CEA-R 3120

AL-AL2 03

PRUNIAUX (Bernard).-
Réalisation et étude des couches minces mixtes Al-Al2 O3
pour circuits électroniques passifs.-
Saclay (Essonne), Centre d'études nucléaires, Service
de documentation du Commissariat à l'énergie atomique,
1967.- 27 cm, 77 p., fig.

(Thèse. Doct.-ing. Grenoble. 1966.)

CEA-R 3120 — PRUNIAUX Bernard

RÉALISATION ET ÉTUDE DES COUCHES MINCES MIXTES Al-Al_2O_3 POUR CIRCUITS ÉLECTRONIQUES PASSIFS

Sommaire :

Une nouvelle technique de dépôt sous vide, l'évaporation réactive, est utilisée pour réaliser des circuits passifs en couches minces. En oxydant, en phase vapeur, de l'aluminium à différents degrés, on obtient :

— Des résistances en cermet Al-Al_2O_3 ($R_\square$ = 10 000 $\Omega_\square$, CTR < ± 150 ppm) dont la résistivité oscille en fonction de l'épaisseur, contrairement aux prévisions de la théorie classique.

— Des capacités en Al_2O_3 ($C_\square$ = 60 000 pf/cm², tg δ < 0,5 pour cent).

Ces éléments présentent de bonnes caractéristiques électriques et seraient avantageusement utilisés en circuits intégrés.

1967 77 pages.

Commissariat à l'Energie Atomique — France.

CEA-R 3120 - PRUNIAUX Bernard

PRODUCTION AND STUDY OF MIXED Al-Al_2O_3 THIN FILMS FOR PASSIVE ELECTRONIC CIRCUITS

Summary :

A new vacuum deposition process, named reactive evaporation, is used to realize passive thin film circuits. Using aluminium, oxidized at various steps in its vapor phase, we obtain :

— Al-Al_2O_3 cermet resistors ($R_\square$ = 10 000 $\Omega_\square$, CTR < ± 150 ppm/°C) which show oscillations of the resistivity versus the thickness of the layer, in distinction to classical theory.

— Al_2O_3 capacitors ($C_\square$ = 60 000 pf/cm², tg δ < 0,5 per cent).

These thin film components present good electrical behaviour and should find interesting applications in integrated circuits.

1967 77 pages.

Commissariat à l'Energie Atomique — France.

C E A - R 3120

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C E A - R 3120

RÉALISATION ET ÉTUDE DES COUCHES MINCES MIXTES Al — Al_2O_3 POUR CIRCUITS ÉLECTRONIQUES PASSIFS

par

Bernard PRUNIAUX

Rapport C E A - R 3120

1967
Ge

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRE DE GRENOBLE

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e^.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, PARIS VII^e^.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Bernard PRUNIAUX
Ingénieur E.N.S.E.E.H.T

PREMIÈRE THÈSE

Réalisation et étude des couches minces mixtes Al — $Al_2 O_3$ pour circuits électroniques passifs

DEUXIÈME THÈSE

Génération d'oscillations dans les milieux semi-conducteurs

Soutenues le 20 septembre 1966 devant la Commission d'examen

JURY : MM. BENOIT, Professeur — Président
BUYLE-BODIN, Professeur
GRUNBERG
LACOUR — Examinateurs

Cette étude a été effectuée au Centre d'études Nucléaires de Grenoble (Laboratoire des couches minces).

Je tiens à exprimer ma gratitude à M. CORDELLE, chef du Service Electronique, qui a accepté de m'accueillir dans son service.

Je prie M. le Professeur BENOIT d'agréer mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

M. le Professeur BUYLE-BODIN a accepté la direction de ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

J'adresse mes remerciements à MM. GRUNBERG et LACOUR pour leurs conseils, et plus particulièrement à M. MELNICK qui a mis à ma disposition toute son expérience dans le domaine des couches minces et qui m'a guidé efficacement dans ce travail.

Que MM. VERDONE et PFISTER, pour leur aide cordiale, et tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma vive sympathie et de ma reconnaissance.

J'exprime aussi ma gratitude au Commissariat à l'Energie Atomique pour m'avoir accordé une bourse d'Etude pendant la durée de ces recherches.

INTRODUCTION

Actuellement, en électronique, la recherche technologique s'oriente suivant trois axes essentiels :

1. — Réduction du poids et de l'encombrement.
2. — Amélioration des performances (rapidité et stabilité des circuits).
3. — Augmentation de la densité d'éléments, donc du rendement de fabrication et de la fiabilité.

De la définition de ces trois axes découle l'évolution même des ensembles électroniques au cours des dernières années.

— Ensembles à tubes électroniques.

— Ensembles transistorisés discrets.

— Circuits intégrés :

— Monolithiques : tous les éléments actifs et passifs sont diffusés par des techniques collectives sur une plaquette de silicium.

— Hybrides : ou bien les éléments passifs diffusés sont remplacés, sur le silicium, par des éléments passifs évaporés, ou bien les éléments actifs, diffusés par ailleurs, sont rapportés sur le support des éléments passifs déposés.

— Citons enfin de nombreuses recherches en cours sur la mise au point de circuits complets en couches minces.

Nos travaux ont porté uniquement sur la réalisation d'éléments passifs évaporés. Par rapport aux éléments diffusés ceux-ci présentent les avantages suivants [1] :

— Les éléments diffusés apportent des effets parasites qui se traduisent par des schémas équivalents complexes. Les éléments en couches minces sur substrats isolants ne présentent pas cet inconvénient.

— Performances meilleures des éléments en couches minces : gamme étendue des valeurs, coefficients de température beaucoup plus faibles, précision absolue élevée avec possibilité d'ajustage individuel des éléments.

Les tableaux I et II permettent de comparer les éléments passifs préparés par diverses techniques. Notons l'absence d'éléments inductifs dans les circuits intégrés : les caractéristiques obtenues, quelle que soit la méthode de préparation, sont encore médiocres.

Le tableau III résume les possibilités d'un certain nombre de matériaux utilisés dans la technique des couches minces.

Dans la première partie de notre exposé nous rappelons les techniques du dépôt sous vide et les phénomènes physiques qui s'y attachent.

La seconde partie est consacrée à l'étude des éléments passifs en couches minces — résistances en Alumine-Aluminium, condensateurs à l'Alumine — que nous avons réalisés au laboratoire :

— Support technologique.

— Modes de préparation.

— Caractéristiques et performances des éléments.

TABLEAU I [2]

	Valeurs réalisables	*Précision*	*Coefficient de température*	*Puissance dissipée*
Composants monolithiques :				
Résistances	50-30 000 Ω	absolue : ± 20% relative : ± 3%	1 500 ppm/°C dépend de la résistivité du matériau utilisé	4 mW/mm²
Condensateurs	200 pF max	± 20%	Tenue en tension : 30-50 volts	
Composants hydrides :				
Résistances	15-30 000 Ω	absolue : ± 10% relative : ± 3%	1 000 ppm/°C	150 mW/mm²
Condensateurs	10-250 pF	± 10%	100 ppm/°C	Tenue de tension 50 V
Films :				
Résistances	25 Ω - 500 kΩ	± 10% ± 1% après ajustage	± 100 ppm/°C	10 mW/mm²
Condensateurs	jusqu'à 12 000 pF	± 10%	250 ppm/°C	Tenue en tension 25-150 V

TABLEAU II [3]

Condensateurs monolithiques	*Condensateurs évaporés*	
0,2	0,25 à 2,5	Capacité en pF/mil²
400	500 à 5 000	Valeur max. pF
5-20	20 à 50	Tension de claquage
1-10	10 à 100	Q
± 20%	± 20%	Précision
Résistances diffusées	***Résistances évaporées***	
2,3 à 300	40 à 4 000	R en Ω□
500 à 2 000	± 100	Coefficient de température ppm/°C
0,1	0,5	Dissipation watts
± 10%	± 5%	Précision

Notons que les valeurs diffèrent selon qu'elles sont données par l'utilisateur (tableau I) ou par le producteur (tableau II).

TABLEAU III [4]

A. — *Résistances en films*

Matériau	R□ Ω□	*Coefficient de température ppm/°C*	*Stabilité % 1 000 heures*	*Mode de préparation*
Cr + SiO	250		0,2	A
Cr + Fe	150	100		A
Cr + Fe + Ni	150	— 100		A
Ni + Cr	200			A
Re	350-4 000	± 100	0,1	A
Ta	40-100	± 100	0,3	B
Ta N	60			B
Ti	100-2 000	± 100	0,2 à 1,5	C

A : Evaporation sous vide. — B : Pulvérisation cathodique. — C : Dépôt chimique.

B. — *Diélectriques en films*

Matériau	*Capacité* μF/cm²	*Epaisseur* Å	*Coefficient de température ppm/°C*	*Angle de perte*	*Tenue en tension*	*Mode de préparation*
Si O	0,01	1 400	100	0,001	15	A
Si O	0,015	4 000	650	0,015	100	A
Si O	0,007	10 000		0,004	65	A
Si O	0,003	12 000	400	0,001	60	A
$Si O_2$	0,01	2 000			15	B
$Si O_2$	0,003	11 000		0,001		D
$Ta_2 O_5$	0,25	1 000			15	B
$Ta_2 O_5$	0,10	2 500	250	0,01	10	C
$Ti O_2$	0,01		800	0,01	50	C

A : Evaporation sous vide. — B : Pulvérisation réactive. — C : Dépôt chimique — D : Oxydation anodique.

CHAPITRE PREMIER

RÉSULTATS THÉORIQUES CONCERNANT L'ÉVAPORATION SOUS VIDE, LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COUCHES MINCES

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PRÉPARATION DES COUCHES MINCES.

Les couches minces évaporées sous vide sont utilisées depuis longtemps en optique.

En électronique leur intérêt n'est apparu que récemment et déjà leur champ d'application est très vaste.

— Couches minces ferromagnétiques.
— Couches minces conductrices, diélectriques, résistives.
— Couches minces supraconductrices.
— Couches minces semiconductrices.

Les possibilités des divers matériaux utilisables ont été largement étudiées [5], [6], [7], [8].

Il n'existe actuellement pas de théorie générale des couches minces.

Une étude systématique a permis de mettre en évidence la différence entre leurs propriétés et celles des mêmes matériaux à l'état massif. On voit ainsi apparaître la nécessité d'une étude physique préalable au choix des performances et de la topologie du circuit électronique à réaliser.

Nous ne traiterons que les couches minces sur support isolant obtenues par dépôt sous vide :

— Vide de 10^{-5} torr pour le dépôt d'éléments passifs.
— Vide de 10^{-6} torr, lorsqu'une grande pureté des couches est exigée (semiconducteurs).

L'évaporation se fait parfois en présence d'un gaz inerte — pulvérisation cathodique — ou participant à la réaction — vapeur d'eau dans le cas qui nous occupe.

Toutes les techniques utilisées nécessitent une source qui permet de porter le matériau à la phase vapeur.

Rappelons les diverses méthodes :

a) *Chauffage par effet Joule.*

Une spire de tantale, Tungstène ou Molybdène (corps à haut point de fusion) contient ou supporte le matériau à évaporer. Le passage d'un fort courant chauffe ce matériau jusqu'à évaporation. On peut également utiliser un creuset réfractaire (Alumine, Béryline, Nitrure de Bore ou graphite). Rappelons pour mémoire le chauffage haute fréquence.

b) *Le bombardement électronique.*

Un canon envoie un faisceau d'électrons sur une cible et porte celle-ci à la phase vapeur. La méthode est onéreuse, c'est la seule possible pour les matériaux à point de fusion élevé.

c) *La pulvérisation cathodique* [9].

Dans un bon vide de base, on fait entrer un gaz inerte (de l'Argon par exemple). Une haute tension est appliquée entre une anode et une cathode et ionise le gaz. Les ions créés sont accélérés et viennent frapper la cathode (matériau à évaporer) la sublimant.

Inconvénients de la méthode :

L'expérience montre qu'il est difficile d'obtenir des dépôts d'épaisseur uniforme. De plus, les paramètres supplémentaires à contrôler accroissent les difficultés de manipulation. Enfin, les conditions de croissance du dépôt sont complexes : formation sur le substrat de groupes d'atomes et de gaz. Cette technique ne permet pas d'utiliser les masques métalliques assurant la définition topologique des dépôts. Néanmoins, la méthode est actuellement très utilisée ainsi que sous sa forme réactive (le gaz n'est plus inerte et réagit avec le matériau évaporé).

L'étude approfondie de chaque méthode a fait l'objet d'une littérature abondante [10], [11], [12]. Nous ne traiterons ici que l'évaporation avec chauffage par effet Joule, qui a été notre outil de travail. Nous avons pu ainsi profiter de la grande expérience, acquise dans ce domaine, par le laboratoire de couches minces. Les problèmes de l'évaporation sous vide son nombreux. Nous les traiterons en détail dans le paragraphe suivant.

II. — ÉVAPORATION SOUS VIDE.

Nous avons adopté la méthode de chauffage par effet Joule pour plusieurs raisons :

— L'appareillage est simple et peu coûteux.

— L'évaporation est propre : aucune perturbation ne peut être apportée soit par les électrons (bombardement électronique), soit par les ions du gaz neutre (pulvérisation cathodique).

— L'Aluminium a un point de fusion bas : une faible puissance de chauffage suffit à l'évaporer.

Le schéma de principe (fig. 1), montrant l'enceinte à vide liée à son groupe de pompage, met en évidence trois zones :

— La source (1).

— L'espace entre la source et le substrat (2).

— Le substrat (3) [13].

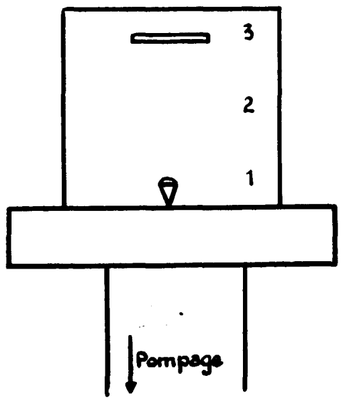


Fig. 1

2.1. *Source.*

On trouve dans la littérature [12] la pression de vapeur des différents matériaux utilisés en couches minces en fonction de la température à laquelle ils sont portés. La plupart des corps s'évaporent à partir de la phase liquide (Al, Ti, Au, Cu, etc.). Certains se subliment (Cr, Mg, Cd, Zn et SZn).

En pratique, on admet qu'un matériau s'évapore quand sa température est telle que sa pression de vapeur est de l'ordre de 10 μHg. Langmuir [15] a établi qu'un corps de masse moléculaire M porté à la température T, pour laquelle sa pression de vapeur est P en μHg, s'évapore à la vitesse :

$$W = 5{,}85 \cdot 10^{-5}\ P \sqrt{\frac{M}{T}}\ \text{g cm}^{-2}\text{sec}^{-1} \qquad (1)$$

Comme :

$$\text{Log } P = 5{,}881 + \log P_{atm}$$

et que :

$$\text{Log } P_{atm} = -\frac{\Delta F}{4{,}575\ T}$$

(ΔF = énergie libre du corps considéré)

Alors :

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{T}$$

Donc :

$$\text{Log } W = C - 0{,}5\ \text{Log } T - \frac{B}{T} \quad [12] \qquad (2)$$

Formule pratique donnant la vitesse d'évaporation d'un corps uniquement en fonction de sa température. Les constantes C et B spécifiques de chaque corps, ont été tabulées par Dushman [16].

Par exemple pour l'Aluminium :

PμHg	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	1 000
T °C	882	972	1 082	1 207	1 347	1 547
W g cm^{-2}sec^{-1}	$8{,}92 \cdot 10^{-8}$	$8{,}59 \cdot 10^{-7}$	$8{,}23 \cdot 10^{-6}$	$7{,}88 \cdot 10^{-5}$	$7{,}53 \cdot 10^{-4}$	$7{,}10 \cdot 10^{-3}$

Dans (1) W est en gcm^{-2} sec^{-1}. La quantité évaporée dépend de la surface d'évaporation. L'évaporation est un phénomène de surface [14] car il ne peut se former de bulles dans le matériau en fusion. Dans la pratique, les formules (1) et (2) sont difficilement applicables. Elles supposent que la température de la source et la surface d'émission ne varient pas. Or l'expérience montre que, à puissance de chauffage constante, cette température évolue. La surface d'évaporation varie elle aussi (formation de vaguelettes à la surface du matériau en fusion). Enfin des fluctuations de pression dues au dégazage des pièces de l'enceinte à vide sont fréquentes ; ces formules ne donnant donc que la valeur de W dans des conditions idéales, permettent d'apprécier la facilité relative d'évaporation de tel ou tel matériau. Le flux de matière évaporé doit être le plus pur possible. Pour cela il faut disposer d'un matériau propre et trouver une source qui ne le contamine pas.

Au niveau de la source les problèmes sont technologiques et varient avec les corps à évaporer. Pour avoir des couches minces reproductibles, la source doit avoir atteint chaque fois un régime stable d'évaporation, d'où la nécessité de disposer un cache interposable, tenu fermé durant la période préparatoire de chauffage et ouvert dès que la vitesse d'évaporation désirée est stable.

2.2 *Espace entre source et substrat.*

Deux paramètres jouent :

— La qualité et la nature du vide résiduel de l'enceinte.

— La distance source-substrat.

2.2.1. *Qualité du vide.*

Le vide doit être le meilleur possible pour avoir :

— Une trajet rectiligne des particules émises.
— Un minimum d'interactions entre ces particules et les molécules de gaz résiduel.
— Peu de gaz absorbé par le matériau en cours de dépôt (autrement la couche serait poreuse) [18].

La théorique cinétique des gaz donne le nombre V de molécules de gaz frappant le substrat par unité de temps :

$$V = 3{,}51 \cdot 10^{22} \frac{P}{\sqrt{M'T}}$$

(M′ = poids moléculaire du gaz. — T = T°K température de l'enceinte.
P = pression dans l'enceinte, en torr.)

Si λ est le nombre de molécules du matériau déposées sur le substrat :

$$\lambda = \frac{N_o \rho}{M} \left(\frac{dW}{dt}\right)$$

(N = poids moléculaire du matériau. — ρ = densité du film, — N_o = nombre d'Avogadro 6,025 . 10^{22}.

$\frac{dW}{dt}$ = vitesse de dépôt.)

Donc la contamination des films (traduisant le nombre d'impuretés contenues, dues au gaz résiduel) s'exprime par :

$$K = \frac{V}{\lambda} = 5{,}82 \cdot 10^{-2} \frac{M}{\rho} (M'T)^{-1/2} \frac{P}{dW/dt} \qquad (3)$$

Elle est proportionnelle à la pression et inversement proportionnelle à la vitesse d'évaporation [16]. Par exemple :

Si : $T = 300\ ^oK$ $P = 10^{-6}$ torr.

Si on évapore de l'Aluminium à la vitesse $\frac{dW}{dt} = 10^{-4} g/cm^2/sec$ et si on suppose que le gaz contaminant est de la vapeur d'eau on a : $K = 10^{-3}$

La probabilité de rencontre entre les particules émises et les molécules de gaz résiduel sera faible si le libre parcours moyen de ces particules est très supérieur à la distance source-substrat. Si N est le nombre de particules traversant *l* sans collision (*l* = distance source-substrat) et si N_o est le nombre de particules émises par la source, on a :

$$N = N_o \exp\left(-\frac{l}{L}\right) \qquad (4)$$

où L est le libre parcours moyen des particules (fig. 2).

L dépend de la pression du vide (à 10^{-6} torr L ≃ 50 m, à 1 mmHg L = 0,005 cm) [19].

Si nous voulons un processus d'évaporation à 10^{-3} près (une particule sur 10^3 émises est contaminée par le vide ambiant), il faut une pression résiduelle telle que le libre parcours moyen des particules émises soit 10^3 fois la distance source-substrat.

Si : $l = 10$ cm, il faut : $L = 10^4$ cm.

Or : $$L = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \varnothing^2}$$

n = concentration moléculaire du vide. — ∅ = diamètre des molécules 3 Å pour les atomes évaporés et les molécules du gaz résiduel.

Donc : $\varnothing \simeq 3 \cdot 10^{-8}$ cm si : $L = 10^4$ cm.

Il faut donc : $n = \frac{1}{\sqrt{2}\, \pi\, L\, \varnothing^2} = 2{,}5 \cdot 10^{10}$ molécules par centimètre cube.

Or, à la pression atmosphérique, $n = \frac{N}{V} = \frac{6 \cdot 10^{23}}{22\,400} = 2{,}7 \cdot 10^{19}$ molécules par centimètre cube.

La pression résiduelle nécessaire doit donc être 10^{-9} fois plus faible que la pression atmosphérique soit ≃ 10^{-6} torr.

Pratiquement, Dushman considère que : à 10^{-4} torr, 63% des atomes évaporés subissent une collision ; à 10^{-5} torr, 9% seulement.

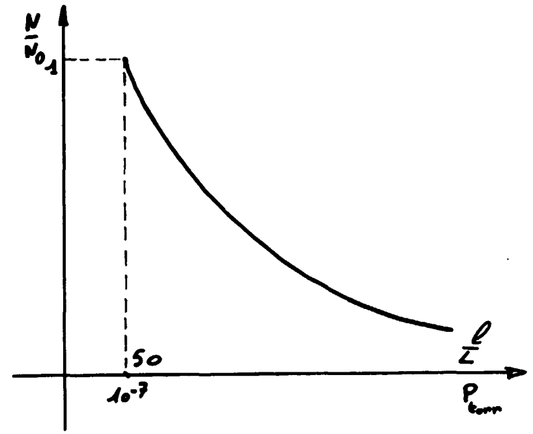


Fig. 2

2.2.2. *Distance source-substrat.*

Si on inverse le raisonnement précédent : à pression donnée un minimum d'interactions désiré limite la distance source-substrat. L'uniformité en épaisseur des dépôts dépend essentiellement de la sphéricité du diagramme d'émission de la source. Holland [10] a traité les diagrammes des diverses géométries des sources possibles. Nous rappellerons la loi de Knudsen [20] dans le cas le plus simple. Soit une source d'évaporation ponctuelle O dans le plan *xoy* (fig. 3). Une surface *ds* dont la normale fait un angle θ avec le rayon OM entoure un point M du substrat. Dans *ds* il passe :

$$dm = \frac{m}{\pi} \cos \varnothing\ dw \text{ de matière évaporée}$$

$$dw = \frac{\cos \varnothing}{r^2}\ ds$$

(*m* est la masse totale évaporée.)

