



# Séminaire scientifique CERTeM

Jeudi 1<sup>er</sup> juin 2017

Les procédés de dépôt



- Pulvérisation magnétron : principe et nouvelles tendances (HiPIMS and HiTeMS)  
Amael CAILLARD • GREMI UMR 7344 (CNRS/Université d'Orléans)
- Dépôts de couches atomiques (ALD) : du précurseur moléculaire à l'élaboration de la couche mince  
Arnaud MANTOUX • SIMaP (Université de Grenoble)
- Formulation et procédé de dépôts d'encres de carbone pour l'élaboration de capteurs électrochimiques  
Christine VAUTRIN - UL • ICMN UMR 7374 (CNRS/Université d'Orléans)
- Dépôt par jet d'encre d'une couche polymère fonctionnelle sur wafer CMOS  
Emilie BAHETTE • Irlynx
- Impression jet d'encre : des électrodes innovantes aux nouveaux capteurs environnementaux  
Arnaud STOLZ • GREMI UMR 7344 (CNRS/Université d'Orléans)



## SÉMINAIRE SCIENTIFIQUE CERTeM : “LES PROCÉDÉS DE DÉPÔTS”

### Pulvérisation magnétron : principe et nouvelles tendances :

High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS)  
High Temperature Magnetron Sputtering (HiTeMS)

A. Caillard  
GREMI CNRS/Université d'Orléans  
[amael.caillard@univ-orleans.fr](mailto:amael.caillard@univ-orleans.fr)



Amaël CAILLARD



Séminaire CERTeM : les procédés de dépôt



# SOMMAIRE

- Pulvérisation magnétron / magnetron sputtering (MS ou dcMS)
  - D'où vient le nom magnétron sputtering?
  - Principe / fonctionnement
  - Augmenter l'ionisation de la phase vapeur
- Pulvérisation magnétron pulsé haute puissance (HiPIMS)
  - Principe
  - Quels avantages?
- Pulvérisation magnétron à haute température (HiTeMS)
  - Principe
  - Quels avantages?





# Avant propos...

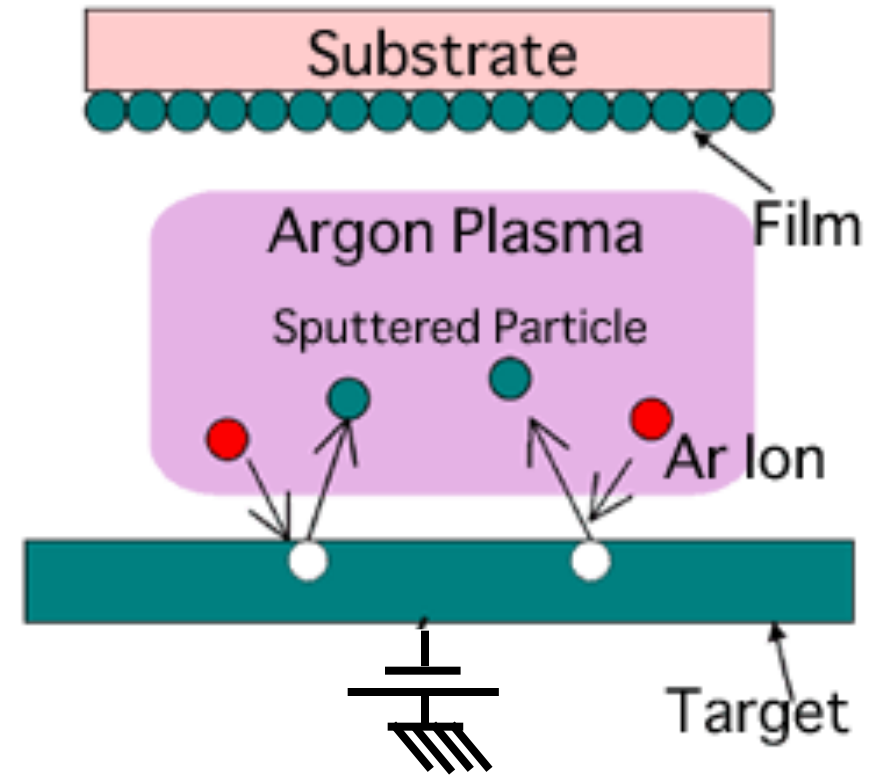
Le procédé de **pulvérisation magnétron (Magnetron Sputtering, MS)** permet de déposer des couches minces (métallique, oxyde ou nitrure) sur une grande variété de substrat.

Sous vide ( $5 \cdot 10^{-3}$  mbar).

Épaisseur : de 10 nm à quelques  $\mu\text{m}$  (à raison de 1-100 nm/min)

Substrat jusqu'à qlqs  $\text{m}^2$  (dépend de la taille de la cathode)

Des atomes sont éjectés d'une cible et viennent se condenser sur un substrat. Plasma (ions) nécessaire pour « éroder » la cible.



# D'où vient le nom « magnetron sputtering »?

XIX siècle

XX siècle

1852

1877

1894

1923

1939

1979

WR Grove

A Wright

T. Edison

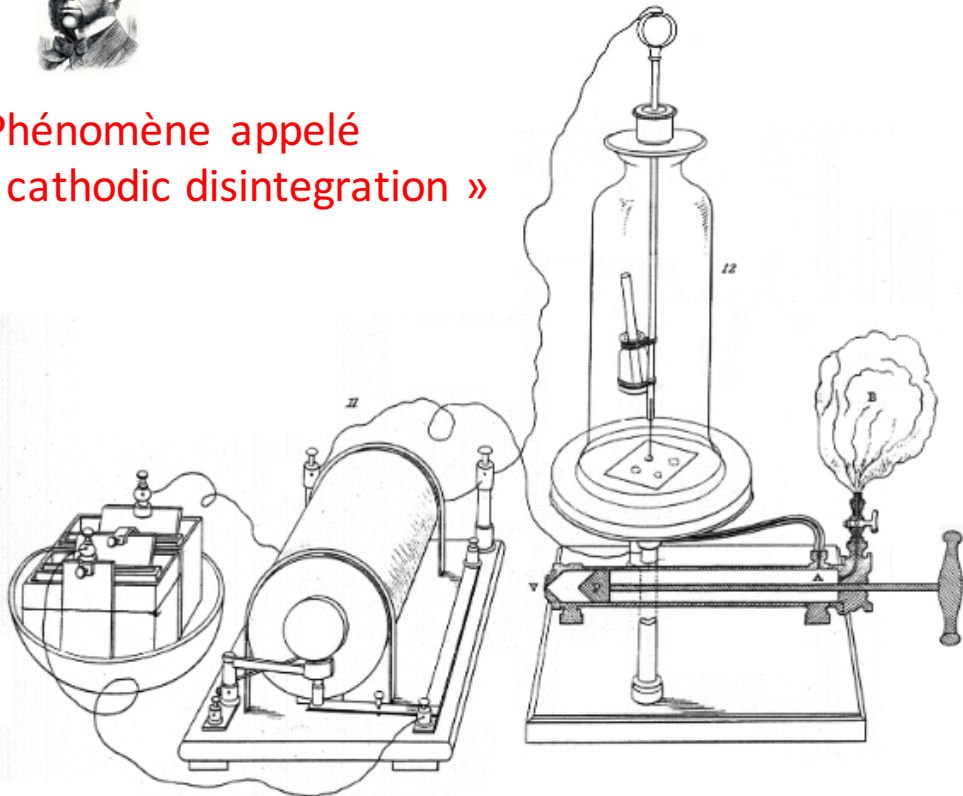
JJ Thomson

F.M. Penning

Chapin



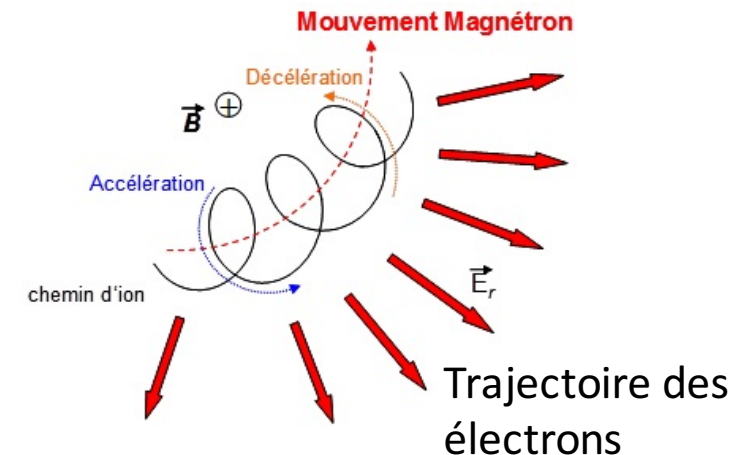
Phénomène appelé  
« cathodic disintegration »



En 1921, JJ Thomson renomme  
« cathodic disintegration » en  
« spluttering » (postillonnement).

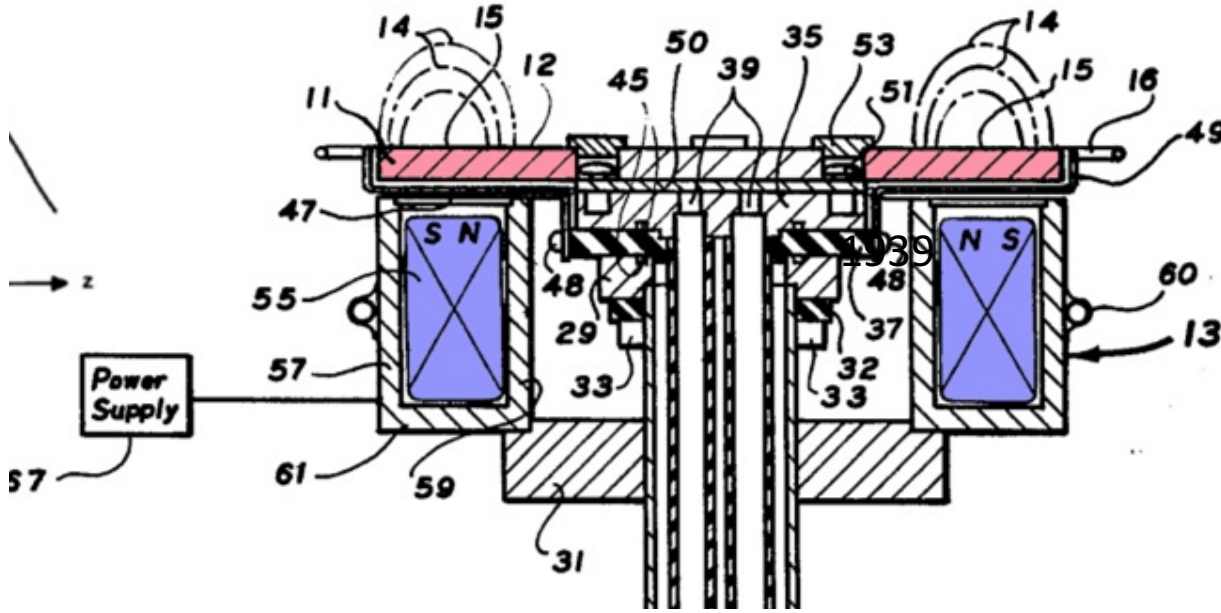
En 1923, le 'l' est retiré.  
Les termes « impact evaporation »  
ou même « vaporization »  
cohabitent...

Dans les années 1930, FM Penning  
(+Berkhardt, Reineke) ont réussi à  
abaisser la pression en ajouter un champ  
magnétique au champ électrique.  
→ Ajout d'aimants/magnets



# 1979 : invention du magnétron

En 1979, premier magnétron planaire (close field) constitué d'aimants permanents (deux brevets : Chapin et Corbani).



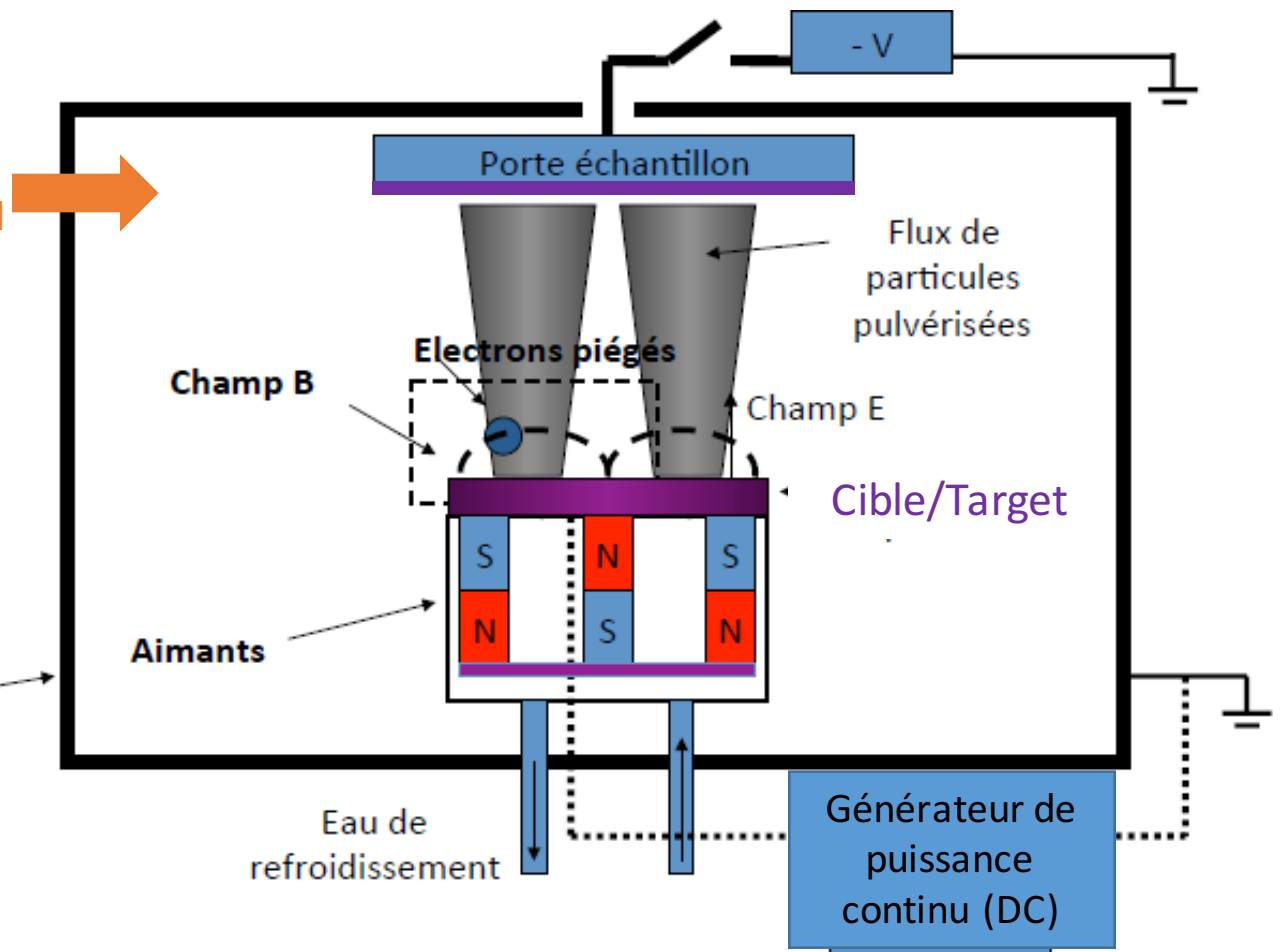
1<sup>er</sup> magnétron permettant de pulvériser une cible à basse pression et basse tension avec une forte vitesse de dépôt.

