

Prof. Abdelhamid Benhaya

Directeur du Laboratoire
d'Electronique Avancée (LEA)

Responsable Salle Blanche

Département d'Electronique

Faculté de Technologie

Université Batna 2

Rue Chahid Boukhlof

Mohamed El-Hadi

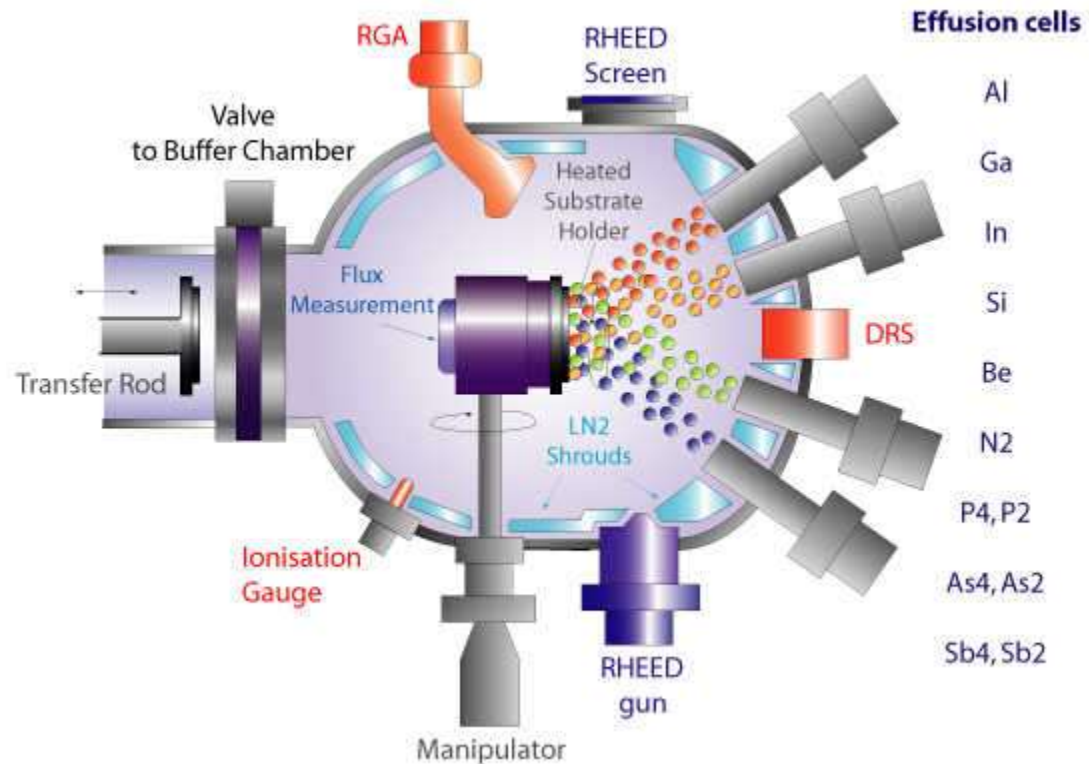
05000 Batna, Algérie

e-mail:

a.benhaya@univ-batna2.dz

benhaya_abdelhamid@yahoo.fr

Tel: +213 (0)7 73 87 37 84



COUCHES MINCES

2^{ème} Partie: Techniques d'Elaboration

BIBLIOGRAPHIE

- 1) A. Vapaille et R. Castagné, Dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs, Chap, XI, Dunod, 1987.
- 2) Centre technologique RESCOL, Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel
- 3) Assia Bouraiou, Elaboration et caractérisation de couches minces CuINSe_2 par électrodéposition, thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 08/10/2009.
- 4) <http://www.icmpe.cnrs.fr/spip.php?article1435>



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Catégories de méthodes d'élaboration

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces à savoir:

1. Méthodes physiques, telles que:

- Epitaxie;
- Pulvérisation;
- Evaporation.

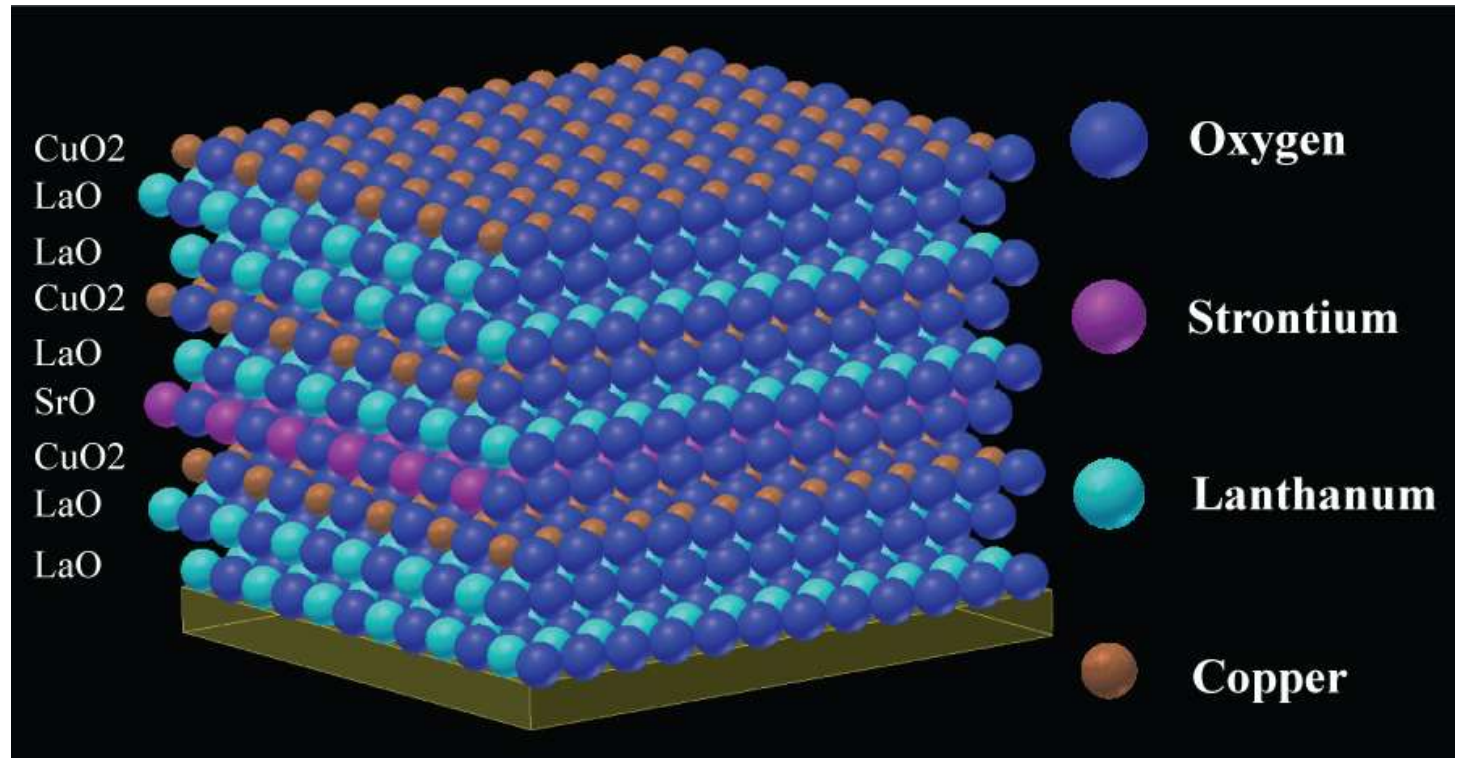
2. Méthodes chimiques, comme:

- CVD (chemical vapor deposition);
- Electrodéposition;
- Sol-Gel.

Remarque

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont plus utilisées dans l'industrie, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande).





1-MÉTHODES PHYSIQUES



1-MÉTHODES PHYSIQUES

Epitaxie

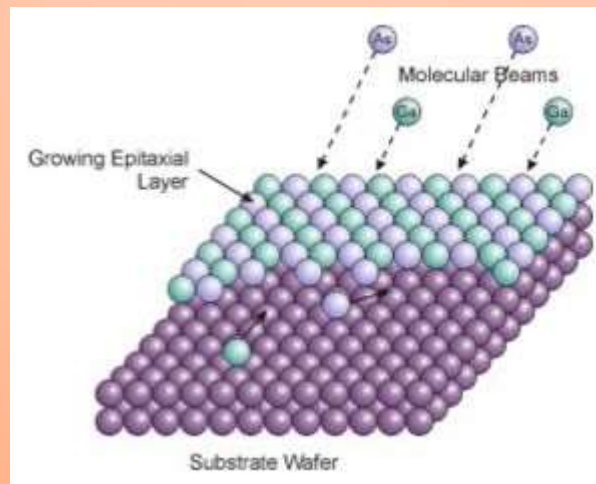
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Épitaxie

Étymologiquement, « **épi** » en grec signifie « **sur** » et « **taxis** », « **arrangement** »

L'**épitaxie** est une technique de croissance du cristal sur du cristal (substrat) où ce dernier joue le rôle de germe cristallin de croissance sur lequel on fait croître la nouvelle couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche.



