

## ANALYSE DES CONTRAINTES RESIDUELLES ET LA RESISTIVITE ELECTRIQUE DES FILMS DE CHROME DEPOSES PAR PVD.

L. CHEKOUR, Y. BENLATRECHE.

Laboratoire L.M.D.M. (Microstructures et Défauts dans les matériaux),  
Université Mentouri Constantine, Algérie.

Reçu le 14/09/2011 – Accepté le 17/11/2012

### Résumé

Lors de la synthèse de couches minces plusieurs paramètres d'élaboration sont à prendre en considération. Ces paramètres influencent sensiblement la croissance de ces couches et leurs propriétés. Pour analyser l'influence de quelques paramètres d'élaboration, des couches de chrome ont été déposées par pulvérisation RF. On s'intéresse particulièrement à l'effet de l'épaisseur des couches et de la puissance appliquée à la cible, sur le niveau des contraintes résiduelles induites et la résistivité électrique des films. On montre que les contraintes résiduelles sont de nature compressive, et ne sont pas constantes lors de la variation de l'épaisseur et de la puissance RF. En effet, un pic de contrainte a été observé pour des épaisseurs variant entre 110 - 250nm, et un autre pic pour une puissance de l'ordre de 200W. D'autre part, la résistivité électrique des films varie entre 40 et 330 $\mu\Omega\text{cm}$ , et décroît sensiblement avec l'épaisseur, pour devenir stable à 40 $\mu\Omega\text{cm}$ . Elle est en légère augmentation en fonction de la puissance appliquée à la cible.

**Mots clés** : Chrome, PVD, contraintes résiduelles, résistivité.

### Abstract

During the synthesis of thin layers several parameters of deposition are to be taken into account. These parameters appreciably influence the growth of these layers and their properties. To analyze the influence of some parameters of deposition, Cr thin films were deposited by pulverization RF. The interest was related to the effect of thickness and of the power applied to the target, on the residual stresses and the electrical resistance of films. It is shown that the residual stresses compressive, and are not constant during the variation thickness and power RF. Indeed, a peak of stress was observed for thicknesses varying between 110 - 250nm. Another peak for a power is also noted about 200W. In another hand, the electrical resistance of films varies between 40 and 330 $\mu\Omega\text{cm}$ , and decrease appreciably with the thickness, to become stable with 40 $\mu\Omega\text{cm}$ . It is in light increase according to the power applied to the target.

**Keywords**: Chromium, PVD, residual stresses, resistivity.

### ملخص

أثناء تحضير الشرائح الرقيقة مجموعة من المعايير أخذت بعين الاعتبار، والتي لها تأثير كبير في نموها وخصائصها. لدراسة بعض هذه المعايير على النمو، شرائح من الكروم تم تحضيرها بطريقة Pulvérisation RF. نهتم هنا بصفة خاصة، بتأثير سمك الشرائح والاستطاعة، المطبقة على الهدف، على الاجهادات المتبقية المتحرضة و المقاومة الكهربائية للشرائح. يظهر لنا أن الاجهادات المتبقية هي طبيعتها انضغاطية وليست ثابته مع تغير السمك والاستطاعة RF. في الواقع، لوحظ وجود ذروة اجهاد من اجل سمك يتراوح ما بين 110 - 250 nm، وذروة أخرى عند الاستطاعة 200 W. من ناحية أخرى، فإن المقاومة الكهربائية للشرائح تتراوح ما بين 40 و 330  $\mu\Omega\text{cm}$  وتتناقص هذه المقاومة بحد كبير مع السمك، لتصبح مستقرة في وتترايد قليلا مع الاستطاعة المطبقة على الهدف 40  $\mu\Omega\text{cm}$ . وتتزايد قليلا مع الاستطاعة المطبقة على

**الكلمات المفتاحية**: المقاومة الكهربائية، الاجهادات المتبقية PVD كروم

**Introduction :**

Les revêtements de chrome sont d'un grand intérêt pour la protection des aciers grâce à leur résistance à l'usure et à la corrosion, à leur point de fusion élevée qu'à leur aspect décoratif. Ils sont également particulièrement intéressants comme sous-couches d'accrochage d'autres revêtements céramiques plus performants pour des applications métallurgiques, notamment en termes de dureté. Ils sont souvent élaborés par électrodéposition [1], par procédés de dépôt physique en phase vapeur comme par exemple les techniques d'évaporation d'arcs sous vide [2, 3], ou par pulvérisation cathodique magnétron [4].