A partir des années 80, la pulvérisation magnétron devient l'une des techniques de dépôt les plus utilisés

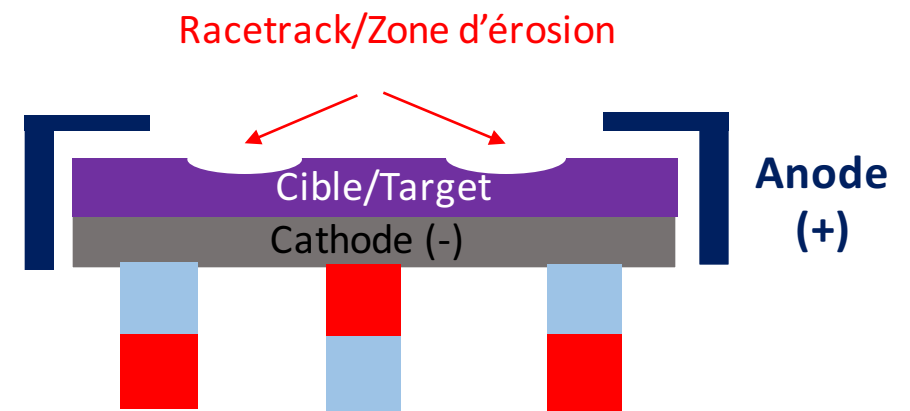
- "Sputtering process and apparatus," John S. Chapin, USP 4,166,018 (filed, Jan 31, 1974; published, Aug. 28, 1979)
- "Cathode sputtering apparatus," John F. Corbani, USP 3,878,085 (filed, July 5, 1973; published, April 15, 1975)



GAZ  
Ar en général  
(ajout de O2  
ou N2 pour  
dépôt oxyde  
ou nitrure)

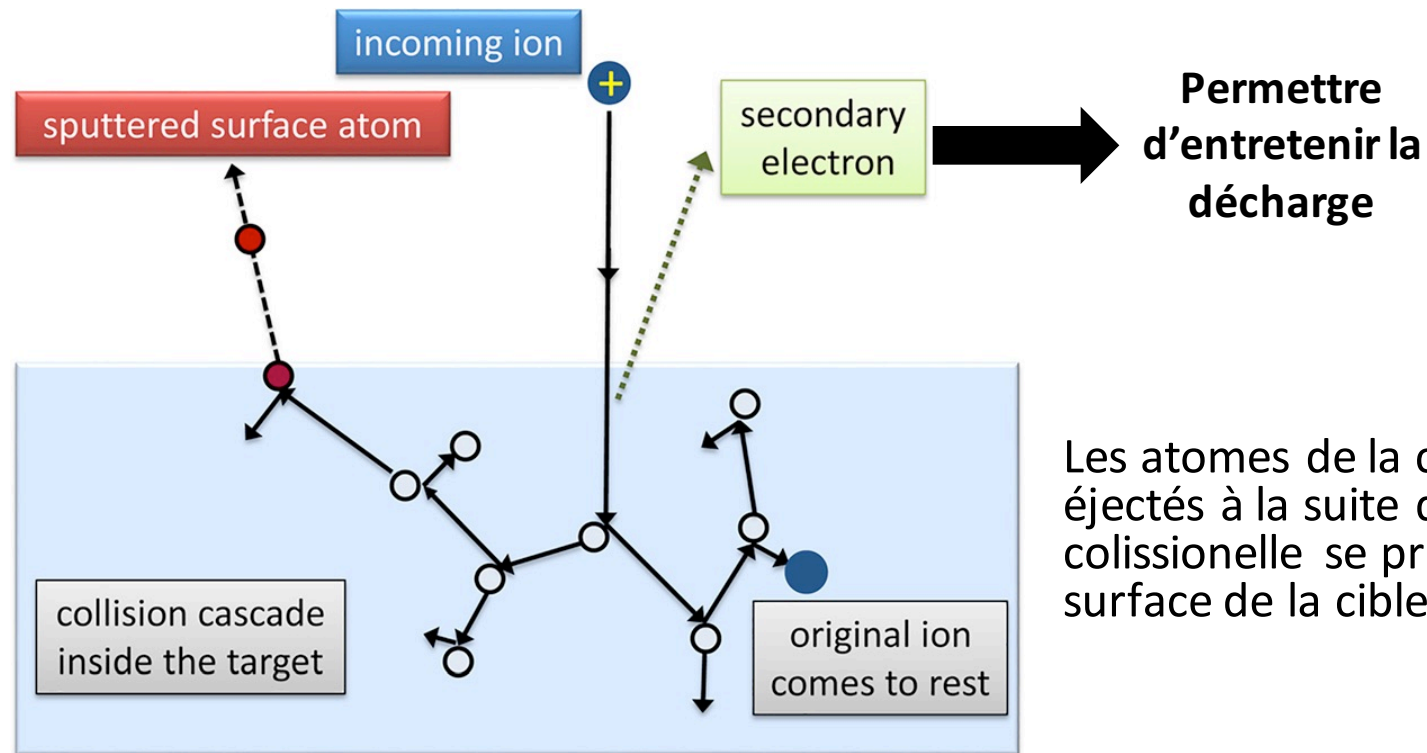


Grande variété de  
dimensions, mais  
pistes d'érosion  
non homogènes



# Principe : processus collisionnel

L'énergie cinétique de l'ion incident est transférée aux atomes de l'extrême surface. Si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison des atomes de la cible, un atome est éjecté.



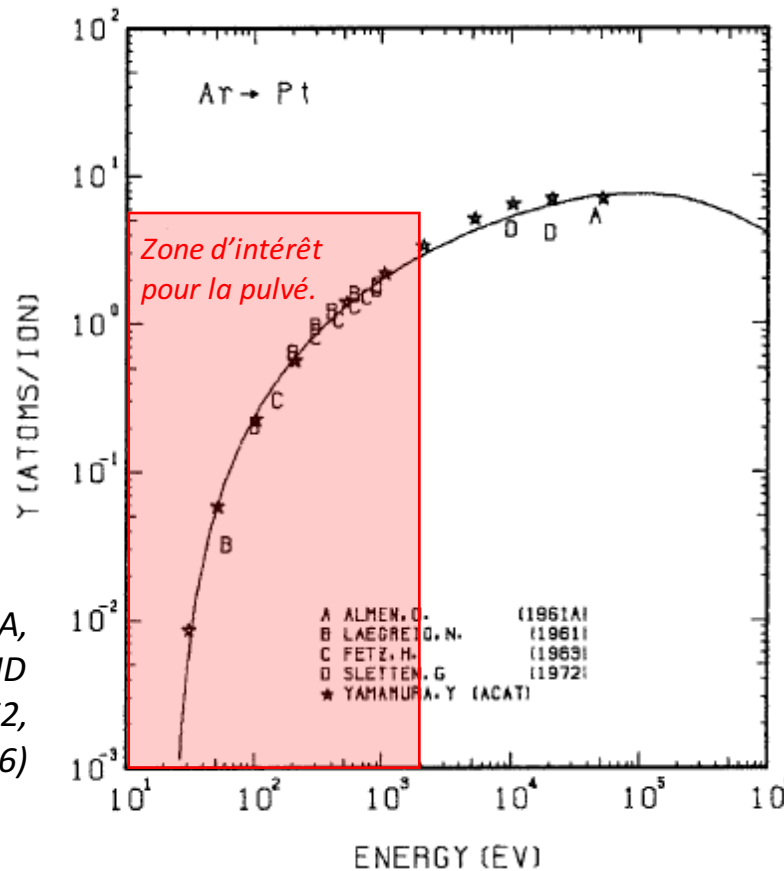
Les atomes de la cible sont éjectés à la suite d'une cascade collisionnelle se produisant à la surface de la cible.



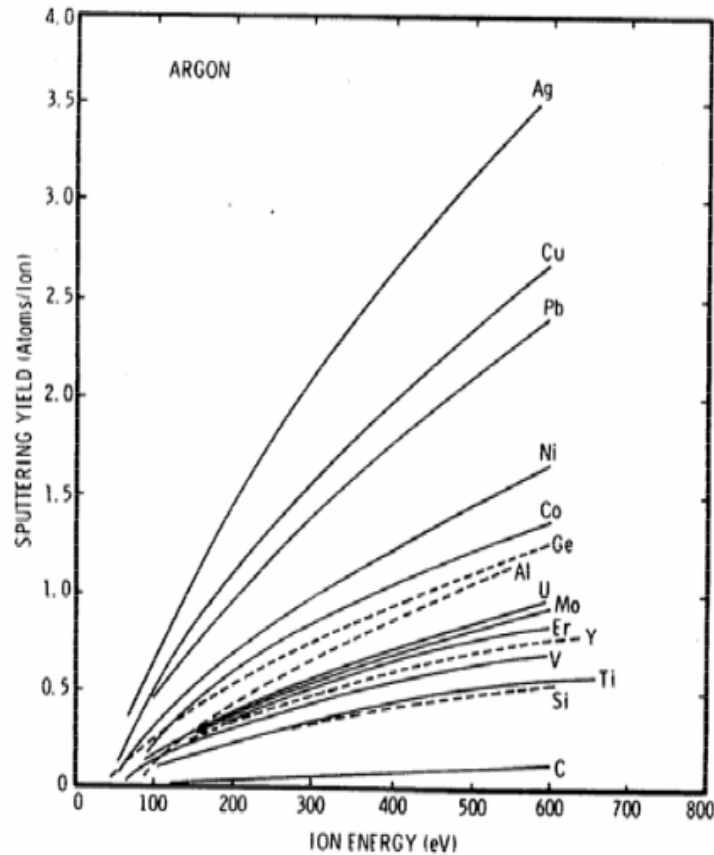


# Principe : taux de pulvérisation

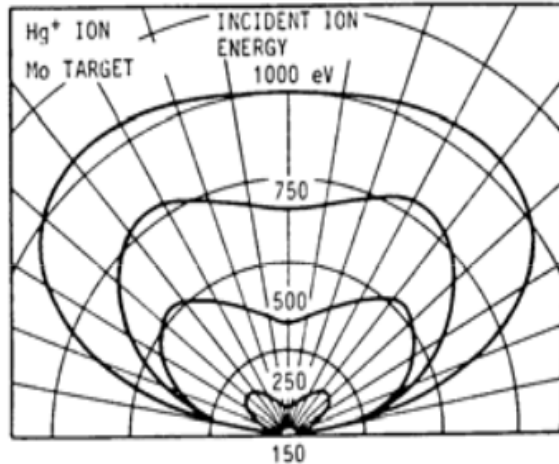
Le taux de pulvérisation définit le nombre d'atomes éjectés par ions incidents ( $\text{Ar}^+$ )



Y. YAMAMURA, H TAWARA,  
ATOMIC DATA AND  
NUCLEAR DATA TABLES 62,  
149–253 (1996)

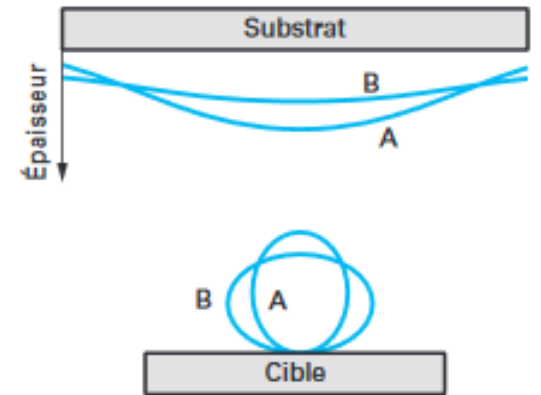


# Principe : distribution angulaire des espèces



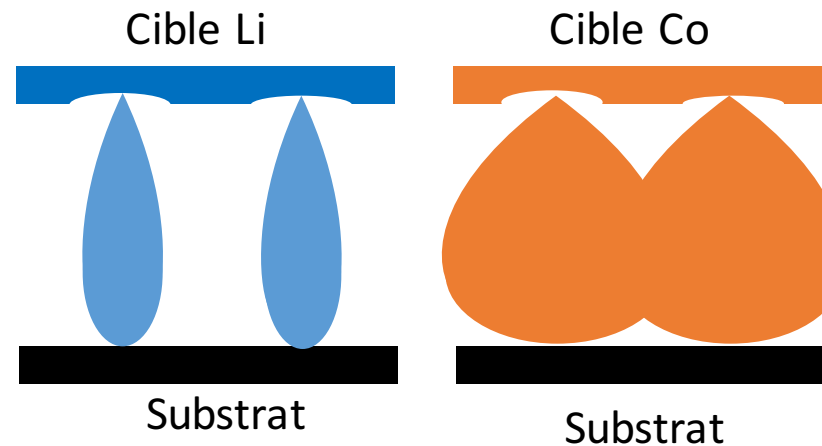
La distribution angulaire des atomes pulvérisés est (généralement) cosinusoidale (dépendant de la tension de la cathode et de la masse de l'atome éjecté).

La pulvérisation d'une cible composée (AB) mène à des inhomogénéités de compositions des films, notamment avec  $M_B \gg M_A$ .



**Figure 3.10:** Angular distributions of sputtered particles from polycrystal target (Wehner, Rosenberg, 1960 19)).

Exemple: dans le cas d'un composé de LiCo, le film est riche en lithium en face de la zone d'érosion de la cible et pauvre en centre.

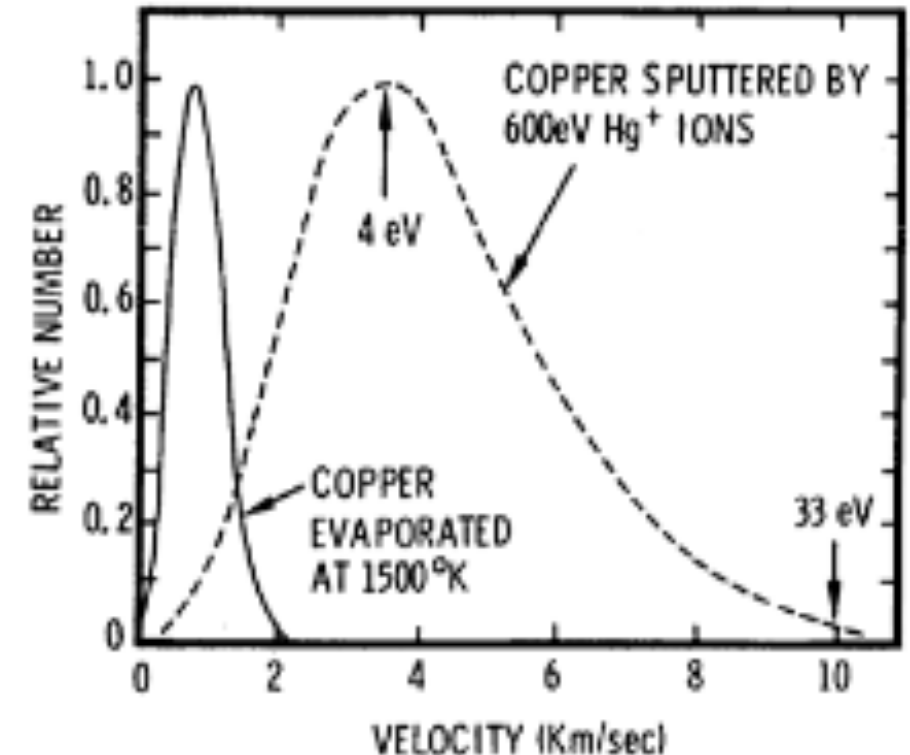




# Principe : énergie des espèces

L'énergie des atomes pulvérisée dépend directement de l'énergie de liaison du matériaux constituant la cible. L'énergie moyenne est de quelques eV.

