



NO 904.813

CLASSIF. INTERNAT.: G01N

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

MIS EN LECTURE LE: 15 Septembre 1986

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention

Vu le procès-verbal dressé le 23 Mai 1986 A 15h 00

à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : MINISTERE DE LA REGION WALLONNE INSPECTION GENERALE DE L'ENERGIE
Avenue Prince de Liège 7, 5100 Namur (Jambes)(BELGIQUE)

REPR. PAR Cabinet Vigneron à 1150 Bruxelles
un brevet d'invention pour PROCEDE D'ANALYSE CHIMIQUE D'UN FILM DEPOSE SUR UN
SUBSTRAT PAR PULVERISATION CATHODIQUE ET APPAREIL POUR LA MISE EN OEUVRE DE CE
PROCEDE.(INV.: M. Hecq)

ARTICLE 2.- Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 Juin 1986

PAR DELEGATION SPECIALE

Le Directeur

L. WUYTS

Demande de
BREVET D'INVENTION
pour

Procédé d'analyse chimique d'un film déposé sur un
substrat par pulvérisation cathodique et appareil
pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Déposée par :

MINISTERE DE LA REGION WALLONNE
Inspection Générale de l'Energie

Inventeur : Michel HECQ.

Procédé d'analyse chimique d'un film déposé sur un substrat par pulvérisation cathodique et appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé.

La présente invention a pour objet un procédé d'analyse chimique d'une couche mince ou film déposé sur un substrat, supporté par une anode, par pulvérisation cathodique sous vide, soit en courant continu, soit en radio-fréquence, au cours de laquelle l'impact des ions sur une cible provoque l'émission de particules neutres, d'ions, de photons et d'électrons secondaires, ces derniers étant accélérés par la tension de la cathode et interagissant avec la matière du film en cours de formation.

La pulvérisation cathodique, qui est une technique bien connue pour le dépôt de matériaux en couche mince ou pour le traitement de surfaces, a déjà fait l'objet de plusieurs ouvrages, tels que " Thin Film Process " , édité par J.L. Vossen et W. Kern, Academic Press (1978) .

On sait que la plupart des composés inorganiques peuvent être synthétisés en couches minces ou films par pulvérisation cathodique et ce, y compris des composés thermodynamiquement instables à l'état massif.

Schématiquement, on peut décrire le procédé connu de pulvérisation cathodique de la manière suivante : le composé ou un mélange des éléments à pulvériser est placé, sous forme solide, sur une cathode disposée dans une enceinte étanche à l'atmosphère et est polarisé par une tension négative de quelques milliers de volts. Si la distance cathode-anode est suffisante pour la pression du gaz

considéré, il s'établit une décharge luminescente et la surface du composé que supporte la cathode est alors pulvérisée par les ions positifs du plasma, les particules pulvérisées traversant le plasma et se condensant sur les parois solides qui sont en regard de la cible. Si en outre, la pression de la décharge électrique est établie à partir de gaz réactifs, des réactions chimiques entre les particules pulvérisées et particules de gaz peuvent se produire et conduire à des dépôts chimiquement différents du matériau cible. Un substrat, sur lequel se forme le film, est supporté par une anode et ce film, pendant sa croissance, subit le bombardement de photons, d'électrons et d'ions.

Comme le processus qui détermine la composition et la microstructure du film n'est pas toujours contrôlé, ni même bien connu, des méthodes ont été développées, d'une part, pour établir des corrélations entre les variables physico-chimiques du plasma et la composition du film, les caractéristiques électriques du plasma étant déterminées par des sondes de Langmuir, tandis que la composition dudit plasma est déterminée par spectroscopie d'émission et spectrométrie de masse et, d'autre part, pour mesurer la composition chimique et la microstructure du film.

Les méthodes qui utilisent le plasma, à savoir spectroscopie d'émission et spectrométrie de masse, présentent l'inconvénient de ne donner, dans les meilleurs des cas, qu'une information indirecte sur la composition du film. En ce qui concerne la mesure de la composition et la microstructure du film, les méthodes d'analyse connues, telles que décrites dans une étude comparative publiée par Werner et Garten (Reports on Progress in Physics, volume 47, n° 3, 1984), présentent l'inconvénient de ne pouvoir être effectuées en cours de formation du film. En effet, ces méthodes ne

peuvent être mises en oeuvre in situ pendant la formation du film car elles nécessitent un vide poussé.