Si le film déposé a une épaisseur *t* et une densité ρ, on a :

$$t = \frac{m}{\pi \rho} \frac{\cos \theta \cdot \cos \varnothing}{r^2} \quad \text{déposé sur } ds.$$

Appliquons cette formule au cas où la surface *ds* est une plaque plane, située à *h* de la source O. A la verticale M de O on a une épaisseur de dépôt :

$$t_o = \frac{m\ l}{\pi\ \rho\ h^2} \quad \text{en M}$$

L'épaisseur en un point M′ quelconque de la plaque tel que MM′ = δ sera :

$$t = \frac{mh^2}{\pi \rho (h^2 + \delta^2)^2} \qquad (5)$$

$$\frac{t}{t^0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\delta}{h}\right)^2\right]^2}$$

sera la variation d'épaisseur sur le substrat.

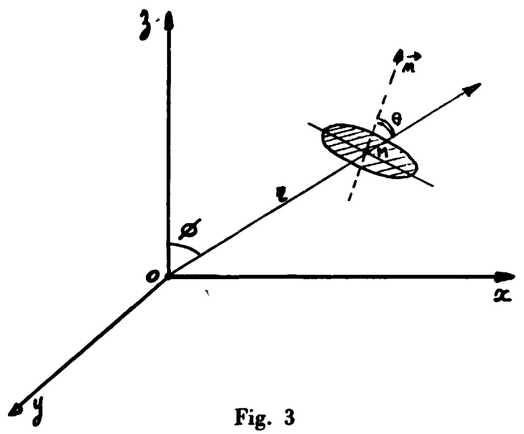


Fig. 3

Par exemple : si $h = 80$ mm ; $\delta = 10$ mm ; en M $t_0 = 100$ Å ; en M′ $t = 97$ Å.

L'erreur est de 3% sur l'épaisseur dans les conditions idéales d'un diagramme d'émission sphérique. Pratiquement nous n'avons utilisé que des sources directives (creuset conique) pour que le maximum de matériau évaporé arrive sur le substrat. Ces sources ne favorisent pas une épaisseur uniforme. On compensera cela par une distance source-substrat suffisante.

2.3. *Formation du dépôt.*

Deux phénomènes élémentaires déterminent la structure de la couche dans ses premiers stades de formation :

— Condensation des atomes évaporés.

— Réarrangements de ceux-ci à la surface du substrat.

L'expérience montre [22], [23] que les atomes incidents ne sont ni tout de suite fixés sur le substrat, ni tout de suite réévaporés ; ils demeurent dans la zone d'action des forces des atomes superficiels du substrat, avec une certaine mobilité en surface, créant une phase à deux dimensions dite « phase intermédiaire d'adsorption ». La formation d'un dépôt stable se fait surtout par apport d'atomes issus de cette phase et non par apport direct d'atomes du jet incident de matière évaporée.

Aussi, peut-on traiter la condensation comme un phénomène thermodynamique de changement de phase. C'est ainsi que Mayer [22] écrit que, pour que cette transformation soit irréversible, il faut que la variation du potentiel thermodynamique total du système $\Delta\varnothing$ soit négative.

Posant :

σ_{dep} = énergie libre de surface des atomes fixés,

$\sigma_{dep/sub}$ = énergie libre interfaciale dépôt-substrat,

σ_{sub} = énergie libre du substrat,

il montre que :

si : $\sigma_{dep} + \sigma_{dep/sub} > \sigma_{sub}$ $\Delta\Phi$ est positif.

Il faut fournir un certain travail pour créer des « germes » de nucléation, jusqu'à une certaine taille critique de ces « germes ». Ce travail est fourni par la sursaturation du jet d'atomes incidents. Ensuite la croissance du dépôt est spontanée, avec gain de potentiel thermodynamique.

Si $\sigma_{dep} + \sigma_{dep/sub} < \sigma_{sub}$ $\Delta\Phi$ est négatif dès la première couche adsorbée. La croissance se fait sans formation de « germes ».

Dans le premier cas, on a une structure en îlots de la couche (cas du LiF sur le ClNa, ou du mercure sur le verre). Dans le second cas, la couche est continue dès ses premiers stades de formation (cas du Cs, Na, K). Neugebauer [23] arrive à des conclusions plus précises. Partant de la phase intermédiaire d'adsorption, il considère que les atomes migrent en surface et rencontrent d'autres atomes pour former des agrégats. L'agrégat formé est instable tant que son rapport volume à surface est grand (sa forte énergie de surface lui donne une pression de vapeur plus grande que celle du matériau massif, tendant à le redissocier). Son instabilité va en grandissant avec sa taille, mais sera ensuite compensée par les fortes énergies de liaison des atomes qui le compose. Une taille critique de l'agrégat est ainsi mise en évidence.

Soit r le rayon de l'agrégat ; a, a_2, a_3 des constantes ; son énergie totale est :

$$\Delta F = a_3 r^3 \Delta Fv + a r^2 \sigma_1 + a_2 r^2 \sigma_2 - a_2 r^2 \sigma_3$$

ΔFv = énergie libre de condensation du film.

σ_1 = énergie libre de surface de l'agrégat (les îlots superficiels mobiles ressemblent à une phase liquide ; σ_1 est la tension de surface du matériau liquide).

σ_2 = énergie libre interfaciale ;

σ_3 = énergie de surface du substrat.

L'agglomérat devient stable à partie du moment où :

$$\frac{\delta \Delta F}{\delta r} = 0 \rightarrow r^* = \frac{-2(a_1\sigma_1 + a_2\sigma_2 - a_2\sigma_3)}{3\, a_3 \Delta Fv} \qquad (6)$$

r^* est donc le rayon minimum des grains qui constitueront le film déposé.

On définit une fréquence de nucléation I qui est le nombre d'agglomérats à rayon = r^* créés par unité de surface et de temps.

$$I = C\, N\downarrow \times \exp\left[\frac{-(Q_{sd} + Q_D + \Delta F^*)}{K\,T}\right] \qquad (7)$$

$N\downarrow$ = nombre de molécules incidentes.

Q_D = énergie de diffusion en surface des atomes.

ΔF^* = énergie qui correspond à un agglomérat de rayon r^*.

Q_{sd} = énergie de liaison atome-substrat.

$$\Delta F^* = \frac{4(a_1\sigma_1 + a_2\sigma_2 - a_2\sigma_3)^2}{27\, a_3^2\, \Delta F_v} \qquad (8)$$

Si r^* est grand ; ΔF^* est grande et la fréquence du nucléation est faible ; les grains sont gros mais peu nombreux. Le film est longtemps discontinu.

Si r^* est faible ; ΔF^* est faible et la fréquence I est grande : les grains sont petits et nombreux. La couche sera rapidement continue.

a) *Influence de la nature du substrat et du matériau déposé.*

La nature du matériau intervient dans r^* par l'intermédiaire de ΔFv :

$$\Delta Fv = -\frac{RT}{V} \operatorname{Log} \frac{N\downarrow}{N\uparrow} \qquad (9)$$

qui correspond à l'énergie de condensation d'un corps sur le même corps à l'état massif (les condition de supersaturation $\frac{N\downarrow}{N\uparrow}$ étant les mêmes que dans le cas d'un dépôt).

$N\uparrow$ = nombre de molécules réévaporées.)

Le rapport $\frac{N\downarrow}{N\uparrow}$ est donné par la chaleur de sublimation du matériau massif que l'on veut déposer. Celle-ci est en majeure partie la chaleur de vaporisation de ce matériau. Cette chaleur de vaporisation est donnée par la loi de Trouton :

$$\Delta S\ V_{ap} = \Delta H_{vap}/T_B \qquad (10)$$

T_B = température d'ébullition du matériau considéré, r^* est donc lié au matériau par T_B. Si T_B grand $\frac{N\downarrow}{N\uparrow}$ est petit, Fv est grand.

Donc r^* est petit.

Exemple :

— Pour l'Argent : $r^* = 46$ Å,
— Pour le Tungstène : $r^* = 1{,}3$ Å,
les autres grandeurs étant constantes.

La nature du substrat intervient par les différentes énergies de liaison : plus l'affinité du matériau déposé et du substrat sera grande, plus r^* sera petit.

b) *Influence de la température du substrat et de la vitesse d'évaporation.*

La croissance de la température augmente r^* et diminue la fréquence I (dérivation par rapport à T° des formules (6) et (7)). La vitesse d'évaporation ($N\downarrow$) intervient dans la formule donnant I directement et dans l'expression de r^* par l'intermédiaire de ΔFv.

Si $N\downarrow$ est grand les îlots créés sont nombreux et de faibles diamètres ($N\downarrow$ variant très vite suivant la température de la source de ce paramètre sera important).

c) *Influence de la migration en surface et de l'énergie de liaison au substrat.*

Si Q_D est grand, I est faible. Les atomes déposés migrent difficilement à la surface du substrat ; leur fréquence de nucléation est petite ; les agglomérats ne grandiront que par apport direct de nouveaux atomes du flux de matière évaporée.

r^* est inversement proportionnel à Q_{ad} : les endroits du substrat où l'énergie de liaison est forte favorisent la création de nombreux agrégats de faible diamètre [25].

En résumé :

Un film sera à grain fin, donc rapidement continu si :
— Le point d'ébullition du matériau est élevé.
— Le dépôt se fait à grande vitesse d'évaporation sur un substrat à basse température.
— Le substrat a une grande affinité pour le matériau déposé (métal sur métal, isolant sur isolant).

Les tableaux V et VI donnent quelques valeurs des différentes énergies qui entrent en jeu.

Cette théorie de la nucléation n'a été établie que récemment. Nous l'avons rappelée pour montrer l'influence des divers paramètres sur la première couche de dépôt (vide résiduel, température du substrat, vitesse d'évaporation) : il faudra les contrôler avec précision et choisir un substrat approprié au matériau déposé. L'état de surface de ce dernier sera important : tout défaut, créant des variations du potentiel de surface, orientera la nucléation [25] (des recherches sont en cours pour utiliser cette nucléation préférentielle sur des surfaces « activés » localement).

TABLEAU V [24]

Métal	T °C	σ_1 *en* erg/cm³	$\delta\sigma_1/\delta T$
Aluminium	700	900	— 0,35
Antimoine	635	383	
Bismuth	300	376	— 0,06
Cadmium	370	608	
Cuivre	1 140	1 120	+ 0,66
Gallium	30	735	
Or	1 120	1 128	— 0,10
Fer	1 530	1 700	
Plomb	350	442	— 0,07
Magnésium	700	542	— 0,34
Sélénium	220	105,5	— 0,17
Argent	995	923	— 0,13
Thallium	313	446	
Zinc	700	750	— 0,25
Etain	700	538	— 0,18
Oxydes			
Al_2O_3	2 050	580	
B_2O_3	900	79,5	+ 0,04
FeO	1 420	585	
La_2O_3	2 320	560	
PbO	900	132	+ 0,03
SiO_2	1 400	200-260	
ZnO	1 300	455	

TABLEAU VI [19]

Matériau	Q_D eV	— Q_{ad} eV
Cs sur W	0,61	2,8
Ba sur W	0,65	3,8
W sur W	1,31	5,8
Hg sur Hg	0,048	5,8
Al sur NaCl		0,60
Cu sur verre		0,14

La nucléation de la première couche fixera la granulation du dépôt. Son homogénéité dans l'épaisseur sera perturbée par :
— Des défauts d'empilements.
— Des impuretés.
— Des gaz inclus.

Une couche mince est un ensemble complexe dont les propriétés physiques sont fortement liées aux conditions de préparation.

Dans le paragraphe suivant nous étudierons la variation de résistivité et du coefficient de température avec l'épaisseur d'un film résistif homogène (phénomènes physiques utilisés dans le circuit électronique).

III. — CONDUCTION DANS LES FILS RÉSISTIFS.

La conductivité du film diffère de celle du matériau massif :

— L'épaisseur n'est plus négligeable devant le libre parcours moyen des électrons de conduction.
— Inclusions et défauts dans la couche.
— Haute polycristallinité du film.

Aux faibles épaisseurs, on observe une croissance de la résistivité et l'apparition d'un coefficient de température négatif (la résistance diminue quand la température croît) (fig. 4 et 5).

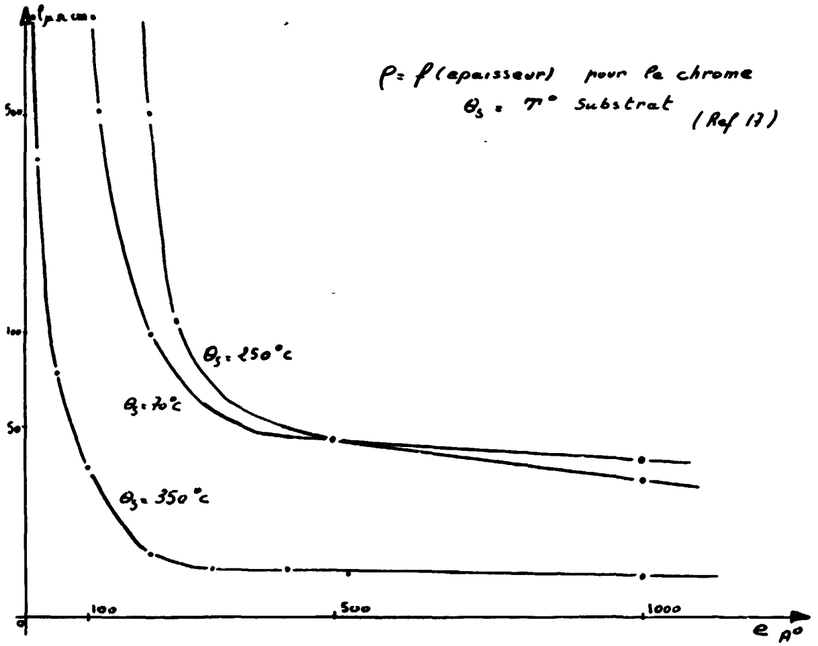


Fig. 4

D'après Bloch, la résistance électrique du métal dépend de la réflexion des électrons de conduction sur les ions et des imperfections du réseau (atomes manquants, impuretés, intersticiels) [26]. La loi de Matthiesen l'exprime :

$$\rho_t = \rho_i + \rho_r$$

ρ_i = partie idéale dépendant des ions, donc de la température de manière réversible.

ρ_r = dite « résiduelle » due aux défauts, indépendante de la température tant qu'elle ne les affecte pas.

Dans le cas du film, la résistivité sera affectée par la réflexion des électrons sur les limites de la couche : il faut ajouter un terme dépendant de l'épaisseur. Donc :

$$\rho_f = \rho_i + \rho_r + \rho_e \qquad (11)$$

3.1 *Résistivité du matériau massif* [27].

Si u est la vitesse de l'électron soumis à un champ E,

τ = le temps de la relaxation ;

l = le libre parcours moyen ($l = \tau u$) : $u = e\,\dfrac{E\tau}{m}$

La densité de courant est : $j = \rho u = n\,e\,u$.

La conductivité est : $\sigma_t = \dfrac{j}{E} = n\,\dfrac{e^2\tau}{m}$

$$\rho_t = \frac{(2m\,E)^{1/2}}{n\,e^2} \times \frac{1}{l} \qquad (12)$$

ρ_t dépend de $\dfrac{1}{l}$. Lorsque la température augmente, le mouvement des ions du métal diminue l, donc ρ_t croît (le coefficient de température est positif). Une faible épaisseur du métal diminue artificiellement le libre parcours moyen. L'épaisseur influe donc sur l'ensemble des propriétés qui ont l pour paramètre : résistivité, coefficient de température, effet Hall, propriétés optiques.

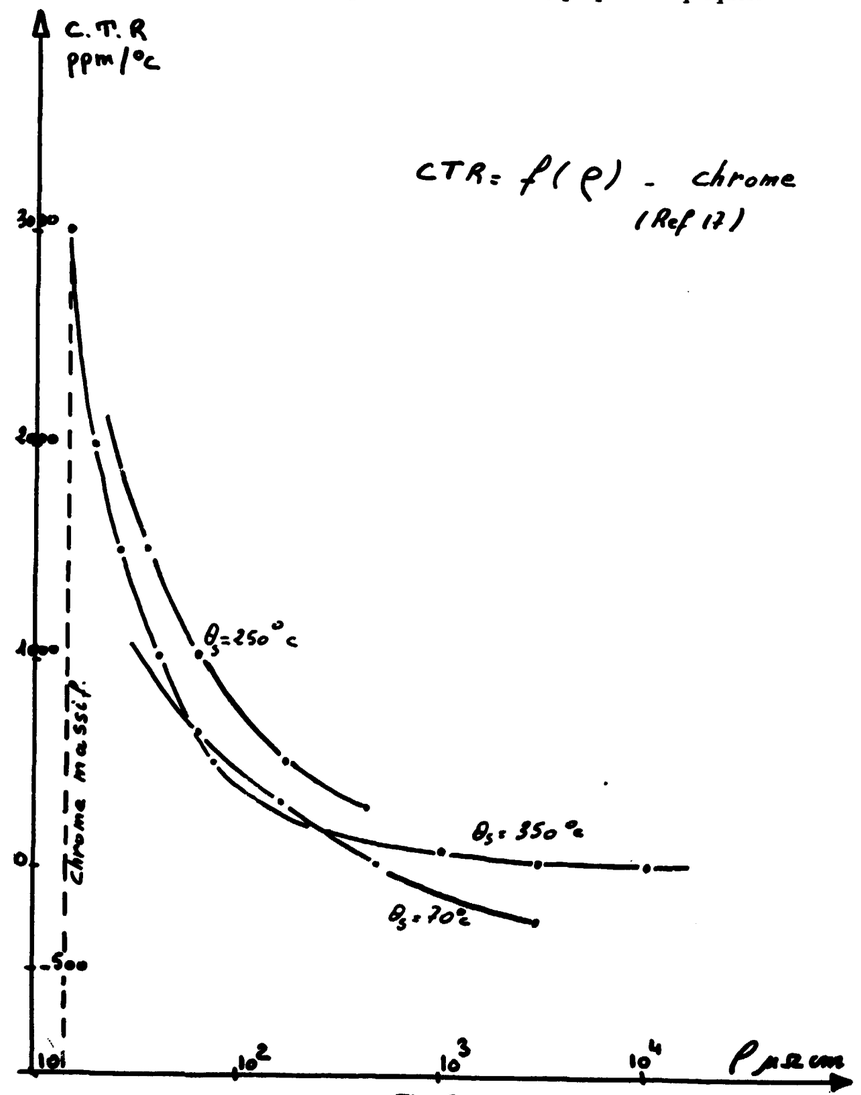


Fig. 5

3.2. *Résistivité en fonction de l'épaisseur des films.*

Sondheimer [29], utilisant l'équation de transfert de Boltzmann avec conditions aux limites sur les faces du film, exprime la résistivité en fonction de l'épaisseur (cf. Annexe) :

$$\rho_e = \rho_b \frac{\varnothing\,(K)}{K} \tag{13}$$

ρ_b = résistivité du matériau à l'état massif (épaisseur infinie).

$K = \frac{a}{l}$ (a = épaisseur du film ; l = libre parcours moyen).

$\varnothing\,(K)$ est donné par :

$$\frac{1}{\varnothing} = \frac{1}{K} - \frac{3}{4}\left[1 - \frac{1}{12}K^2\right] Ei(-K) - \frac{3}{8K^2}(1 - e^{-K}) - \left(\frac{5}{8K} + \frac{1}{16} - \frac{K}{16}\right) e^{-K}$$

où :

$$E_1(-K) = \int_K^\infty \frac{e^{-t}}{t}\, dt$$

si K est grand :

$$\frac{K}{\varnothing\,(K)} \simeq 1 - \frac{3}{8K} \qquad \frac{\rho}{\rho_b} \simeq 1 + \frac{3}{8}\frac{l}{a} \tag{14}$$

si K est petit :

$$\frac{K}{\varnothing\,(K)} = \frac{3K \operatorname{Log} 1/K}{4} \qquad \frac{\rho}{\rho_b} \simeq \frac{4}{3\frac{a}{l}\operatorname{Log}\frac{l}{a}} \tag{15}$$

Mayer [24] a vérifié ces formules sur les matériaux alcalins, les courbes expérimentales suivent les lois théoriques dans les deux cas : $a \gg l$ (K grand) et $a \ll l$ (K petit).

3.3. *Influence des grains du film.*

Les formules n'expliquent toujours pas le coefficient de température négatif observé. Il a fallu admettre qu'un film très mince peut être constitué d'îlots plus ou moins espacés :

Dean [30] pose :

$$\rho_e = \rho_{gap} + \rho_{grain} \tag{16}$$

ρ_{grain} est défini par la formule de Sondheimer.

ρ_{gap} exprime la conduction entre îlots qui se fait par émission d'électrons soit au-dessus (effet thermoïonique), soit à travers (effet tunnel) la barrière de potentiel entre îlots.

Bashara [31] utilise la modèle de Frenkel (ion-électron) pour expliciter cette barrière :

Un électron situé à la distance a de son ion associé, lui est lié par la force électrostatique :

$$F_A = q^2/4\pi\varepsilon a^2$$

on applique un champ électrique E pour arracher l'électron :

$$F_{champ} = -qE$$

la force résultante est :

$$F_T = q^2/4\pi\varepsilon a^2 - qE$$

La barrière d'énergie sera maximum en un point de l'espace a_o, tel que :

$$F_T = 0 \qquad a_o = (q/4\pi\varepsilon E)^{1/2}$$

en a_o, du fait du champ magnétique, la barrière d'énergie est réduite de :

$$\Delta W_{max} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\, a_o} + q\,E\,a_o$$

soit :

$$\Delta W_{max} = 2(q^3E/4\pi\varepsilon)^{1/2}$$

Donc, le maximum d'énergie opposé à l'arrachage de l'électron est :

$$W_{max} = q^2/4\pi\varepsilon a - 2(q^3\,E/4\pi\varepsilon)^{1/2}$$

on applique ceci au cas où les grains d'un film sont distants de d et de rayon a :

$$E = \frac{V}{d}$$

(V = différence de potentiel entre îlots)

$$W_{max} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon a} = 2\left(\frac{q^3V}{4\pi\varepsilon d}\right)^{1/2} \tag{17}$$

Neugebauer et Webb [34] arrivent à une formule identique si on considère le dernier terme très petit :

$$W_{max} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon a} - 2\left(\frac{q^3E}{4\pi\varepsilon d}\right)^{1/2} + a\,q\,E \tag{18}$$

La figure 6 montre cette réduction de barrière, lorsque l'on applique un champ.