Surface binding energies for selected metals			
Element	$E_B$ (eV/atom)	Element	$E_B$ (eV/atom)
Mg	1.51	Ag	2.94
Al	3.39	Cd	1.16
Ni	4.44	W	8.79
Cu	3.48	Pt	5.85
Zn	1.35	Au	3.81
Nb	7.44	Pb	2.03

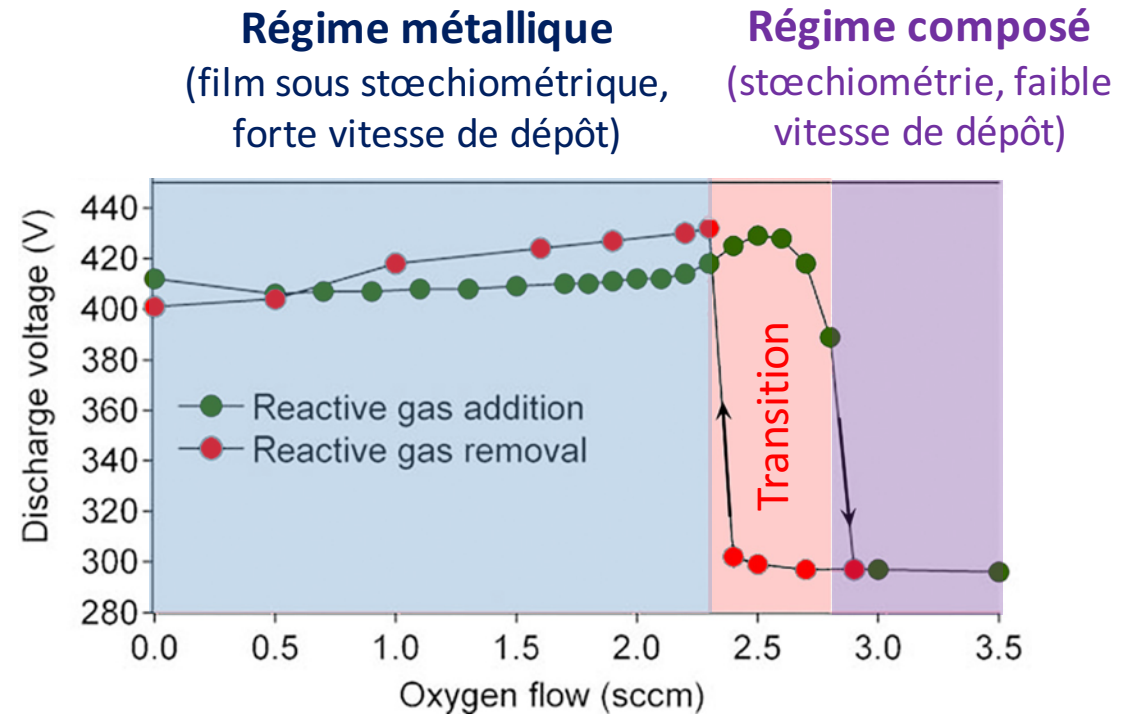


# Principe : synthèse d'oxydes et de nitrures

Lorsqu'un gaz réactif est introduit dans l'enceinte ( $O_2$  pour synthétiser un oxyde) au delà d'une valeur seuil :

- la surface de la cible se recouvre d'un oxyde
- l'émission secondaire d'électrons évolue
- la tension de la cathode change brusquement (instabilités)

Transition

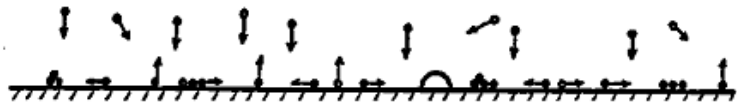


Difficile de synthétiser des oxydes/nitrures stœchiométriques avec une vitesse de dépôt importante (typiquement 1-10 nm/min).

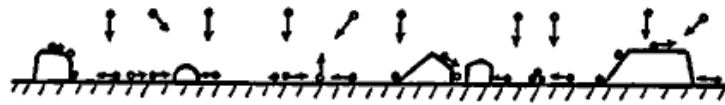
Nécessité de repousser la transition vers les forts flux



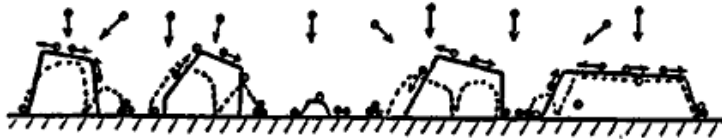
# Principe : croissance des films minces



1. Nucléation



2. Croissance des ilots



3. Coalescence des ilots



4. Formation d'ilots plus gros (polycristallins)



5. Film continu

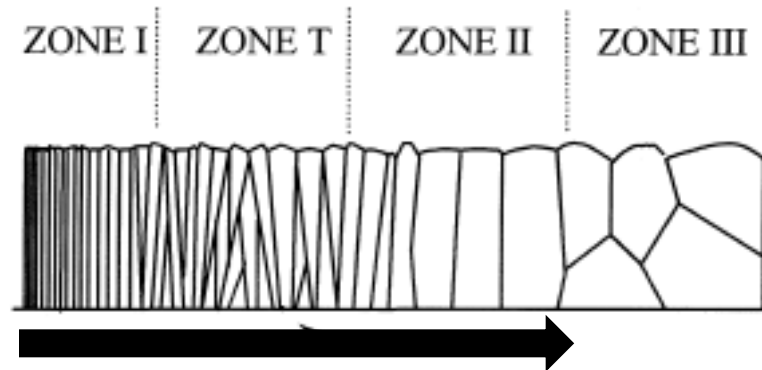
*I. Petrov et al, J.  
Vac. Sci. Technol.  
A 21/5 (2003)  
S117.*

La croissance du film dépend du couple dépôt/substrat et de l'énergie transférée au dépôt pendant sa croissance



# Principe : croissance des films minces

Poreux, amorphe  Dense, cristallisé



Augmentation de la température  
ou/et de l'énergie cinétique (ions,  
atomes pulvérisés, atomes Ar, ...)

Les propriétés du film dépend de l'énergie qui lui est transférée : cinétique et température.

Réactions exothermiques et rayonnement?










*I. Petrov et al, J. Vac. Sci. Technol. A 21/5 (2003) S117*

D'autres de diagrammes (Anders, Thornton)

*A. Anders, Thin Solid Films 518 (2010) 4087*












# MS... des avantages et des limites...

-  Procédé parfaitement éprouvé (1979), contrôlé pour métaux, oxyde et nitrure (moindre mesure)
-  Grande dimension de substrat possible
-  Inhomogénéité pour composé AB avec  $M_A \gg M_B$
-  Vitesse de dépôt faible pour des oxydes et nitrures stœchiométriques (1-10 nm/min)
-  Oxyde et nitrure de faible qualité cristalline (recuit nécessaire)
-  Non adapté à des substrats complexes (vias, poreux, ...), faible taux ionisation et donc impossible de « diriger » la phase vapeur métallique
-   Film relativement « poreux » (10-50%)
-  Matériaux magnétiques difficilement synthétisables



# MS... des avantages et des limites...

-  Procédé parfaitement éprouvé (1979), contrôlé pour métaux, oxyde et nitrure (moindre mesure)
-  Grande dimension de substrat possible
-  Inhomogénéité pour composé AB avec  $M_A \gg M_B$
-  Vitesse de dépôt faible pour des oxydes et nitrures stœchiométriques (1-10 nm/min)
-  Oxyde et nitrure de faible qualité cristalline (recuit nécessaire)
-  Non adapté à des substrats complexes (vias, poreux, ...), faible taux ionisation et donc impossible de « diriger » la phase vapeur métallique
-   Film relativement « poreux » (10-50%)
-  Matériaux magnétiques difficilement synthétisables

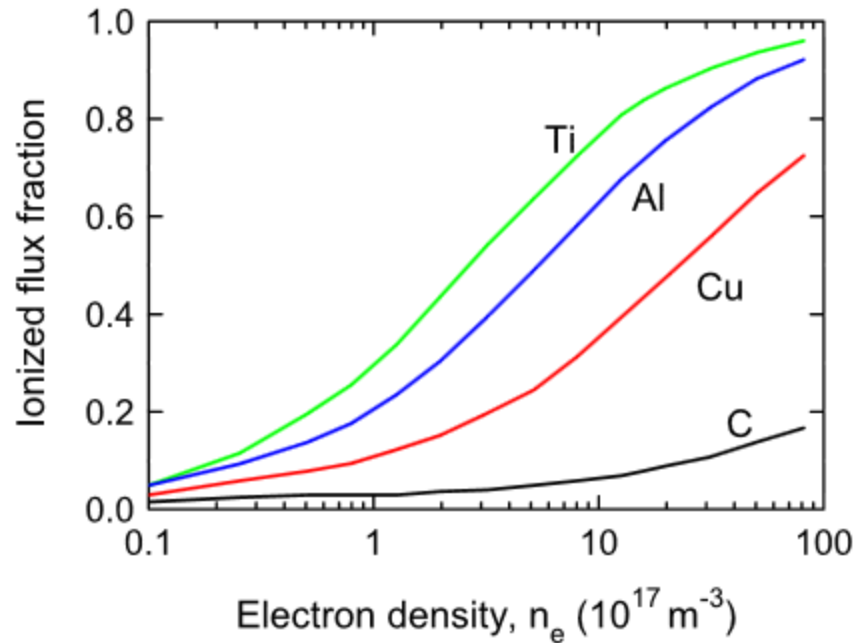


# Augmenter l'ionisation de la phase vapeur

En MS, la phase vapeur métallique est neutre (>90%).

→ Impossible de « diriger » les atomes pour remplir des motifs (tranchées/vias ...)

→ Impossible de donner de l'énergie aux atomes pour obtenir des couches minces « dures » (denses, lisses et bien cristallisées) **ZONE III du diagramme**



Solution : Ioniser la phase vapeur métallique éjectée de la cible

Comment ? En augmentant la densité des électrons ( $n_e$ )

S. M. Rossnagel and J. Hopwood, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3285-3287



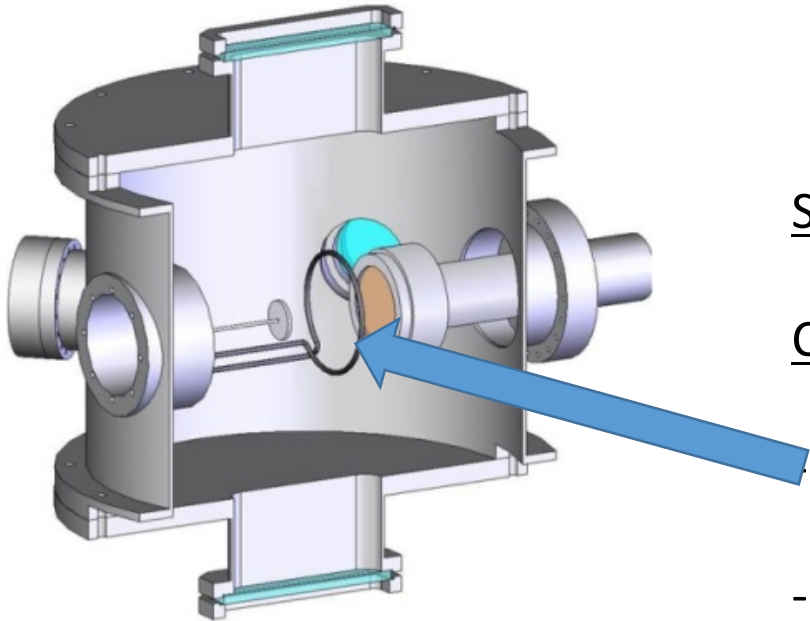


# Augmenter l'ionisation de la phase vapeur

En MS, la phase vapeur métallique est neutre (>90%).

→ Impossible de « diriger » les atomes pour remplir des motifs (tranchées/vias ...)

→ Impossible de donner de l'énergie aux atomes pour obtenir des couches minces « dures » (denses, lisses et bien cristallisées) **ZONE III du diagramme**



Solution : Ioniser la phase vapeur métallique éjectée de la cible

Comment ? En augmentant la densité des électrons ( $n^e$ )

Ajout d'une boucle interne polarisée en RF (Rossnagel, 1993)

- Augmentant le champ électrique (la tension de la cathode) → HiPIMS (1999)

<http://www.lpgp.u-psud.fr/>

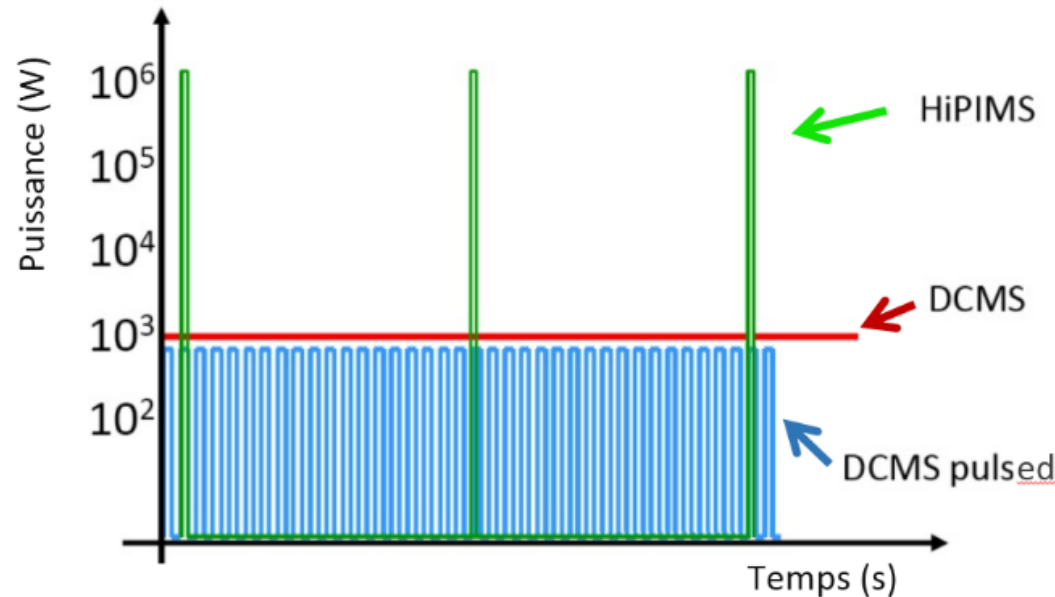


# Pulvérisation magnétron pulsé haute puissance

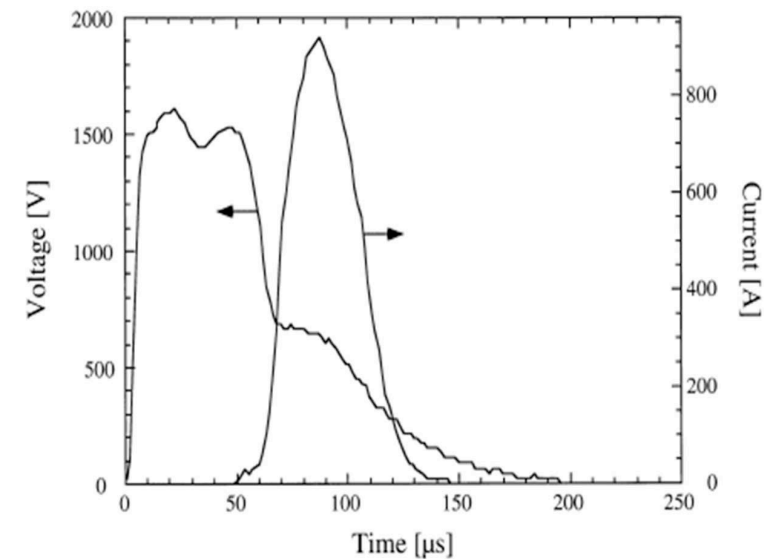
Pour ioniser la phase vapeur métallique, une des solutions consiste donc à augmenter la densité électronique en augmentant la puissance (sur la cathode).

Mais la puissance moyenne doit être maintenue à un niveau faible ( $< 10 \text{ W/cm}^2$ )

→ Impulsions électriques de haute puissance ( $\text{kW/cm}^2$ ) avec un rapport  $T_{\text{ON}}/T_{\text{OFF}}$  faible ( $< 1\%$ ).