L'invention a pour but de remédier à ces inconvénients et de procurer un procédé d'analyse chimique fiable du film en cours de formation, c'est-à-dire un procédé qui permet, à tout moment et pendant cette formation, d'obtenir des informations précises quant à la composition et la microstructure du film.

A cet effet, suivant l'invention, ce procédé consiste à faire l'analyse chimique du film, in situ, en continu et pendant sa formation, en utilisant les rayons X caractéristiques et continus dont l'émission est excitée par l'interaction des électrons secondaires précités avec la matière du film en cours de formation.

Suivant l'invention, on effectue l'analyse chimique susdite par spectrométrie, sous vide, des rayons X caractéristiques et continus précités.

L'invention a également pour objet un appareil pour la mise en oeuvre du procédé susdit.

Suivant l'invention, cet appareil comprend deux enceintes à vide distinctes, l'une contenant un dispositif à pulvérisation cathodique, l'autre un spectromètre à rayons X, communiquant entre elles par un conduit dont l'axe est incident au substrat sur lequel se forme le film.

L'invention a enfin pour objet un substrat recouvert d'un film par pulvérisation cathodique suivant le procédé précité et obtenu à l'aide de l'appareil susdit.

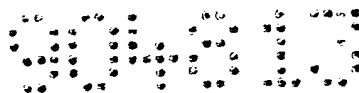
D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description des dessins annexés au présent mémoire et qui illustrent le procédé suivant l'invention et représentent, à titre d'exemple non limitatif, une forme de réalisation particulière de l'appareil suivant l'invention.

La figure 1 est une vue schématique , en élévation et avec brisures partielles, illustrant le procédé suivant l'invention et montrant l'appareil pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Les figures 2 à 6 sont des diagrammes montrant des résultats d'essais réalisés suivant le procédé selon l'invention.

Le procédé suivant l'invention est destiné à permettre l'analyse chimique, in situ, en continu et pendant sa formation, d'un film obtenu par pulvérisation en courant continu ou radio-fréquence. Lors de la pulvérisation, il y a, sous l'impact des ions sur la cible, émission de particules neutres, d'ions, de photons et d'électrons secondaires. Ces derniers ont une énergie moyenne de l'ordre de quelques électrons-Volts, mais si la décharge électrique est de type capacitif, ces électrons sont accélérés par la tension de la cathode et acquièrent une énergie correspondant à la différence de potentiel entre la cathode et le plasma. Le libre parcours moyen de ces électrons est supérieur à la distance cathode-substrat , ce qui signifie qu'ils arrivent sur l'anode sans perte d'énergie. On sait, voir notamment l'ouvrage de B. Chapman " Glow Discharge Processes", page 126, que lesdits électrons sont principalement responsables de l'élévation de température du substrat et qu'ils peuvent également interagir avec la matière en excitant l'émission des rayons X caractéristiques et continus. Ce sont ces rayons X caractéristiques émis qui sont utilisés pour l'analyse chimique du film en cours de croissance, cette analyse étant effectuée, sous vide, par spectrométrie au cours de la pulvérisation cathodique.

L'appareil suivant l'invention pour la mise en oeuvre du procédé susdit, est représenté à la figure 1 et comprend deux enceintes à vide distinctes 1 et 2 reliées entre elles par un conduit 3 dont l'axe 4 est incident au substrat 5 sur lequel se forme le film. L'enceinte 1 con -



tient le dispositif de pulvérisation cathodique tandis que l'enceinte 2 renferme le spectromètre à rayons X. Une vanne 6, telle que vanne à tiroir, est prévue dans le conduit 3 reliant les enceintes 1 et 2 et est agencée pour permettre d'isoler ces dernières l'une de l'autre.

Le dispositif de pulvérisation cathodique comprend une cathode refroidie 7 et une anode chauffante 8, qui supporte le substrat 5, agencées dans l'enceinte 1 en regard l'une de l'autre. Un drapeau 9, pour la prépulvérisation, et une microbalance à quartz vibrant 10, pour le contrôle de la vitesse de dépôt de la matière sur le substrat 5, sont supportés dans l'enceinte 1 entre la cathode 7 et l'anode 8. Ledit dispositif comprend encore des moyens 11 associés à l'enceinte 1 pour assurer le vide dans cette dernière ainsi que des moyens, non représentés, pour alimenter la cathode 6 soit en courant continu, soit en radio-fréquence. Dans le cas où la cathode est alimentée en radio-fréquence, un adaptateur d'impédance doit être disposé entre le générateur de radio-fréquence et la cathode 6.