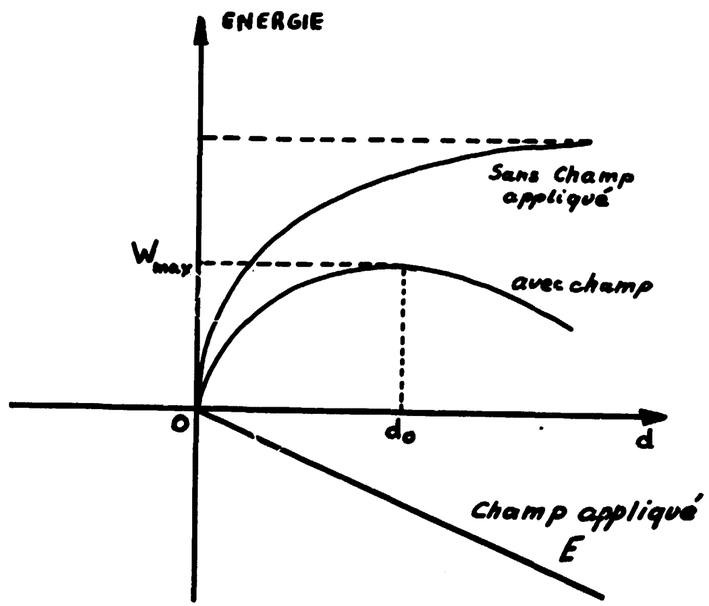


Fig. 6

Si la conduction s'opère par effet thermoïonique, le nombre d'électrons participant à la conduction est lié au nombre d'îlots N par la relation de Boltzmann :

$$n = N \exp(-W_{max}/kT)$$

remplaçant W_{max} par sa valeur, la conductivité s'écrit :

$$\sigma\alpha N \exp\left[1/kT\left\{2\left(\frac{q^3V}{4\pi\varepsilon d}\right)^{1/2} - \frac{q^2}{4\pi\varepsilon a}\right\}\right] \tag{19}$$

Faisant intervenir l'effet tunnel entre îlots, Neugebauer et Webb [31] arrivent à :

$$\sigma\alpha \frac{1}{a} d^2 q^2 D \exp\left(-\frac{q^2}{4\pi a T}\right) \tag{20}$$

D = coefficient de diffusion à travers la barrière.

La température intervient de la même facon dans la formule de Bashara (pour les champs faibles ou très forts). L'évolution de σ avec T a été vérifiée expérimentalement pour les films de platine, nickel et or.

Feldmann pose donc [33] :

$$\rho = C\,T^{-n} \exp\left[(\theta - ve^{3/2})/kT\right] \tag{21}$$

c, *v* et *n* sont des constantes ;

θ est la hauteur de la barrière de potentiel sans champ appliqué.

Pour une température supérieure ou égale à l'ambiante, et pour des films tels que $v^{3/2} E^{1/2} \ll \theta$ ($n \simeq 0$) :

$$\rho_{gap} = C \exp\left(\frac{\theta}{kT}\right)$$

donc :

$$\rho_e = \rho_{gap} + \rho_{grain} = C \exp\left(\frac{\theta}{kT}\right) + \rho_b \cdot \frac{\varnothing\ (K)}{K} \tag{22}$$

3.4. *Coefficient de température.*

Le coefficient de température pour ρ_{grain} est :

$$\alpha = \frac{1}{\rho_o}\frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{\varnothing_o}\frac{d\varnothing}{dT}$$

Le terme dominant de $\frac{1}{\varnothing}$ est 1/K : α dépend de $\frac{1}{l}$ comme le matériau massif.

On peut écrire :

$$\rho_{grain} = \rho_o (1 + \alpha T)$$

donc :

$$\rho_e = \rho_o(1 + \alpha T) + C \exp(\theta/kT)$$

θ étant petit devant kT :

$$\rho_e = \rho_o(1 + \alpha T) + C\left(1 + \frac{\theta}{kT}\right) \tag{23}$$

Lorsque T varie ρ_e va décroître puis croître. ρ_e passera par un minimum pour :

$$T = \left[\frac{C\,\theta}{k\,\rho_o\,\alpha}\right]^{1/2}$$

On peut donc avoir des coefficients de température négatifs. Notons que si le film est continu ($\theta \ll kT$) on retrouve une expression de la loi de Matthiesen :

$$\rho = C + \rho_o(1 + \alpha T)$$

Les diverses lois :

— de croissance de ρ aux faibles épaisseurs ;

— d'apparition de coefficients de température inférieurs à ceux du matériau massif (et même négatifs) ;

— de changements irréversibles de ρ avec la température (migration des défauts) ;

ont été vérifiées expérimentalement fréquemment [29], [32], [33], [34], [35].

IV. — CONCLUSION.

Le premier chapitre nous a montré que la structure de la couche mince influe sur ses propriétés physiques utilisables en électronique.

Cette structure est liée :

— Aux paramètres de préparation :

a) Epaisseur ;
b) Vitesse d'évaporation ;
c) Température du substrat ;
d) Pression de vide résiduel.

— Au choix du mode de dépôt.

En conséquence, le second chapitre précise le support technologique de nos expériences, les moyens de contrôle et les tests utilisés pour juger la qualité de l'élément électronique réalisé.

V. — BIBLIOGRAPHIE.

[1] Microelectronic circuits and applications. John M. Carrol Mc Graw Hill Book Company.
[2] Stearns et Stowel. — Solid State Design, p. 35 (nov. 1964).
[3] Integrated circuits. Design principles and fabrication. Motorola. Warner et Fordem walt, éditeurs.
[4] Fuller. — Proceedings of the National Electronics Conference, *18* (oct. 1962).
[5] Compton. — I.E.E.E. Transactions on Electron Devices, p. 447 (oct. 1964).
[6] Drowart. — Condensation and Evaporation of Solids. Rutner, Goldfinger et Hirth éditeurs, p. 266.
[7] Schwartz et Berry. — Physics of Thin Films. Ed. Hass et Thun, Academic Press, *2*, p. 363 (1964).
[8] Halaby. Gregor et Rubens. — The materials of thin film devices. Electrotechnology (sept. 1963).
[9] Pompei. — L'onde électrique, *453*, p. 1287 (déc. 1964).
[10] Holland. — Vacuum deposition of thin films. Ed. Chapmann et Hall.
[11] Dushman. — Scientific foundations of vacuum techniques. John Willey and sons.
[12] Ranc G. — La technique des couches minces. Rapport CEA, nº 1117.
[13] Siddall et Probyn. — Radio and Electronic Components (mai 1961).
[14] Holland. — Vacuum deposition of thin films, p. 106.
[15] Langmuir. — Physical Review, *2*, p. 329 (1913).
[16] Dushmann. — Scientific foundations of vacuum technique, p. 691.
[17] Hoffmann et Risemann. — A. V. S. Sixth Nat. Symp., p. 218 (1959).
[18] Sandeler D. — S.C.P. and Solid state Technology, p. 17 (janv. 1965).
[19] Neugebauer. — Physics of thin film. Ed. Hass, Thun, *2*, p. 51 (1964).
[20] Knudsen. — Am. Phys. Lpz, *28*, p. 999 (1909).
[21] Thun. — Physics of thin film. Ed. Hass, *1*, p. 187 (1963).
[22] Mayer. — Revue de la Société royale belge des Ingénieurs, *5*, p. 231 (1965).
[23] Neugebauer. — Physics of thin films, *2*, p. 2 (1964).
[24] Schmitt R. — International Science and Technology, p. 42 (févr. 1962).
[25] Bondi. — Chemical Review, *52*, p. 417 (1953).

[26] Bassett et Pashley. — Structure and properties of thin films, éd. Neugebauer et al. (John Willey), p. 11-45.
[27] Mayer. — Structure and properties of thin films, éd. Neugebauer et al. (John Willey), p. 225.
[28] Ziman. — Electrons in metals, Taylor et Francis Ltd.
[29] Sondheimer. — Advances in physics, *1*, nº 1 (1952).
[30] Dean E. R. — Journal of Applied Physics, *35*, nº 10, p. 2930 (oct. 1964).
[31] Bashara M. I.E.E.E. Trans. on Components Parts, p. 4 (mars 1964).
[32] Neugebauer et Webb. — J. of Applied Physics, *33*, nº 1, p. 74.
[33] Feldmann. — J. of Applied Physics, *34*, nº 6, p. 1710-14 (1963).
[34] Belser et Hicklin. — J. of Applied Physics, *30*, nº 3, p. 313 (1959).
[35] Gould. — Brit. J. Appl. Phys., *16*, p. 1481 (1965).
[36] Belser et Hicklin. — W.A.C.D. Techn. Report, nº 57, 660, doc. A.S.T.I.A., nº AD 155 573.

CHAPITRE II

TECHNIQUE DE LA RÉALISATION PRATIQUE DES CIRCUITS PASSIFS HOMOGÈNES

I. — L'ÉVAPORATION RÉACTIVE.

1.1. *Introduction.*

Notre but est de réaliser des circuits, résistances-capacités-interconnections «homogènes» : l'évaporation d'un corps unique permet d'obtenir tous les éléments passifs. Cette technique est intéressante, car elle ne nécessite l'utilisation et le contrôle que d'une source d'évaporation.

On a choisi l'Aluminium comme étant le «matériau de base», car :

— L'Aluminium est un bon conducteur (son utilisation est courante dans la technique planar pour interconnecter les circuits diffusés).

— L'Alumine, si on arrive à la déposer, est un excellent diélectrique.

Cependant, le dépôt par les méthodes classiques de l'Alumine est difficile :

— Point de fusion élevé (2 040 °C ; pression de vapeur à 2 230 °C = 10^{-4} torr) : un canon à électrons est nécessaire.

— Décomposition fréquente, durant l'évaporation, en sous-oxydes : dépôt de diélectrique de mauvaise qualité.

1.2. *Technique du dépôt.*

Pour obtenir de l'Alumine, en évitant les inconvénients cités, nous avons pris le problème à l'envers : évaporer l'Aluminium en présence d'un agent oxydant. Si l'énergie des particules d'Aluminium évaporées et la densité du gaz oxydant sont compatibles, une oxydation du gaz d'Aluminium doit permettre de déposer de l'Alumine, ce qui a été vérifié par l'expérience.

Deux gaz oxydants furent essayés : l'oxygène et la vapeur d'eau.

L'oxyde obtenu avec le premier était de moins bonne qualité que celui réalisé à partir de la vapeur d'eau. Ceci pour deux raisons :

a) L'oxygène commercial contient des impuretés qui contaminent les dépôts. Par contre, si on utilise un ballon rempli d'eau distillée et communiquant avec la cloche à vide (10^{-6} torr), tous les gaz inclus, qui ont une tension de vapeur supérieure à celle de l'eau, s'évaporent en premier (durant une phase de dégazage), ils sont éliminés par le pompage. Les sels dissous que pourrait contenir l'eau, restent dans le ballon. Ainsi, en régime stable, le gaz introduit dans la cloche n'est que de la vapeur d'eau, sans impuretés.

b) L'interaction Aluminium évaporé-vapeur d'eau semble libérer des ions H^+, favorisant la réaction (comme un catalyseur). Dans ce qui suit, le seul gaz oxydant utilisé sera la vapeur d'eau. Les résistances, les condensateurs et les interconnexions des circuits étudiés s'obstiennent en faisant varier les deux paramètres : vitesse d'évaporation et pression partielle de vapeur d'eau.

En première approximation nous avons :

P_{H_2O} *torr*	*Vitesse d'évaporation*	*Matériau obtenu*
0	100 Å/sec	Aluminium métallique
$5 . 10^{-5}$	15 Å/sec	Matériau noir résistif
$5 . 10^{-4}$	25 Å/sec	Matériau transparent isolant

Ces résultats concordent avec ceux de Da Silva et White [2] et de Kaplan [3]. (Une technique réactive similaire est utilisée pour former des oxydes de tungstène [4] et molybdène [5]).

Cette technique, qui consiste à évaporer un matériau et à le faire réagir (en phase vapeur) avec un gaz actif, est appelée «Evaporation réactive».

II. — APPAREILLAGE.

2.1. *Groupe à vide* (fig. 7).

Un groupe de pompage permet d'obtenir le vide désiré (de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} torr dans notre cas) dans l'enceinte d'évaporation :

— Une pompe à palette (1) fait le vide primaire : pompe rotative Edwards type ED 250 (débit de 250 l/mn à vitesse normale, vide limite de $5 . 10^{-3}$ torr).

— Un réservoir (2), refroidi par une circulation d'eau sert à condenser les vapeurs d'huile qui pourraient remonter de la pompe rotative vers l'enceinte à vide.

— Une jauge Pirani (3) mesure le vide primaire obtenu dans l'enceinte (2) (vanne (4) fermée, vanne (6) ouverte).

— Une pompe à diffusion d'huile (6) produit le vide secondaire désiré : pompe Edwards type E04, à quatre étages (vitesse de pompage de 600 l/sec, vide limite de 10^{-7} à 10^{-8} torr). Elle communique avec l'enceinte (9) par l'intermédiaire d'un baffle à chevrons (7) (étanche optiquement) refroidi par une circulation d'eau, pour empêcher les remontées de vapeur d'huile de la pompe secondaire vers l'enceinte à vide. Le baffle (8) isole l'enceinte du groupe de pompage, lors des remises à l'air.

— La jauge (10) sert à la lecture précise du vide : jauge Kreisman (magnetron inversé) mesurant de 10^{-4} à 10^{-14} torr. C'est une jauge à «cathode froide», peu affectée par la forte pression partielle de vapeur d'eau (10^{-4} torr) nécessaire à nos expériences (une jauge type Penning, à filament chauffant est rapidement détruite par la vapeur d'eau). Une lecture précise et fidèle est nécessaire à la reproductibilité des résultats.

2.2. *L'enceinte à vide* (fig. 8).

Elle comprend trois parties :

2 2.1. *Source d'évaporation.*

La technique habituelle d'évaporation de l'Aluminium [6] (filament de tungstène chauffant à l'évaporation un «cavalier» d'Aluminium) ne nous convenait pas :

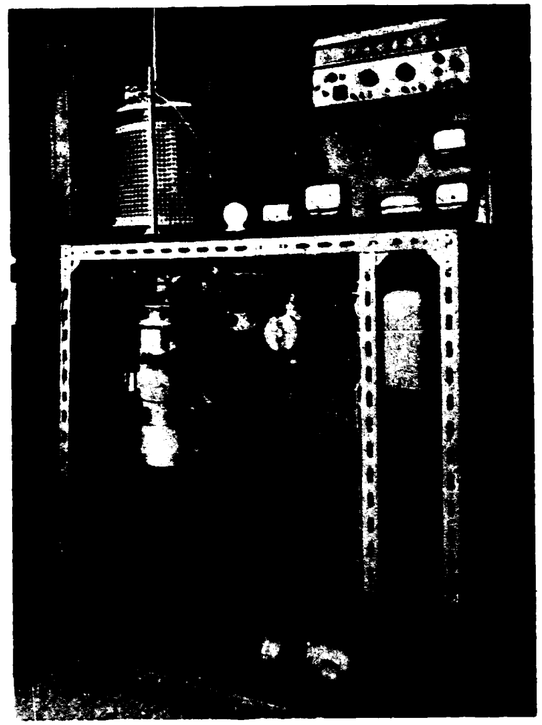


Photo n° 1

Vue d'ensemble du groupe de pompage.

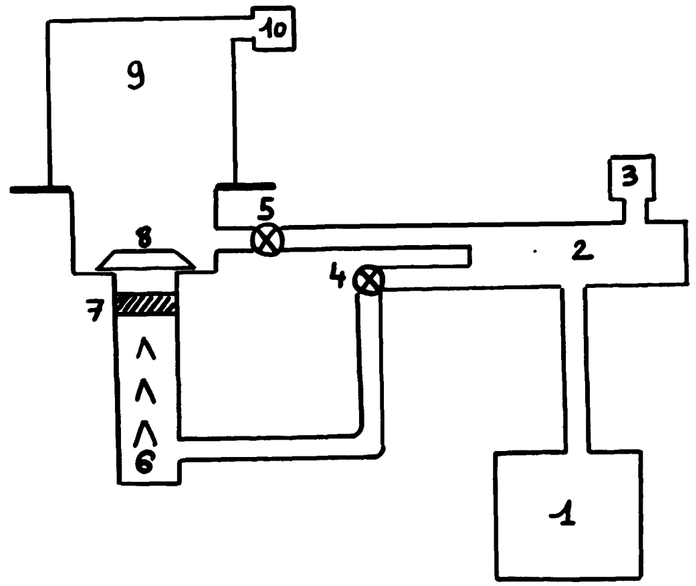


Fig. 7

Schéma de principe du groupe de pompage.

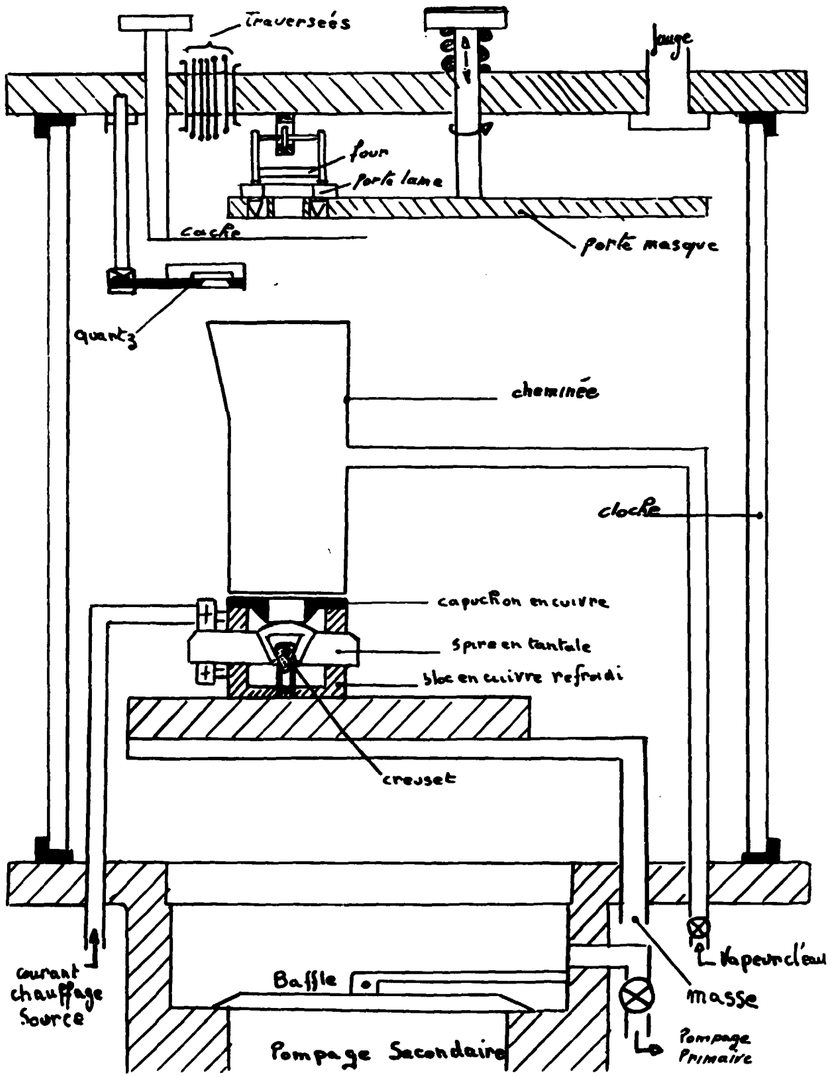


Fig. 8

a) Trop faible quantité d'Aluminium pouvant être évaporée à chaque fois (chacune de nos expériences nécessite, avec la même source et dans le même cycle de vide, l'évaporation de près de 20 g d'Aluminium) ;

b) Contrôle de la vitesse d'évaporation difficile : l'évaporation de l'Aluminium se fait par tout ou rien (faible inertie thermique du système chauffant) ;

c) Après chaque évaporation il faut changer de filament : le précédent est inutilisable (réaction entre l'Aluminium et le Tungstène), or il est important, d'une expérience à l'autre, de disposer de la même source (même diagramme d'émission).

La source que nous avons mise au point remédie à ces inconvénients. Elle se compose :

— D'un bloc de cuivre, refroidi par une circulation d'eau, entourant une spire en tantale qui épouse la forme d'un creuset conique en beryline (sans le toucher).

— D'un creuset, rempli d'Aluminium chauffé par rayonnement (il passe dans la spire en tantale un courant de l'ordre de 300 ampères sous 6 volts). Le creuset est soutenu à sa base par trois tiges d'alumine qui l'isolent thermiquement.

— Le haut du bloc en cuivre est fermé par un capuchon en cuivre épais percé d'un trou : le substrat ne voit ainsi que l'Aluminium fondu.

On élimine de cette façon la contamination du dépôt par les particules de tantale émises par la spire. L'ensemble, bien hermétique, rayonne peu de chaleur dans l'enceinte.

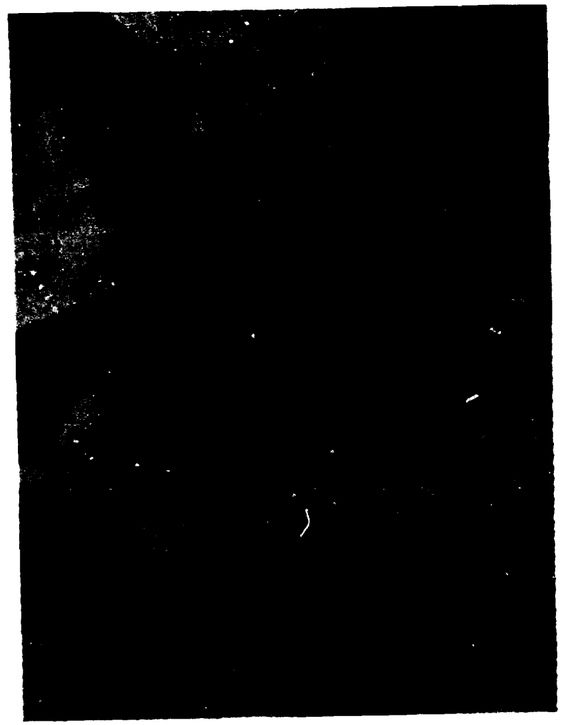


Photo n° 2

Platine inférieure de l'enceinte à vide ; source d'évaporation et cheminée servant à concentrer la vapeur d'eau.