Régime de pulvérisation appelé High-Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS)

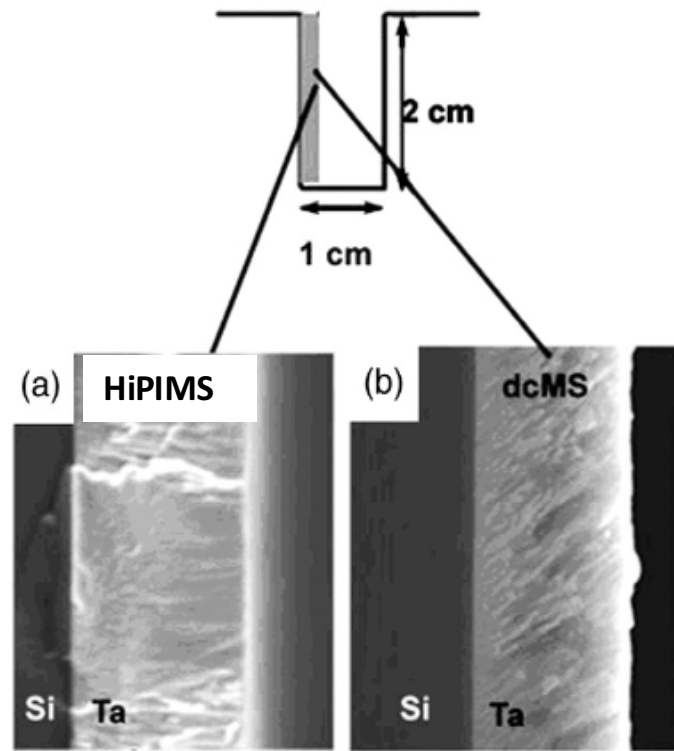


V. Kouznetsov, *et al.*, Surf. Coat. Technol. **122** (1999) 290

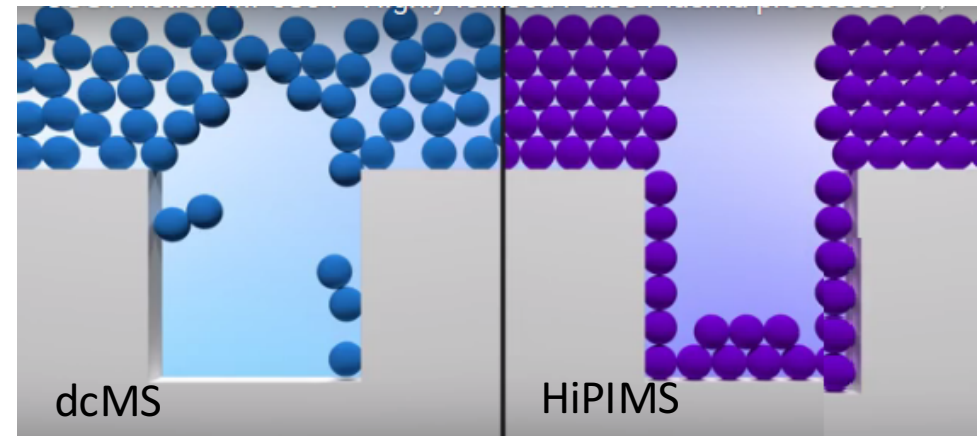
# HiPIMS : quels avantages?

## 1/ La vapeur métallique ionisée peut être dirigée et accélérée à proximité du substrat (gaine)

Pour recouvrir les flancs d'une (grosse) tranchée par un dépôt dense



Pour remplir des tranchées/vias (faible rapport d'aspect)



Alami, et al, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 23 (2005) 278.

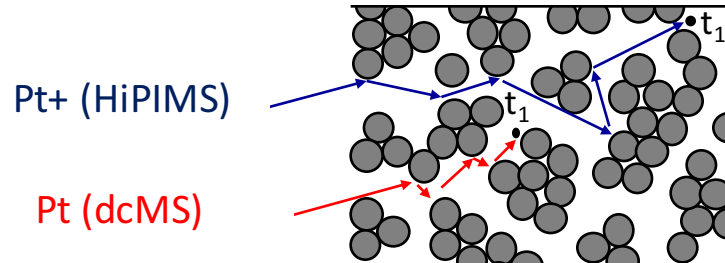
# HiPIMS : quels avantages?

## 1/ La vapeur métallique ionisée peut être dirigée et accélérée à proximité du substrat (gaine)

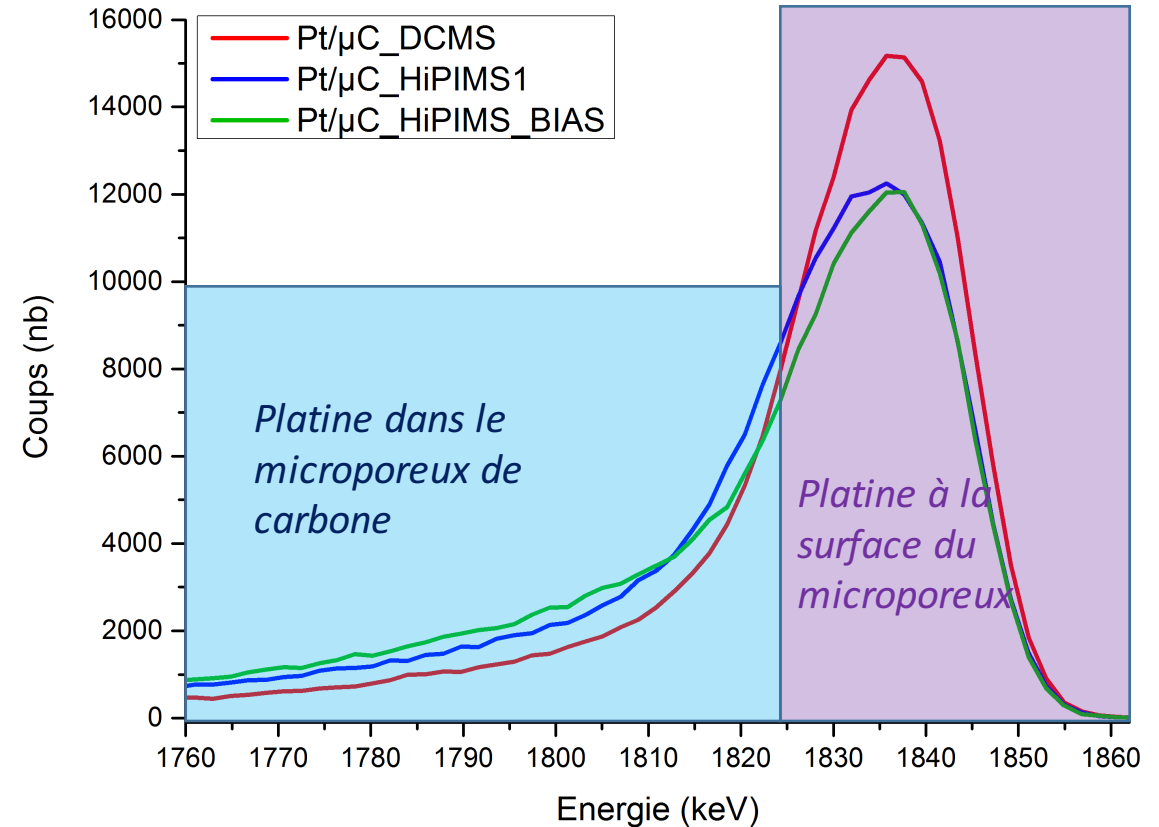
Pour « imprégner en profondeur » un matériaux poreux

### Exemple :

Imprégnation d'un substrat poreux de carbone par du Pt



Spectre de rétrodiffusion Rutherford (RBS)



S. Cuynet, A. Caillard, T. Lecas, P. Buvat, J. Bigarre, P. Brault et al, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 272001



# HiPIMS : quels avantages?

## 1/ La vapeur métallique ionisée peut être dirigée et accélérée à proximité du substrat (gaine)

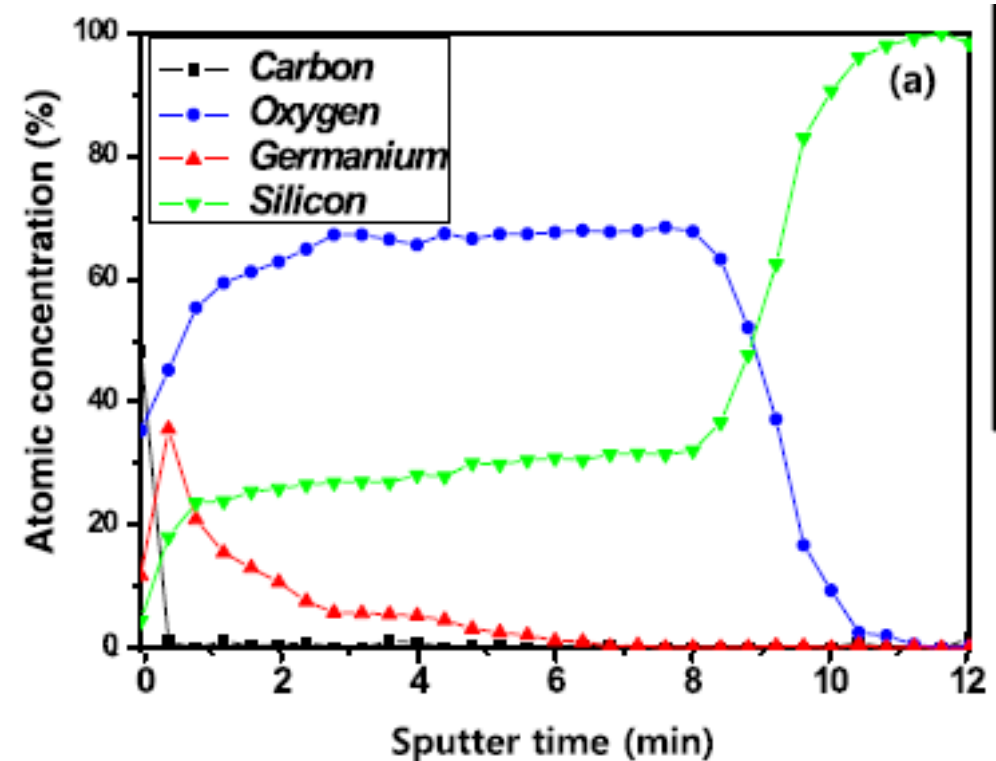
Pour faire de l'implantation d'ions métalliques (faible profondeur)

Exemple :

Implantation d'ions Ge ions dans une couche mince de  $\text{SiO}_2$

→ Formation de nanoparticules (5-10 m)  
encapsulées dans la matrice de  $\text{SiO}_2$  (sans recuit)

JH Jeon et al, *Nanotechnology* 22 (2011) 285605



Profil de concentration obtenu par XPS  
(vitesse de pulvérisation = 10 nm/min)



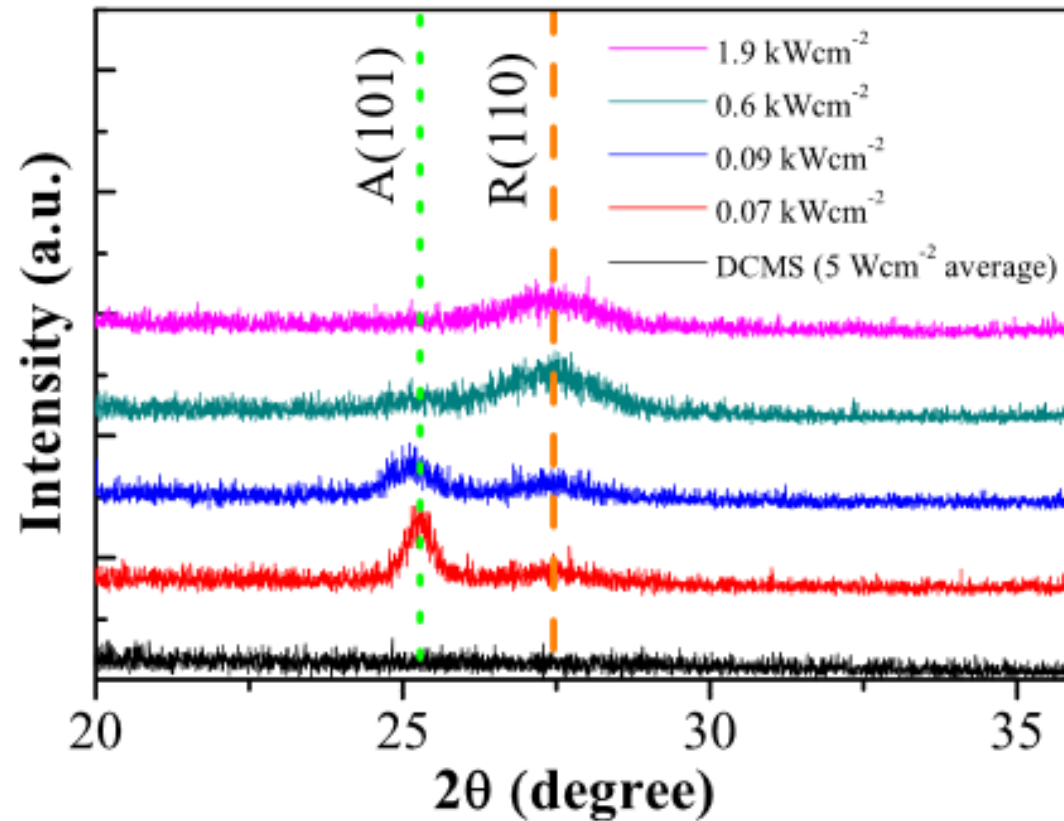
# HiPIMS : quels avantages?

- 1/ La vapeur métallique ionisée peut être dirigée et accélérée à proximité du substrat (gaine)
- 2/ Favorise le formation de phase cristalline normalement obtenue à haute température

Exemple : formation de la phase rutil du  $\text{TiO}_2$

Diffractogrammes X de films de  $\text{TiO}_2$  déposés par dcMS et HiPIMS sur substrat de Si.