Les moyens 11 susdits assurant le vide dans l'enceinte 1 sont constitués par une pompe turbomoléculaire 12 de 200 l/s et une pompe à sublimation de titane munie d'un piège à azote liquide 13, ces pompes étant raccordées à l'enceinte 1 par un conduit 14. Dans ce dernier est agencée une vanne 15, telle que vanne à tiroir, destinée à permettre l'isolation de l'enceinte 1 des pompes 12 et 13. Pour contrôler le vide résiduel, il est prévu, dans la portion de conduit 14 comprise entre la vanne 15 et l'enceinte 1, un spectromètre de masse quadripolaire 16.

L'enceinte 2, qui comprend le spectromètre à rayons X, est équipée de moyens 17, qui lui sont propres, pour y faire le vide, ces moyens 17 étant constitués par une pompe turbomoléculaire 18 de 150 l/s et une pompe rotative biétagée 19 réunies à ladite enceinte par un conduit 20.

Le spectromètre peut soit être un spectromètre à focalisation ou à dispersion d'énergie comme ceux qui sont utilisés en microsonde électronique, soit un spectromètre à réseau ou encore, comme représenté à la figure 1, un spectromètre tel qu'utilisé dans un appareil à fluorescence X, qui est à dispersion de longueur d'ondes à partir de cristaux plans 21. Ce spectromètre comprend, dans l'enceinte 2, des fentes de Soler 22 disposées à l'extrémité du conduit 3 reliant les enceintes 1 et 2, suivant l'axe 4 dudit conduit, un porte-cristal supportant les cristaux plans 21 orientés de manière à ce que l'axe 4 précité soit incident auxdits cristaux et un compteur à flux gazeux 23 dont l'axe 24 coupe l'axe 4 au niveau des cristaux plans 21. Les cristaux utilisés sont adaptés aux rayons X mous (ADP, TIAP et Stéarate de Pb). Le compteur 23 fonctionne à une pression réduite de 200 Torr avec un mélange Ar et CH_4 à 10% et est muni d'une fenêtre de $1\mu\text{m}$ en polypropylène. Un hublot 25 est avantageusement prévu dans l'enceinte 1 pour observer la décharge.

Les résultats d'essais repris ci-après font ressortir les avantages du procédé suivant l'invention.

Un dépôt par pulvérisation cathodique doit toujours être précédé d'une période de prépulvérisation au cours de laquelle la décharge a lieu entre la cathode 7 et le drapeau 9 cachant complètement le substrat 5. Cette opération de prépulvérisation a pour but d'éliminer les couches absorbées ou les composés chimiques (oxydes,...) formés sur les parois de l'enceinte 1 ou sur la cible pendant la remise de ladite enceinte à la pression atmosphérique. On évite ainsi que les contaminants s'incorporent au film pendant sa formation. Le temps consacré à cette période de prépulvérisation doit être aussi court que possible. Grâce au procédé suivant l'invention, ce temps peut

être déterminé si on suit l'évolution, au cours du temps, de l'émission X provenant d'un contaminant tel que l'oxygène (tableau I).

Tableau I.

Temps (min.)	R ⁽¹⁾ K ∝ (0)
4	2,90
14	0,20
22	0 ⁽²⁾

(1) $R = (I - I_b) / I_b$ où I est l'intensité au maximum du pic et I_b le bruit de fond. I_b est essentiellement produit par le rayonnement de freinage des électrons rapides dans la couche mince, c'est le fond continu du spectre d'émission X. R est donc indépendant du courant d'électrons pour une composition constante du matériau et des conditions de comptage identiques.

(2) Le pic est indiscernable du bruit de fond.

La limite de détection pour l'oxygène dans le silicium se calcule par la relation suivante (E. Bertin "Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analyses", p.531):

$$C_{DL} = (3/m) (I_b / T_b)^{1/2}$$

où m est l'intensité au pic en C/S par % de l'élément à doser, T_b est le temps consacré au comptage du bruit de fond (100s) et en se référant à une synthèse de SiO_2 (cible de silicium, mélange Ar et O_2 (20%) , $m = 213,8$ et

$I_b = 51$ C/S (à $124^\circ 20'$, réflexion sur TIAP) avec

$C_{DL} = 0,01$ ou 100 ppm en fraction massique % pour $T_b = 100s$.

Dans certaines circonstances, une diffusion d'atomes du substrat dans le film, a été constatée.