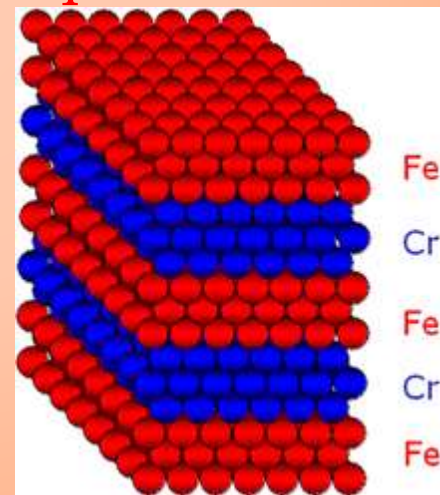
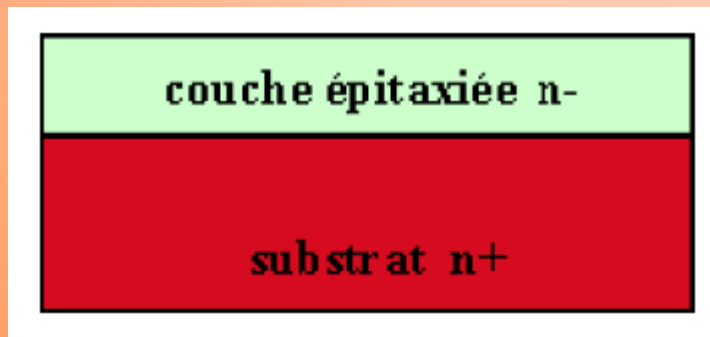
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Épitaxie

Types d'épitaxies:

On distingue *l'homo-épitaxie*, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et *l'hétéro-épitaxie*, dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

ÉPITAXIE

Conditions pour réaliser une épitaxie

- Dans le cas de l'hétéroépitaxie, le substrat doit avoir, dans le plan de l'interface substrat-couche, **mêmes symétries cristallines** et des **paramètres cristallins très voisins** de celui de la couche que l'on souhaite faire croître ;
- La **surface** du substrat doit être **propre** et dépourvue de toutes sortes de défauts (cristallins, impuretés,...) ;
- La **température** au voisinage du substrat doit être **élevée** pour que les atomes déposés puissent acquérir une mobilité suffisante qui leur permet de trouver la bonne place à la surface du substrat au début du dépôt ou à la surface de la couche déjà déposée.



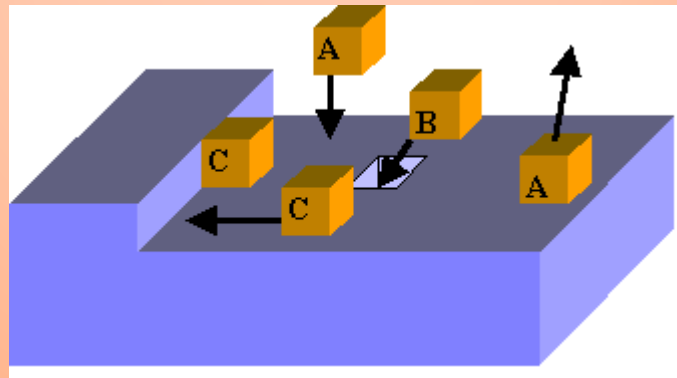
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

ÉPITAXIE

Mécanismes prépondérants dans la croissance épitaxiale

- Un atome arrive sur la surface et repart à cause de l'insuffisance de la liaison (A),
- Un atome tombe dans un trou du réseau et établit avec son environnement plusieurs liaisons qui le fixent définitivement dans le cristal (B),
- Un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié (C).



COUCHES MINCES
TECHNIQUES D'ÉLABORATION
EPITAXIE

Différentes techniques d'épitaxie

- Epitaxie en phase vapeur (**VPE**≡**Vapor Phase Epitaxy**) ;
- Épitaxie en phase liquide (**LPE**≡**Liquid Phase Epitaxy**) ;
- Épitaxie sous vide à l'aide de jets moléculaires (**MBE**≡**Molecular Beam Epitaxy**)
- Remarque: chacune de ces techniques a ses avantages et ses inconvénients.





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.1. Epitaxie Par jets Moléculaires

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Épitaxie par Jets Moléculaire (EJM ou MBE)

- l'EJM est une technique qui permet de réaliser des dépôts monocristallins.
- Cette technique a été développée pour la croissance des semi-conducteurs (Si, GaAs, CdTe, ZnSe,...), car elle permet de réaliser des homo-épitaxies (matériau A sur support A) ou des hétéro-épitaxie (matériau B sur support A) à basse température (400-600°C pour Si), ce qui permet d'éliminer les problèmes de diffusion des dopants.
- la température du substrat T_s doit être suffisante pour éliminer la condensation des atomes et faciliter leur réarrangement à sa surface.