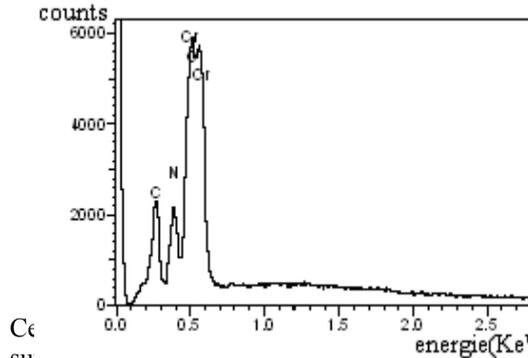
**2. Expérimentation**

Le procédé de pulvérisation RF de type ALCATEL SM 601 a été utilisé pour déposer des couches de chrome, pour différents temps de dépôt et différentes puissances RF appliquées à la cible. Ces films sont déposés sur des substrats de silicium d'orientation (100), d'épaisseur 350µm et 1cm<sup>2</sup> d'aire. Les substrats ont subi un nettoyage chimique avant d'être introduits dans l'enceinte, et d'un nettoyage ionique (etching) juste avant dépôt. La cible de chrome pur (99,99%) de 15cm de diamètre est placée à une distance de 5cm du porte-substrats. De l'argon de pureté 99,9% a été utilisé pour générer le plasma. La pression dans l'enceinte est alors de 10<sup>-2</sup> mbar. Deux séries de dépôts ont été réalisées. On fait varier le temps en premier lieu en fixant la puissance RF à 200W. Puis on fixe le temps de dépôt à 30mn et on fait varier la puissance RF appliquée à la cible. L'épaisseur des films a été mesurée en utilisant un profilomètre du type DEKTAK 3030. Un dispositif optique « Anneaux de Newton » a été monté dans notre laboratoire pour déterminer le niveau des contraintes résiduelles induites dans les films lors des dépôts. Des analyses qualitatives EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) au microscope électronique à balayage (type Jeol JSM-5900 LV) ont été effectuées.

**3. Résultats et discussion**

**3. 1. Effet de l'épaisseur des couches**

L'analyse EDS (fig.1) montre que les films sont constitués de 80% de chrome, 10% d'azote et 10% d'autres contaminations comme le carbone et l'oxygène.



Ces impuretés ont une influence sur la structure et les propriétés des couches de chrome. Mais nous considérons que leur effet est homogène au niveau de tous les échantillons. Et nous supposons donc que l'évolution des grandeurs mesurées en fonction de quelques paramètres de dépôt ne sera pas sensiblement affectée.

La figure 2 représente l'épaisseur des films de chrome en fonction du temps de dépôt.

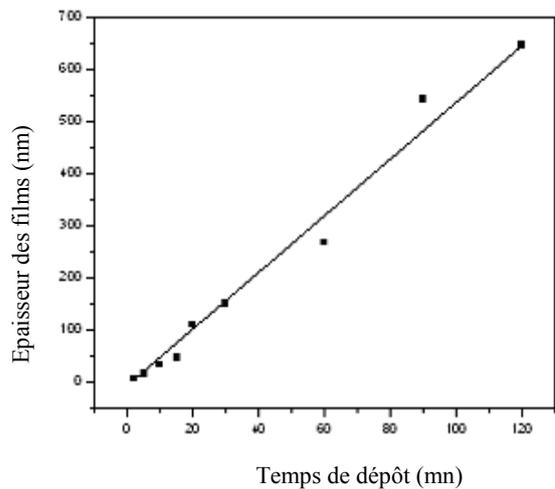
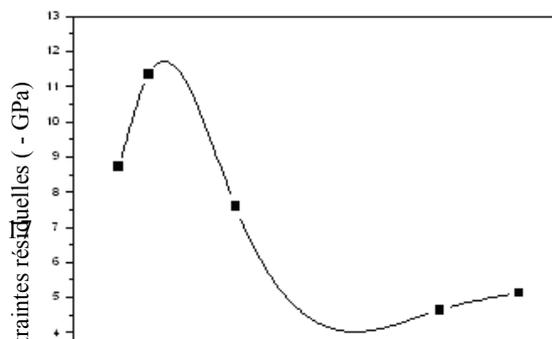


Fig.2 - Epaisseur des couches de chrome en fonction de temps de dépôt.

L'épaisseur des films croît linéairement en fonction du temps de dépôt et la vitesse de dépôt est de l'ordre de 5nm/mn. La figure 3 illustre la variation des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des films de chrome.



fonction de l'épaisseur. Ce comportement a été observé par Mostovech et Vadar [10] dans une variété de films minces métalliques.