En déposant des films In : Sn (90% In et 10% Sn), en régime courant continu et en atmosphère Ar-O₂, sur du verre ordinaire, on a constaté que la raie K_α (Na) persistait pendant un temps supérieur au temps nécessaire pour avoir un recouvrement suffisant afin d'absorber complètement le rayonnement K_α (Na) du substrat.

La profondeur utile d'analyse est principalement déterminée par l'énergie d'excitation des électrons et le coefficient d'absorption du rayonnement X dans une moindre mesure. La profondeur à laquelle les électrons ont une énergie égale à l'énergie critique est estimée par la relation suivante (R. Bador, A. Roche, G. Bouyssoux et M. Romand " Spectrochemica Acta" 33 B, page 437, 1978) :

$$R_e = 250 \frac{A}{\rho Z^{n/2}} (E_o^n - E_c^n) \text{ avec } n = 1,2 / (1 - 0,29 \log Z)$$

E_c est l'énergie critique pour K_α (Na) : 1,041 KeV

E_o est l'énergie des électrons incidents : 3,8 KeV

En supposant une matrice en In n=2,35 Z=49 A=114,8 ρ=7,3

$$R_e = 908 \text{ Å}$$

En supposant une matrice en In₂O₃ n=2,30 Z=44,7 A=103,4 ρ=7,18

$$R_e = 932 \text{ Å} . \text{ La fraction du rayonnement X absorbé pour une}$$

profondeur de 900 Å sera $\exp - [(\mu/\rho) \rho t / \sin \psi]$ où ψ est

l'angle d'émergence du rayonnement X (45°), t l'épaisseur ($\rho t = 6.7.10^{-5} \text{ gr/cm}^2$) et μ/ρ le coefficient absorption massique pour K_α (Na) dans In (7500).

On trouve que 50% du rayonnement est absorbé par 900 Å d'In. La profondeur utile d'analyse est donc déterminée par l'énergie d'excitation des électrons.

En suivant l'évolution de la raie K_{α} du Na en fonction du temps de dépôt, on constate, comme montré à la figure 2 où a été porté le rapport (I_o/I_b) de la raie K_{α} Na en fonction de la masse déposée à la microbalance, que l'émission K_{α} du Na disparaît pour une épaisseur de l'ordre de $2100 \text{ \AA}$, si le film déposé est In_2O_3 . Lorsqu'on dépose de l'In métallique, le sodium est détectable même pour des épaisseurs de l'ordre de $6000 \text{ \AA}$. Pour une même épaisseur, la concentration en sodium est d'autant plus grande que la température du substrat est plus élevée, voir figure 3.

En étudiant le dépôt de Si sur des électrodes d'Al préalablement déposées sur quartz fondu, on constate également une diffusion d'Al dans le Si. Au tableau II, on a reporté l'intensité de la raie $\text{Al}K_{\alpha}$ en fonction du temps :

Tableau II.

Temps (min.)	I_o (C/S)	K_{α} (Al)	RK_{α} (Al)
20		900	30
25		415	13,8
58		41	1,3
160		34	1,0

Dans ces conditions expérimentales, la vitesse de dépôt déterminée par la microbalance est de $28,9 \text{ U.A./min.}$, ce qui correspond à environ $50 \text{ \AA /min}$ de Si sur Al. Le pic d'Al aurait du disparaître au bout de 51 min., soit $2550 \text{ \AA}$, épaisseur au bout de laquelle l'énergie des électrons est inférieure à l'énergie critique de K_{α} Al. Or la raie de l'Al est encore nettement visible après 160 min. de dépôt, l'Al a donc diffusé dans le Si. La diffusion de l'Al est confirmée par la résistivité du film qui vaut $6.10^{-2} \Omega.\text{cm}$ au lieu de $1.10^6 \Omega.\text{cm}$ pour un film déposé directement sur quartz.

Comme les couches d' $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ont un grand intérêt technologique puisqu'elles sont à la fois conductrices et transparentes, on a également synthétisé des films de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ en régime courant continu, à partir d'une cible d'alliage In 90% et Sn 10% et en utilisant un mélange d'argon et d'oxygène. Plusieurs films, à différents pourcentages d'oxygène et en mesurant chaque fois le rapport $R(I_o/I_b)$ de la raie OK_α , ont été réalisés. Ce rapport dépend de la quantité d'oxygène dans le film. Si on porte le rapport R en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange (figure 4), on constate qu'au-delà de 2%, R est constant et qu'en deçà il décroît indiquant par là un appauvrissement en oxygène dans le film. La transmission à 500 nm varie de manière parallèle, elle diminue fortement à partir de 2% (figure 5). La résistivité par contre diminue presque linéairement avec une diminution de la composition en oxygène du mélange jusqu'à 1% en O_2 où l'on observe une discontinuité qui correspond au passage d'un film oxygéné à un film métallique (figure 6).