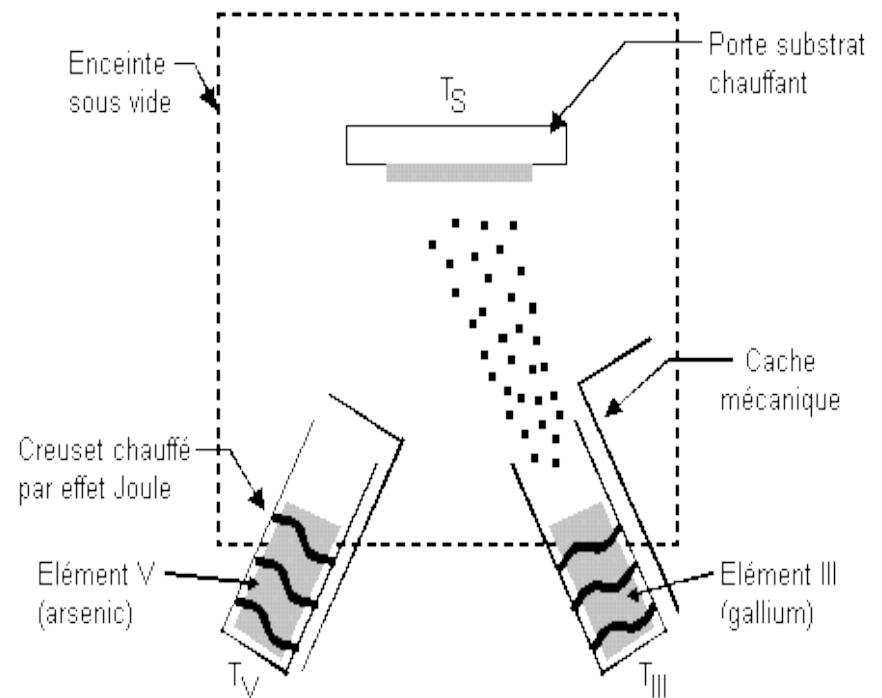


COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

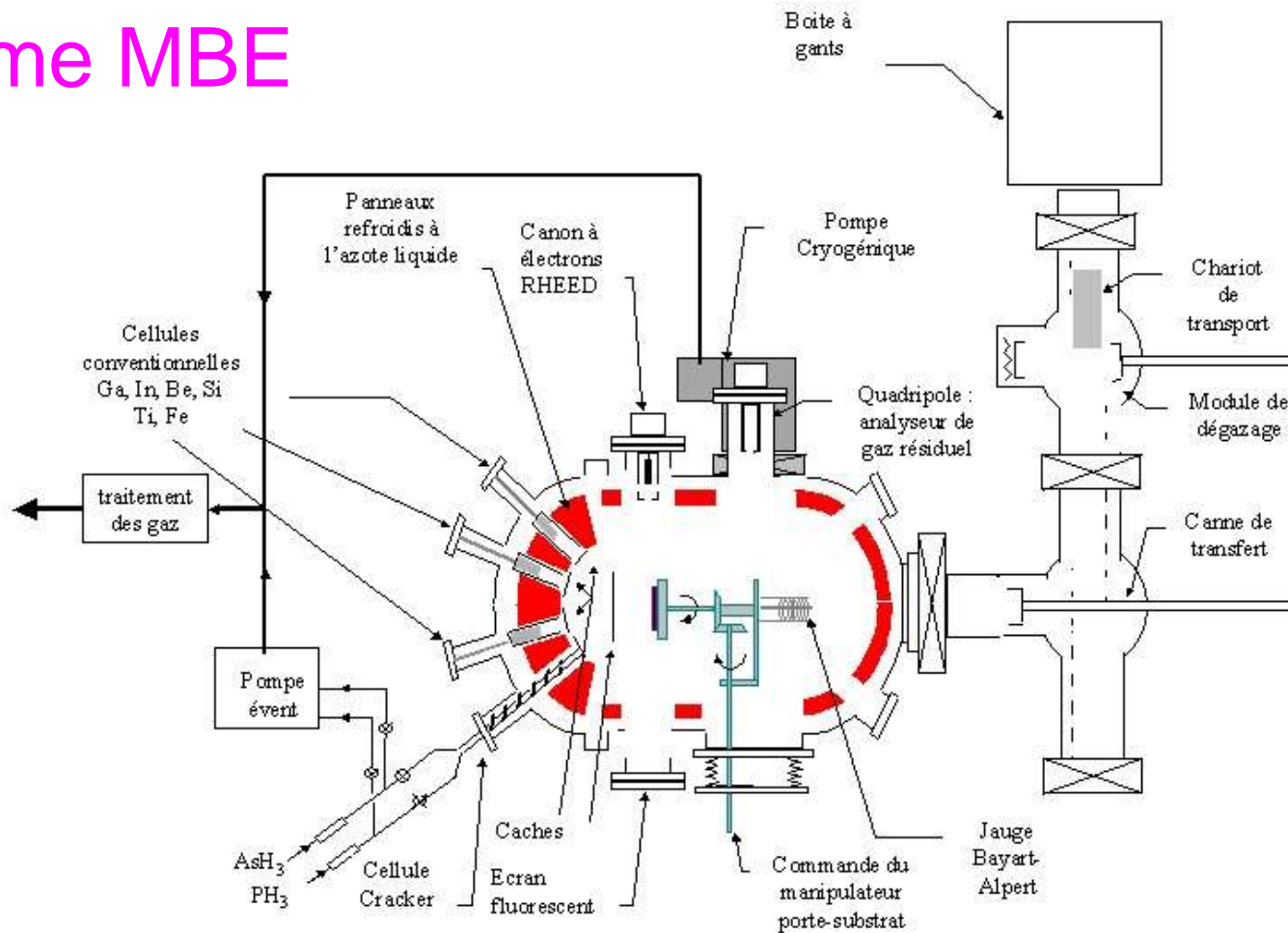
Épitaxie par Jets Moléculaires

- L'opération de dépôt est conduite dans une enceinte **ultravide (10^{-11} torr)** où est placé un certain nombre de creusets contenant les matériaux à déposer et les différents dopants.
- Les creusets sont portés à des températures élevées pour fournir des flux atomiques ou moléculaires qui se dirigent vers le substrat porté à une température convenable (550 °C pour une homoépitaxie de GaAs).
- Les dopants sont chauffés en même temps que les matériaux à déposer



COUCHES MINCES TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Systeme MBE



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Résumé des points principaux relatifs à l'épitaxie par MBE

Vitesse de croissance	Préparation des substrats	Dopage	Température
<p>De l'ordre du $\mu\text{m}/\text{h}$</p> <p>N.B. : La vitesse de croissance est faible ; ce qui constitue un avantage pour déposer des couches très minces</p>	<p>L'opération est conduite dans une enceinte ultravide (10^{-11} torr).</p> <p>Pour GaAs on a :</p> <ul style="list-style-type: none">-T du creuset As=300°C-T du creuset Ga=1000°C	<p>-Dopage type n : Antimoine Sb</p> <p>-Dopage type p : Beryllium Be</p>	<p>(température du substrat).</p> <p>$\approx 550^\circ\text{C}$ pour GaAs</p>





1-MÉTHODES PHYSIQUES

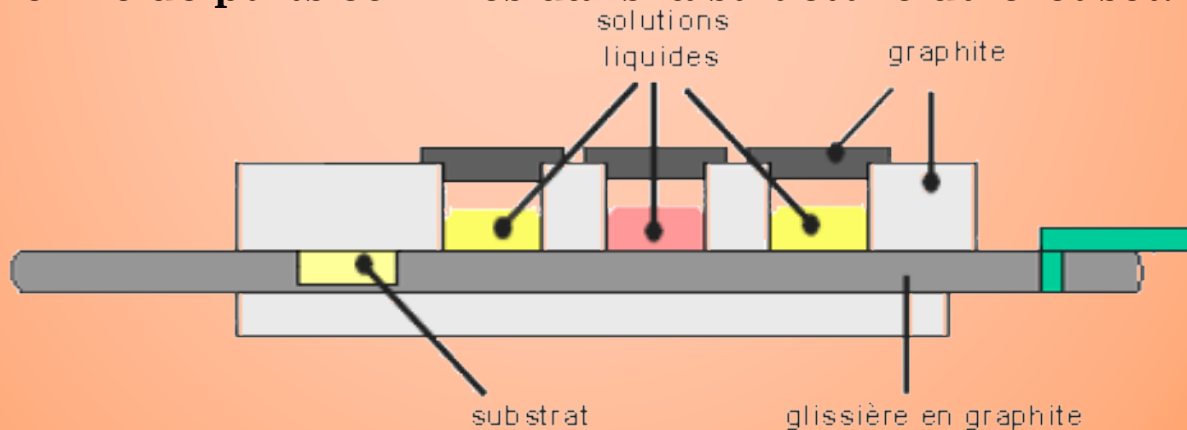
1.2. Epitaxie Phase Liquide

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Épitaxie phase liquide

- L'opération d'épitaxie en phase liquide est conduite dans un creuset en graphite de haute pureté sous **atmosphère réductrice de H₂**;
- Cette technique est largement utilisée pour **les semi-conducteurs III-V** (binaires, ternaires ou quaternaires);
- Ce creuset est doté d'un certain nombre de baignoires sous forme de puits confinés dans la structure du creuset.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Résumé des points principaux relatifs à l'épitaxie en phase liquide

Vitesse de croissance	Préparation des substrats	procédé	Température
De l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$	Les dépôts sont précédés par un nettoyage in-situ des substrats (dissolution du substrat)	L'opération est conduite sous une atmosphère réductrice d' H_2 . Le creuset est refroidit lentement ($0.1^\circ\text{C}/\text{min}$)	$\approx 730^\circ\text{C}$ pour GaAs





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.3. Epitaxie Sélective

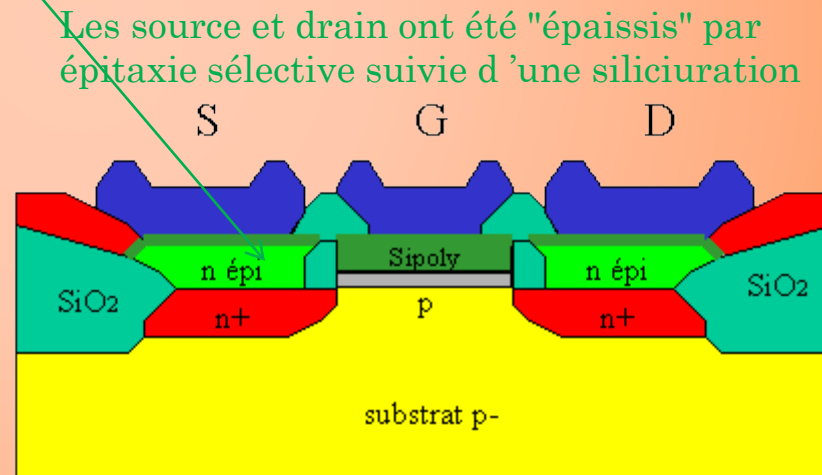
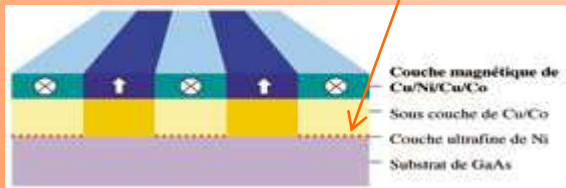
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Conditions d'obtention d'une épitaxie sélective

En fonction des gaz en présence dans les réacteurs et en fonction de la nature du matériau en surface, le phénomène d'épitaxie se produit ou non. Autrement dit, il est possible de trouver des conditions pour lesquelles on effectue une croissance sélective.