*M. Aiempanakit et al, Surf. Coat. Tech. 205 (2011) 4828*

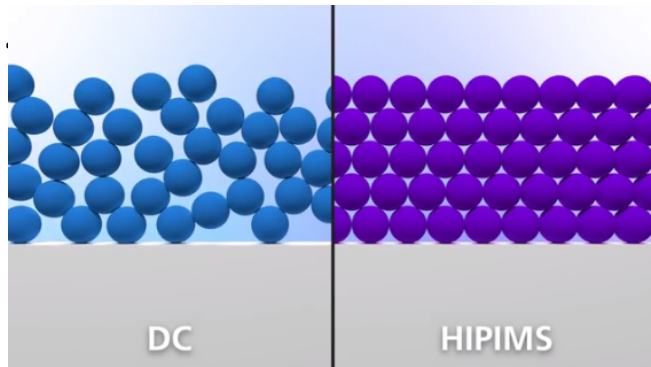




# HiPIMS : quels avantages?

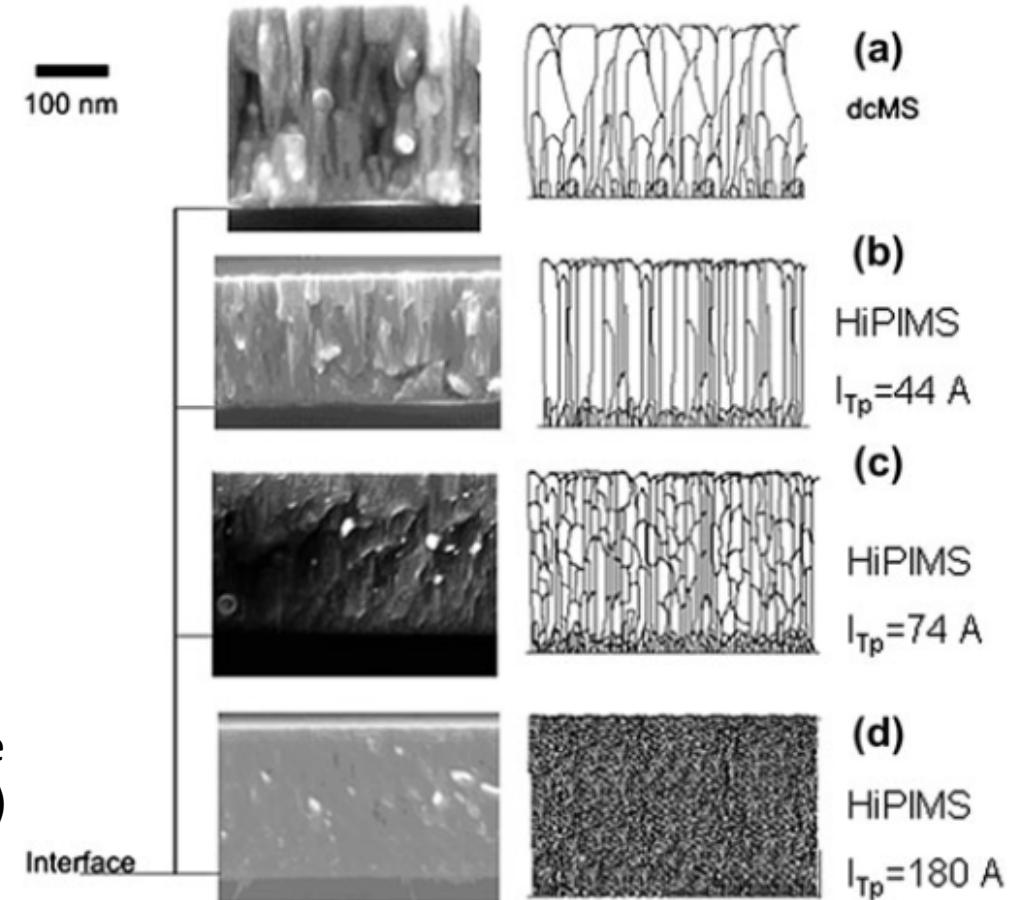
- 1/ La vapeur métallique ionisée peut être dirigée et accélérée à proximité du substrat (gaine)
- 2/ Favorise le formation de phase cristalline normalement obtenue à haute température
- 3/ Densifie les couches minces

- Meilleur dureté,
- Faible coefficient de friction,
- Meilleure résistance à la corrosion



Coupes transverses obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) de films de CrN (+ schémas)

*J. Alami et al, J. Phys. D 42 (2009) 015304*





# Une grande variété de générateur HiPIMS

**Tableau 1 – Comparaison des caractéristiques d'une alimentation électrique de type HiPIMS par rapport au DC classique**

	HiPIMS	DC classique
<b>Puissance moyenne</b>	10 kW	10 kW
<b>Puissance de pointe</b>	1 MW	10 kW
<b>Tension de travail</b>	1 500 V	400 V
<b>Courant de pointe</b>	1 000 A	25 A <sub>DC</sub>
<b>Fréquences</b>	De 30 Hz à 10 kHz	NA
<b>Pas de fréquence</b>	5 Hz	NA
<b>Durées d'impulsion</b>	De 1 $\mu$ s à 50 $\mu$ s	NA
<b>Rapport cyclique</b>	0 à 5 %	NA

Achat CERTeM 2012

TRUMPF

HÜTTINGER Electronic  
generating confidence

SOLVIX

MELEC

Made in Taiwan

SHENCHANG ELECTRIC CO. LTD.

SYSTEC









SVS

PULSER  
plasma generator





Hauzer TECHNO COATING  
PVD / PACVD TECHNOLOGY

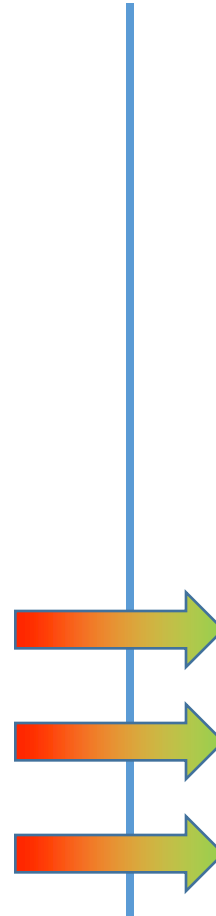
# Comparatif dcMS / HiPIMS

## MS

-  Procédé parfaitement contrôlé pour métaux, oxyde et nitrure (moindre mesure)
-  Vitesse de dépôt faible pour des oxydes et nitrures stœchiométriques
-  Inhomogénéité pour composé AB avec  $M_A \gg M_B$
-  Non adapté à des substrats complexes (vias, poreux, ...)
-  Oxyde et nitrure de faible qualité cristalline (recuit nécessaire)
-   Film « poreux » (de 10 à 50%)
-  Matériaux magnétiques difficilement synthétisable









## HiPIMS

-  Chute de la vitesse de dépôt
-  Possibilité de « diriger » la phase vapeur métallique ionisé (trou, substrat 3D, poreux), voire de l'implanter
-  Couche de meilleur qualité
-  Couche « dense »






# Comparatif dcMS / HiPIMS

## MS

-  Procédé parfaitement contrôlé pour métaux, oxyde et nitrure (moindre mesure)
-  Vitesse de dépôt faible pour des oxydes et nitrures stœchiométriques
-  Inhomogénéité pour composé AB avec  $M_A \gg M_B$
-  Non adapté à des substrats complexes (vias, poreux, ...)
-  Oxyde et nitrure de faible qualité cristalline (recuit nécessaire)
-   Film « poreux » (de 10 à 50%)
-  Matériaux magnétiques difficilement synthétisable

## HiPIMS

-  Chute de la vitesse de dépôt

-  Possibilité de « diriger » la phase vapeur métallique ionisé (trou, substrat 3D, poreux), voire de l'implanter
-  Couche de meilleur qualité
-  Couche « dense »



# Pulvérisation magnétron à haute température (HiTeMS)

En 1996, Chau et al montre qu'élever la température de la cible peut avoir des avantages, notamment sur la vitesse de dépôt des oxydes et nitrures.

Procédé sans dénomination précise :

En Ar : High Temperature Sputtering (HTS),  
Hot cathode magnétron (HCM),

**High Temperature Magnetron Sputtering (HiTeMS)**

En Ar/O<sub>2</sub> ou Ar/N<sub>2</sub> :

High-energy reactive magnetron sputtering (HE RMS),  
Low-pressure hot target reactive magnetron sputtering (LP HTRMS)

Procédé généralement couplé à l'HiPIMS (forte densité de puissance).

A ce jour, procédé non maîtrisé. Mécanismes de pulvérisation, propriétés du plasma et interactions plasma/surface non compris. Sous-investigation dans « l'ombre » de l'HiPIMS.



Thin Solid Films 287 (1996) 57–64



Effect of target temperature on the reactive d.c.-sputtering of silicon and niobium oxides

Raymond Y. Chau <sup>a,b</sup>, W-S Ho <sup>a,c</sup>, J.C. Wolfe <sup>a</sup>, Darian L. Licon <sup>a,d</sup>

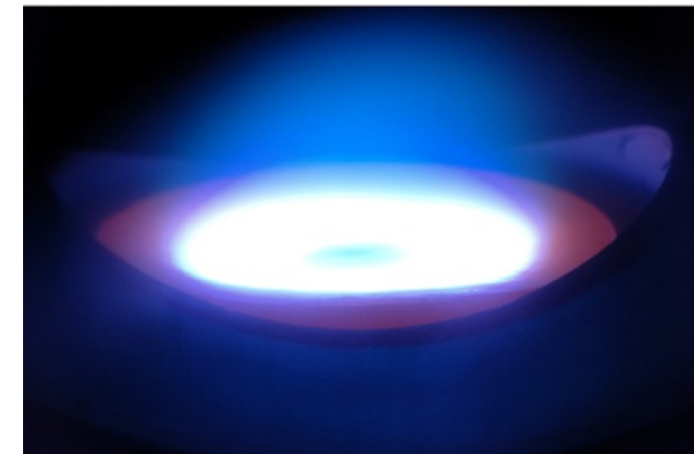
<sup>a</sup> Department of Electrical and Computer Engineering, University of Houston, Houston, TX 77204-4793, USA

<sup>b</sup> Plasma and Materials Technologies, Inc., Chatsworth, CA, USA

<sup>c</sup> CVC Products, Inc., Fremont, CA, USA

<sup>d</sup> Texas Instruments, Inc., Dallas, TX, USA

Received 7 August 1995; accepted 9 January 1996

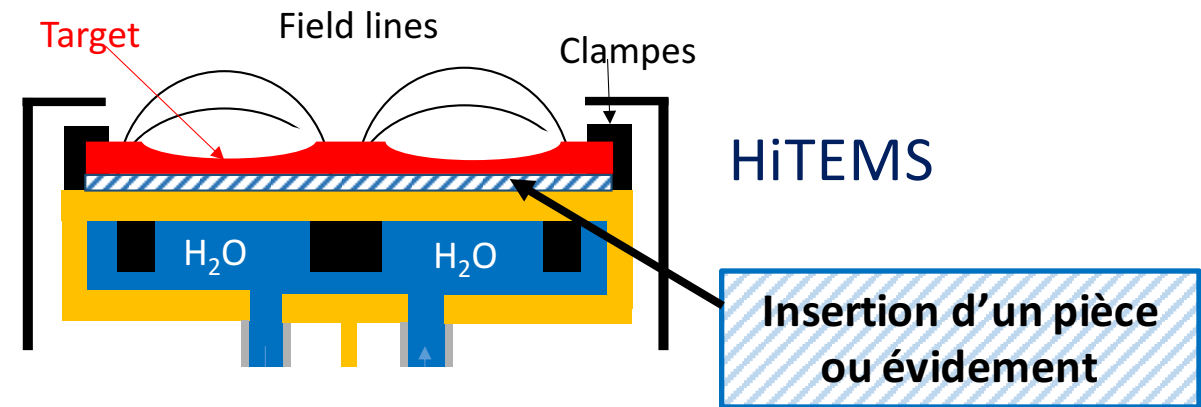
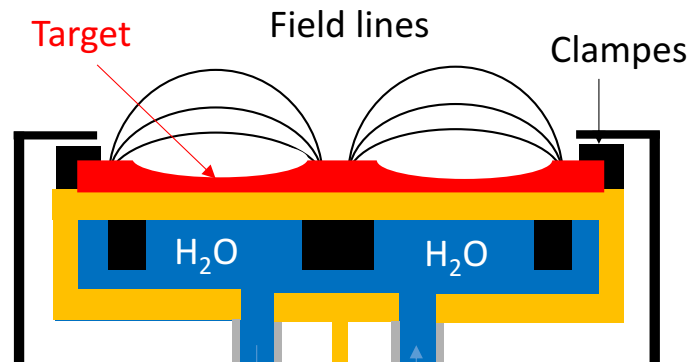




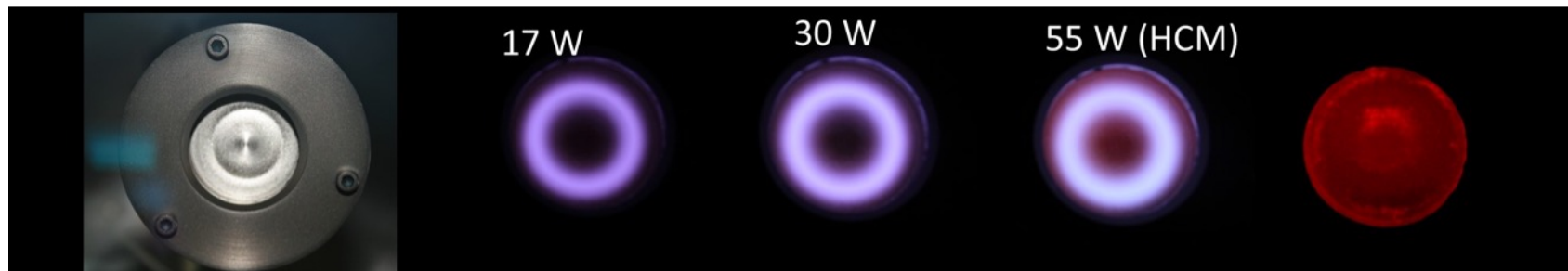
# HiTeMS : principe

Classiquement, l'échauffement est réalisé en déconnectant thermiquement la cible du magnétron. Le bombardement ionique provoque alors l'élévation de température.

Configuration classique (dcMS)



Température dépend directement de la puissance appliquée à la cathode.



# HiTeMS : avantages

## 1/ Augmentation de la vitesse de dépôt notamment pour les oxydes et nitrures

L'évaporation de la cible permet d'augmenter  
« globalement » la vitesse de dépôt.

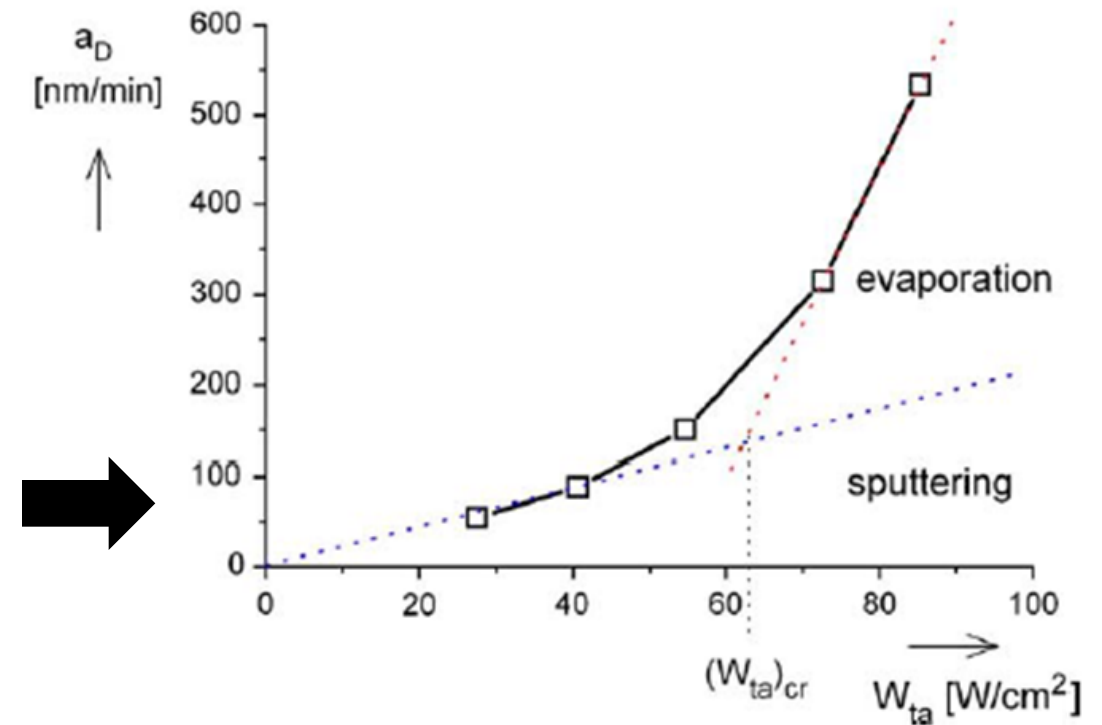
Exemple 1 :

Vitesse de dépôt d'un oxyde Si-Zr-O en fonction de la puissance  
appliquée sur la cathode

Exemple 2 :

Pour une cible de  $\text{LiCoO}_2$ , l'HiPIMS couplé à l'HiTeMS favorise  
l'enrichissement en Lithium du dépôt ( $\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_{2.4}$  au centre de  
l'échantillon au lieu de  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_{2.4}$  en régime conventionnel).