Les caractéristiques les plus intéressantes, transmission 90% et résistance en $\Omega/\square = 5,15$ (résistivité = $3,6 \times 10^{-4}$) sont obtenues quand R de la raie OK_α est inférieur de 10% à la valeur plateau (figure 4), ce qui correspond à un pourcentage en oxygène de 1,8%.

Une fuite de l'enceinte à vide est mise en évidence par l'incorporation d'oxygène dans le film. Normalement, en l'absence de fuite, le rapport R (I_o/I_b) de la raie OK_α de l'oxygène tend vers 0 au cours de la prépulvérisation. S'il y a entrée d'air, R tend vers une valeur non nulle, comme cela ressort du Tableau III repris ci-après.

Tableau III

Temps (min.)	R K_{α} (O)
5	3,2
11	1,7
18	1,4
137	1,4

Il arrive, en cours de pulvérisation cathodique, que la cible se brise par usure ou choc thermique. Lorsque cela se produit, le support de la cible est pulvérisé et des atomes du support contaminent le film. L'analyse des rayons X émis permet donc, pendant la formation du film et en rendant décelable la présence desdits atomes du support dans le film, de constater immédiatement l'anomalie.

Il doit être entendu que l'invention n'est nullement limitée à la forme de réalisation décrite et que bien des modifications peuvent être apportées à ces dernières sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDEICATIONS :

- 1) Procédé d'analyse chimique d'une couche mince ou film déposé sur un substrat, supporté par une anode, par pulvérisation cathodique sous vide, soit en courant continu, soit en radio-fréquence, au cours de laquelle l'impact des ions sur une cible provoque l'émission de particules neutres, d'ions, de photons et d'électrons secondaires, ces derniers étant accélérés par la tension de la cathode et interagissant avec la matière du film en cours de formation, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à faire l'analyse chimique du film, in situ, en continu et pendant sa formation, en utilisant les rayons X caractéristiques et continus dont l'émission est excitée par l'interaction des électrons secondaires précités avec la matière du film en cours de formation.
- 2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'analyse chimique susdite par spectrométrie, sous vide des rayons X caractéristiques et continu-précités.
- 3) Procédé tel que décrit ci-avant ou illustré aux dessins annexés.
- 4) Appareil pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 2 et 3, caractérisé en ce qu'il comprend deux enceintes à vide distinctes, l'une contenant un dispositif à pulvérisation cathodique, l'autre un spectromètre à rayons X, communiquant entre elles par un conduit dont l'axe est incident au substrat sur lequel se forme le film.
- 5) Appareil suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'une vanne, telle que vanne à tiroir, est prévue dans le conduit reliant les deux enceintes à vide susdites et agencée pour permettre de les isoler l'une de l'autre.

- 6) Appareil suivant l'une ou l'autre des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le dispositif à pulvérisation cathodique comprend une cathode refroidie et une anode chauffante supportant le substrat, sur lequel se forme le film précité, agencées dans l'enceinte susdite en regard l'une de l'autre, un drapeau de prépulvérisation et une microbalance, à quartz vibrant, de contrôle de la vitesse de dépôt, sur le substrat, de la matière constituant le film susdit qui sont supportés dans l'enceinte entre la cathode et l'anode, ainsi que des moyens, associés à l'enceinte, pour assurer le vide dans cette dernière et des moyens d'alimentation de la cathode.
- 7) Appareil suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les moyens précités pour assurer le vide dans l'enceinte contenant le dispositif de pulvérisation sont constitués par une pompe turbonucléaire et une pompe à sublimation de titane munie d'un piège à azote liquide, ces pompes étant raccordées à l'enceinte par un conduit.
- 8) Appareil suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend une vanne, telle que vanne à tiroir, agencée dans le conduit reliant les pompes à l'enceinte afin de permettre d'isoler cette dernière des pompes.
- 9) Appareil suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend, associé au conduit reliant les pompes à l'enceinte, un spectromètre de masse quadripolaire destiné au contrôle du vide résiduel dans ladite enceinte, ce spectromètre étant agencé dans la section du conduit comprise entre la vanne précitée et l'enceinte.
- 10) Appareil suivant l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la cathode est alimentée en courant continu.
- 11) Appareil suivant l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la cathode est alimentée