Fig.3 - Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur des films de chrome.

La contrainte est de nature compressive. Elle croît, en premier lieu, jusqu'à un maximum de 11.75GPa pour une épaisseur de l'ordre de 175nm. Elle décroît, ensuite jusqu'à une valeur de 4.68GPa, et ce pour une épaisseur de l'ordre de 540nm.

Le pic de contrainte peut s'expliquer soit par un changement de structure en cours de croissance de la couche, soit par la création d'îlots, en début de dépôt, qui vont ensuite coalescer et être responsables de dislocations donc de contraintes importantes [5, 6]. La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à une relaxation de la couche. Hones [7] a schématisé le processus de dépôt comme la croissance des colonnes « coniques » de différents diamètres, induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ceci expliquerait donc que pour de faibles épaisseurs, on est en présence de petites colonnes séparées par peu d'espaces vides. D'où la forte densité de matière et d'une contrainte élevée. Alors que pour des épaisseurs plus grandes, la croissance des colonnes se faisant selon des cônes [7] (changement d'orientation cristallographique), il y a création de vides de plus en plus grands entre les colonnes. La densité et le niveau de contrainte se trouvent diminués.

La figure 4 représente la variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des couches de chrome.

La résistivité mesurée varie entre 40 et 330  $\mu\Omega\text{cm}$ . Elle est plus élevée que celle du métal massif (12.9  $\mu\Omega\text{cm}$ ) et du même ordre que celle reportée dans la littérature (105-700  $\mu\Omega\text{cm}$ ) [8]. Elle est, par ailleurs, plus faible que celle de CrN (300 - 60000  $\mu\Omega\text{cm}$ ), revêtement fortement utilisés dans l'industrie des outils de coupe [9]. On notera (fig. 4) que la résistivité décroît en

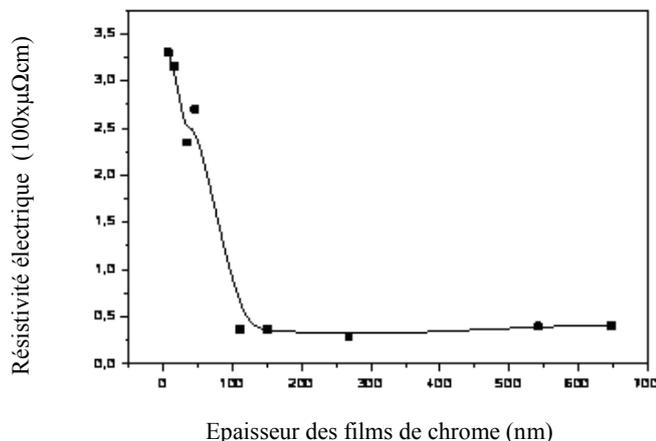


Fig. 4 - Variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des films.

Cette décroissance implique une modification des propriétés électriques de Cr en fonction de sa position dans la couche et donc une modification des caractéristiques physiques de Cr lors de la pulvérisation. Le film de chrome pourrait être décrit comme un empilement de couches successives infiniment fines dont la conductivité croît du substrat vers le sommet. En conséquence, la couche se comporte comme plusieurs résistances montées en parallèle. La résistance du film tend donc vers des valeurs les plus faibles. Lors du dépôt, la taille des colonnes augmente du substrat au sommet de la couche. Comme les joints de grains agissent comme des pièges pour les porteurs libres et comme des barrières contre le transport des charges électriques. La résistivité est donc, très importante (300  $\mu\Omega\text{cm}$ ) pour les épaisseurs inférieures à 100nm et faibles pour les grandes épaisseurs.

### 3. 2. Effet de la puissance RF appliquée à la cible

La puissance appliquée RF appliquée à la cible est définie comme la différence entre la puissance fournie par le générateur et la puissance réfléchiée par la cible. Dans cette étude la puissance appliquée à la cible varie entre 150 – 300W.

L'épaisseur des films de chrome augmente en fonction de la puissance RF (fig.5). En effet, le nombre d'espèces qui viennent sur le substrat augmente avec la tension ou la puissance appliquée. On assiste aussi à une stabilité de l'épaisseur à cause du phénomène de répulvérisation du film déposé. Globalement le nombre d'atomes qui arrivent sur le substrat est égal au nombre d'atomes arrachés de la cible.