Pourquoi? Evaporation préférentielle du lithium



J. Musil et al, TSF 2010





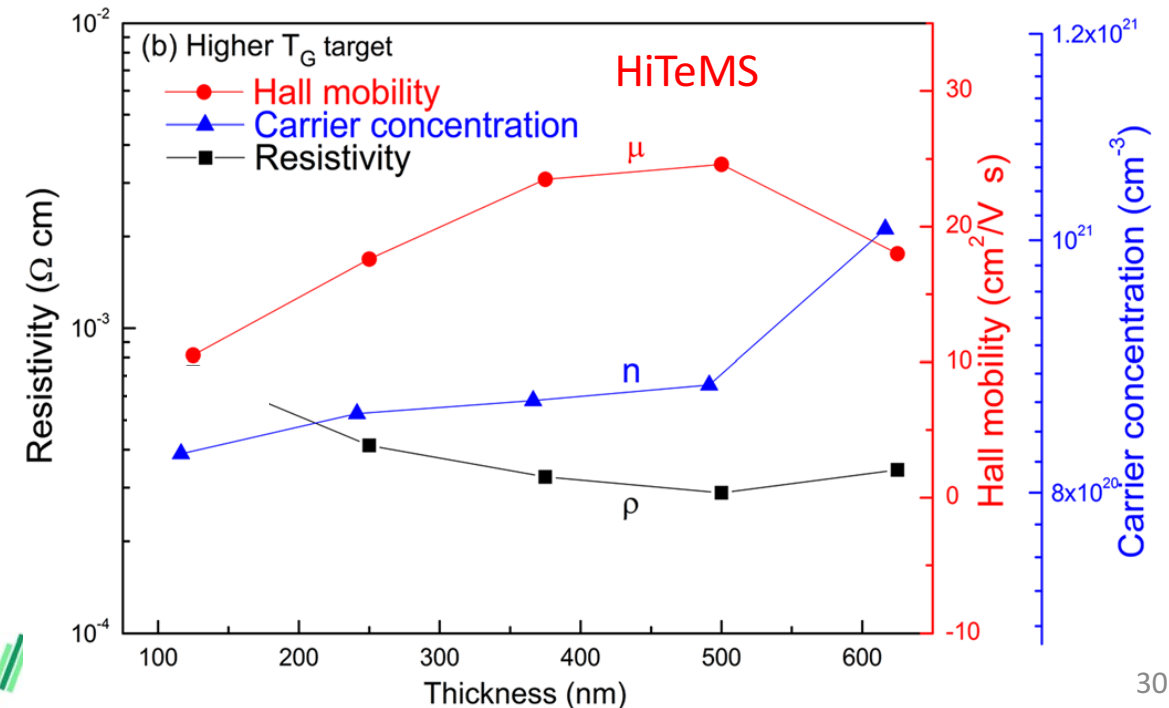
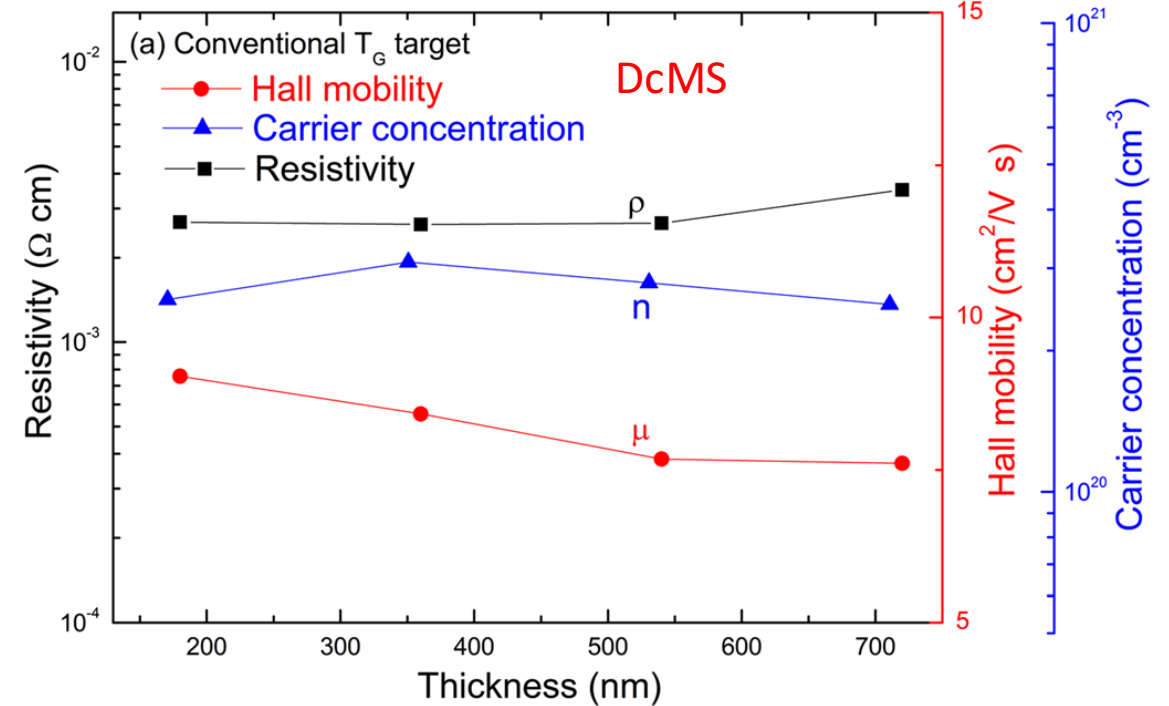
# HiTeMS : avantages

- 1/ Augmentation de la vitesse de dépôt notamment pour les oxydes et nitrure
- 2/ Améliore la qualité des couches minces
- 3/ Evite l'emploi d'un post recuit

Exemple : synthèse de couches minces Al-ZnO (AZO)

- Augmentation de la taille des grains, de la concentration de porteur, du bandgap optique et réduction des défauts (analyses DRX, Hall, TEM)
- Transparent et faible résistance électrique

W. F. Yang et al, *Applied Physics Letters* **102**, 111901 (2013)





# HiTeMS : avantages

- 1/ Augmentation de la vitesse de dépôt notamment pour les oxydes et nitrure
- 2/ Améliore la qualité des couches minces
- 3/ Evite l'emploi d'un post recuit
- 4/ Améliore la stabilité du procédé

Exemple : P

Pour  $\text{TiO}_x$  et  $\text{TiN}_x$ , la transition est repoussée vers les flux plus importants.

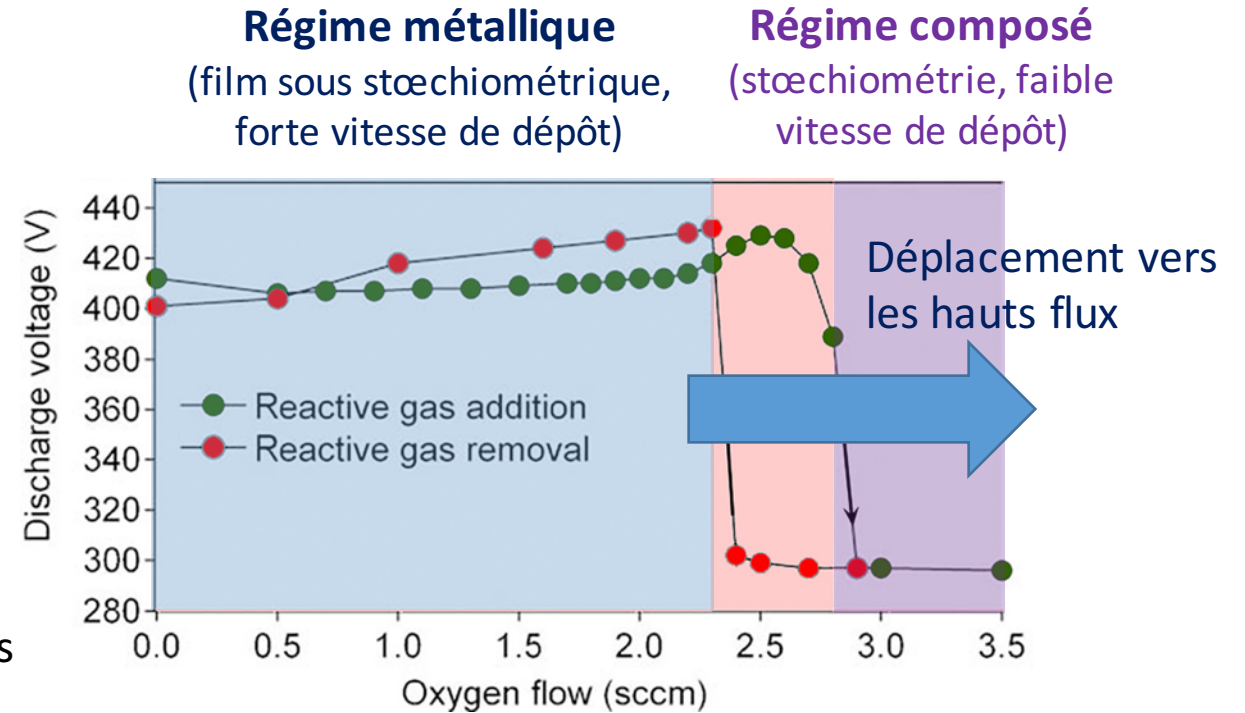
→ couches minces stœchiométriques à haute vitesse de dépôt.

Pourquoi?

Le transition de la cible de Ti vers la phase  $\beta$ -Ti permet de limité la mobilité O/N.

D. Mercs, F. Perry, A. Billard

Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2276–2281

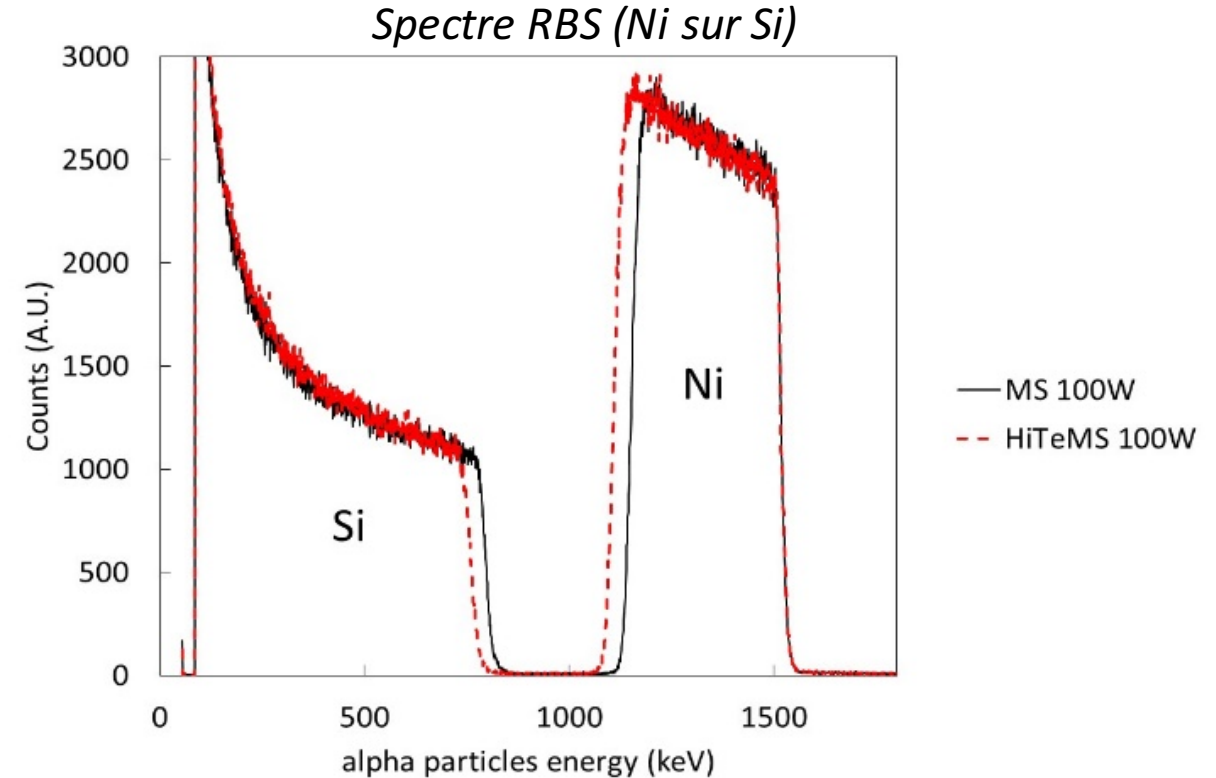


# HiTeMS : avantages

- 1/ Augmentation de la vitesse de dépôt notamment pour les oxydes et nitrure
- 2/ Améliore la qualité des couches minces
- 3/ Evite l'emploi d'un post recuit
- 4/ Améliore la stabilité du procédé
- 5/ Améliore l'efficacité de pulvérisation d'un cible magnétique

La cible perd ces propriétés magnétiques au dessus d'une certaine température (Curie) et les lignes de champs du magnétron ne sont plus écrantées par la cible.

→ Augmentation de la vitesse de dépôt (+10%)



# En résumé... comparatif dcMS / HiPIMS / HiTeMS

Maitrise/robustesse/compréhension du procédé

Vitesse de dépôt, notamment des oxydes et nitrures






















Homogénéité pour composé AB avec  $M_A \gg M_B$

Substrats complexes (vias, tranchées, poreux, ...)

Densité des couches minces

Qualité des oxydes et nitrures (cristallinité, dureté, ...) sans recuit

Matériaux magnétiques

MS	HiPIMS	HiTeMS
		
		
		
		
		
		
		

D'autres « variantes » existent comme: - la pulvérisation par cathode creuse (Glow flow sputtering, **GFS**),  
- la pulvérisation avec agrégation en phase gazeuse (gas aggregation source, **GAS**), ...

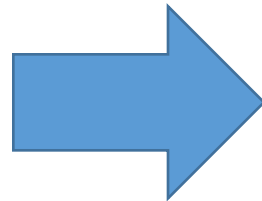


# La pulvérisation magnétron au GREMI

7 bâtis de dépôt par pulvérisation magnétron dont :

- 1 dédié à l'HiPIMS (CERTeM)
- 1 dédié à l'HiTeMS
- 1 en salle propre (CERTeM GREMI)
- 1 avec automate

Basés sur les procédés MS, HiPIMS, HiTeMS et agrégation en phase gazeuse



Pour 3 thématiques de recherche

## 1/ Agrégats catalytiques

- conversion électro-catalytiques de la « biomasse » (PdX)
- conversion électro-catalytiques de  $H_2$  dans des piles à combustibles (PtX)
  - Agrégats mono-, bi-, tri- métalliques
  - Imprégnation dans milieux poreux (carbone)
  - Couplés à des simulations par dynamique moléculaire

## 2/ Couches minces oxydes

- Piles à combustible oxyde (ZrO et CeO dopé)
- micro-batteries (LiMO)
- Amplification optique (ZnO)
- Autres (TiO, AlO, ...)



## 3/ Etude des mécanismes physico-chimiques et des interaction plasma/surface



# Merci!

GREMI : P. Brault, A.L. Thomann, T. Lecas, P. Coddet, C.  
Grolleau, W. Chamorro, R. Graillot, ...

+ S. Konstantinidis (ChiPS, MONS)

CERTeM et laboratoires associés

Région, ANR, Europe, ...