Croissance par épitaxie sélective des nanostructures Cu/Ni/Cu/Co.





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.4. Evaporation Thermique

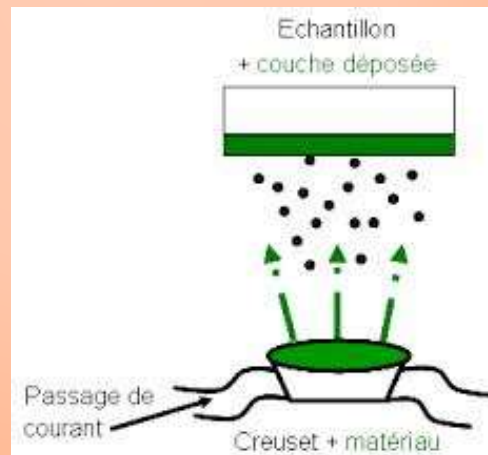
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe de l'évaporation thermique (par effet joule)

Cette technique consiste à :

- Déposer dans un premier temps des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil du matériau à évaporer dans une nacelle en tungstène, tantale, molybdène ou carbone.
- Porter la nacelle à haute température par effet Joule.
- Les grains fondent puis le métal s'évapore et se dépose sur le substrat.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Avantages et inconvénients

○ Avantages

- Technique **simple**;
- Dépôts adéquats pour le process **lift-off**.

○ Inconvénients

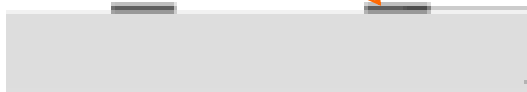
- **Contamination** potentielle par la nacelle elle-même,
- Impossibilité d'évaporer **des métaux à haute température de fusion**,
- **Limite sur l'épaisseur de la couche déposée** étant donnée la faible quantité de métal pouvant être déposée dans la nacelle.



COUCHES MINCES TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Process lift-off

Pour réaliser ces contacts



On passe par ces 6 étapes appelées lift-off

Lift-off

1



coat and pattern photoresist

2



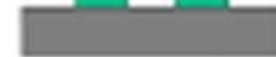
deposit thin film of desired material

3



etch photoresist with a solvent

Making metal contacts

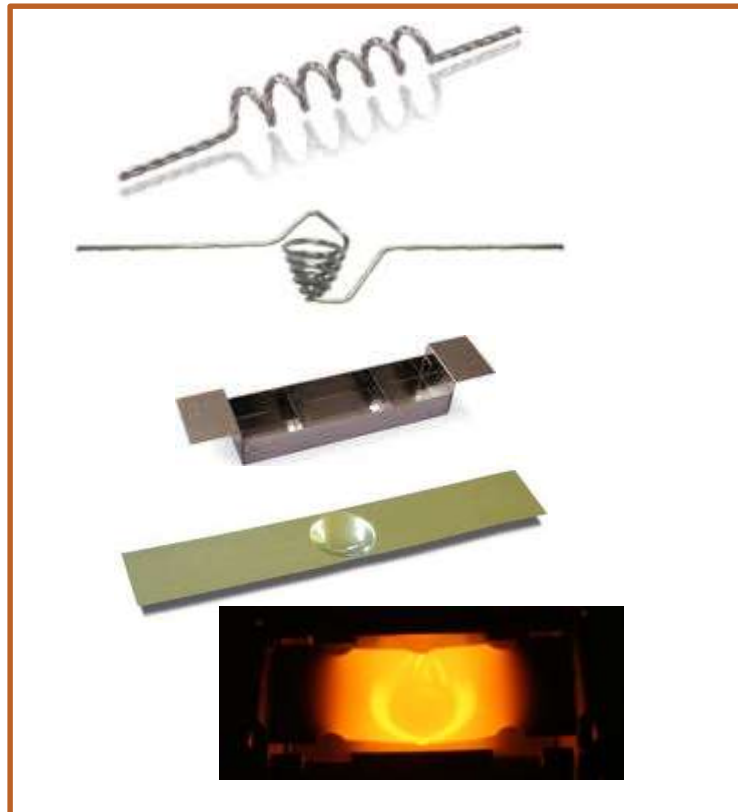


remove photoresist and the film grows it



COUCHES MINCES TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Filaments, baskets et nacelles
pour évaporateur thermique



Baskets et nacelles montées
dans un évaporateur





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.5. Evaporation par faisceau d'électrons

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons

- Déposer le matériau (des grains, petits bouts de fil,...) dans un creuset.
- L'énergie cinétique des électrons est convertie en chaleur au point d'impact.
- Le flux d'énergie est alors de l'ordre de 10^4 W.cm^{-2} .
- Le faisceau est concentré à la surface du matériau si bien que le matériau en fusion peut être contenu dans un récipient refroidi.
- En fait, seule la surface du matériau est en fusion.
- Le matériau en contact avec les parois du creuset est solide.
- Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de très grande pureté.

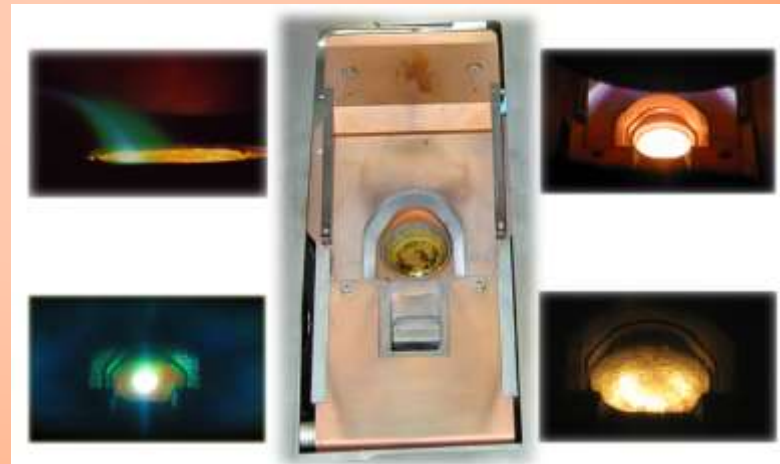
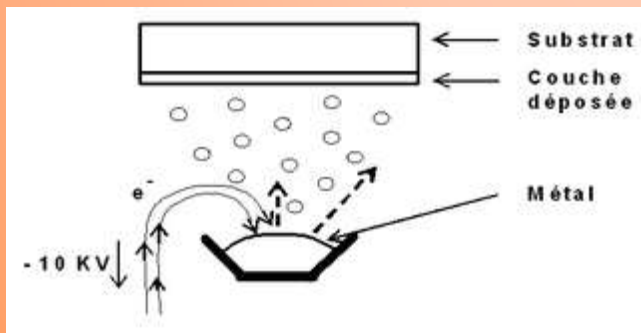
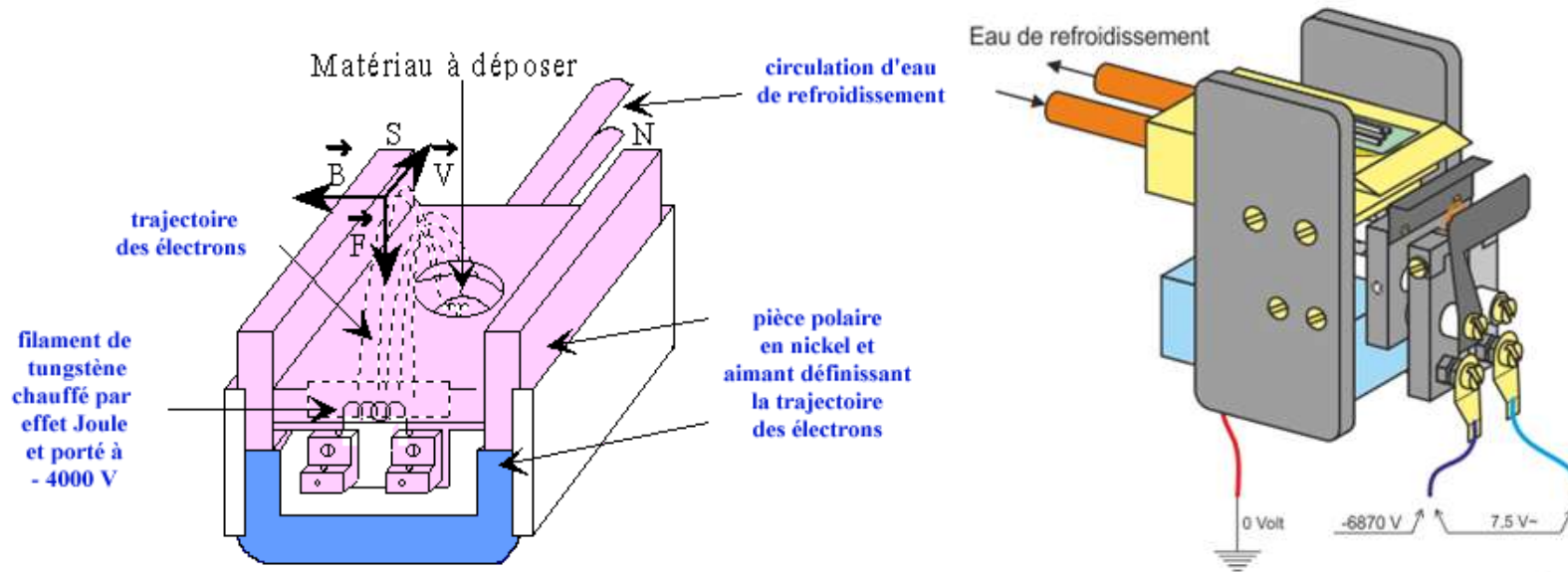