D'autres creusets que ceux de beryline ont été essayés :

— Le creuset en alumine : ne convient pas du fait de la diffusion de l'Aluminium fondu dans ses parois.

— Creuset en nitrure de bore : trop difficile à chauffer.

— Creuset en Carbone : réagit avec l'Aluminium donnant un carbure.

La grande inertie thermique d'une telle source permet d'obtenir (pour une variation de 100 ampères du courant de chauffage), des vitesses stables d'évaporation : lentes (1 Å/sec) et rapides (100 Å/sec).

La capacité du creuset est suffisante pour contenir les 20 g d'Aluminium que nécessite la préparation de chaque lame.

2.2.2. *Cheminée.*

Nous voulons faire réagir la vapeur d'eau avec l'Aluminium évaporé. Les essais directs (vapeur d'eau introduite uniformément dans toute la cloche) ont donné des couches diélectriques de mauvaise qualité. Le chapitre I en donne les raisons : il faut avoir une grande densité de molécules d'eau (donc mauvais vide) et une faible vitesse d'évaporation (permettant une bonne interaction entre le métal et le gaz). Donc, le dépôt est formé de gros grains, mal oxydés, contenant de nombreuses molécules d'eau (qui sont venues se condenser directement sur le substrat). Les condensateurs obtenus avaient de forts courants de fuite.

En concentrant la vapeur d'eau dans le trajet du matériau évaporé (zone de surpression dans le champ de l'évaporation) on concilie les deux impératifs :

— Forte densité de gaz réactif.

— Vide de base de bonne qualité.

Dans ce but, nous faisons arriver la vapeur d'eau dans une cheminée cylindrique centrée sur la source. Cette cheminée doit avoir une conductance faible vers le reste de la cloche. Sa longueur doit être maximum entre la source et le substrat. Son diamètre ne doit pas être trop faible : les particules évaporées pourraient se réfléchir sur ses faces et donner des dépôts d'épaisseur non uniforme.

On introduit la vapeur d'eau dans la cheminée par une vanne fine Edwards, jusqu'à une pression P_{H_2O} lue sur la jauge mesurant le vide de l'enceinte. La pression qui règne alors dans la cheminée n'a pu être déterminée. Nous pensons qu'elle est de l'ordre de 10^3 P_{H_2O}. Il faut un certain temps pour que l'équilibre entre l'arrivée de vapeur d'eau et le pompage soit obtenu.

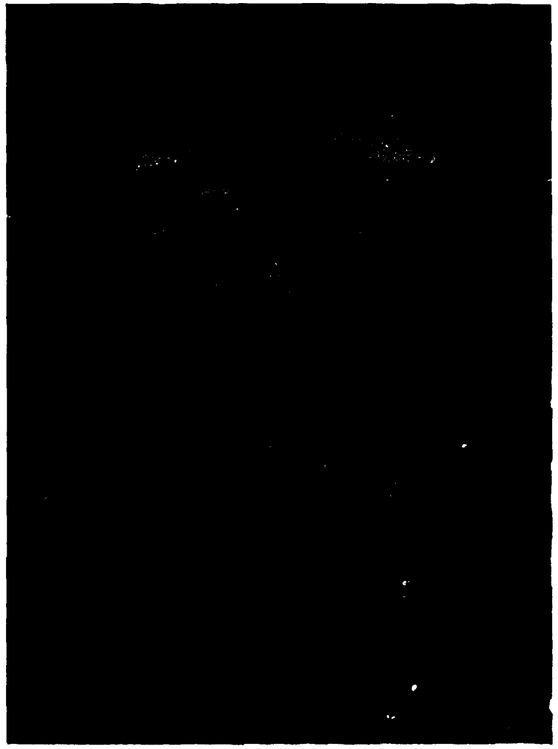


Photo n° 3

Platine supérieure de l'enceinte à vide. La face inférieure du système changeur de masques est réfléchie par un miroir.

2.2.3. *Substrat.*

Son choix est important :

— Il doit favoriser une bonne adhérence des dépôts.

— Son coefficient de dilatation doit être voisin de celui du matériau à déposer.

— Il doit être plan et sans aspérités.

— Il doit être chimiquement inerte : on constate fréquemment la diffusion des ions alcalins du substrat dans la couche déposée, perturbant cette dernière.

Le substrat choisi devra concilier tous ces impératifs. De nombreux auteurs ont passé en revue les verres ou céramiques pouvant être utilisés [7], [8], [9], [10] :

— Les verres ont en général un excellent état de surface.

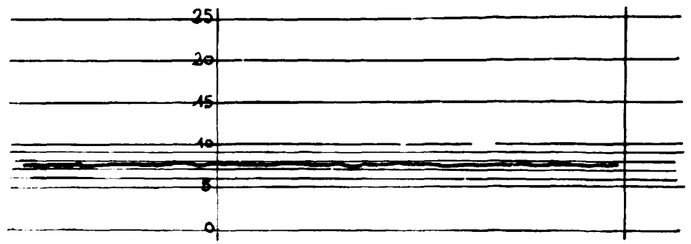
— Les céramiques doivent être glacées pour être concurrentielles. Par contre, elles permettent une meilleure dissipation de chaleur (circuit mis sous tension). Les auteurs cités choisissent le verre Corning 7059 ou l'Alumine glacée. Nous avons utilisé des lames de verre Thomas (25 × 25 mm ; épaisseur = 1 mm), qui nous ont donné entière satisfaction. C'est un verre dur, d'indice de réfraction 1,522, résistant à la corrosion. Son état de surface est excellent.

a) Il faut nettoyer le substrat avec soin (succession de bains décapants et de rinçages). Lorsque la plaque est jugée propre, elle est dégazée sous vide (deux heures à 200 °C). Pour parfaire l'état de surface nous déposons une couche d'isolant (Al_2O_3) de 1 micron d'épaisseur :

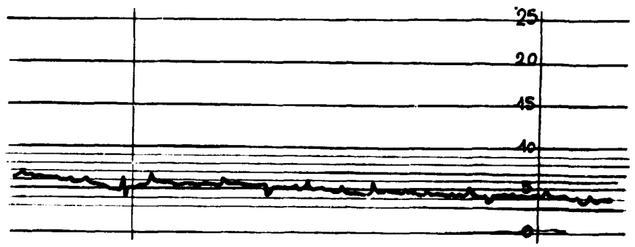
— Cette couche nivelle les défauts du substrat (fig. 9) ;

— La surface est reproductible et ses propriétés sont constantes dans le plan (même énergie de surface) ;

— Toutes les couches que nous déposerons seront à base d'Aluminium, donc bonne affinité du matériau déposé et de son support (adhérence).



Etat de surface d'une lame de verre avec sous-couche Al_2O_3. — 1 mm = 100 Å.



Etat de surface de la même lame sans sous-couche. — 1 mm = 100 Å.

Fig. 9

b) On définit la topologie de l'élément, en évaporant le matériau à travers un masque métallique (plaqué contre le substrat) ; il nous faut cinq géométries différentes :

— Une pour la sous-couche ;

— Une pour les résistances ;

— Trois pour les condensateurs (une couche diélectrique et deux électrodes dont l'une sert de contact aux résistances).

Pour ne pas contaminer l'interface électrode-diélectrique, les cinq phases du dépôt doivent se faire dans le même cycle de vide : on utilise un système changeur de masques qui permet de présenter, devant la lame, les différentes géométries.

Nous avons utilisé deux jeux de masques métalliques :

— Le premier en Aluminium de 1 mm d'épaisseur (précision des traits mauvaise mais reproductible). Le circuit obtenu comprend :

— 2 résistances de 2 × 4 mm ;

— 3 condensateurs : surface utile 25 mm².

L'encombrement des éléments est grand : c'est un critère d'homogénéité et de continuité des couches (il est plus difficile d'assurer l'isolement de condensateurs sur une surface de 25 mm² que sur 4 mm²).

— Le second en cuivre au béryllium (épaisseur 100 μ) : géométrie obtenue par photogravure et attaque chimique ; précision des traits ± 10 μ. Le circuit obtenu comprend :

— 12 résistances R, 2 R, 3 R (R = 2 × 1 mm) ;

— 6 condensateurs : surface utile 4 mm².

c) Pour chauffer le substrat, on dispose au-dessus de la lame de verre un four : boîte en tantale dans laquelle on place une spire chauffante en molybdène (chauffage par rayonnement). Tous les points de la lame doivent être à la même température. Une stabilisation de une heure est nécessaire à la reproductibilité du chauffage du substrat.

d) Un cache amovible permet de commencer le dépôt au moment voulu.

2.3. *Contrôle des évaporations.*

Quatre paramètres sont à contrôler, *in situ :*

— Vide et pression partielle de vapeur d'eau.

— Vitesse d'évaporation.

— Température du substrat.

— Epaisseur des couches.

Nous avons déjà parlé de la jauge de mesure de vide (et de P_{H_2O}) :

a) Un thermocouple est fixé entre le four et le substrat, il ne mesure que la température $T°_s$ régnant au voisinage de la lame. Mais, si le chauffage a duré suffisamment, on peut considérer que la lame est à $T°_s$. De plus, nous avons utilisé toujours le même type de substrat, la même durée de chauffage : la mesure est donc fidèle.

b) Un quartz oscillant permet le contrôle de la vitesse d'évaporation et de l'épaisseur déposée. Sa fréquence d'oscillation varie suivant la loi :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta F}{M}$$

F = fréquence du quartz nu de masse M ;

ΔF = dérive enregistrée lorsque l'on dépose une masse ΔM.

F doit être insensible à la température (le quartz, durant l'évaporation, est soumis à la chaleur rayonnée par la source). Pour cela on utilise la coupe A.T. du cristal. Le quartz est excité par un oscillateur à diode tunnel. Des électrodes déposées sous vide servent de contact : couche de chrome (pour une bonne adhérence) sur laquelle on dépose de l'or ; il sera ainsi possible de dissoudre après chaque expérience, la couche déposée sur le quartz, sans attaquer les électrodes (on conserve alors la même courbe de sensibilité) (fig. 10).

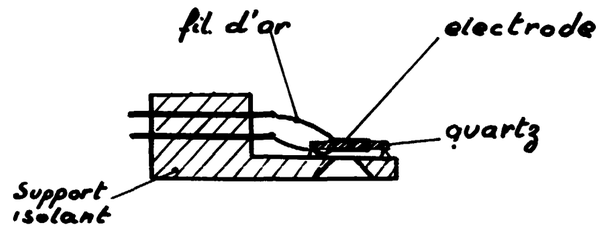


Fig. 10

Montage du quartz.

La mesure des quantités déposées et de leur vitesse de dépôt suivant cette méthode est très fidèle [11], [12], [13], [14].

Caractéristiques du quartz utilisé :

— Fréquence initiale : 5 MHz.

— Sensibilité 2 Hz par Å pour l'Aluminium.

— Surcharge totale tolérée : 100 KHz.

— Précision sur la vitesse d'évaporation : ± 0,5 Hz/sec.

III. — MESURES ET TESTS.

3.2. *Définitions.*

On caractérise une couche mince résistive, sans faire intervenir son épaisseur ni sa résistivité, en définissant sa résistance carrée $R_\square$:

$$R = R_\square \frac{L}{l}$$

(L = longueur du film ; l = largeur du film)

$$R_\square = \frac{\rho}{e}$$

(ρ = résistivité ; e = épaisseur)

— Expression pratique qui donne, connaissant $R_\square$, l'encombrement d'une résistance de valeur R désirée.

De la même façon, un condensateur en couche mince s'exprime en capacité carrée :

$$C_\square = \frac{\varepsilon}{e}$$

(ε = constante diélectrique ; e = épaisseur du film)

Le coefficient de température est mesurée entre 25 °C et 150 °C :

$$\alpha_R = \frac{1}{R25} \frac{R150 - R25}{125}$$ pour les résistances

$$\alpha_C = \frac{1}{C25} \frac{C150 - C25}{125}$$ pour les condensateurs

3.2. *Mesures* [15].

Le contact pris sur les plots d'Aluminium doit être ohmique et reproductible : pointes en cuivre appliquées sur la lame au moyen de ressorts (on brase une goutte d'or au bout des pointes pour empêcher leur oxydation).

On mesure les résistances avec un ohmètre Rochar (type A.1176 B). Les capacités et angles de perte des condensateurs sont déterminés :

— Entre 55 KHz et 40 MHz par un Qmètre Ferisol.

— En dessous de 10 KHz par un pont de capacité Général Radio (type 1651 A).

La mesure de l'épaisseur des couches est la plus délicate. Pour vérifier les résultats, deux techniques furent utilisées :

a) Emploi d'un Talysurf (Taylor-Hobson) : une pointe se déplace sur la surface de la lame ; lorsqu'elle passe sur la marche d'épaisseur inconnue, la différence de niveau est amplifiée et enregistrée.

— Précision des mesures : $\pm$ 50 Å.

— Epaisseur minimum mesurable : 100 Å.

— Mesure facile à mettre en œuvre et reproductible.

b) Méthode optique de birefringence de Françon-Nomarsky :

— Bonne précision pour les épaisseurs supérieures à 1 000 Å.

— Mise en œuvre longue et délicate.

— Nécessité de déposer sur la marche un film réfléchissant.

c) Comparaison des valeurs obtenues par les deux méthodes :

Couche	*Talysurf* (Å)	*Nomarsky* (Å)
R_1	950 $\pm$ 50	1 062 $\pm$ 43
R_2	1 150 $\pm$ 50	1 232 $\pm$ 43
R_3	1 450 $\pm$ 50	1 503 $\pm$ 43
R_4	1 600 $\pm$ 50	1 656 $\pm$ 43
R_5	1 800 $\pm$ 50	1 792 $\pm$ 43

(Ecart maximum : 10%)

3.3. *Tests.*

Ils doivent faire apparaître la limite des possibilités des éléments :

— Le comportement sous tension est observé à l'aide d'un traceur :

— courbes I(V) ;

— tension de claquage ;

— puissance dissipée.

— Etude des éléments entre 0 °C et 300 °C à l'air dans un four (quelques lames furent testées entre — 50 °C et + 75 °C).

— Test dit de «respiration» : la lame subit une hygrométrie de 100%, température oscillant entre 40 et 60 °C, durant cinq cents heures.

— On vieillit artificiellement les lames et on augmente leur stabilité à l'aide d'un recuit : réorganisation de la couche (qui n'évoluera plus si la température reste inférieure à celle du recuit) : oxydation superficielle qui agit comme une passivation. Nous n'avons fait aucun essai d'encapsulation des lames : les résultats présentés portent sur des circuits sans protection.

3.4. *Observations diverses.*

Mesure d'indice des lames d'Alumine.

Observation au microscope électronique : couches déposées sur film de carbone ou sur «bulle» de vernis polymérisé par recuit et répliques de carbone pour étudier l'état de surface.

Etude en fluorescence X pour doser la quantité d'Aluminium contenue par les couches résistives.

IV. — BIBLIOGRAPHIE

[1] Lesk A. — Solid State Design, *5*, n° 7, p. 38 (juil. 1964).
[2] Da Silva E. M. et White P. — Journal of the Electrochemical Society, p. 12 (janv. 1962).
[3] Kaplan L. H. — Electrochemical Technology, p. 336 (nov.-déc. 1965).
[4] Reichelt W. — U. S. Patent, *2*, 904, 452 (15 sept. 1959).
[5] Ames T. et Gregor L. V. — Electrochemical Technology, *2*, n° 3-4, p. 97 (mars-avril 1964).
[6] Holland. — Vacuum Deposition of Thin Films.
[7] Macavoy T. C. et Halaby S. A. — I.E.E.E. Transactions on Components parts, p. 15 (mars 1964).
[8] Halaby, Gregor et Rubens. — Electrotechnology, p. 97 (sept. 1963).
[9] Fuller. — Proceedings of the National Electronics Conference, *18*, p. 301 (oct. 1962).
[10] Happ et Riddle. — I.R.E. International Convention Record, part 6, p. 141 (mars 1961).
[11] Ryzanek V. Z. — Applied Optics, *4*, n° 8, p. 993 (août 1965).
[12] Wolter A. R. — Journal of Applied Physics, *36*, n° 8, p. 2377 (août 1965).
[13] Amick N. S. — R.C.A. Laboratories (avril 1962).
[14] Hartman T. E. — Journal of Vacuum Science and Technology, *2*, n° 5, p. 239.
[15] Weber H. J. et Rivnak G. H. — S.C.P. and Solid State Technology, p. 32 (janv. 1965).

CHAPITRE III

ÉTUDE QUALITATIVE DE L'ÉVAPORATION RÉACTIVE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MATÉRIAUX OBTENUS

I. — RÉALISATION DES DÉPOTS.

1.1. *Introduction.*

Le circuit électronique doit être miniaturisé (éléments individuels de faible encombrement). Néanmoins, l'utilisateur doit disposer d'un long éventail de valeurs utilisables. Notre recherche a donc porté sur :

— Des résistances carrées couvrant la gamme de 10 $\Omega_{\square}$ à 1 $M\Omega_{\square}$ et assurant :
  — une bonne précision ;
  — une faible coefficient de température ;
  — une bonne stabilité (à l'ambiante et sous charge).

— Des capacités carrées allant jusqu'à 100 000 pf/cm², ayant de bonnes caractéristiques diélectriques (angle de pente, tenue en tension, stabilité).

1.2. *Précautions.*

L'évaporation réactive nécessite deux précautions :

a) Le champ d'évaporation est étroit, il faut donc :

— Centrer le substrat sur l'axe de la cheminée ;

— Mettre le substrat le plus loin possible de l'extrémité supérieure de la cheminée.

L'épaisseur du dépôt sera alors uniforme sur toute la lame.

b) La réaction entre l'Aluminium et les molécules de vapeur d'eau dépend de la manière dont on introduit cette dernière. Pour atteindre la vitesse d'évaporation désirée, si on chauffe la source, après avoir introduit la vapeur d'eau, l'Aluminium en fusion absorbe celle-ci avant de s'évaporer : formation d'un oxyde intermédiaire (au niveau de la source) qui s'évapore en premier. Le diélectrique déposé est de très mauvaise qualité. Il est impossible, d'une expérience à l'autre, d'assurer les mêmes conditions de préparation.

La réaction se fait essentiellement en phase gazeuse, si l'on suit le processus inverse : introduction de la vapeur d'eau après avoir porté la source à une température (invariable d'une expérience à l'autre) assez élevée pour permettre une forte vitesse d'évaporation de l'Aluminium pur (50 Å/sec à 5 . 10^{-6} torr). Les molécules d'eau, dès leur introduction, rencontrent l'Aluminium évaporé et n'ont pas la possibilité de descendre jusqu'à la source. Les couches diélectriques ainsi produites sont d'excellente qualité et reproductibles.

II. — ÉTUDE QUALITATIVE DE LA RÉACTION EN PHASE VAPEUR.

2.1. *Influence de la vitesse d'évaporation.*

On fixe la pression partielle de vapeur d'eau et on suppose que la réaction se fait en phase gazeuse.

On ajuste la vitesse d'évaporation en agissant sur la température de la source. Cela a pour effet de faire varier :

— La vitesse, donc l'énergie cinétique, des particules d'Aluminium évaporées : action sur la probabilité d'oxydation ;

— Le nombre des particules émises par unité de temps : action sur la probabilité de collision avec les molécules de vapeur d'eau.

a) La source, à la température T, émet un nuage de particules (supposées à la même température T), dont les vitesses v obéissent à la loi de distribution de Maxwell Boltzmann [1] :

$$f(c) = \frac{4\,c^2}{\pi^{1/2}}\,e^{-c^2} \qquad c = \frac{v}{\alpha}$$

α est la vitesse la plus probable $\alpha = 12{,}895\left(\frac{T}{M}\right)^{1/2}$ cm sec^{-1}

M = masse moléculaire de l'Aluminium.

On appelle V oxydation la vitesse des particules correspondant à l'énergie suffisante pour assurer l'oxydation de l'Aluminium en Alumine.

L'oxydation sera complète si V = V oxydation. Donc si α » V oxydation. Dans nos conditions très particulières de réaction, on ne connaît pas V oxydation. L'expérience nous a montré que dès qu'elles sont évaporées, les particules d'Aluminium sont assez énergétiques pour être oxydées complètement (on obtient de l'alumine quelle que soit la vitesse d'évaporation, à condition d'opposer suffisamment de molécules d'eau) : cela vient de leur très haute température.

b) La vitesse d'évaporation n'agira donc que sur la probabilité de collision. Si N_O est le nombre de particules incidentes, le nombre de particules ayant subi une collision est :

$$K = N_O\left[1 - \exp\left(-\frac{l}{L}\right)\right]$$

l = longueur de la zone de réaction (cheminée).

L = libre parcours moyen des particules.

L, proportionnel à la vitesse des particules (le nombre de molécules d'eau étant constant), varie en $T^{1/2}$.

T = température de la source.

N_O, d'après la loi de Langmuir, varie en $T^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$

B est une constante si P_{H_2O} est fixe, donc en fonction de T, K est de la forme (A = constante) :

$$[1 - \exp(-AT^{-1/2})]\,T^{-1/2}\,\exp\left(-\frac{B}{T}\right)$$

Sur la figure 11, on représente la probabilité de collision $\frac{K}{N_O}$ et N_O en fonction de la température T.

Si $T \leqslant T_c$ toutes les particules émises entrent en collision donc sont oxydées.

Si $R > T_c$ certaines particules peuvent s'oxyder, d'autres passent sans rencontrer de molécule d'eau.

Si $T \gg T_c$ toutes les particules émises passent sans s'oxyder.