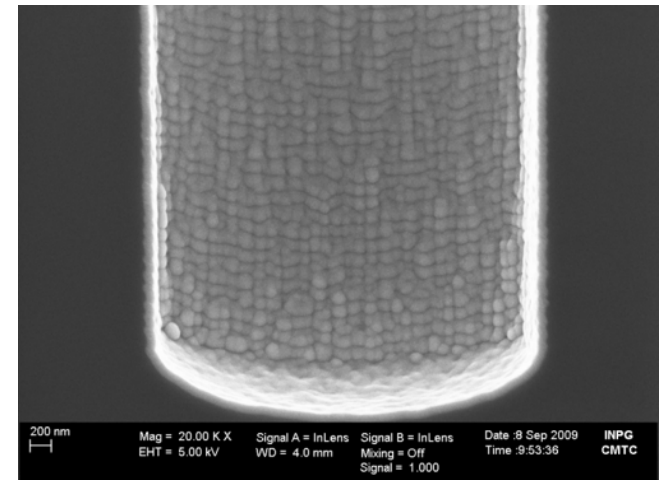


# Dépôt de couches atomiques, de la sélection du précurseur à l'élaboration de couches minces.

**Arnaud Mantoux, Laboratoire SIMaP, Grenoble**

[Arnaud.Mantoux@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:Arnaud.Mantoux@univ-grenoble-alpes.fr)

CERTeM, 1<sup>er</sup> juin 2017





## Historique

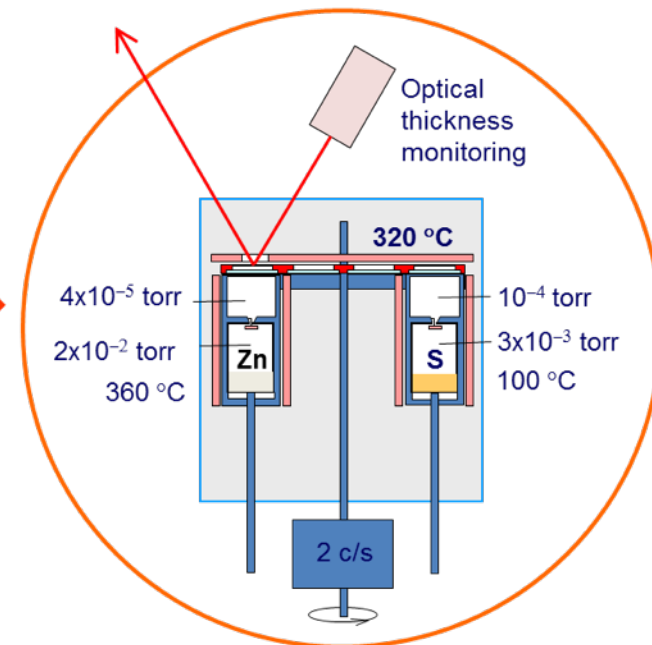
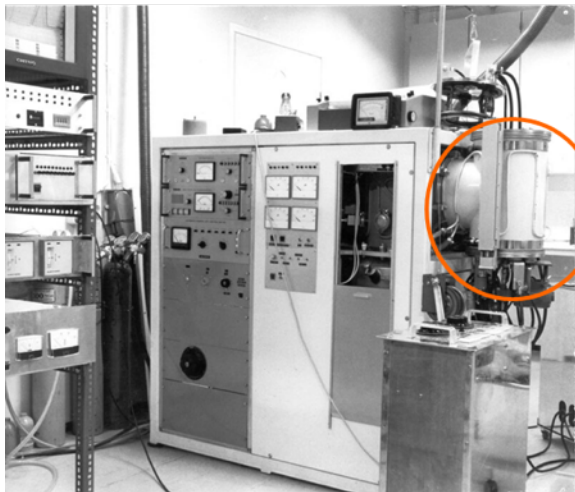
« Naissance » en dans les années 70 en Finlande :  
**Atomic Layer Epitaxy**

→ Croissance de ZnS à partir de vapeurs de Zn et S

→ 1<sup>er</sup> brevet ALD novembre 1974



T. Suntola



Premier réacteur, dépôt de ZnS, juin 1974

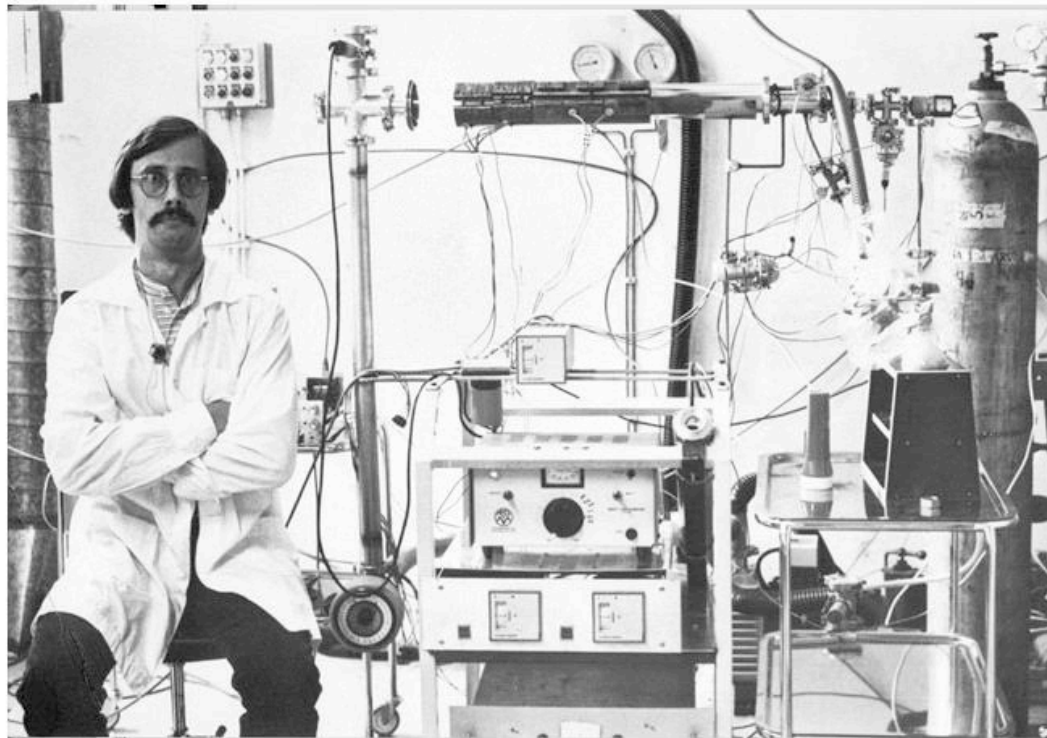
## Historique

« Naissance » en dans les années 70 en Finlande :

**Atomic Layer Epitaxy**

→ Croissance de ZnS à partir de vapeurs de Zn et S, puis  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$

→ 1<sup>er</sup> brevet ALD novembre 1974, 2<sup>ème</sup> brevet février 1979



Historique

Puis fin des années 1990 : le terme ALD apparaît.

Atomic Layer Deposition

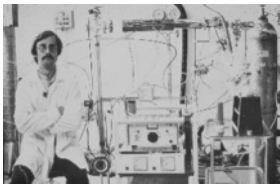
Extension à tous les autres matériaux

Oxydes	
Isolants	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , HfO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , PrO <sub>x</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , EuO <sub>x</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub> , Bi <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> O <sub>3</sub> , Bi <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O <sub>3</sub> , SrTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , YScO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> , NdAlO <sub>3</sub> , GdScO <sub>3</sub> , LaScO <sub>3</sub> , LaLuO <sub>3</sub> , ErGaO
Conducteurs/ Semiconducteurs	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F, In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Zr, SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> :Sb, ZnO, ZnO:Al, ZnO:B, MoO <sub>3</sub> , ZnO:Ga, RuO <sub>2</sub> , RhO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> , W <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO, FeO <sub>x</sub> , CrO <sub>x</sub> , CoO <sub>x</sub> , MnO <sub>x</sub>
Autres Ternaires	LaCoO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
Nitrures	
Semiconducteurs/Isolants	BN, AlN, GaN, InN, SiN <sub>x</sub> , Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> , Cu <sub>3</sub> N, Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Metalliques	TiN, Ti-Si-N, Ti-Al-N, TaN, NbN, MoN, WN <sub>x</sub> , W <sub>Nx</sub> C <sub>y</sub>
Composés II-VI	ZnS, ZnSe, ZnTe, CaS, SrS, BaS, CdS, CdTe, MnTe, HgTe,
TFEL à base de composés II-VI	ZnS:M (M = Mn, Tb, Tm), CaS:M (M = Eu, Ce, Tb, Pb), SrS:M (M = Ce, Tb, Pb)
Composés III-V	GaAs, AlAs, AlP, InP, GaP, InAs
Fluorures	CaF <sub>2</sub> , SrF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , LaF <sub>3</sub> , ZnF <sub>2</sub>
Elements	Ru, Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, W, Cu, Co, Fe, Ni, Mo, Ta, Ti, Al, Si, Ge
Autres	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , PbS, In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cu <sub>x</sub> S,, Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S, WS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , SiC, TiC <sub>x</sub> , TaC <sub>x</sub> , WC <sub>x</sub> , Ca <sub>x</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>y</sub> , CaCO <sub>3</sub>

Historique - réacteur



1970



Dépôts de brevets

1980



Prototypes, développement de réacteurs

1990



1999 ASM Microchemistry, développement commercial de réacteurs et procédés

2000



Recherche en ALD et développement nouvelles applications

2010



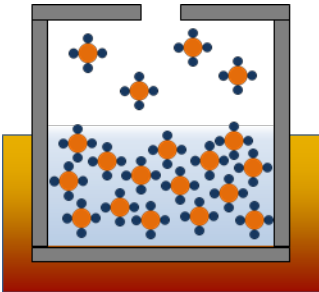
2004 Picosun  
2005 Beneq



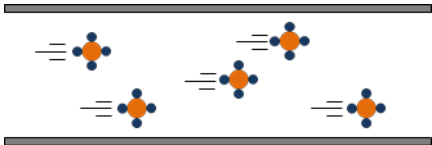
Réacteur planétaire (vers le 300 mm)

Production commerciale de panneaux EL, Lohja  
⇒ Planar ⇒ Beneq

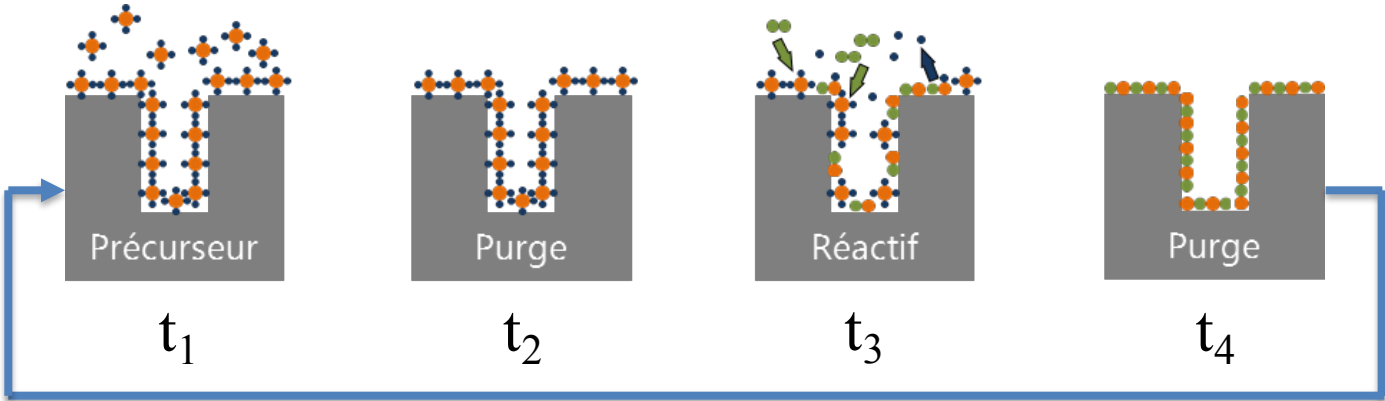
# Principe



Évaporation  
du précurseur

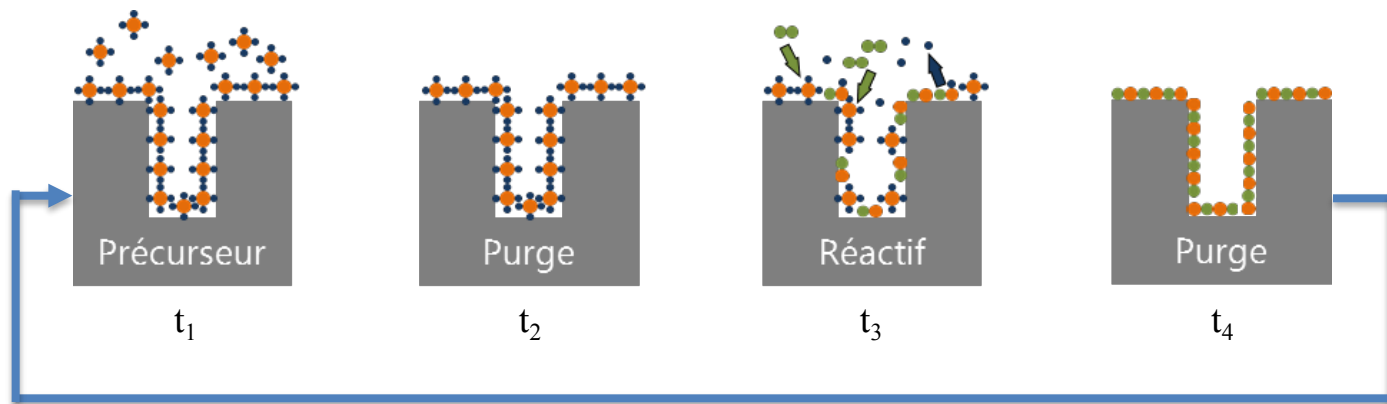


Transport des  
précurseurs



1 cycle ALD

## Principe



1 cycle ALD répété n fois → épaisseur désirée (à partir du nanomètre)

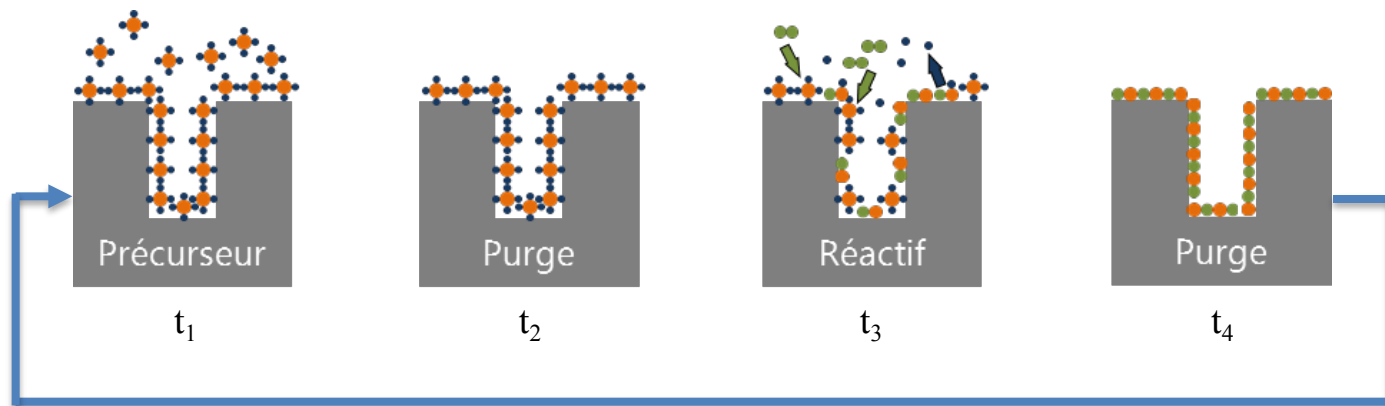
- Saturation de la surface
- Dépôt homogène et conforme (épaisseur constante quelque soit la géométrie du substrat)
- Obtention aisée de matériaux dopés et de multi-matériaux en effectuant des cycles différents et successifs.



## Principe

Précurseur  
moléculaire  
métallique ou non-  
métallique

Oxydant :  $\text{H}_2\text{O}$   
Réducteur :  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$   
Assisté par **plasma ou non**



1 cycle ALD répété n fois → épaisseur désirée (à partir du nanomètre)

Ordre de grandeur des vitesses de croissance : 1 à 10 nm/heure

## Propriétés requises pour un précurseur inorganique en ALD

Propriétés	Conséquences
Volatilité	Transport efficace et flux stable de précurseur (préférence pour les précurseurs à l'état liquide)
Stabilité thermique	Éviter une décomposition lors du transport
Réactivité	Réactivité sélective et rapide avec la surface et le co-réactif pour diminuer les temps de cycle et assurer une grande pureté du dépôt
Pureté	Éviter une contamination du film
Synthèse	Synthèse simple avec peu d'étapes et des réactifs peu onéreux
Manipulation	Si possible stable à l'air, non toxique et non écotoxique

## ALD vs PEALD

ALD	PEALD
Dépôt couche atomique par couche atomique et saturation de la surface	
Thermique	Thermique + plasma
	→ Réactivité accrue
	Budget thermique moindre
Vitesse de dépôt faible	Vitesse de dépôt augmentée
Réacteur de recherche / R&D	Réacteur pré-industriel
Dépôt homogène et conforme (épaisseur constante quelque soit la géométrie du substrat)	
Obtention aisée de multi-matériaux en effectuant des cycles différents et successifs.	