Illustration du canon à électrons d'un évaporateur à canon à électrons



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Matériaux pour évaporation
par faisceau d'électrons
(e-beam)



Différents types de
Creusets pour
e-beam



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Avantages et inconvénients de l'évaporation par faisceau d'électrons

L'avantage principal de cette technique

- Pureté des couches déposées;
- Dépôts dits "lift-off", nécessitant un flux incident proche de la normale de la surface du substrat.

Les deux inconvénients principaux liés à cette technique sont:

- Emission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats;
- Ejection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée;
- Dépôt par évaporation d'alliages est complexe et la composition de la couche déposée est difficile à maîtriser.





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.4. Pulvérisation Cathodique

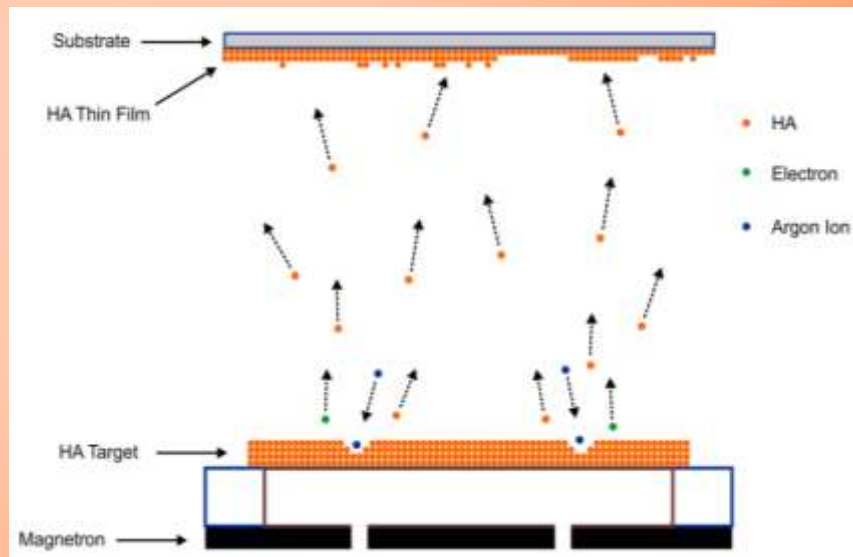
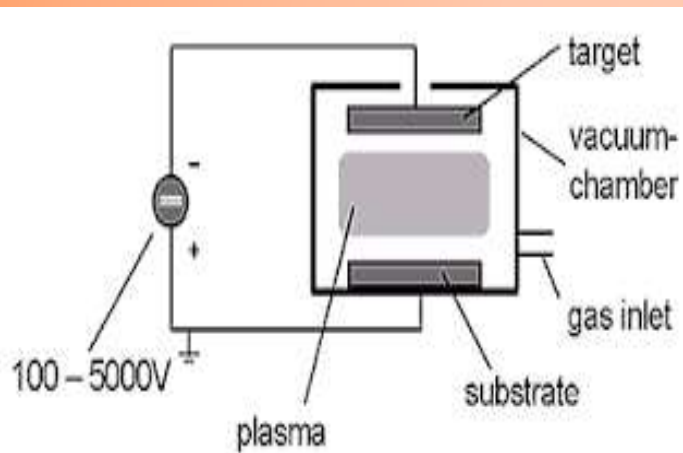
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Pulvérisation Cathodique (Sputtering)

C'est une technique de dépôt de couches minces qui permet la synthèse de plusieurs matériaux par application d'une ddp entre la cible et les parois du réacteur.

Remarque: Cette technique a été développée initialement pour déposer des couches minces métalliques difficiles à évaporer

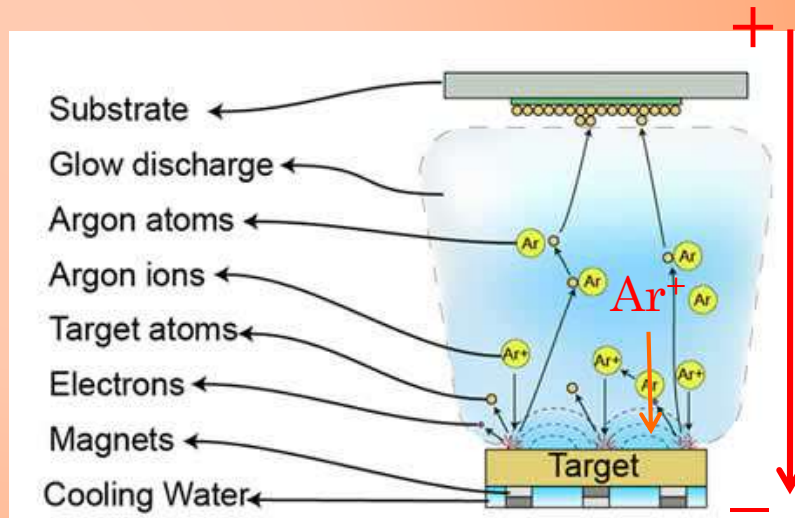


COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe du dépôt par sputtering

- Injection du gaz plasmagène (généralement Ar) à faible pression;
- Création du plasma par application d'une ddp (DC ou RF);
- Ionisation des atomes du gaz plasmagène (Ar^+);
- Accélération des ions du gaz par la ddp appliquée;
- Bombardement des atomes de la cible par les ions accélérés;
- Déposition des atomes arrachés de la cible sur le substrat.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Modes de fonctionnement de la pulvérisation cathodique

1. Mode DC (adapté aux matériaux conducteurs);
2. Mode RF (adapté pour tous les matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques);
3. Modes DC magnétron ou RF magnétron (ajout de d'aimants pour augmenter le rendement (la vitesse du dépôt))