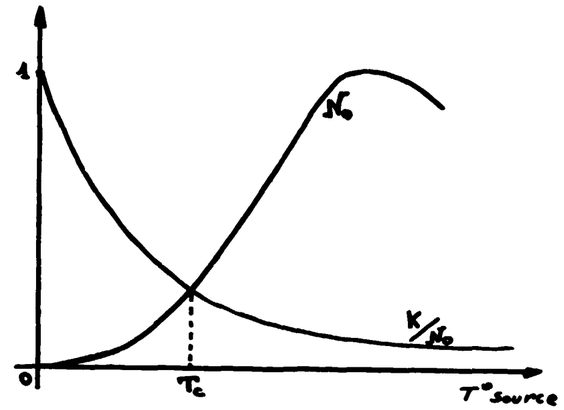


Fig. 11

2.2. *Influence de la pression partielle de vapeur d'eau.*

P_{H_2O} influe peu sur le pouvoir émissif de la source : on peut, en première approximation, supposer que le nombre de particules d'Aluminium émises sera constant (la cheminée assure d'ailleurs une pression partielle de vapeur d'eau faible au niveau de la source).

Le libre parcours moyen L est inversement proportionnel à P_{H_2O}. La probabilité de collision variera donc en : $1 - \exp(-C\,P_{H_2O})$ (fig. 12).

C constante dépendant de la vitesse des particules.

La figure 12 montre aussi que, augmentant la vitesse d'évaporation, on diminue la pente à l'origine de la courbe, repoussant vers les plus hautes P_{H_2O}, le point maximum de collision (donc d'oxydation).

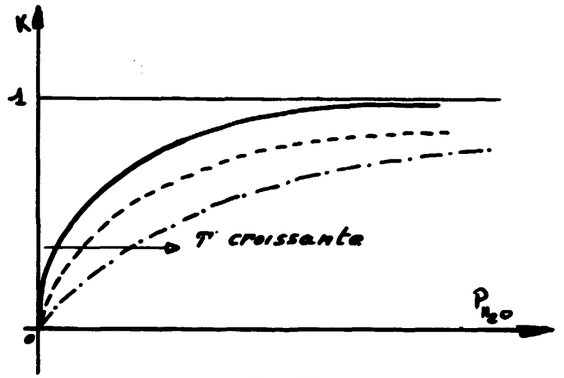


Fig. 12

III. — VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE.

3.1. *Vitesse d'évaporation.*

La figure 13 montre la variation de résistance d'un élément en fonction de la vitesse de dépôt, pour trois épaisseurs de la couche (les autres paramètres de préparation sont constants). Dans tous les cas, une augmentation de V_{evap}, entraîne une diminution de la résistivité avec passage du matériau isolant transparent (totalement oxydé), au matériau résistif noir (partiellement oxydé) et à l'aluminium métallique pur.

On voit aussi que si on se place à V_{evap} constante, la résistivité croît entre 1 800 et 2 000 Å, et décroît entre 2 000 et 3 000 Å (nous reviendrons sur ce phénomène). Dans les conditions de préparation de ces couches, on note la difficulté de reproduction des résistances carrées, supérieures à 1 000 Ω□.

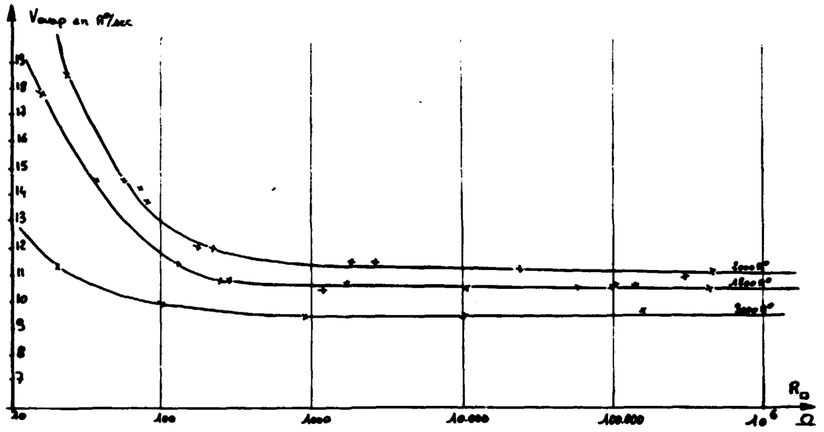


Fig. 13

$T°_{sub} = 100$ °C $\quad P_{H_2O} = 8 10^{-5}$

3.2. *Pression partielle de vapeur d'eau.*

On évapore l'Aluminium à vitesse constante (enregistrée par le quartz). Puis on introduit la vapeur d'eau. L'oxydation se traduit par une variation de densité Δd du corps déposé (Aluminium en film : densité 2,6 ; Alumine : densité 3,5 à 4,5). La variation de fréquence du quartz est :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta M}{M} = V \frac{\Delta d}{M}$$

V = volume de matière déposé par unité de temps (constant car la vitesse d'évaporation est constante).

Le quartz enregistre, à chaque P_{H_2O}, une vitesse apparente d'évaporation V_{app}, proportionnelle à la densité du corps déposé. Sur la figure 14, on a porté $\frac{V_{app}}{V_{Al}}$ en fonction de P_{H_2O}.

V_{Al} = vitesse d'évaporation à $P_{H_2O} = 0$ (Aluminium pur).

Les courbes obtenues vérifient les hypothèses que nous avons formulées. La décroissance observée aux fortes P_{H_2O} est due à la très forte densité de molécules d'eau (effet d'obstruction). Une courbe analogue (fig. 15) [2] est obtenue pour du Tantale déposé par pulvérisation cathodique réactive (l'azote étant le gaz réactif).

IV. — NATURE DES CORPS OBTENUS.

4.1. *Matériau résistif.*

Nous pensons que c'est un mélange d'Aluminium et d'Alumine (type cermet) ; il est préparé à $P_{H_2O} = 5 . 10^{-5}$ torr (zone d'oxydation incomplète du flux d'évaporant). Suivant la vitesse d'évaporation, il passe de manière progressive par trois états caractéristiques :

— Brun clair, fortement résistif, à coefficient de température négatif.

— Noir, résistivité allant de 10^{-2} à 10 Ωcm, coefficient de température faible (pouvant être positif, négatif ou nul).

— Métallique, à résistivité faible et coefficient de température positif.

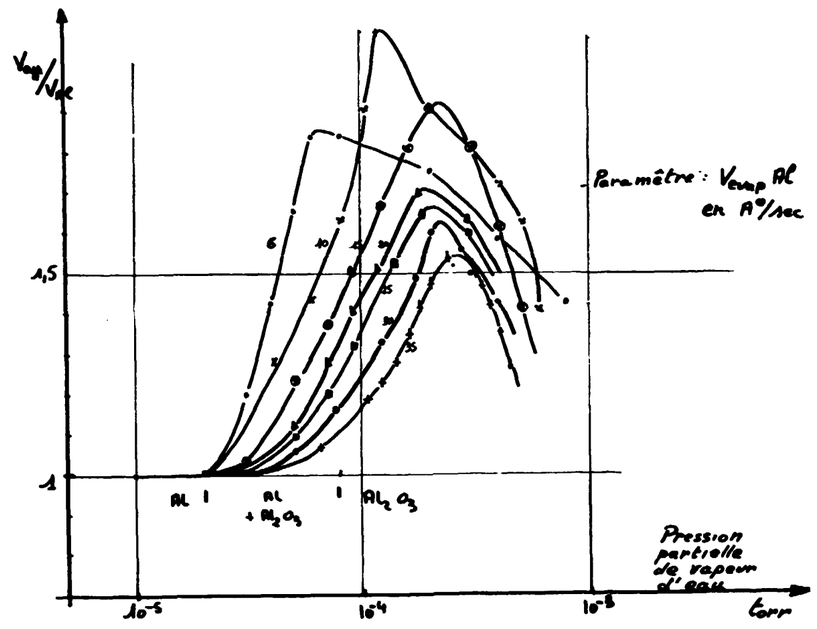


Fig. 14

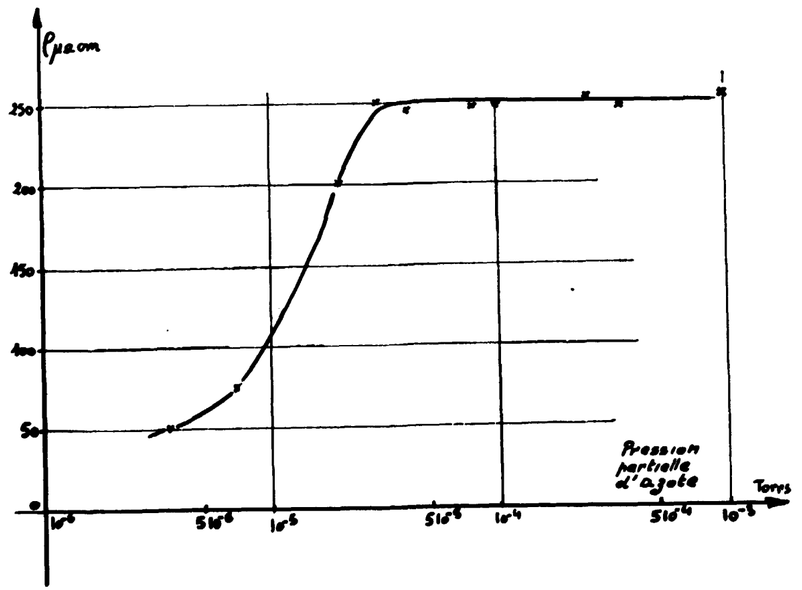


Fig. 15

Le premier cas correspond à un mélange à forte proportion d'Alumine.

Dans le second cas, les proportions d'Aluminium et d'Alumine sont équilibrées (compensation du coefficient de température positif de l'Aluminium par celui négatif de l'Alumine).

Enfin, dans le troisième cas, peu de particules sont oxydées, aluminium presque pur. Le matériau est amorphe, de ce fait, la fluorescence X n'a pu nous donner les pourcentages des deux constituants qui le composent. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Ostrander et Lewis [4] avec un cermet Cr SiO.

Les courbes de la figure 14 font apparaître une croissance, puis une décroissance de la résistivité lorsque l'épaisseur augmente (nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre suivant). Ce phénomène a été signalé pour des cermets Au Mg F_2, Au SiO et Cr Mg F_2 [3]. Les auteurs pensaient qu'il était dû à une croissance préférentielle de l'un des constituants par rapport à l'autre, en fonction de l'épaisseur. Nous avons pensé que le matériau aurait pu être une alumine noire, non stœchiométrique $Al_2O_{2,94}$, poreuse, signalée par certains auteurs [5]. L'étude en microscopie électronique des répliques des surfaces des couches n'a pas mis en évidence cette porosité (photos 4 et 5).

La non stœchiométrie du matériau n'a pu être prouvée, il semble peu probable que la réaction produise un oxyde non stœchiométrique : de plus la présence d'Aluminium polycristallin dans les couches est mise en évidence par les photos 6 et 7.

Photo nº 4

Etat de surface d'une couche résistive de 1 500 Å d'épaisseur (× 52 000) : V_{evap} = 11,5 Å/sec. — $P_{H_2O} = 8 . 10^{-5}$ torr — $T°_{sub}$ = 100 °C.

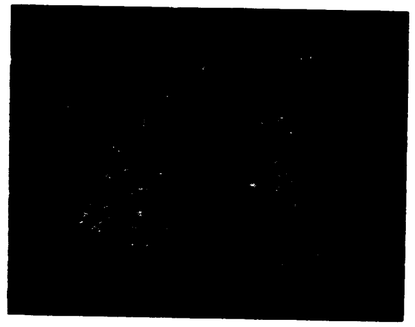


Photo nº 5

Etat de surface d'une couche résistive de 3 500 Å d'épaisseur (× 52 000) mêmes paramètres de préparation.

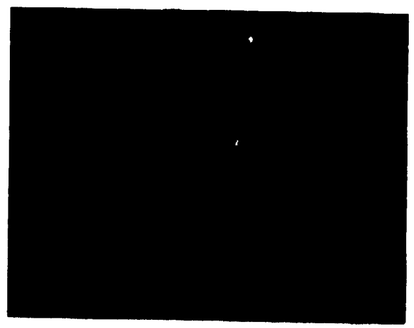


Photo nº 6

Structure d'une couche résistive de 500 Å d'épaisseur. Dépôt sur film de carbone (× 150 000).

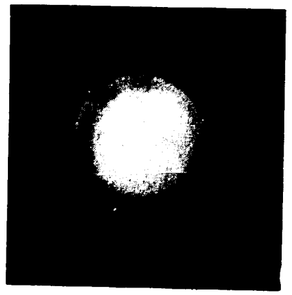


Photo nº 7

Diagramme de diffraction électronique de cette couche, ne révélant que la présence d'Aluminium polycristallin.

4.2. *Matériau diélectrique.*

Préparé à $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$ torr, il a toutes les caractéristiques de l'Alumine γ :

— Indice $n = 1,74 \pm 0,01$.
— Constante diélectrique variant de 5 à 9 suivant les conditions de préparation.
— Contrainte diélectrique de l'ordre de 4 mV/cm.

Il est amorphe (gains de taille inférieure à 50 Å).

Le tableau suivant donne les valeurs de ces caractéristiques, pour de l'Alumine préparée par diverses méthodes.

n	ε	*Mode de préparation*	*Référence*
1,62 à 1,67	10	Oxydation anodique	[6]
1,75	entre 6 et 8,5	oxydation par plasma	[7]
	6-7 sous vide 10-13 à l'air	évaporation réactive	[8]
	2,22 à 4,5	évaporation réactive	[9]
1,68	8,8	bombardement électronique	[10]
1,51 à 1,62		pulvérisation cathodique	[11]
1,78		réactive	[6]

L'Alumine massive est donnée pour avoir une constante diélectrique moyenne de 9,55 (8,95 pour les céramiques à base d'Alumine) [12] et un indice de réfraction de 1,65 à 1,69.

Les valeurs relevées dans la bibliographie fluctuent parce que les couches sont amorphes et de densité variable par rapport à celle du matériau massif.

Si n_1 = indice de l'alumine massive de constante diélectrique ε_1 ; si f est le rapport des densités du film polycristallin et de l'Alumine monocristalline ; le film formé aura :

— Un indice $n = (n_1 - 1)f + 1$;
— Une constante diélectrique $\varepsilon = 1/(1 - f) + f/\varepsilon_1$ [13].

4.3 *Conclusion.*

Ayant situé les zones de préparation :

— Des résistances $P_{H_2O} = 5 . 10^{-5}$ (V_{evap} comprise entre 0 et 30 Å/sec) ;
— Des condensateurs $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$ (V_{evap} comprise entre 0 et 40 Å/sec),

nous allons faire varier systématiquement les paramètres de dépôt (épaisseur et température du substrat) et étudier leur influence sur les caractéristiques électroniques des éléments (résistances et condensateurs).

Plus particulièrement, nous nous attacherons à éclaircir les deux phénomènes suivants :

— Influence de l'épaisseur des couches sur la résistivité du cermet Al-Al_2O_3.
— Influence des paramètres de dépôt sur la constante diélectrique de l'Alumine.

V. — BIBLIOGRAPHIE.

[1] Dushman. — Scientific foundations of vacuum technique, J. Wiley and sons, p. 8-32.
[2] Schwartz et Berry. — Physics of thin films, éd. Hass et Thurr, p. 395.
[3] Beckerman et Thun. — American vacuum Society, 8th Symposium, t. II, p. 905 (1962).
[4] Ostander et Lewi. — American vacuum Society, 8th Symposium, t. II, p. 881 (1962).
[5] Arghiropoulos, Elston, Hilaire, Juillet et Teichner. — Reactivity of solids, De Boer édit., p. 525.
[6] Holland. — Vacuum deposition of thin films, éd. Chapman et Hall, p. 465 et 351-352.
[7] Tibol et Wull. — Journal of the Electrochemical Society, *111*, p. 1368 (déc. 1964).
[8] Da Silva et White. — Journal of the Electrochemical Society, *109*, p. 12, (janv. 1962).
[9] Kaplan. — Electrochemical Technology, *3*, p. 335 (nov.-déc. 1965).
[10] Lewis. — Microelectronics and rehability, *3*, p. 109-120.
[11] Frieser. — Journal of the Electrochemical Society, *113*, p. 357 (avril 1966).
[12] Von Hippel A. — Dielectric materials and Applications, éd. J. Wiley and sons.
[13] Stokes A. R. — The Theory of the Optical Properties of Inhomogeneous Materials (Spon), p. 35.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES RÉSISTIVES

I. — ÉTUDE DE LA RÉSISTIVITÉ DU CERMET Al-Al_2O_3.

1.1. *Influence de la pression partielle de vapeur d'eau.*

1.1.1. *Résultats* (fig. 16).

On a représenté la variation de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur des couches pour deux pressions partielles de vapeur d'eau :

— Courbe A : $P_{H_2O} = 8 . 10^{-5}$ torr.

— Courbe B : $P_{H_2O} = 4 . 10^{-5}$ torr.

On a fixé V_{evap} à 12 Å/sec et la température du substrat à 100 °C. En dehors du phénomène de variation anormale de la résistance carrée en fonction de l'épaisseur (sur lequel nous reviendrons dans le paragraphe 1.2) on constate que :

— Tant que la résistance carrée diminue avec l'épaisseur, les couches préparées à plus forte P_{H_2O} sont plus résistives.

— Le phénomène est inversé dans la zone de croissance de $R_\square$ avec l'épaisseur (ntre 1 100 et 1 700 Å).

1.1.2. *Interprétation.*

En augmentant P_{H_2O} on augmente la probabilité de collision dans la cheminée entre les particules d'Aluminium et les molécules d'eau. Donc, la couche déposée contient beaucoup d'Alumine et sa résistivité est importante.

De ce fait, la décroissance de la résistivité, lorsqu'on augmente l'épaisseur, sera moins rapide que dans le cas d'une couche préparée à plus faible vitesse d'évaporation.

1.2. *Influence de la température du substrat.*

1.2.1. *Résultats* (fig. 17).

On a tracé la courbe de variation de la résistance carrée de couches préparées à diverses températures de substrat. Deux vitesses d'évaporation furent utilisées :

— Courbe A : $V_{evap} = 15$ Å/sec.

— Courbe B : $V_{evap} = 17{,}5$ Å/sec.

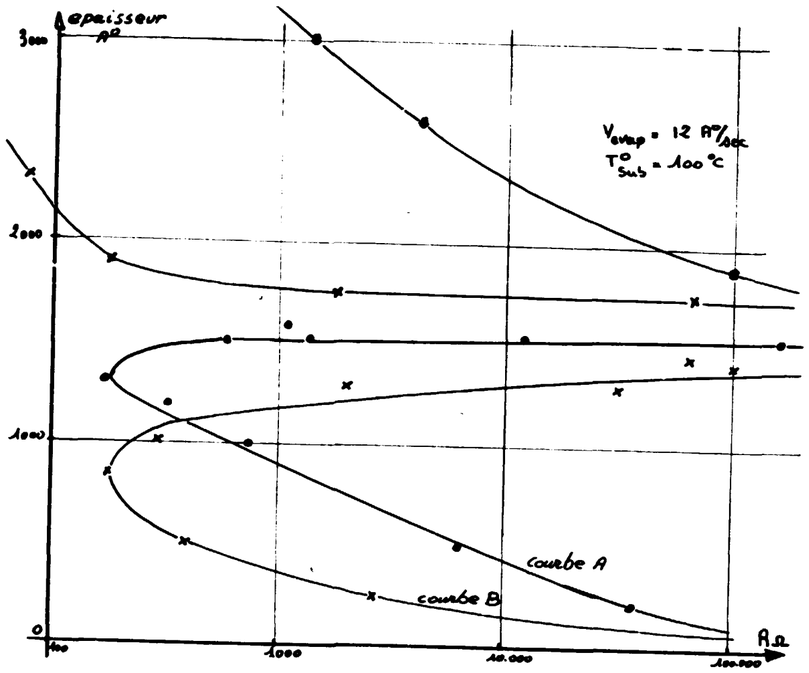


Fig. 16

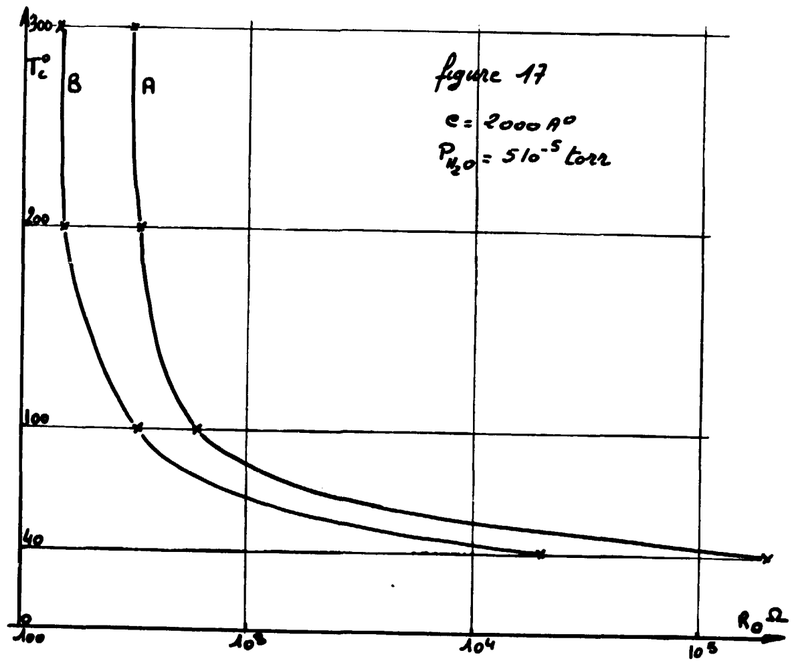


Fig. 17

Les couches, préparées à $P_{H_2O} = 5 . 10^{-5}$ torr, ont une épaisseur de 2 000 Å. La résistance carrée diminue uniformément lorsque l'on augmente la température du substrat.

La décroissance est très rapide entre 40 °C et 100 °C, d'autant plus marquée que la couche a été préparée à plus faible vitesse d'évaporation. La résistivité se stabilise lorsque l'on dépasse 200 °C.

1.2.2. *Interprétation.*

Quelle que soit la température du substrat, les grains d'Alumine que contient le dépôt sont de petite taille (chap. I, p. 16). Par contre, la taille des grains d'Aluminium, contenus par la couche, augmentera lorsque l'on fera croître la température du substrat. Cela se traduit par une diminution de la résistivité globale de la couche (ρ grain diminue), mise en évidence par la figure 17.