904813

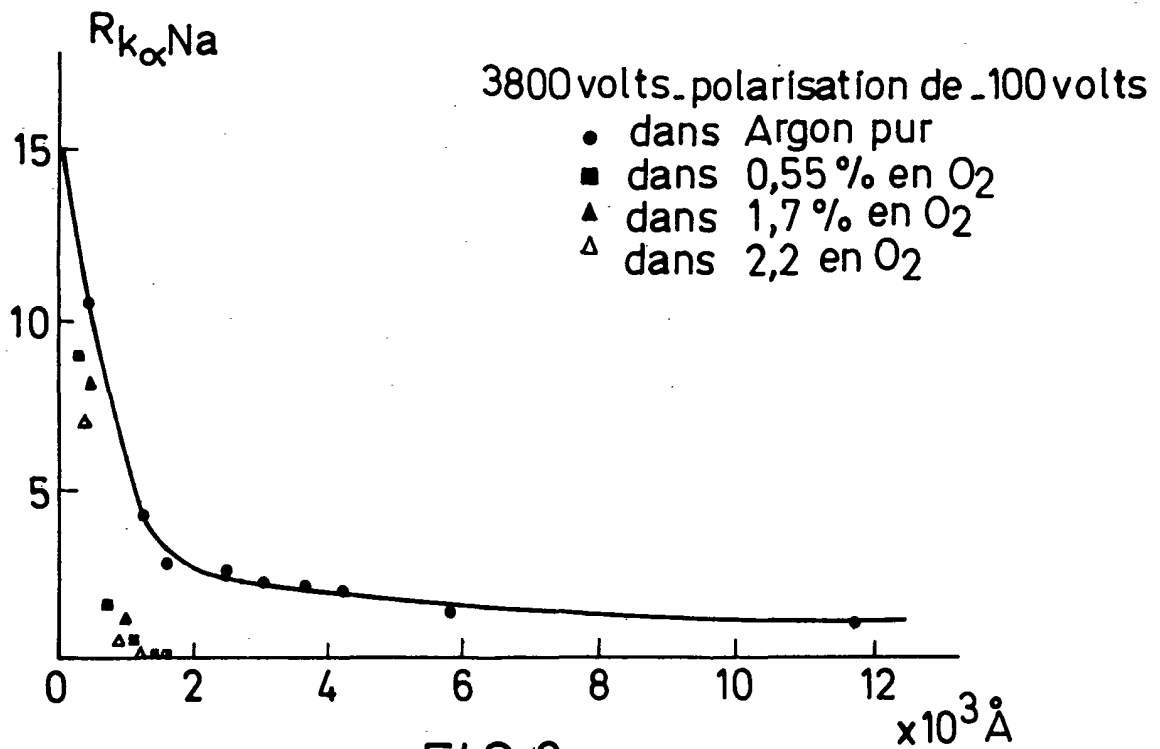


FIG.2.