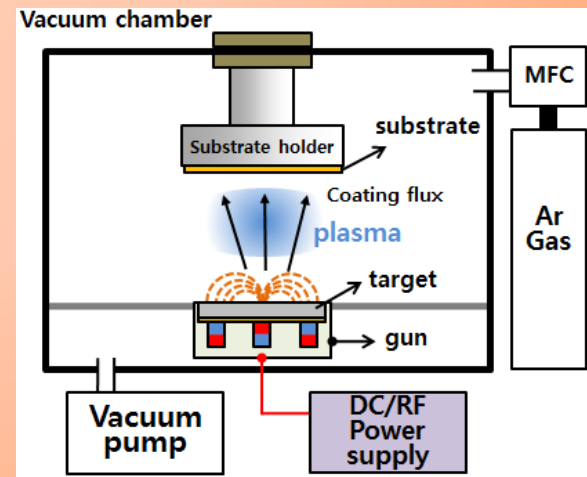
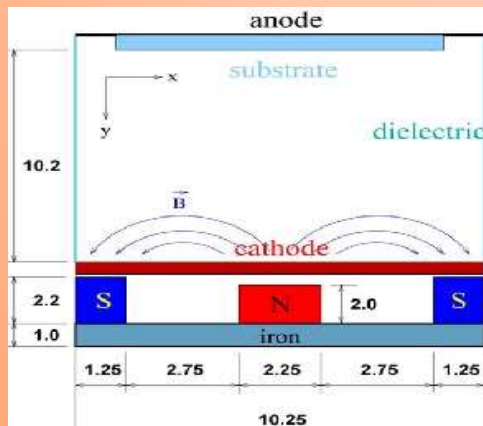
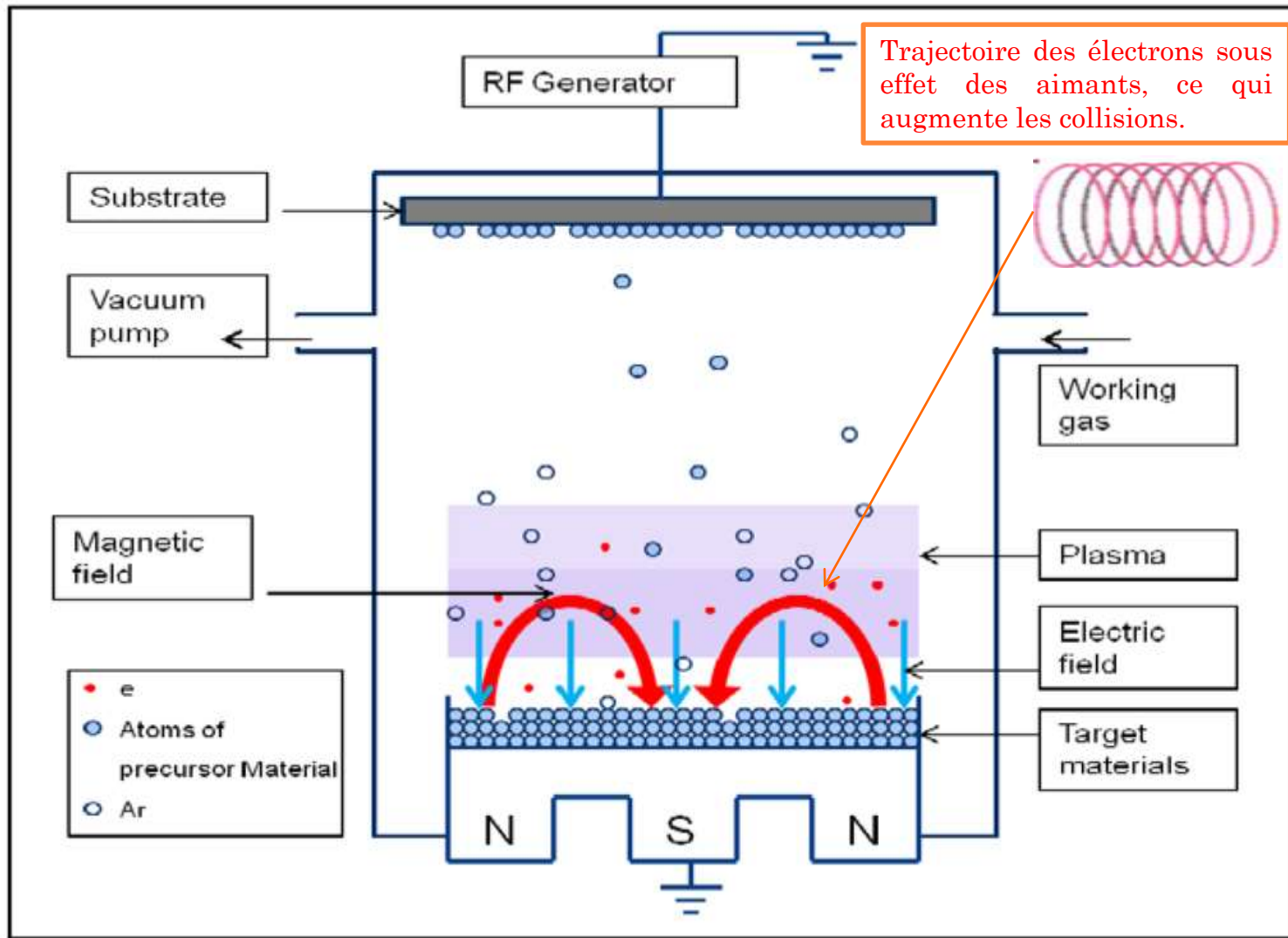


Illustration de l'effet magnétron (ajout des aimants)



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Caractéristiques du dépôt par sputtering

1. Avantages liés à cette technique

- Procédés **basse température**;
- Possibilité de pulvériser relativement facilement des **matériaux possédant de très hauts points de fusion**;
- **Composition** de la couche **proche de celle de la cible** servant de source de matériau;
- **Bonne adhérence des couches** développées et bonne couverture des marches;
- Large gamme de revêtements métalliques et céramiques possibles;
- **Accroissement de la densité** des couches en croissance;
- **Élimination des impuretés** et des espèces non suffisamment adhérentes.

2. Inconvénients de la technique

- Contrôle de croissance en couche par couche difficile;
- Vitesse de croissance limitée;
- Dégradation possible pour les substrats les plus sensibles.

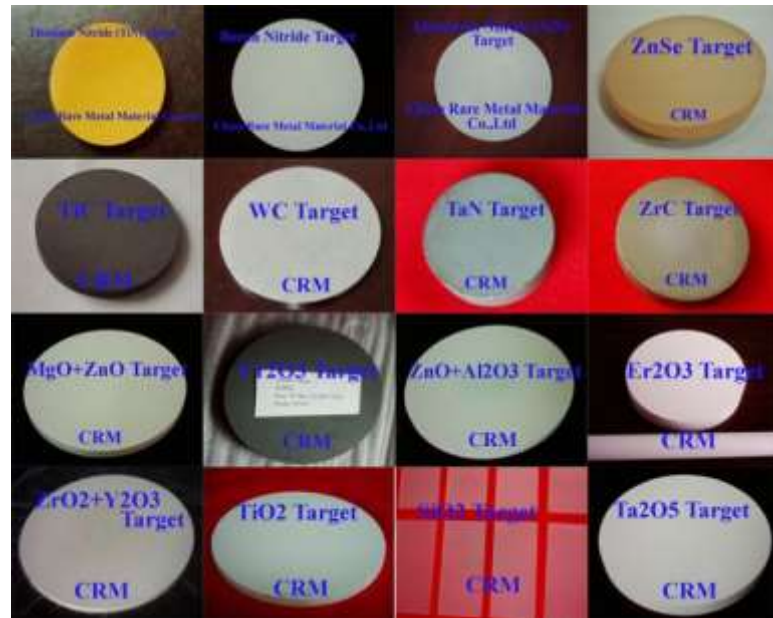


COUCHES MINCES TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Chambre



Sputter



Cibles





1-MÉTHODES PHYSIQUES

1.4. Ablation Laser

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe de fonctionnement de l'ablation laser

- Le perçage, la gravure et l'évaporation d'un matériau par un faisceau laser est un ensemble de phénomènes thermiques, le matériau passe par un échauffement thermique.
- Dans l'ablation laser, le faisceau est un laser UV qui utilise un procédé photochimique pour couper les liaisons chimiques et arracher la matière qui se dépose sur un substrat.

