus, si cette décharge est créée avant la mise en phase vapeur du matériau à déposer, les ions Argon vont pulvériser directement le substrat, ce qui permet de le débarrasser de ses impuretés de surface (oxydes, vapeur d'eau,...) et d'améliorer l'adhérence du dépôt.

Lorsque l'on couple la polarisation du substrat avec l'évaporation sous vide, on parle de dépôts ioniques (ion plating).

Influence de la nature du milieu

Le dépôt de couches d'oxyde, de carbure, ou de nitrure est obtenu par introduction dans l'enceinte de gaz réactif (oxygène, azote, méthane,...) susceptible de se combiner avec les vapeurs de métal pour former le composé.

Cette technique de pulvérisation ou d'évaporation réactive offre un très vaste choix de composés différents, mais entraîne une chute importante de la vitesse de dépôt.

3.2 Les techniques CVD

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface du substrat, soit avec la surface elle-même. Une ou plusieurs réactions chimiques est provoquée pour donner un produit solide. Les autres produits de la réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions.

Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique.

3.2.1 La CVD thermique

Dans ce cas, c'est la température du substrat qui fournit l'énergie nécessaire à l'activation de la réaction ainsi que la diffusion dans le substrat des atomes apportés à la surface.

Cette température peut être obtenue par:

- Chauffage direct par passage d'un courant électrique dans le substrat
- Chauffage par induction haute fréquence: limite le choix du substrat puisque celui-ci doit être conducteur électrique et thermique
- Chauffage par radiation thermique: peut s'appliquer aux substrats mauvais conducteurs électriques.

3.2.2 OMCVD (Organo-Metallic CVD)

Les précurseurs utilisés sont des composés organo-métalliques qui comportent, dans leur structure, des liaisons caractéristiques des matériaux à déposer. L'instabilité thermique de ces composés permet d'obtenir leur décomposition et leur réaction à plus basse température.

Cependant, des réactions parasites peuvent apparaître, entraînant l'introduction d'impuretés au sein de la couche. L'intérêt industriel pour cette technique est encore limité du fait du prix élevé de ces précurseurs ainsi que de leur toxicité.

3.2.3 LCVD (Laser CVD)

Cette technique consiste à irradier, grâce à un faisceau laser continu ou pulsé, soit très localement la surface du substrat (auquel cas la réaction chimique a lieu par simple activation thermique), soit la phase vapeur de façon à provoquer l'excitation des molécules et ainsi augmenter la réactivité des espèces gazeuses.

Cette technique est aussi utilisée pour obtenir des dépôts dans des zones très localisées, notamment en micro-électronique, mais très limitée industriellement du fait de son coût.

3.2.4 PECVD (Plasma-Enhanced CVD)

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ haute-fréquence (microonde ou radio-fréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, tels des ions et des radicaux libres.

Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes

4. APPLICATIONS

Les dépôts en phase vapeur sont exploités industriellement pour leurs propriétés:

- Mécaniques- résistance à l'érosion, l'abrasion et au frottement
- Optiques-: réflexion, transmission, détection de rayonnement
- Electriques-conduction, isolation
- Physico-chimiques- barrière de diffusion, résistance à la corrosion, catalyse

Les techniques de dépôt en phase vapeur s'effectuent généralement à très hautes températures limitant ainsi le choix du substrat à utiliser et le domaine d'application.

A cet effet, la technique ALD (Atomic Layer Deposition) est utilisée pour pallier aux conditions sévères de température et de pression pour réaliser le dépôt en phase vapeur.

La technique ALD

Le procédé ALD, développé dans les années 70, est une technique particulière du dépôt en phase vapeur ou CVD. Dans les procédés CVD, les précurseurs gazeux des éléments à déposer sont mélangés, transportés ensemble et de façon constante pendant le dépôt d'une couche mince. Par contre, dans les procédés ALD, ils sont introduits chacun à leur tour au contact de la surface du substrat. Dans le procédé ALD, la croissance de la monocouche est assurée par la succession des pulses du précurseur du métal à déposer sur la surface du substrat.

Le réacteur est purgé après chaque dépôt pour éliminer toutes les espèces qui n'ont pas réagi et qui sont physiquement sorbées, ainsi que les sous-produits éventuels de la réaction de chimisorption. Le cycle est répété autant de fois que nécessaire pour produire l'épaisseur désirée.

4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTS PROCEDES

Les techniques PVD, essentiellement les pulvérisations ioniques et collimatées, sont utilisées avec succès pour déposer de couches de tailles au dessus de 70 nm [12]. Pour des tailles inférieures, la conformité et le contrôle de l'épaisseur ne sont plus satisfaisants par PVD.

Les méthodes CVD présentent plusieurs points forts par rapport à la PVD :

- Une meilleure conformité des films due à la participation active de la surface du substrat dans le procédé de dépôt
- Un meilleur contrôle de la composition
- Les dépôts peuvent être sélectifs dans certaines conditions
- Les recuits ne sont pas toujours nécessaires
- La capacité de traitement importante qui permet de baisser les coûts de production.