Les couches préparées à $V_{evap} = 17{,}5$ Å/sec sont plus métalliques donc moins résistives que celles préparées à $V_{evap} = 15$ Å/sec. En conséquence, la variation relative de leur résistivité sera moins sensible à l'élévation de la température du substrat.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Beckermann et Thun sur divers cermets [1]. Ils ont été vérifiés, par ces mêmes auteurs, au microscope électronique : une élévation de la température du substrat entraîne effectivement une augmentation de la taille des grains métalliques du cermet, sans affecter les grains de l'isolant.

1.3. *Influence de l'épaisseur et de la vitesse d'évaporation.*

1.3.1 *Résultats* (fig. 18, 19).

On a étudié la résistivité des couches, en fonction de leur épaisseur, pour cinq vitesses d'évaporation : 16, 17, 18, 19 et 20 Å/sec.

Les paramètres de préparations fixes sont :

$P_{H_2O} = 5 . 10^{-5}$ torr.

— $T°$ substrat = 100 °C.

Pour des vitesses $V_{evap} > 20$ Å/sec, les couches très métalliques ne présentent qu'une décroissance de ρ en fonction de e.

Pour des vitesses $V_{evap} < 16$ Å/sec, les couches très diélectriques présentent une résistivité très élevée, non mesurable.

Les cinq courbes tracées mettent en évidence une variation périodique de la résistivité en fonction de l'épaisseur. La fréquence d'oscillation augmente lorsque l'on diminue la vitesse d'évaporation. Parallèlement, plus le matériau est diélectrique, plus sa résistivité moyenne est importante (le rapport pic-vallée augmente pareillement).

1.3.2. *Interprétations.*

a) Nous ne pensons pas que les variations périodiques de la résistivité des couches soient dues à leur structure. Nous pouvons prendre comme modèle de structure d'une couche Al-Al_2O_3, celui d'une couche très fine métallique : des grains conducteurs de diamètre moyen a, sont séparés par des grains isolants de diamètre b.

La conductivité de monocouches de ce type a été étudié par de nombreux auteurs [2], [3], [4], [5], [6]. Herman [7] rassemblent ces résultats et, à partir d'expériences sur des films d'or, d'argent et de platine, conclue que la conduction se fait essentiellement par effet tunnel suivant la formule :

$$\sigma = \sigma_0(a, b)\ D(b)\ \exp -\frac{W(a, b)}{kT}$$

où $D(b)$ = coefficient de diffusion à travers la barrière de potentiel $W(a, b)$ entre les grains conducteurs.

$$W(a, b) = \frac{b}{a(a + b)}\ \frac{e^2}{K}$$

K = constante diélectrique de l'isolant.

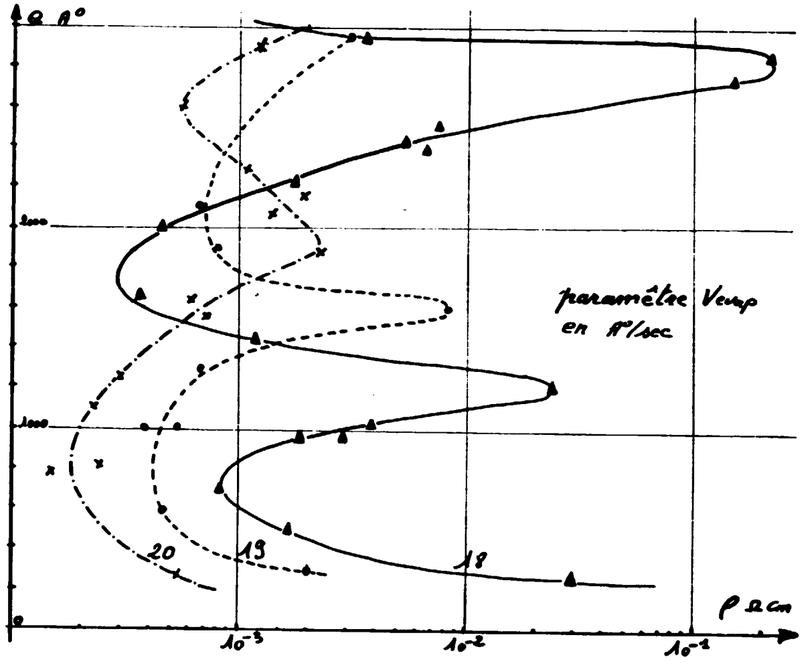


Fig. 18

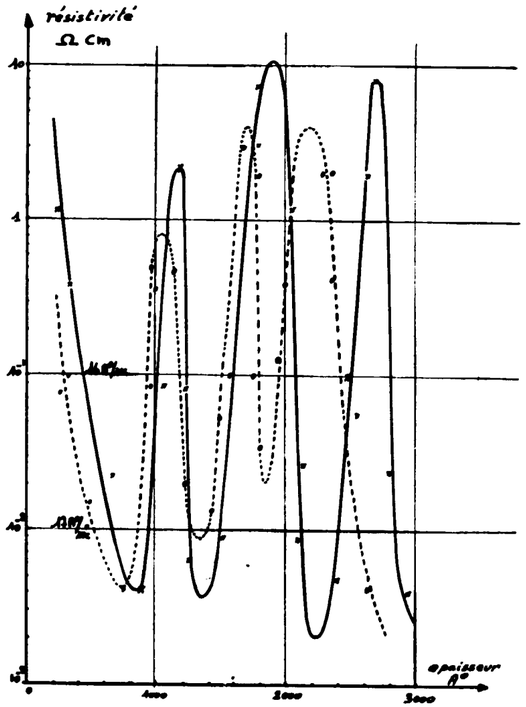


Fig. 19

$$\sigma_0(a, b) = \frac{e^2 n\, b(a + b)}{a}$$

n = nombre de porteurs dépendant du nombre d'atomes métalliques contenus par la couche.

Une variation périodique de σ en fonction de l'épaisseur exige une variation de même type du rapport a/b. Ceci ne peut être mis en évidence que par une étude systématique de la structure des couches au microscope électronique. Nous n'avons pour notre part constaté qu'une augmentation générale de la taille des grains lorsque l'épaisseur croît.

De toute façon, il semble peu probable que la structure d'une couche puisse varier périodiquement avec son épaisseur.

b) On peut penser que les oscillations observées sont dues à la nature même du matériau. Prenons comme modèle des couches résistives, un isolant (Al_2O_3) dopé par de l'Aluminium. Ce modèle est semblable à celui étudié par Bezak [8] pour des films monocristallins d'InSb dégénéré, à très basse température. De l'étude théorique de ce système il apparaît que la conductivité moyenne longitudinale doit présenter des oscillations périodiques en fonctions de l'épaisseur des couches.

Considérons en effet le film comme un parallélépipède de dimensions a, b, c, suivant les axes Ox, Oy, Oz et dont la concentration électronique est N électrons/cm³.

Les composantes du vecteur d'onde des électrons sont alors :

$$k_x = n\frac{\pi}{a} \qquad k_y = n'\frac{\pi}{b} \qquad k_z = n''\frac{\pi}{c}$$

— a et b sont grands. On peut donc faire pour k_x et k_y la même hypothèse que dans les métaux :

$$\left.\begin{aligned} \Delta k_x &= \frac{\pi}{a} \\ \Delta k_y &= \frac{\pi}{b} \end{aligned}\right\} \ll k_0$$

k_0 étant le rayon de la sphère de Fermi du matériau massif $k_0 = (3\pi^2\ N)^{1/3}$.

Donc, on peut considérer que k_x et k_y sont des variables continues.

— Mais pour k_z, il peut apparaître une épaisseur critique si :

$$\Delta k_z = k_0 \qquad \frac{\pi}{c} = (3\pi^2 N)^{1/3} \qquad C = \left(\frac{\pi}{3\,N}\right)^{1/3}$$

Dans le cas de InSb fortement dégénéré (N grand) et en couche mince (C petit), l'égalité peut avoir lieu. On doit alors considérer k_z comme une variable discrète et écrire l'énergie possible des électrons du système sous la forme :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}\ (k^2_{xy} + k^2_z)$$

Sur la figure 19*bis*, on a porté l'énergie des électrons en fonction de k_{xy} ; k_z étant pris pour paramètre.

A épaisseur donnée c_1 du film, les électrons du système occupent les états d'énergie, discrets mais quasi continus des premières paraboles tels que $E \leqslant E_0$.

Si on augmente l'épaisseur,,on diminue $\Delta k_z = \frac{\pi}{c}$. Les paraboles correspondant aux différents k_z se resserrent. La parabole à :

$$k_z = (n'' + 1)\frac{\pi}{c_1}$$

atteint le niveau de Fermi pour une épaisseur c_2. Il y a alors discontinuité des densités d'états et redistribution des électrons sur ceux-ci.

Du point de vue de la conduction, de nouveaux processus de collisions interbandes interviendront qui entraîneront une diminution de la mobilité μ des électrons. Ainsi, après être passé par un maximum la conductivité longitudinale globale du système diminue.

Le calcul complet fait par Bezak montre que ces oscillations de la conductivité apparaissent chaque fois que l'épaisseur est telle que :

$$C_{\mathcal{N}} = \left(\frac{\pi}{3\,N}\right)^{1/3} \left[\frac{\mathcal{N}(\mathcal{N}-1)(4\mathcal{N}+1)}{4}\right]^{1/3}$$

avec $\mathcal{N} = 1, 2, 3$, etc., ce qui donne :

$$C_2 = 1{,}65\left(\frac{\pi}{3\,N}\right)^{1/3} \qquad C_3 = 2{,}69\left(\frac{\pi}{3\,N}\right)^{1/3} \qquad C_4 = 3{,}71\left(\frac{\pi}{3\,N}\right)^{1/3}$$

— Appliquons cette formule à notre cas particulier (fig. 19) pour $V_{evap} = 17$ Å/sec, on note $C_2 = 800$ Å (premier minimum de ρ), d'après la formule ci-dessus cela entraînerait :

$$C_3 = 1\,300 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad C_4 = 1\,800 \text{ Å}$$

les deux minimums suivant de ρ sont bien observés à ces épaisseurs.

Pour : $V_{evap} = 16$ Å/sec, on a : $C_2 = 900$ Å, ce qui donnerait :

$$C_3 = 1\,450 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad C_4 = 2\,050 \text{ Å}$$

les valeurs observées sont :

$$C_3 = 1\,350 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad C_4 = 2\,150 \text{ Å}$$

cela correspondrait à une concentration électronique :

$N = 9 \,.\, 10^{15}$ cm^{-3} pour $V_{evap} = 17$ Å/sec,

$N = 6{,}5 \,.\, 10^{15}$ cm^{-3} pour $V_{evap} = 16$ Å/sec.

La diminution de N avec V_{evap} serait logique, puisqu'on diminue ainsi la quantité d'Aluminium contenue par la couche.

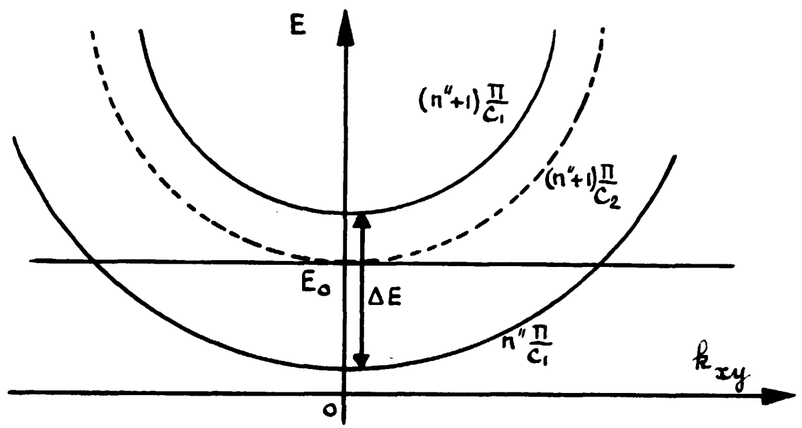


Fig. 19 bis

— Le modèle de Bezak pourrait donc s'appliquer à notre cas particulier ; il faut pourtant formuler trois réserves :

1) Bezak n'observe que des oscillations de faibles amplitudes par rapport à la courbe normale de croissance de la conductivité avec l'épaisseur, alors que les variations de résistivité que nous observons couvrent trois décades ;

2) Une concentration électronique de 10^{15} cm^{-3} ne peut pas être considérée comme un cas de forte dégénérescence à 300 °K, sauf si l'on admet une faible masse effective ;

3) La période des oscillations est de l'ordre de 500 Å. La variation E qui en résulte est :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}\,\frac{\pi^2}{(\Delta c)^2} = 2{,}4 \,.\, 10^{-16} \text{ ergs, soit : } E = 1{,}5 \,.\, 10^{-4}\ ev$$

en prenant $m^* = m_0$ masse de l'électron libre. Comme $kT = 2{,}5 \,.\, 10^{-2}\ ev$, la quantification dans l'épaisseur ne devrait pas apparaître, sauf si on suppose $m^* \simeq 10^{-2}\ m_0$.

c) Une étude plus systématique de la structure et de la résistivité des couches permettrait l'interprétation correcte du phénomène. La deuxième hypothèse nous semble plus vraisemblable : récemment des oscillations similaires ont été observées sur des couches minces de Bismuth (Ogrin-Jetp Letters, 1966, vol. 3, p. 71).

II. — COMPORTEMENT DES COUCHES RÉSISTIVES AVEC LA TEMPÉRATURE.

2.1. *Coefficient de température.*

Il est mesuré entre 25 °C et 150 °C.

2.1.1. *Résultats.*

Sur la figure 20, on a représenté les variations en fonction de l'épaisseur, du coefficient de température des couches dont les résistivités sont données par les figures 18 et 19. Le paramètre est la vitesse d'évaporation qui prend les valeurs : 20 Å/sec, 18 Å/sec et 16 Å/sec.

On remarque que, à forte vitesse d'évaporation, le coefficient de température est constamment positif et compris entre + 150 et + 300 ppm/°C. Aux vitesses d'évaporation plus faibles, le coefficient

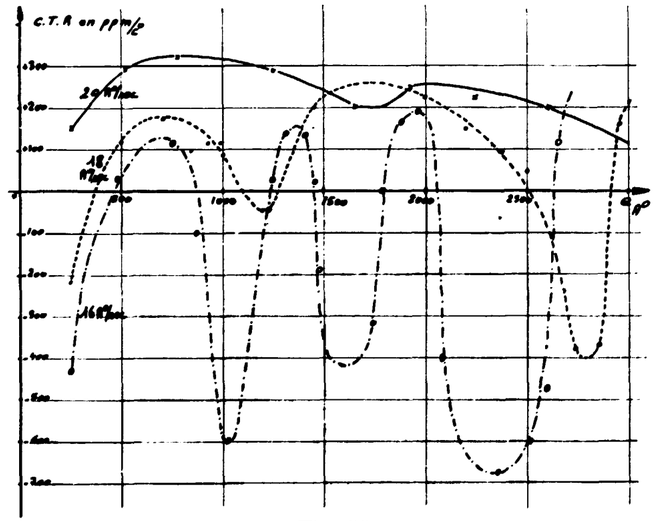


Fig. 20

de température suit les mêmes oscillations en fonction de l'épaisseur que la résistivité. Il devient négatif dès que la résistivité devient supérieure à $1 \cdot 10^{-2}\ \Omega$cm.

Il est le plus négatif chaque fois que la résistivité passe par un maximum.

— Sur la figure 21 nous avons indiqué les valeurs du coefficient de température de toutes les lames préparées (quelque soit la vitesse d'évaporation et l'épaisseur) en fonction de leur résistance carrée.

2.1.2. *Interprétation.*

La figure 21 nous montre que, si l'utilisateur désire des coefficients de température ne dépassant pas $\pm$ 150 ppm/°C, il dispose d'une gamme de résistances carrées allant de 400 $\Omega\square$ à 3000 $\Omega\square$. Dans cette même zone, en ajustant les deux paramètres, vitesse d'évaporation et épaisseur du dépôt, il peut espérer disposer de résistances à coefficient de température très faible (même nul).

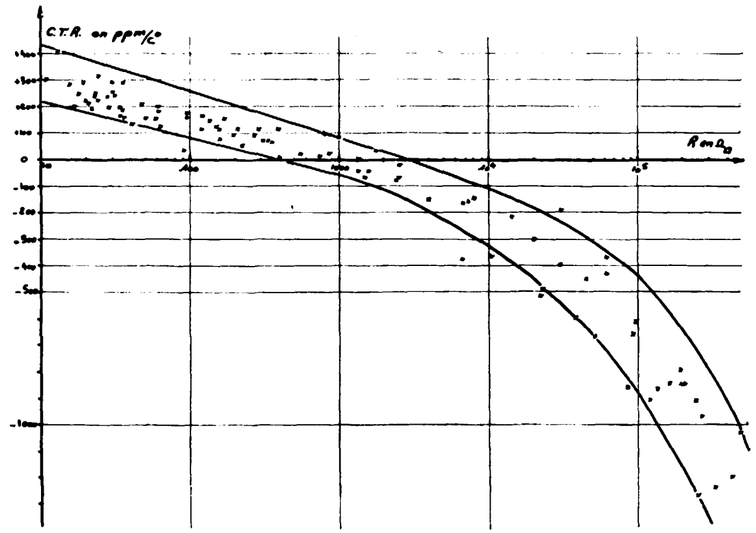


Fig. 21

La courbe à 20 Å/sec de la figure 20 montre que le matériau ainsi préparé est fortement métallique (Aluminium).

Les deux autres courbes indiquent que le matériau déposé est à prédominance d'Aluminium pour 18 Å/sec et d'Alumine à 16 Å/sec. Le coefficient de température dépendant fortement de la résistivité, il est logique qu'il suive les mêmes fluctuations en fonction de l'épaisseur. En effet, si la résistivité est faible, la conduction se fait sous forme métallique $\rho_{grain} = \rho_0(1 + \alpha T)$, donc le coefficient de température est positif. Par contre, lorsque la résistivité est importante (conduction activée : ρ_{gap}) on augmente le nombre d'électrons participant à la conduction en élevant la température : donc diminution de la résistivité et coefficient de température négatif, croissant avec la résistivité.

2.2. *Recuit.*

Toutes les lames ont été placées, durant deux heures, à 200 °C. Ce traitement a pour effet :

a) De stabiliser la cristallisation de la couche ;

b) De former à la surface du film une couche d'oxyde, protectrice.

Du point de vue de la structure de la couche, ce traitement thermique augmente la taille des grains de ces deux constituants : Aluminium et Alumine. Le changement de structure est irréversible.

Dans une couche préparée à forte vitesse d'évaporation (résistivité faible, prédominance d'Aluminium) après recuit, la taille des grains d'Aluminium a augmenté : on note une diminution de la résistivité.

L'inverse se produit dans une couche préparée à faible vitesse d'évaporation : les grains d'Alumine prédominants sont seuls affectés, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité.

Dans le cas des couches à mélange équilibré (fig. 18, 19), on constate expérimentalement que les maxima de résistivité sont augmentés, les minima étant diminués par le recuit. On note aussi que l'épaisseur à laquelle apparaissent ces pics n'a pas varié après le recuit. Donc, seule l'amplitude des oscillations varie, leur période restant invariable. Ce qui tendrait à prouver que ces oscillations ne dépendent pas de la taille des grains, mais uniquement des quantités relatives d'Aluminium et d'Alumine contenues par la couche.

III. — COMPORTEMENT DES COUCHES EN TANT QU'ÉLÉMENTS ÉLECTRONIQUES.

3.1. *Comportement sous charge électrique.*

Toutes les lames préparées supportent des charges électriques de 100 W/cm², sans que l'on note une déviation à la loi d'Ohm. Lorsque l'on dépasse cette valeur, on constate une diminution des faibles résistivités et une augmentation des fortes résistivités, de manière irréversible. Nous supposons que la forte puissance à dissiper entraîne un chauffage local de la couche très prononcé, d'où une recristallisation agissant sur les couches de la même facon que dans le paragraphe 2.2.

Ce phénomène peut être très bien utilisé pour ajuster des résistances à une valeur désirée.

3.2. *Stabilité des résistances.*

Après quinze cents heures de stockage à l'ambiante, les lames non recuites accusent des variations importantes. On note une augmentation des fortes résistances carrées et une diminution moins importante des faibles résistances carrées. Sur la figure 22, on a porté la variation relative $\frac{\Delta R}{R}$ de toutes les couches préparées (non recuites) en fonction de leur épaisseur. On constate que la stabilité est meilleure si l'on prend des couches d'épaisseur supérieure à 1000 Å, dans ce cas :

$$-2\% < \frac{\Delta R}{R} < +6\%$$

quelque soient les conditions de préparation.

Les lames recuites sont plus stables. Après 1 000 heures de stockage à l'ambiante, on a porté la variation $\frac{\Delta R}{R}$ en fonction de la résistance carrée $R\square$: figure 22 *bis*. On constate que si les couches ont des épaisseurs supérieures à 1 000 Å, on a :

$$\frac{\Delta R}{R} < 1‰ \qquad \text{pour} \qquad R\square < 10^3\ \Omega\square$$

$$\frac{\Delta R}{R} < 1\% \qquad \text{pour} \qquad 10^3\ \Omega\square < R\square < 10^5\ \Omega\square$$

Lorsque l'épaisseur des couches est inférieure à 1 000 Å, leur stabilité est moins grande.

3.3. *Tests divers.*

Durant cinq cents heures la lame est placée dans une enceinte à 100% d'humidité et à température variant de 40 °C à 60 °C en quelques minutes. Nous avons enregistré :

$$\text{pour :}\ R\square = 2\,000\ \Omega\square \qquad \frac{\Delta R}{R} = 1\%$$

$$\text{pour :}\ R\square = 5\,000\ \Omega\square \qquad \frac{\Delta R}{R} = 2\%$$

Lorsque l'on fait subir aux lames un cycle de température entre — 50 °C et + 75 °C, elles accusent des variations inférieures à 1%.