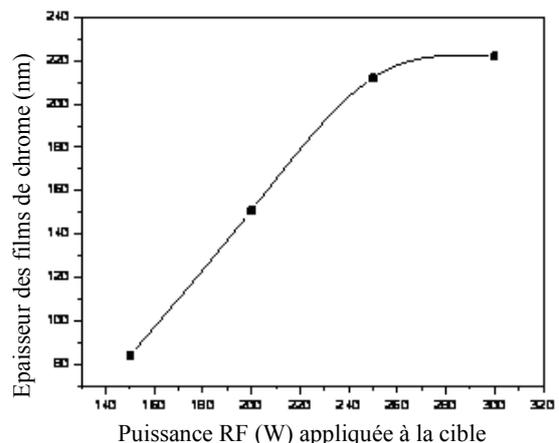


Fig.5 - Epaisseur des couches de chrome en fonction de la puissance RF appliquée à la cible

La vitesse de dépôt est de l'ordre de 2,8nm/mn pour une puissance de l'ordre de 150W et de 7nm/mn pour une puissance de l'ordre de 250W. Bertrand et al [11] ont également observé une augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance RF pour des couches de CrN déposées par pulvérisation magnétron RF. Ils ont ainsi obtenu des vitesses de dépôt de 3,6nm/mn pour une puissance de l'ordre de 100W et de 180nm/mn pour des puissances de l'ordre de 560W. La figure 5 représente la variation des contraintes résiduelles des couches de chrome en fonction de puissance appliquée à la cible. La contrainte est du type compression. Elle semble ne pas être constante en fonction de la puissance. Les contraintes varient entre 9,11GPa et 11,17GPa, elles augmentent en premier lieu jusqu'à une valeur de 11,17GPa pour une puissance de 200W.

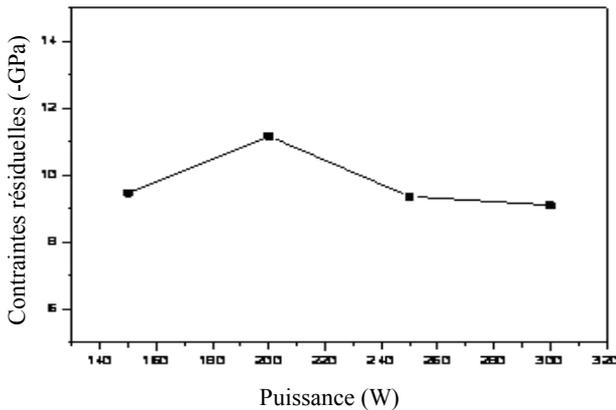


Fig.5 - Contraintes résiduelles des films de chrome en fonction de la puissance appliquée à la cible.

Elles diminuent ensuite jusqu'à 9,11GPa pour une puissance de 300W. Ce résultat est lié à l'existence d'une énergie optimale de densification à partir de laquelle on crée plus de vide et de lacunes qu'on en comble [12]. La valeur des contraintes résiduelles dépend de plusieurs paramètres, particulièrement de l'énergie de bombardement ionique des ions d'argon. Ce bombardement, pendant la croissance des couches, fournit de l'énergie aux atomes déposés qui se déplacent avec facilité sur la surface de la couche pour trouver des sites énergétiques favorables. L'augmentation de l'énergie conduit, généralement, à l'augmentation des contraintes résiduelles. Cette

augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des défauts induits par le bombardement ionique intense [13].

Comme le bombardement ionique, on estime que l'augmentation de la puissance RF ferait croître l'énergie d'éjection des atomes de chrome de la cible et arriveraient avec une énergie plus grande au niveau du substrat. Ce qui provoque l'augmentation des contraintes Selon Oden [14,15], la taille des colonnes augmente avec le bombardement ionique jusqu'à saturation en contrainte de la couche. On observerait, dans notre cas cette saturation à 200W, environ. La relaxation des contraintes au-delà de cette puissance s'expliquerait par les déformations plastiques induites dans la couche.

Il est important de noter que l'effet de la puissance RF sur les contraintes résiduelles est moindre que celui de la polarisation de substrat. Les travaux de Cotell [16], et Oden [14,15] ont montré que les contraintes varient entre 3GPa et 12GPa en fonction de la tension de polarisation pour des couches de DLC déposés par arc cathodique et des couches de CrN déposés par évaporation par arc respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas où on polarise le substrat, les ions d'argon d'énergie élevée viennent bombarder la couche et on assiste éventuellement au phénomène de repulvérisation. Ce qui induit une augmentation des défauts cristallins, ainsi que l'incorporation des ions d'argon dans la couche. Ainsi, le niveau des contraintes résiduelles induites par le bombardement ionique est plus important que celui induit par l'accroissement de la puissance RF.