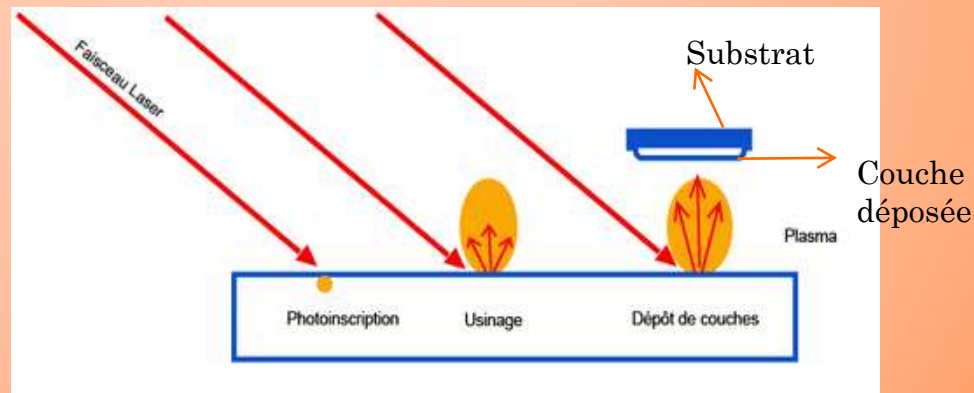
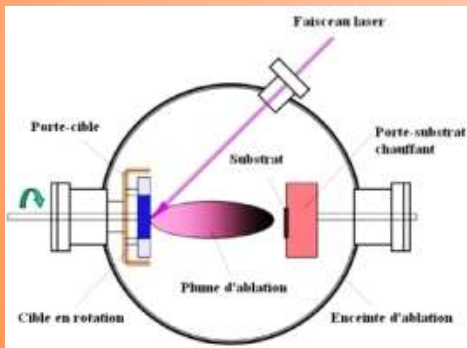
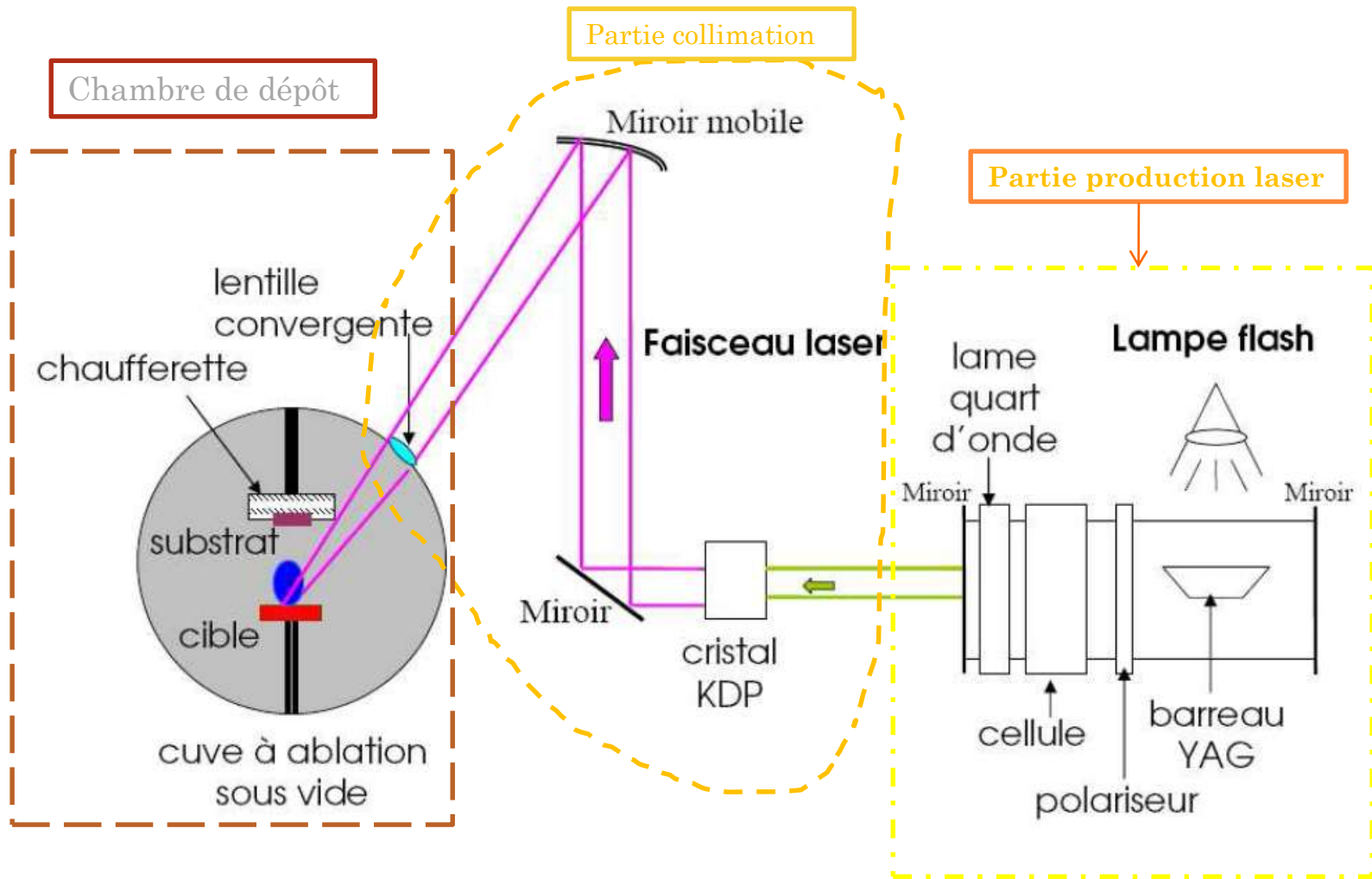


Schéma synoptique d'un appareillage d'Ablation laser



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Avantages et inconvénients de l'ablation laser

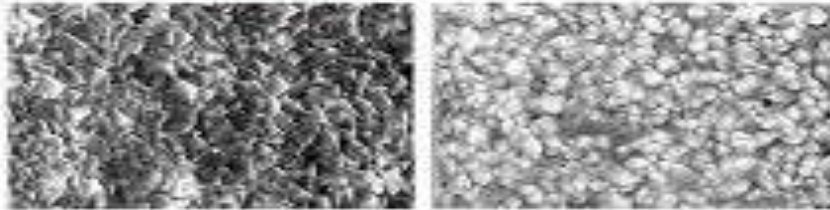
- Autorise un contrôle très précis des conditions d'utilisation. Elle peut prendre place sous ultravide ou atmosphère contrôlée, autorisant ainsi un contrôle précis de la stœchiométrie du dépôt.
- Présente peu de limites sur les substrats employables étant donné l'énergie des espèces chimiques ablatées et les conditions de dépôt.
- En revanche, elle présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui limite les dimensions des dépôts et la vitesse de dépôt.



α - Al_2O_3 growth by CVD



Example:



2-MÉTHODES CHIMIQUES



2-MÉTHODES CHIMIQUES

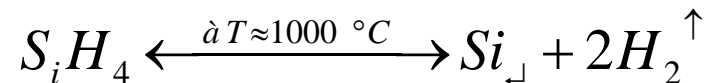
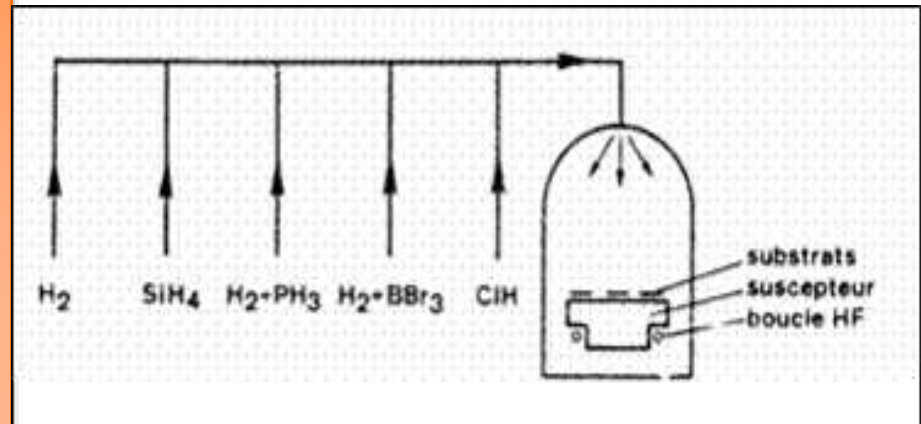
2.1. Epitaxie Phase Vapeur

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Epitaxie en phase vapeur

- Epitaxie en phase vapeur est largement utilisée pour le **silicium** et ainsi que les **semi-conducteurs III-V**
- Elle consiste à **pyrolyser** un composé gazeux contenant le matériau à déposer au voisinage de la surface du substrat porté à des températures élevées de l'ordre de 1000 °C.
- Dans le cas du silicium, le composé gazeux utilisé est le **silane** ($\text{SiH}_4 \equiv$ Tetrahydruure de silicium) qui se décompose à haute température selon la réaction ci-contre.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Résumé des points principaux relatifs à l'épitaxie en phase vapeur

Vitesse de croissance	Préparation des substrats	Dopage	Température
De l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$	Les dépôts sont précédés par une attaque chimique in-situ des substrats (dans le cas du Si, on utilise des vapeurs chlorhydriques)	Dopage au cours de l'élaboration de la couche \Rightarrow un profil uniforme	(température substrat) $\approx 1000\text{ }^\circ\text{C}$



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Autres types d'épithaxie phase vapeur

- MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition
- MPCVD : Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition



Remarque importante sur la technique d'épithaxie

- N'importe quel matériau ne peut pas être épithaxié par n'importe quelle technique d'épithaxie et sur n'importe quel type de substrat.
- Il est nécessaire de chercher pour chaque matériau quelle(s) technique(s) d'épithaxie et quel(s) type(s) de substrat sont nécessaires, et ce, pour une application déterminée.