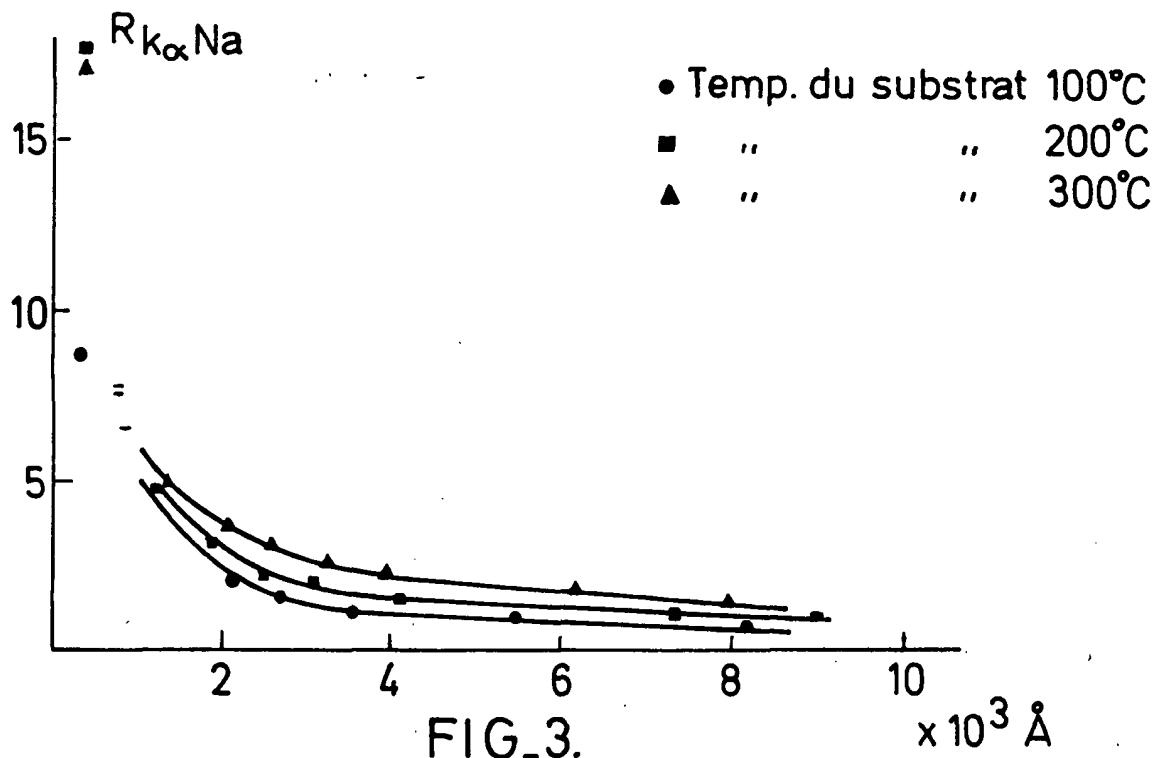
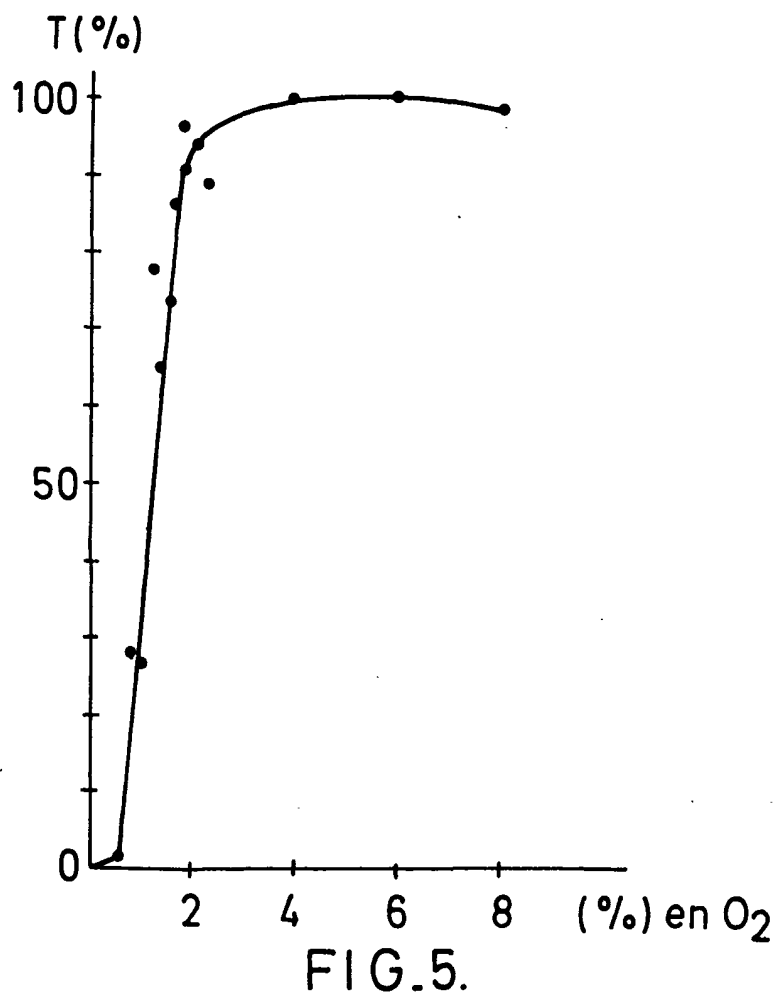
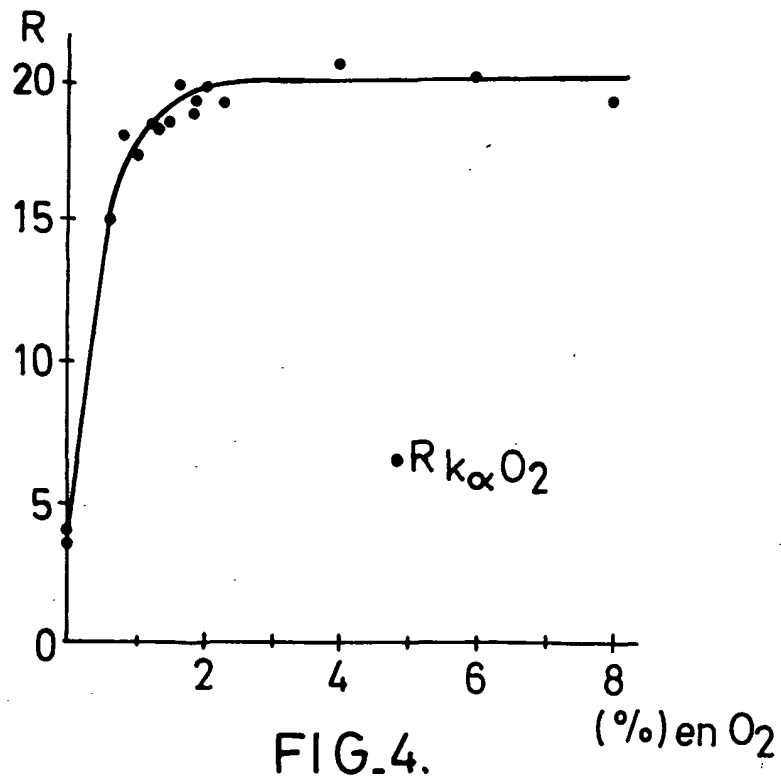