La figure 6 représente la variation de la résistivité électrique des couches de chrome en fonction de la puissance appliquée à la cible.

La résistivité varie entre 36 et 48μΩcm présente une légère augmentation en fonction de la puissance appliquée à la cible. Cette augmentation peut être expliquée par l'augmentation de la densité des défauts cristallins induits par le bombardement ionique intense qui bloquent la mobilité des porteurs de charge.

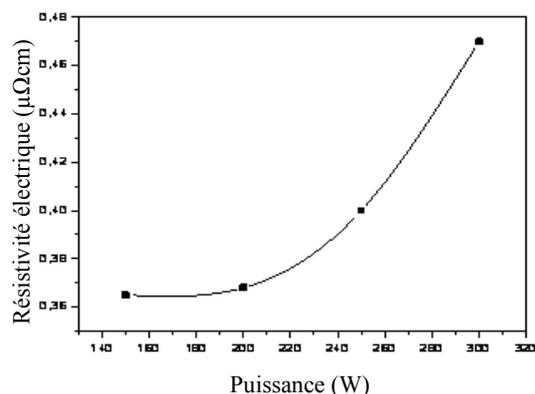


Fig. 6 - Résistivité électrique des films de chrome en fonction de la puissance RF appliquée à la cible.

## Conclusion

Ce travail d'élaboration et de caractérisation des couches minces de chrome nous a permis de noter les conclusions suivantes :

1 - L'épaisseur des couches minces varie linéairement en fonction de temps de dépôt.

2 - L'épaisseur des couches varie linéairement avec la puissance RF appliquée à la cible pour se stabiliser à partir de 200W à cause du phénomène de repulvérisation du matériau déposé.

3 - Les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur et de la puissance RF appliquée à la cible. Un pic a été observé pour des épaisseurs entre 150nm et 250nm et la valeur maximale de la contrainte a été pour une puissance de l'ordre de 200W.

4 - La résistivité électrique des films de chrome n'est pas constante en fonction de l'épaisseur et la puissance RF. Elle diminue lentement avec l'épaisseur et devient stable pour des épaisseurs supérieures à 500nm. Par contre, elle augmente légèrement en fonction de la puissance RF.

## Remerciements

Nous remercions vivement Mme F. Mansour et Mr R. Mahamdi du laboratoire « Etude des matériaux électroniques pour application médicales » pour nous avoir aidé à réaliser les recuits et les mesures de résistivité.

## Références

- [1] S. Hoshino, H. A. Iantinen, G. B. Hofflund, J. Electrochem. Soc, 133 (1986) 681.
- [2] G. Cholvy, J. L. Derep, M. Gantoi, Thin Solid Films, 126 (1985) 51.
- [3] K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsurouka, S. Komiyama, Thin Solid Films, 40 (1977) 155.

- [4] N. Marchal, E. Quesnel, Y. Pauleau, J. Mater. Res, 9 (1994) 1820.
- [5] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, Journal of Applied Physics 75 (7) (1994) 3446-3455.
- [6] W. J. Meng, J. A. Sell, G. -L. Eesley, T. A. Perry, Journal of Applied Physics 74 (4) (1993) 2411-2414.
- [7] P. Hones, Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne, 2000.
- [8] A. Gulya, I. Marchenko, I. Neklyudov, Surface and Coatings Technology 173-174 (2003) 1248-1252.
- [9] D. Gall, C. -S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, J. Green, J. appl. Phys. 91 (9) (2002) 5882.
- [10] L. Holland, vacuum Deposited Thin Films, Champmann et Hall, London (1966).
- [11] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, Surface and Coatings technology 96 (1997) 323-329.
- [12] K. H. Muller, Applied Physics A40 (1986) 209-213.
- [13] C. P. Constable, D. B. Lewis, J. Yarwood, W. D. Munz, Surface and Coating Technology 184 (2004) 291-297.
- [14] M. Oden, C. Ericsson, G. Hakansson, H. Ljungcrantz, Surface and Coatings Technology 114 (1999) 39-51.
- [15] M. Oden, J. Almer, G. Hakansson, M. Olsson, Thin Solid Films 377-378 (2000) 407-412.
- [16] C. M. Cotell, J. K. Hirvonen, Surface and Coatings Technology 81 (1996) 118-125.