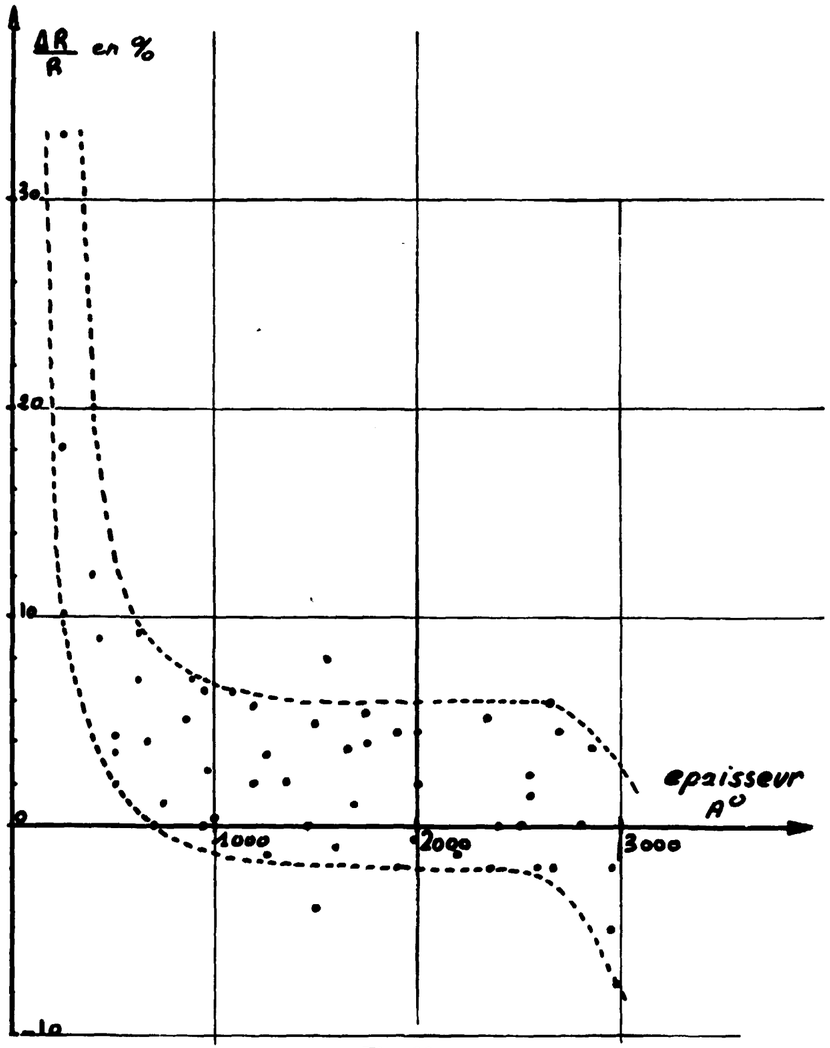


Fig. 22

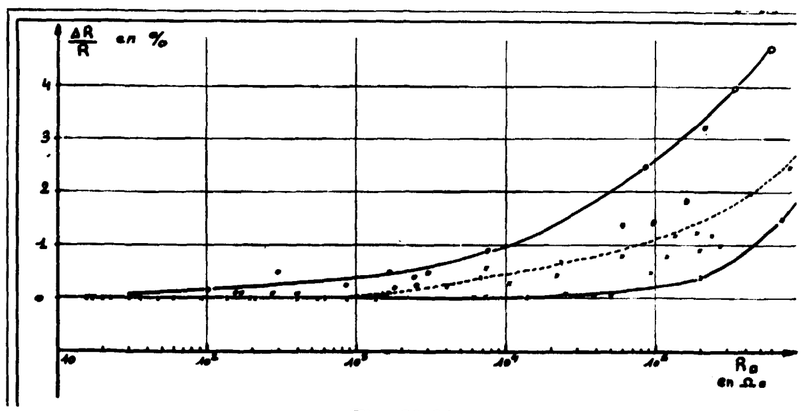


Fig. 22 bis

Les points O correspondent à des épaisseurs < 1 000 Å.

IV. — CONCLUSION.

Les couches résistives Al-Al_2O_3 ont des propriétés électroniques intéressantes :

— Large gamme de valeurs de R□ ;
— Faible coefficient de température ;
— Bonne stabilité.

Du point de vue physique, une étude plus poussée de l'influence de l'épaisseur sur la résistivité permettrait de préciser quel phénomène est la cause des oscillations observées.

V. — BIBLIOGRAPHIE.

[1] Beckerman et Thun. — American Vacuum Society, 8th Symposium, t. II, p. 905 (1961).
[2] Vodar B. — Journal Phy. Rad., *17*, p. 213 (1956).
[3] Darmois G. — Journal Phy. Rad., *17*, p. 211 (1956).
[4] Blanc-Lapierre et Nifontoff. — Journal Phy. Rad., *17*, p. 230 (1956).
[5] Neugebauer et Webb. — Journal of Applied Physics, *33*, n° 1, p. 74 (1962).
[6] Feldman. — Journal of Applied Physics, *34*, p. 1710 (juin 1963).
[7] Herman D. S. — Thèse, Cornell University (févr. 1965).
[8] Bezak. — Journal Phys. Chem. Solids, *27*, p. 815-834 (1966).

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES DIÉLECTRIQUES EN $Al_2 O_3$

I. — PROBLÈME DES ÉLECTRODES DES CAPACITÉS [1], [2], [3].

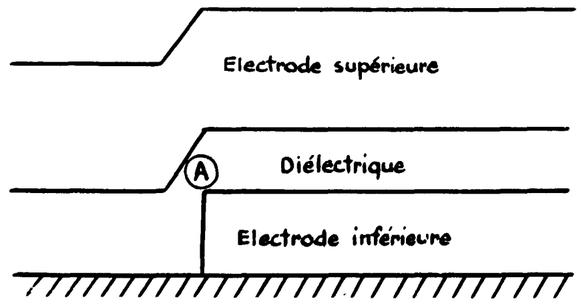
Une capacité en couche mince est un système de trois dépôts. Pour ne juger que la qualité du diélectrique Al_2O_3, il faut que les deux électrodes en Aluminium n'influent pas sur les résultats et qu'elles soient reproductibles.

Le dépôt de l'électrode inférieure nécessite un grand nombre de précautions. C'est sur elle, en effet, que l'on dépose la couche diélectrique et toute imperfection de sa structure peut conduire :

— Soit à la non uniformité du potentiel de surface, créant des zones de condensation privilégiées ;

— Soit à un mauvais état de surface qui peut produire un court-circuit avec l'électrode supérieure, des points faibles dans l'épaisseur du diélectrique ou une mauvaise définition de l'épaisseur moyenne de celui-ci.

La résistance des électrodes (introduite en série avec la capacité) doit être la plus faible possible (large bande passante du système). Pour cela, les dépôts d'Aluminium doivent être épais ($> 1\,000$ Å) pour que leur résistivité soit voisine de celle du matériau massif ($2{,}6 \cdot 10^{-6} \Omega cm$) [4]. Malheureusement on est limité dans le choix de l'épaisseur de l'électrode inférieure. En effet, la marche d'un dépôt métallique est abrupte, et il apparait des points faibles dans le diélectrique au bord (A) de l'électrode inférieure. Le point (A) limitera d'autant plus la tenue en tension des capacités si l'électrode inférieure est épaisse, comme le montre le schéma ci-dessous.



Pour concilier ces impératifs, nous avons fait le dépôt des électrodes dans les conditions suivantes :

— Epaisseur des couches :
  — Electrode inférieure : 1 000 Å ;
  — Electrode supérieure : 2 000 Å.

— Pour une bonne homogénéité de la couche et un grain fin :
  — Vitesse d'évaporation : 75 Å/sec ;
  — Température du substrat : 40 °C ;
  — Vide : $5 . 10^{-6}$ torr.

— Pour améliorer l'adhérence et l'état de surface des dépôts nous évaporions, au préalable, sur la lame de verre une sous-couche Al_2O_3, de 5 000 Å d'épaisseur.

II. — INFLUENCE DES CONDITIONS DE PRÉPARATION SUR LA QUALITÉ DU DIÉLECTRIQUE Al_2O_3.

2.1. *Température du substrat* (fig. 23).

On lui donne quatre valeurs : 40, 100, 200 et 300 °C. Les couches sont préparées dans les conditions suivantes :

— $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$ torr.
— Epaisseur : 2 000 Å.
— $V_{evap} = 20$ Å/sec.

Au-dessus de 100 °C, les valeurs de la constante diélectrique ε et de l'angle de perte tgδ, se stabilise aux environs de $\varepsilon = 7$ et $tg\delta = 6‰$.

En dessous de 100 °C, on observe une décroissance de ε et une croissance de tgδ. Nous pensons que pour une faible température de substrat la vapeur d'eau se condense directement sur le substrat : inclusion de molécules d'eau dans la couche diélectrique, donc :

— Augmentation du courant de fuite ;
— Diminution de la proportion d'Alumine, donc de la constante diélectrique (voir chapitre III, paragraphe 4-2).

2.2. *Pression partielle de vapeur d'eau* (fig. 24).

Les paramètres de préparation étant fixés à :
— $T°_{sub} = 100$ °C.
— Epaisseur = 1 000 Å.
— $V_{evap} = 13,5$ Å/sec.

la pression de vapeur d'eau varie de $1 . 10^{-4}$ à $7 . 10^{-4}$ torr.

Lorsque :

— $P_{H_2O} < 4 . 10^{-4}$ torr : il n'y a pas assez de molécules d'eau dans la cheminée pour permettre une oxydation complète de l'Aluminium évaporé. La couche contenant quelques inclusions métalliques a un angle de perte élevé et une constante diélectrique faible.

— $P_{H_2O} > 4 . 10^{-4}$ torr : la sursaturation de vapeur d'eau fait que certaines molécules d'eau sont entraînées par le flux d'évaporant sans réagir avec celui-ci. Ces impuretés du dépôt diélectrique augmentent considérablement son angle de perte, diminuant par la même occasion le pourcentage d'Alumine des couches (donc leur ε). A partir de $7 . 10^{-4}$ torr, le grand nombre de molécules d'eau amène le court-circuitage des électrodes. Les meilleures caractéristiques sont obtenues pour $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$ torr.

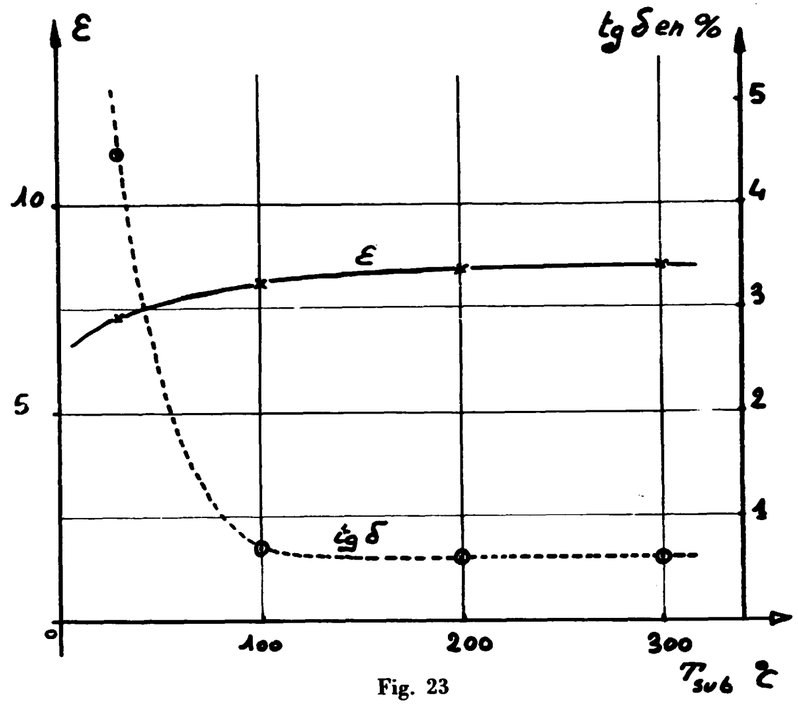


Fig. 23

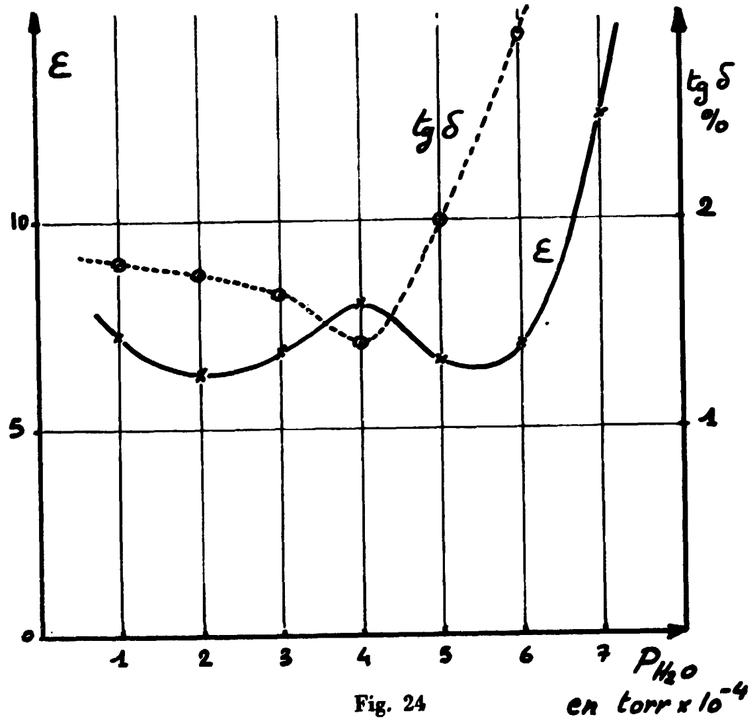


Fig. 24

2.3. *Influence de la vitesse d'évaporation* (fig. 25).

Les paramètres constants sont :

— Epaisseur = 1 000 Å.

— $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$ torr.

— $T_{sub} = 100$ °C.

La courbe montre que pour :

— $V_{evap} < 15$ Å/sec, les résultats sont erratiques. Les angles de perte qui correspondent à ces points sont importants. La plupart des capacités préparées dans cette zone sont court-cicuitées.

— $V_{evap} > 15$ Å/sec, la constante diélectrique se stabilise autour de $\varepsilon = 6{,}5$. Elle augmente jusqu'à $\varepsilon = 8$, lorsque l'on fait croître la vitesse d'évaporation. La tangente de l'angle de perte de ces dépôts est, dans tous les cas, inférieure à 1%.

Pour les faibles vitesses d'évaporation on observe une contamination importante des couches diélectriques (chap. I, par. 2.2.1), surtout à la pression de vapeur d'eau à laquelle nous travaillons. Lorsque l'on augmente cette vitesse d'évaporation, l'homogénéité du diélectrique s'améliore, d'où une croissance de ε.

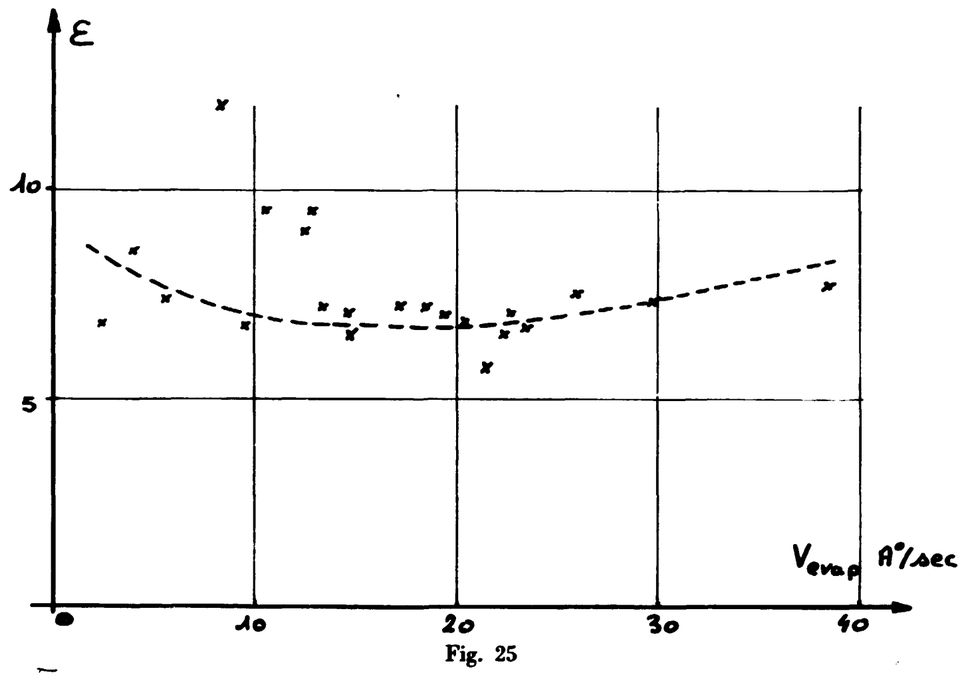


Fig. 25

III. — COMPORTEMENT DES CAPACITÉS EN TANT QU'ÉLÉMENTS ÉLECTRONIQUES.

3.1. *Capacités et angles de perte réalisables.*

En se plaçant dans les conditions de préparations optimales :

— $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$,

— $T°_{sub} = 100$ °C,

— $V_{evap} = 30$ Å/sec,

nous avons pu obtenir les résultats suivants (mesures faites à 55 KHz) sur des couches non stabilisées par recuit :

Epaisseur du diélectrique en Å	C *en Pf/cm²*	tg δ	ε
1 000	55 000	1%	7
3 000	23 000	7‰	8
6 000	12 500	5‰	9

Lorsque l'on augmente l'épaisseur, les caractéristiques des capacités s'améliorent : l'homogénéité (densité) des couches est meilleure et les paramètres du dépôt sont moins critiques. Nous avons mesuré l'indice de réfraction de deux couches préparées de la même façon et nous avons observé que :

— Pour 1 000 Å d'épaisseur $n \simeq 1{,}64$

— Pour 3 000 Å d'épaisseur $n \simeq 1{,}70$.

3.2. *Tenue en tension.*

La contrainte diélectrique D des couches est sensiblement constante lorsque l'épaisseur varie. Par contre, elle dépend fortement de la température du substrat lors de la préparation du dépôt Al_2O_3.

T_{sub} °C	40°	100°	200°	300°
DMV/cm	3,2	3	2,3	1

— $P_{H_2O} = 4 . 10^{-4}$.

— Epaisseur = 2 000 Å.

— $V_{evap} = 20$ Å/sec.

En augmentant la température du substrat, on augmente la taille des grains du dépôt. Nous supposons que l'intervalle entre deux grains est comblé par l'Aluminium de l'électrode supérieure. En ce point faible, on a un claquage par effet de pointe entre les électrodes (photo n° 8). Lorsque le diélectrique est à grains fins, le claquage prédominant se produit au niveau du bord de l'électrode inférieure (effet de pointe du bord) (photo n° 9).

La figure 26 donne le courant de fuite typique d'un condensateur de 3 000 Å d'épaisseur.

3.3. *Comportement en fréquence* (fig. 27).

Les résultats sont comparables à ceux de la littérature [5], [6], [7]. La constante diélectrique ε diminue et l'angle de perte croît, lorsque la fréquence augmente. On peut écrire :

$$\operatorname{tg} \delta = \omega\, c(R_s + R'_s)$$

où R_s est la résistance série effective du diélectrique ;

R'_s étant la résistance des électrodes.

Aux fréquences élevées R_s devient négligeable devant R'_s. La prédominance de la résistance des électrodes est mise en évidence par la fréquence de coupure au-dessus de 1 MHz. Mais cela n'indique pas la variation réelle ni de C ni de tg δ pour des fréquences supérieures à 1 MHz.

Photo nº 8

Claquage par points d'une couche diélectrique préparée à haute température de substrat.

Photo nº 9

Claquage le long de la marche de l'électrode inférieure, d'une couche diélectrique préparée à basse température de substrat.

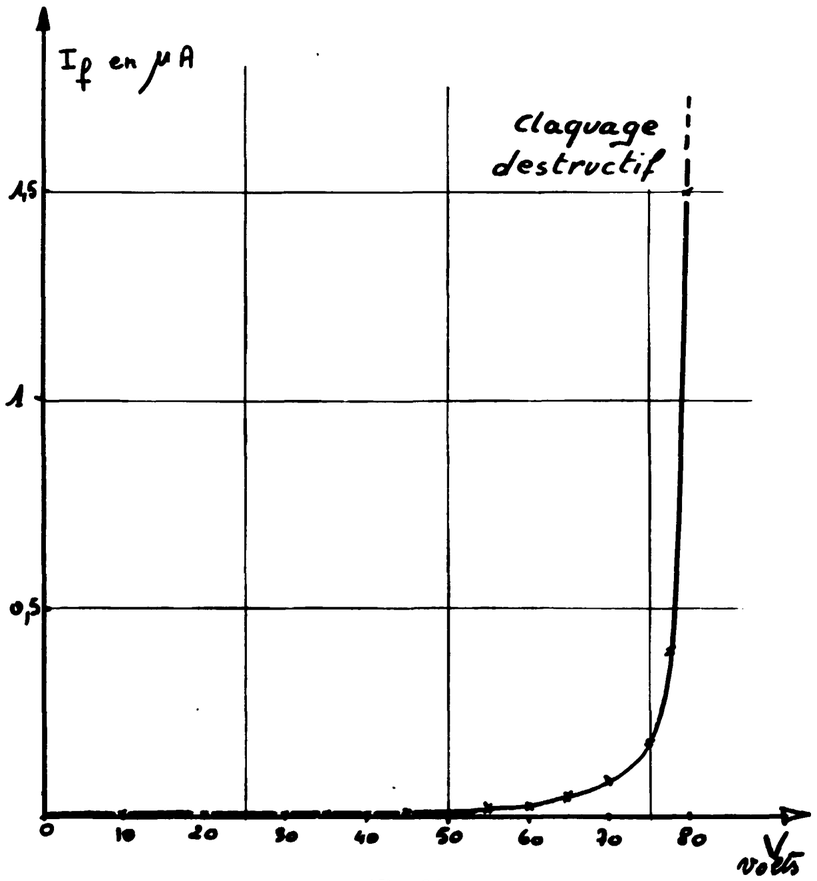


Fig. 26

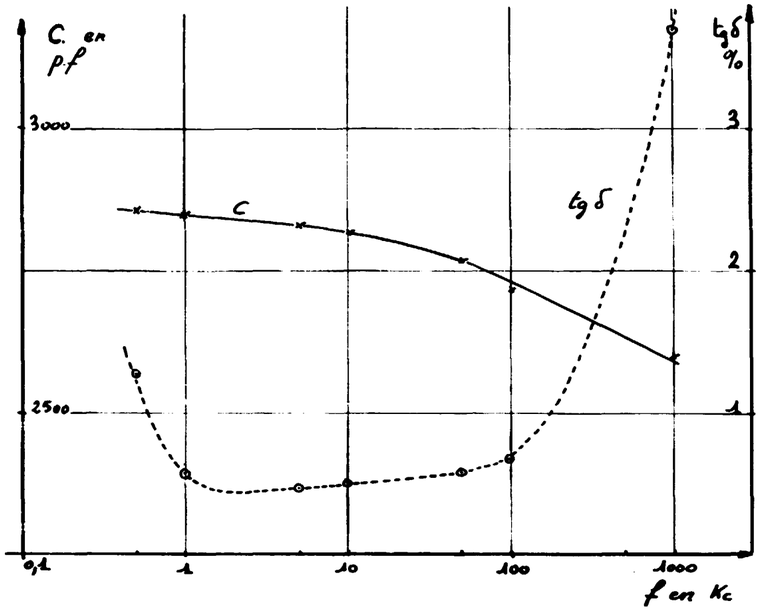


Fig. 27

3.4. *Comportement en fonction de la température.*

Les capacités sont recuites à 200 °C pendant deux heures. Ce traitement thermique améliore considérablement l'angle de perte des lames et diminue la valeur des capacités de 10% de manière irréversible. Il entraîne une réorganisation de la couche, et surtout élimine les imperfections. Le tableau suivant donne un exemple typique de cette évolution (mesures à 1 Kc).