FIG.3.

Le 23 mai 1966
Pell

904813



le 23 mai 1986
(Signature)

904813

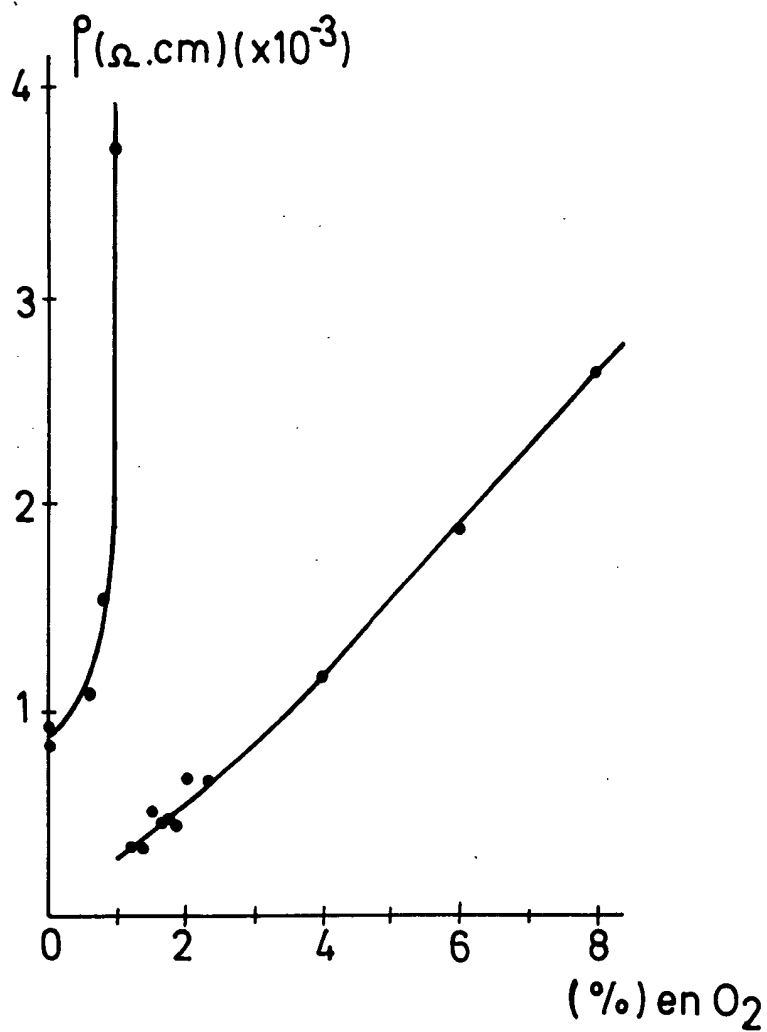


FIG.6.

h23 mai 1986
All