2-MÉTHODES CHIMIQUES

2.2. Electrodeposition

COUCHES MINCES

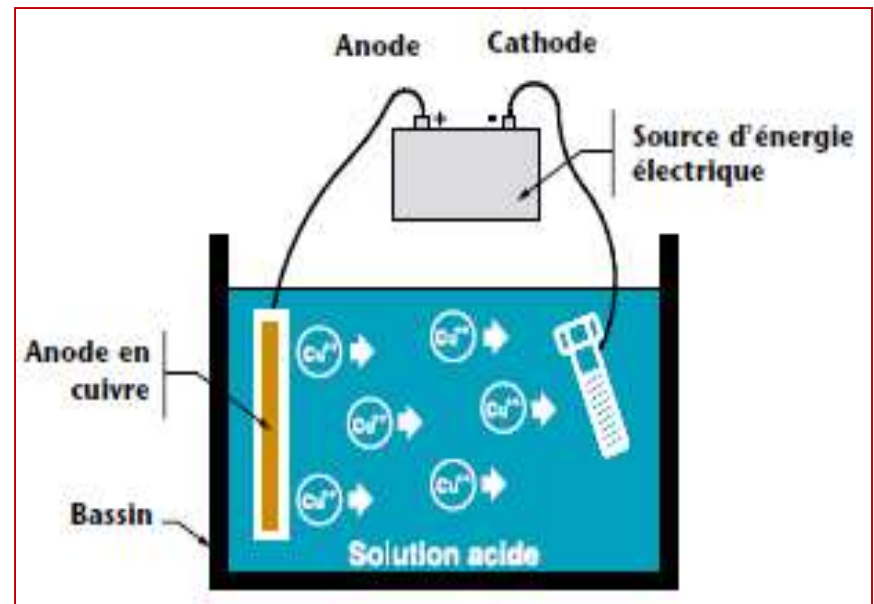
TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe de l'électrodéposition

Le substrat ou la pièce à recouvrir par électrodéposition est placée, après un nettoyage adéquat, dans une cuve contenant un sel métallique en solution.

Le substrat ou la pièce est connecté au pôle négatif alors que le métal à déposer est connecté au pôle positif.

Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur le substrat ou la pièce et forment un film métallique.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Condition pour que le dépôt se réalise

Il faut se mettre dans des conditions qui ne favorisent pas la réduction du solvant.

Il faut donc que le dégagement d'hydrogène se trouve à un potentiel plus bas que le potentiel de réduction du métal à la fois sur le matériaux substrat et sur le métal lui-même.





2-MÉTHODES CHIMIQUES

2.3. Sol-Gel

COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel correspond à l'abréviation « **solution-gélification** ». Il s'apparente à celui qu'utilisent les chimistes pour fabriquer un matériau polymère.

Intérêt des gels

L'intérêt accordé aux gels ne se limite pas à leurs propriétés physico-chimiques, mais il est lié aussi et surtout aux **importantes possibilités qu'offre l'état colloïdal** dans le domaine de l'élaboration des matériaux.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Matériaux de base pour sol-gel

Les solides de basse dimensionnalité, préparés à partir d'un empilement de feuillets ou d'une juxtaposition de fibres sont considérés comme des matériaux de choix pour les procédés sol-gel.

Pourquoi ce choix

La possibilité d'ajuster la viscosité des sols et des gels nous permet d'élaborer facilement des films par trempage (**dipping**), pulvérisation (**spray**) ou dépôt à la tournette (**spin-coating**).

Quel est le résultat?

Augmentation considérable de l'anisotropie initiale du matériau, avec une amélioration notable de la réactivité chimique



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Précurseurs du sol-gel

Les précurseurs (réactifs chimiques qui permettent d'amorcer la réaction) sont, pour sol-gel, soit des alcoolates (alcoxyde de formule $M(OR)_n$ où M est un métal, par exemple Zn, et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou bien des sels métalliques.

Voies de synthèse sol-gel

Il existe 02 voies:

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Voie inorganique ou colloïdale

Avantage

Cette voie est peu chère.

Inconvénient

Difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

Remarque:

Elle est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

Voie métallo-organique ou polymérique

Avantage:

Cette voie permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Inconvénient

Cette voie est relativement coûteuse



COUCHES MINCES

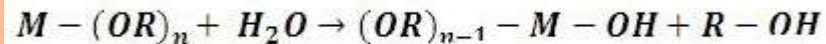
TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Étapes de la réaction sol-gel

1. Synthèse du « sol »

La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse.

Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ».



Qui est une réaction d'hydrolyse



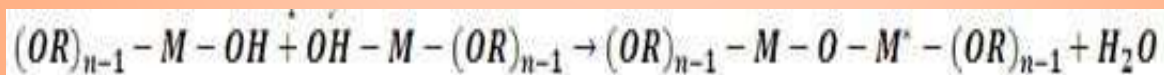
COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Étapes de la réaction sol-gel

2. Formation du « gel »

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool, on parle d'alcogel.



Qui est une réaction de condensation-polymérisation



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Étapes de la réaction sol-gel

3. Séchage

L'obtention d'un matériau, à partir du gel, passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool, ou l'eau, puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie.

Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux .

N.B.: Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Étapes de la réaction sol-gel

3. Séchage (suite)

Différents types de séchage

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

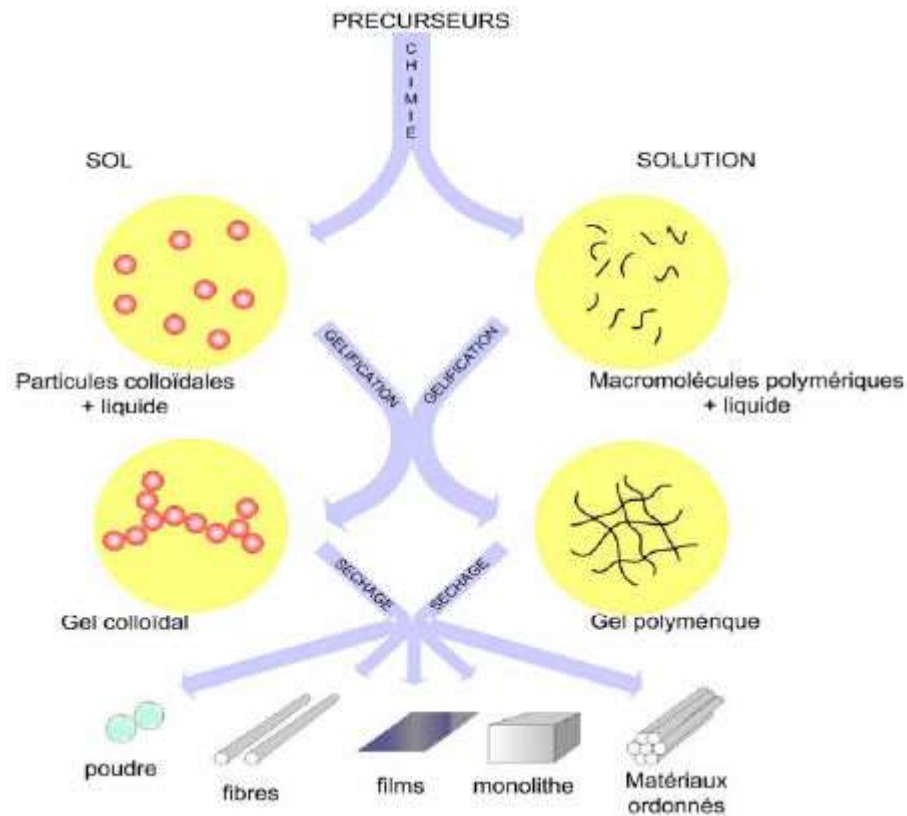
- ❑ Xérogel : Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% (obtention de structures vitreuses)
- ❑ Aérogel : Séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume (structure très ouverte avec une grande macroporosité).



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol - gel.



COUCHES MINCES

TECHNIQUES D'ÉLABORATION

Avantage de la technique sol-gel

Les plus significatifs, sont:

- Grande pureté et homogénéité des solutions (les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution)
- Contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules.