Tableau 1: Caractéristiques des procédés CVD et ALD

CVD	ALD
Les précurseurs réagissent en même temps sur le substrat.	Les précurseurs réagissent séparément sur le substrat (élimination des réactions en phase gazeuse par purge à l'azote).
Précurseurs moins réactifs préférés (haute température).	Précurseurs hautement réactifs préférés (faible température).
L'uniformité de dépôt exige l'uniformité du flux du réactant et le contrôle de la température.	L'uniformité est assurée par le mécanisme de saturation (croissance auto-limitée).
Epaisseur contrôlée par le temps.	Epaisseur contrôlée par le nombre de cycles de réaction.
Vitesse de croissance contrôlée.	Vitesse de croissance faible.

La très bonne uniformité des épaisseurs (excellente conformité), l'élimination des dépôts incontrôlés et des réactions parasites en phase gazeuse sont les avantages de l'ALD par rapport à la CVD.

Les dépôts de couches minces sur des substrats dépendent du type d'application désiré. Ils peuvent être réalisés selon des procédés chimiques ou physiques au moyen des techniques résumées ci-dessous:

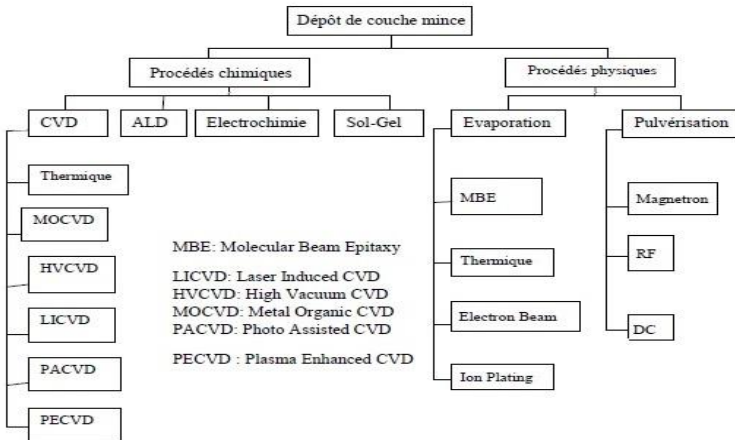


Fig. 1: Techniques et procédés de dépôt de couches minces [13]

REFERENCES

- [1] J.M. Meichtry, H.J. Lin, L. de la Fuente, I.K. Levy, E.A. Gautier, M.A. Blesa and M.I. Litter. '*Low-Cost TiO₂ Photocatalytic Technology for Water Potabilization in Plastic Bottle for Isolated Regions*', Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 129, N°1, pp. 119 – 126, 2005.
- [2] F.M. Salih, '*Enhancement of solar inactivation of E. Coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation*', Journal of Applied Microbiology, Vol. 92, N°5, pp. 920 - 926, 2002.
- [3] A.G. Rincon and C. Pulgarin, '*Photo catalytic Inactivation of E. Coli: Effect of (Continuous-Intermittent) Light Intensity and of (Suspended-Fixed) TiO₂ Concentration*', Applied Catalysis B-Environmental, Vol. 44, N°3, pp. 263 – 284, 2003.
- [4] Y. Leprince-Wang, '*Elaboration et Caractérisation des Matériaux à l'Echelle Micro et Nanométrique*', Mémoire HDR, Université Marne La Vallée, 2003.
- [5] A. Billard, Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, LERMPS, Belfort-Monbéliard, France.
- [6] CITRA, Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtements de surface Avancés, Rue Atlantis, 87068, Limoges, France.
- [7] X. Chen and S.S. Mao, '*Titanium Dioxide Materials*', Chemistry Review Vol. 107, N°7, pp. 2891 – 2959, 2007.
- [8] H. Granier, '*Les Techniques de Dépôts et d'Intégration dans les Centrales de Technologie du Réseau Renatech*', Journée des Utilisateurs, 21 mars 2011.
- [9] C. Sarantoupolos, '*Photocatalyseurs à base de TiO₂ Préparés par Infiltration Chimique en Phase Vapeur (CVI) sur Support Microfibreux*', Science et Génie des Matériaux, INP Toulouse 2007.
- [10] A. Atyaoui, '*Elaboration de TiO₂ sous forme de Couche Mince Dopée et Nanotubulaire: Caractérisation Electrochimique et Performance Photocatalytique*', Université Pierre et Marie-Curie, Paris VI, 2013.
- [11] T. Kodom, '*Etude et Caractérisations de Couches Minces de Semi-Conducteurs Nanostructurés Dopés en Vue de leur Utilisation pour la Dépollution des Eaux*', Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, avril 2011.
- [12] O. van der Straten, Y. Zhu, J. Rullan, K. Topol, K. Dunn and A. Kaloyeros, '*Atomic Layer Deposition of Tantalum Nitride On Organosilicate and Organic Polymer-Based Low Dielectric Constant Materials*', Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 812, pp. 165 - 170, 2004.
- [13] A.R. Elshabini-Riad and F.D. Barlow, '*Thin Film Technology Handbook*', III series McGraw-Hill, 640 p., 1998.