Avant recuit		*Après recuit*	
C pf	tg δ	C	tg δ
3 427	5%	2 850	6,6‰
3 222	4,6%	2 690	6,2‰
3 047	3,8%	2 603	5,9‰
2 850	3%	2 498	5,4‰
2 680	2,2%	2 445	5,1‰

La figure 28 montre la variation avec la température de la capacité et de l'angle de perte d'un condensateur de 3 500 Å d'épaisseur (mesures faites à 55 KHz).

Le coefficient de température des capacités, mesuré entre 25 °C et 150 °C est toujours positif et inférieur à 300 ppm. Il semble diminuer avec l'épaisseur.

Numéro	*Epaisseur* en Å	*Coefficient de température* en ppm/°C
C_{39}	1 000	+ 150
C_{34}	2 000	+ 163
C_{37}	3 500	+ 237
C_{36}	5 000	+ 246
C_{44}	7 000	+ 265

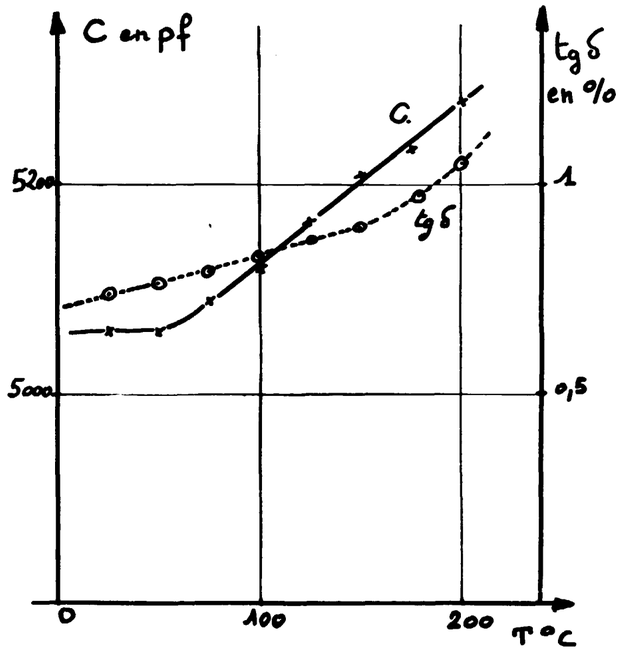


Fig. 28

3.5. *Stabilité.*

Tous les éléments considérés ne sont pas passivés.

— Nous n'avons pas fait d'essai systématique de stabilité des capacités. Après stockage à l'ambiante durant cinq cents heures, les caractéristiques ne subissent que des variations inférieures à 1%.

— Sur un élément placé en étuve à 150 °C durant vingt-quatre heures, on observe une décroissance de la capacité :

$C_{44} = 3\,740$ Pf tg $\delta = 4{,}5‰$
$C_{44} = 3\,660$ Pf tg $\delta = 5‰$

— Les éléments ne supportent pas le test de «respiration». Nous pensons qu'il se produit des strictions aux interfaces électrodes-diélectrique. Ce test est sévère et nouveau : les résultats observés ne sont peut-être pas particuliers à Al_2O_3.

— Entre — 50 °C et + 75 °C, on note des variations de + 2,5% de la valeur des capacités (+ 200 ppm/°C).

IV. — CONCLUSIONS.

En se plaçant dans les conditions de préparation définies plus haut, il est possible d'obtenir des capacités de 55 000 Pf/cm² avec des facteurs de dissipation de l'ordre de 5‰.

Le diélectrique obtenu par la méthode d'évaporation réactive est de bonne qualité : il est stable sans passivation de — 50 °C et + 200 °C. Ses caractéristiques sont très voisines de celles de l'Alumine massive.

V. — BIBLIOGRAPHIE.

[1] Siddal. — Thin film microelectronics, éd. Holland ; Chapman et Hall Ltd (1965).
[2] Maddocks et Thun. — Journal of the Electrochemical Society, p. 99 (févr. 1962).
[3] Walton. — Electronic Engineering, p. 384 (juin 1965).
[4] Spratt. — First quartely report on thin film active devices (déclassé), n° AD 296 312.
[5] Lewis B. — Microelectronics and rehability, *3*, p. 109 (1964).
[6] Hacskaylo et Smith. — Journal of Applied Physics, *37*, n° 4 (15 mars 1966).
[7] Tibol et Kaufman. — Proceedings of the I.E.E.E., p. 1465 (déc. 1964).

CONCLUSION

Nous avons expérimenté une nouvelle technique de dépôt sous vide, appelée «évaporation réactive», il resterait à faire l'étude thermodynamique de la réaction. Par cette méthode, nous avons obtenu des éléments passifs, en couches minces, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Résistances en $Al\text{-}Al_2O_3$

$R_\square$ réalisable : jusqu'à 10 000 $\Omega_\square$

Coefficient de température : $< \pm$ 150 ppm/°C, pour $300 < R_\square < 3\,000$

Stabilité après 1 000 h à l'ambiante : $\frac{\Delta R}{R} < 0{,}5\%$

Puissance maximale dissipable : 100 W/cm²

Capacités en Al_2O_3

$C_\square$ réalisable : jusqu'à 60 000 Pf/cm²

tg δ (à 1 KHz) : $< 0{,}5\%$

Contrainte diélectrique : 3 MV/cm

Coefficient de température : $< +$ 300 ppm/°C

Ces résultats peuvent être avantageusement comparés à ceux cités par la littérature (articles généraux [1], [2], [3], [4], [5].

Des circuits R-C ont été expérimentés comme déphaseur au laboratoire d'éiectronique (photos 10-11).

Entre deux circuits identiques, déposés sur un même substrat, la phase varie de 3/10 de degrés entre — 75 °C et + 75 °C.

Le contrôle précis des paramètres de dépôt est nécessaire à une bonne reproductibilité des éléments :

— Il serait particulièrement intéressant de mesurer la pression de vapeur d'eau non pas dans l'enceinte à vide, mais dans la cheminée au moyen d'une jauge spéciale (type Alphatron) ou d'un spectromètre de masse.

— Parallèlement, un contrôle automatique de la vitesse d'évaporation permettrait de fixer la valeur de ce paramètre de facon plus reproductible.

Les tests d'endurance doivent être poursuivis et généralisés sur un plus grand nombre d'éléments : durée de vie sous charge électrique, cycles de température, cycles d'hygrométrie.

L'incorporation de la plaquette, contenant les éléments passifs dans un circuit complet, nécessite deux études annexes :

— Un choix d'une technique d'interconnexion avec les éléments actifs intégrés ou passifs non miniaturisables [6], [7], [8].

— Choix d'une passivation ou encapsulation, favorisant une plus grande stabilité et maniabilité du circuit [9].

Une étude plus approfondie des variations périodiques que présente la résistivité du cermet Al-Al_2O_3 en fonction de son épaisseur serait fructueuse du point de vue physique. Nous pensons que l'évaporation réactive peut être généralisée pour réaliser d'autres matériaux et qu'il serait intéressant d'utiliser le diélectrique Al_2O_3 dans d'autres dispositifs : effet tunnel, M.O.S.T., isolement, passivation.

Photo n° 10

Circuit composé de 3 capacités (25 mm²) et de 2 résistances (2 × 4 mm).
Dépôt sur lame de verre de 25 × 25 mm.

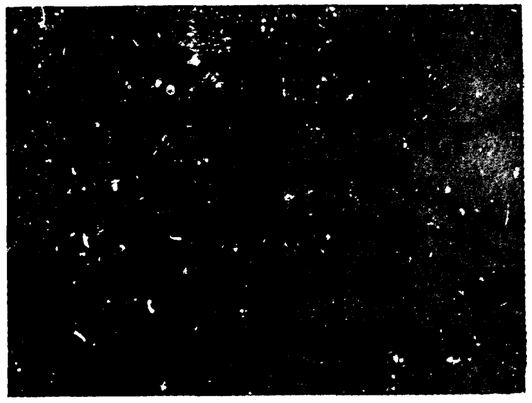


Photo n° 11

Circuit composé de 6 capacités (4 mm²) et de 12 résistances (R, 2 R, 3 R — R : 2 × 1 mm).
Dépôt sur lame de verre de 25 × 25 mm.

Enfin, il sera intéressant d'utiliser les circuits réalisés :

— Soit dans des convertisseurs analogiques digitaux, pour la grande précision qu'il est possible d'obtenir sur les éléments ;

— Soit dans filtres R.C. : la stabilité en fréquence permettant des mesures différentielles de phase.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Happ W. — Electronic Industries. (juin 1962).
[2] Manfield H. G. — Microelectronics and Rehability. *3*, p. 13 (1964).
[3] Siddall G. — Thin films microelectronics, L. Holland, ed., Chapman et Hall Ltd (1965).
[4] Glang R. — The journal of Vacuum Science and Technology. *3*, n° 2, p. 37 (1966).
[5] Chaikin S. W. — G. A. St-John. Déclassé AD 617 958 (mai 1965).
[6] France G. — British Communications and Electronics, p. 26 (janvier 1965).
[7] Keister, Engquist et Holley. — I.E.E.E. Transactions on Component parts, p. 33 (mars 1964)
[8] Young et Bender. — Déclassé n° AD 615 942 (mai 1965).
[9] Perri J. A. — S.C.P. and Solid State Technology, p. 19 (mai 1965).

ANNEXE

Soit $f(r, v, t)$ la fonction de distribution des électrons libres dans un métal. A l'instant $t + dt$, sous l'effet d'une force extérieure, cette fonction est devenue :

$$f(r + vdt,\ \mathrm{V} + \Gamma dt,\ t + dt) \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{\mathrm{F}ext}{m}$$

lorsque F*ext* cesse, les e^- reviennent à l'équilibre en subissant des collisions et :

$$\left[\frac{\delta f}{\delta t}\right]_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

τ = temps de relaxation ; f_0 est la distribution à l'équilibre donnée par :

$$f_0(\mathrm{E}) = \frac{1}{1 + exp\,\dfrac{(\mathrm{E} - \xi)}{kT}}$$

donc :

$$f(r + vdt,\ \mathrm{V} + \frac{\mathrm{F}ext}{m}\,dt,\ t + dt) - f(r,\ \mathrm{V},\ t) = \left[\frac{\delta f}{\delta t}\right]_{coll}$$

donc :

$$\mathrm{V}\frac{\delta f}{\delta r} + \frac{\mathrm{F}ext}{m}\,\frac{\delta f}{\delta \mathrm{V}} + \frac{\delta f}{\delta t} = \left[\frac{\delta f}{\delta t}\right]_{coll}$$

appliquée au gaz d'électrons, l'équation de transfert de Boltzmann devient avec $\dfrac{\delta f}{\delta t} = 0$

$$\left[\frac{\delta t}{dt}\right]_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \qquad \mathrm{F}ext = -e\left[\mathrm{E} + \frac{1}{\mathrm{C}}\,\mathrm{V} \times \mathrm{H}\right]$$

$$-\frac{e}{m}\left[\mathrm{E} + \frac{1}{\mathrm{C}}\mathrm{V} \times \mathrm{H}\right]\frac{\delta f}{\delta \mathrm{V}} + \mathrm{V}\frac{\delta f}{\delta r} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

le nombre d'électrons dans un volume $dr = dx\ dy\ dz$ ayant des vitesses dans la zone $d\mathrm{V} = dv_x\ dvy\ dvz$ est :

$$\mathrm{N} = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 f(\mathrm{V}, r)dr\ d\mathrm{V}$$

dans dr la densité de courant est :

$$\mathrm{J} = \int \rho \mathrm{V} d\mathrm{V} \qquad \rho = \frac{\mathrm{N}}{dr} \times (-e)$$

donc :

$$J = -2e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int f(V,\ r)\ V dV$$

Si on considère le cas d'un film d'épaisseur a, les seules variables intervenant sont :

— L'épaisseur suivant z ;

— Les vitesses Vx et Vz dans le plan xoz perpendiculaire à la lame,

on écrit :

$$f = f_0(V) + f_1(V, z) \qquad V \begin{cases} v_x \\ v_z \end{cases}$$

Si on suppose que le champ E_x est la seule force extérieure :

$$V \cdot \frac{\delta[f_0 + f_1]}{dz} + \frac{Fext}{m} \cdot \frac{\delta[f_0 + f_1]}{\delta V} = -\frac{f - f_0}{\tau}$$

$$f - f_0 = f_1 \qquad V \begin{cases} v_x \\ 0 \\ v_y \end{cases} \qquad \frac{\delta f}{\delta z} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \dfrac{\delta f_1}{\delta z} \end{cases} \qquad \frac{\delta f}{\delta V} \begin{cases} \dfrac{\delta f_1}{\delta v_x} + \dfrac{\delta f_0}{\delta v_x} \\ 0 \\ \dfrac{\delta f_1}{\delta v_z} + \dfrac{\delta f_0}{\delta v_z} \end{cases}$$

donc :

$$v_z \frac{\delta f_1}{dz} - \frac{eE}{m} \frac{\delta f_0}{\delta v_x} - \frac{eE}{m} \frac{\delta f_1}{\delta v_x} = -\frac{f_1}{\tau}$$

tant que la loi d'Ohm est vérifiée f_1 n'est pas affectée par un champ E_x :

$$\frac{\delta f_1}{\delta v_x} = 0 \qquad \text{Et} \qquad \frac{\delta f_1}{\delta z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE}{m v_z} \frac{\delta f_0}{\delta v_x}$$

donc :

$$f_1(V,\ z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\delta f_0}{\delta v_x} \left[1 + F(V)\ exp\ \frac{-z}{\tau v_z}\right]$$

Tout libre parcours est terminé par une collision à la surface du film ; on suppose que la réflexion est diffuse (la distribution des électrons quittant les surfaces du film est indépendante de la direction) : alors :

pour : $z = 0$ $f_1 = 0$ (électrons partant de $z = 0$ donc $v_z > 0$)

et : $z = a$ $f_1 = 0$ (électrons partant de $z = a$ donc $v_z < 0$)

donc :

$$f_1^{\rightarrow}(V,\ z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\delta f_0}{\delta v_x} \left[1 - exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right)\right] \qquad v_z > 0$$

$$f_1^{\leftarrow}(V,\ z) = \frac{e\tau E}{m} \frac{\delta f_0}{\delta v_x} \left[1 - exp\left(\frac{a - z}{\tau v_z}\right)\right] \qquad v_z < 0$$

en intégrant $J(z)$ on arrive à :

$$J(z) = \frac{4\ \pi e^2 m^2 \tau \bar{v}^2}{h^3} E \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\theta \left[1 - exp\left(-\frac{a}{21 \cos\theta}\right) \cosh\left(\frac{a - 2z}{21 \cos\theta}\right)\right] d\theta$$

avec $L = \tau\bar{v}$ libre parcours moyen.

$\bar{v}$ = vitesse moyenne des électrons à la surface de la distribution de Fermi.

Le conductivité apparente du film est :

$$\sigma = \frac{1}{Ea} \int_0^a J(z) dz$$

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3\rho}{2a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^3\theta \cos\theta \left[1 - \exp\left(-\frac{a}{2 \cos\theta}\right)\right] d\theta\right]$$

avec σ_0 = conductivité du matériau massif :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\rho}{m\ \bar{v}} \qquad n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{m\bar{v}}{h}\right)^3$$

finalement on écrit :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{\varnothing(K)}{K} \qquad \text{avec} \qquad K = \frac{a}{l}$$

où :

$$\frac{1}{\varnothing(K)} = \frac{1}{K} - \frac{3}{8K^2} + \frac{3}{2K^2} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) \exp\ (-kt) dt$$

ce qui donne :

$$\frac{1}{\varnothing(K)} = \frac{1}{K} - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{1}{12}K^2\right) E_1(-K) - \frac{3}{8K^2}(1 - e^{-K}) - \left(\frac{5}{8K} + \frac{1}{16} - \frac{K}{16}\right) e^{-K}$$

où :

$$E_1(-u) = \int_u^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

si K est grand :

$$K \gg 1 \qquad a \gg 1 \qquad \frac{K}{\varnothing(K)} \simeq 1 - \frac{3}{8K}$$

et :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \simeq 1 + \frac{3}{8K}$$

si K est petit :

$$K \ll 1 \qquad a \ll 1 \qquad \frac{K}{\varnothing(K)} \simeq \frac{3\ K\ Log\ 1/K}{4}$$

et :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} \simeq \frac{4}{3K\ Log\ 1/K}$$

Si on suppose qu'une fraction p d'électrons est réfléchie élastiquement par la surface (inversement à la vitesse v_z), le reste des électrons étant réfléchi de manière diffuse, avec perte de vitesse directionnelle, on a :

$$\frac{\sigma_0}{\sigma} = 1 + \frac{3}{8K}(1 - p) \qquad \text{pour} \quad K \gg 1 \qquad \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{4}{3}\frac{1 - p}{1 + p}\frac{1}{K\ Log\ 1/K} \qquad \text{pour} \quad K \ll 1$$

Soffer donne une relation plus précise dans le cas plus vaste où :

$$K \gg b \quad \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{1}{1 - 3/8K(1 - p)} \qquad \text{avec } b \text{ tel que } e^{-b} \ll 1.$$

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE 3

INTRODUCTION 5

CHAPITRE PREMIER. — RÉSULTATS THÉORIQUES CONCERNANT L'ÉVAPORATION SOUS VIDE, LA STRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COUCHES MINCES 9

I. — Généralités sur la préparation des couches minces 9

II. — Evaporation sous vide 10

2.1. Source 11

2.2. Espace entre source et substrat 11

2.2.1 Qualité du vide 12

2.2.2. Distance source substrat 13

2.3. Formation du dépôt 14

III. — Conduction dans les films résistifs 18

3.1. Résistivité du matériau massif 18

3.2. Résistivité en fonction de l'épaisseur des films 20

3.3. Influence des grains du film 20

3.4. Coefficient de température 22

IV. — Conclusion 23

V. — Bibliographie 23

CHAPITRE II. — TECHNIQUE DE LA RÉALISATION PRATIQUE DES CIRCUITS PASSIFS HOMOGÈNES 25

I. — L'évaporation réactive 25

1.1. Introduction 25

1.2. Technique du dépôt 25

II. — Appareillage 26

2.1. Groupe à vide 26

2.2. L'enceinte à vide 26

2.2.1. Source d'évaporation 26

2.2.2. Cheminée 30

2.2.3. Substrat 31

2.3. Contrôle des évaporations 32

III. — Mesures et tests 33
3.1. Définitions 33
3.2. Mesures 34
3.3. Tests 34
3.4. Observations diverses 35

IV. — Bibliographie 35

CHAPITRE III. — ÉTUDE QUALITATIVE DE L'ÉVAPORATION RÉACTIVE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES MATÉRIAUX OBTENUS 37

I. — Réalisation des dépôts 37
1.1. Introduction 37
1.2. Précautions 37

II. — Etude qualitative de la réaction en phase vapeur 38
2.1. Influence de la vitesse d'évaporation 38
2.2. Influence de la pression partielle de vapeur d'eau 39

III. — Vérification expérimentale 39
3.1. Vitesse d'évaporation 39
3.2. Pression partielle de vapeur d'eau 40

IV. — Nature des corps obtenus 40
4.1. Matériau résistif 40
4.2. Matériau diélectrique 43
4.3. Conclusion 43

V. — Bibliographie 44

CHAPITRE IV. — PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES RÉSISTIVES 45

I. — Etude de la résistivité du cermet Al-Al_2O_3 45
1.1. Influence de la pression partielle de vapeur d'eau 45
1.1.1. Résultats 45
1.1.2. Interprétation 45
1.2. Influence de la température du substrat 45
1.2.1. Résultats 45
1.2.2. Interprétation 46
1.3. Influence de l'épaisseur et de la vitesse d'évaporation 46
1.3.1 Résultats 46
1.3.2. Interprétation 46

II. — Comportement des couches résistives avec la température 51
2.1. Coefficient de température 51
2.1.1. Résultats 51
2.1.2. Interprétation 52
2.2. Recuit 52

III. — Comportement des couches en tant qu'éléments électroniques 53
3.1. Comportement sous charge électrique 53
3.2. Stabilité des résistances 53
3.3. Tests divers 53

IV. — Conclusion 55

V. — Bibliographie 55

CHAPITRE V. — PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES COUCHES DIÉLECTRIQUES EN Al_2O_3 57

I. — Problème des électrodes des capacités 57

II. — Influence des conditions de préparation sur la qualité du diélectrique 58
2.1. Température du substrat 58
2.2. Pression partielle de vapeur d'eau 58
2.3. Influence de la vitesse d'évaporation 60

III. — Comportement des capacités en tant qu'éléments électroniques 60
3.1. Capacités et angles de perte réalisables 60
3.2. Tenue en tension 61
3.3. Comportement en fréquence 61
3.4. Comportement en fonction de la température 63
3.5. Stabilité 64

IV. — Conclusion 65

V. — Bibliographie 65

CONCLUSION 67

ANNEXE 71

FIN