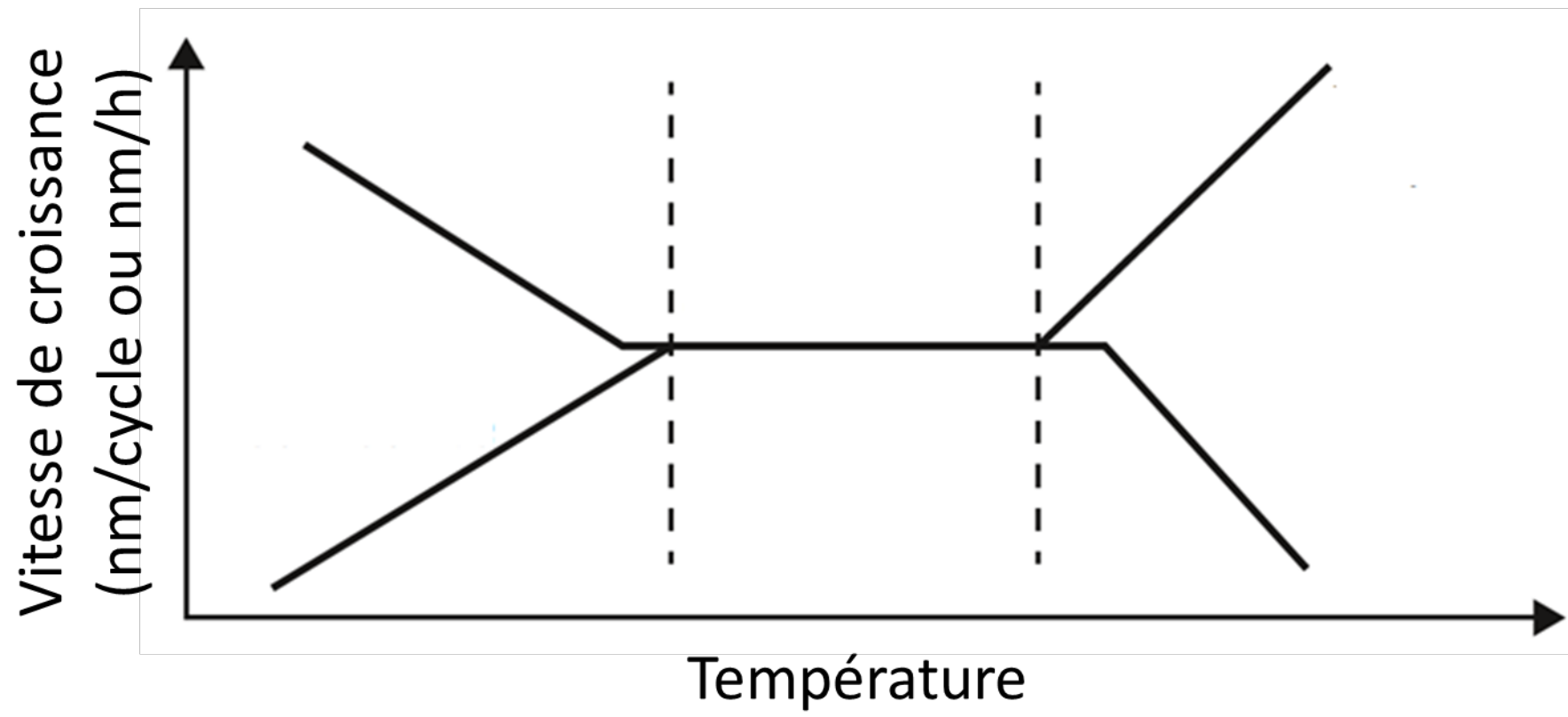
ALD vs PEALD

ALD	PEALD
Dépôt couche atomique par couche atomique et saturation de la surface	
Thermique	Thermique + plasma
	→ Réactivité accrue
	Budget thermique moindre
Vitesse de dépôt faible	Vitesse de dépôt augmentée
Réacteur de recherche / R&D	Réacteur pré-industriel
Dépôt homogène et conforme (épaisseur constante quelque soit la géométrie du substrat)	
Obtention aisée de multi-matériaux en effectuant des cycles différents et successifs.	

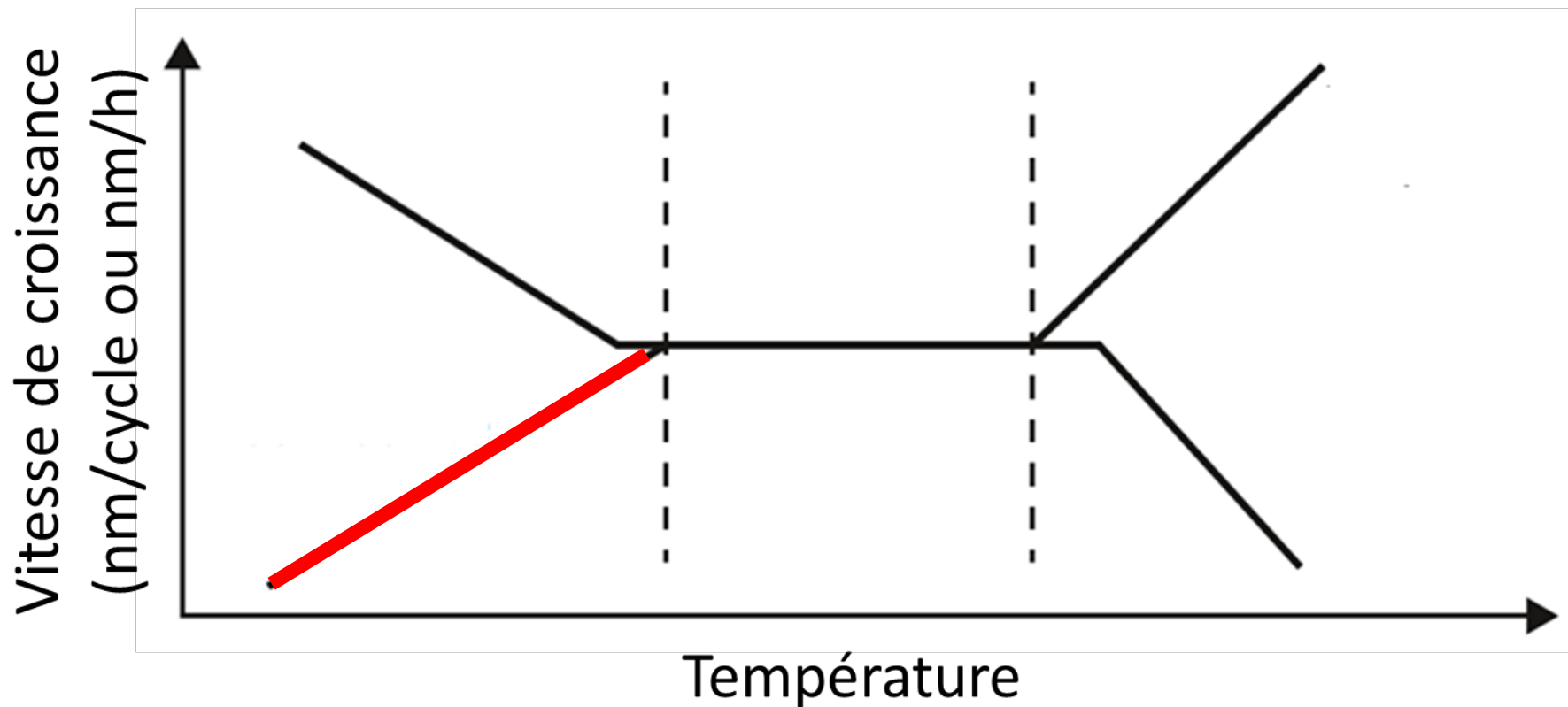
Avantages de la **PEALD** vs ALD thermique

- Vitesse de dépôt
- Échelle du réacteur → transfert industriel
- **Température moindre → substrats fragiles (polymères, ...)**
- **Élaboration facilitée de métaux et nitrures.**
- Préparation de surfaces par plasma (avant les dépôts)
- Diminution des impuretés dans les films

Les différents régimes de croissance



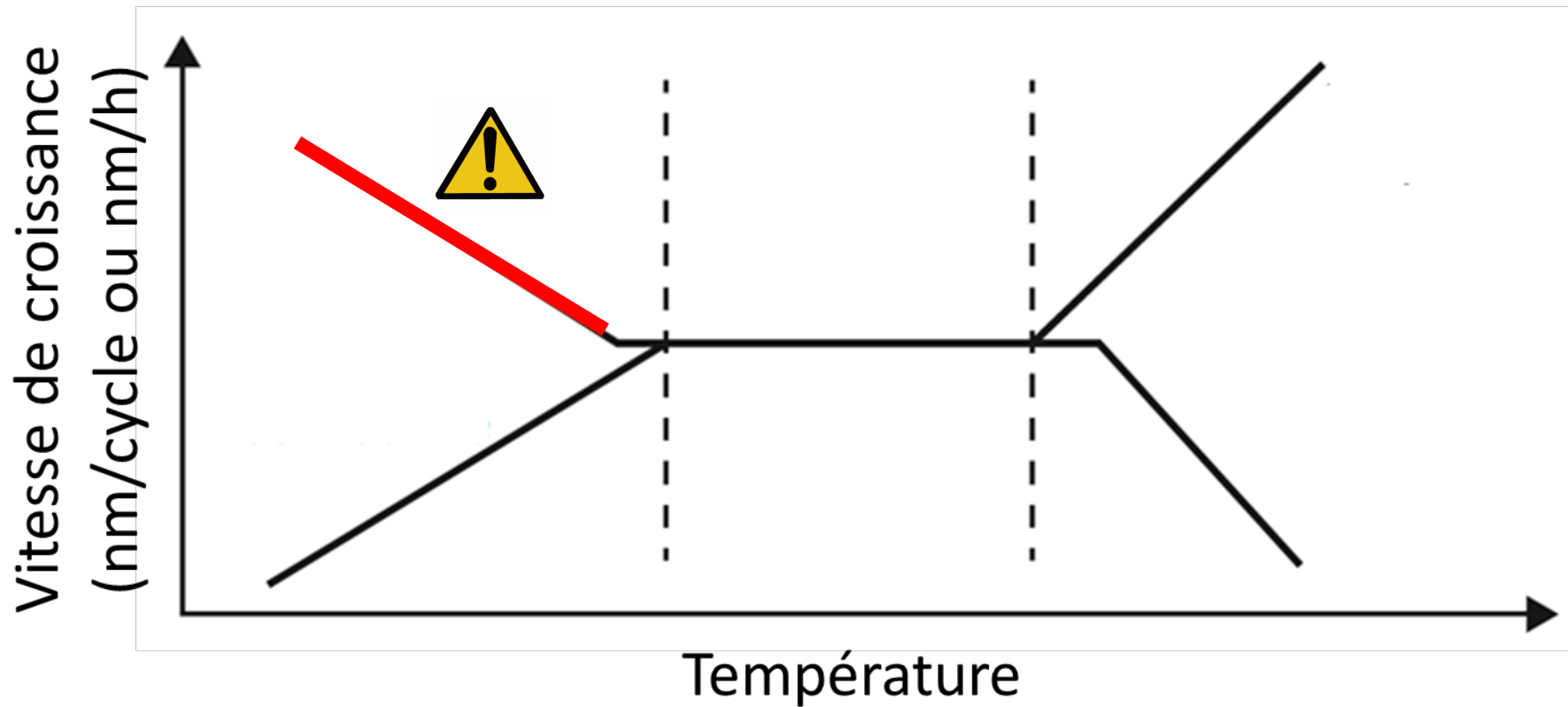
## Les différents régimes de croissance



**Régime cinétique** : détermination de l'énergie d'activation de la réaction mise en jeu lors du dépôt.  $v \propto e^{\frac{-E_a}{RT}}$

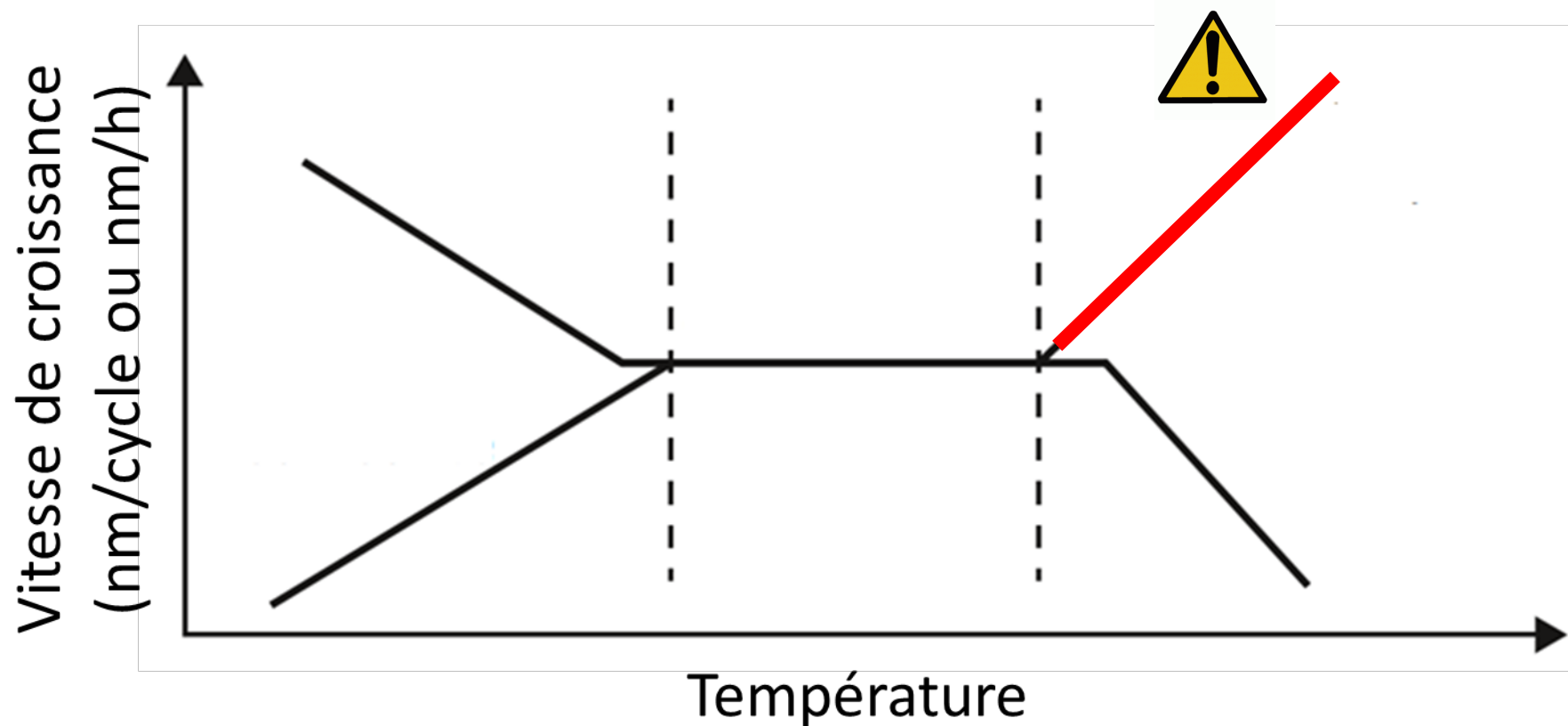


## Les différents régimes de croissance



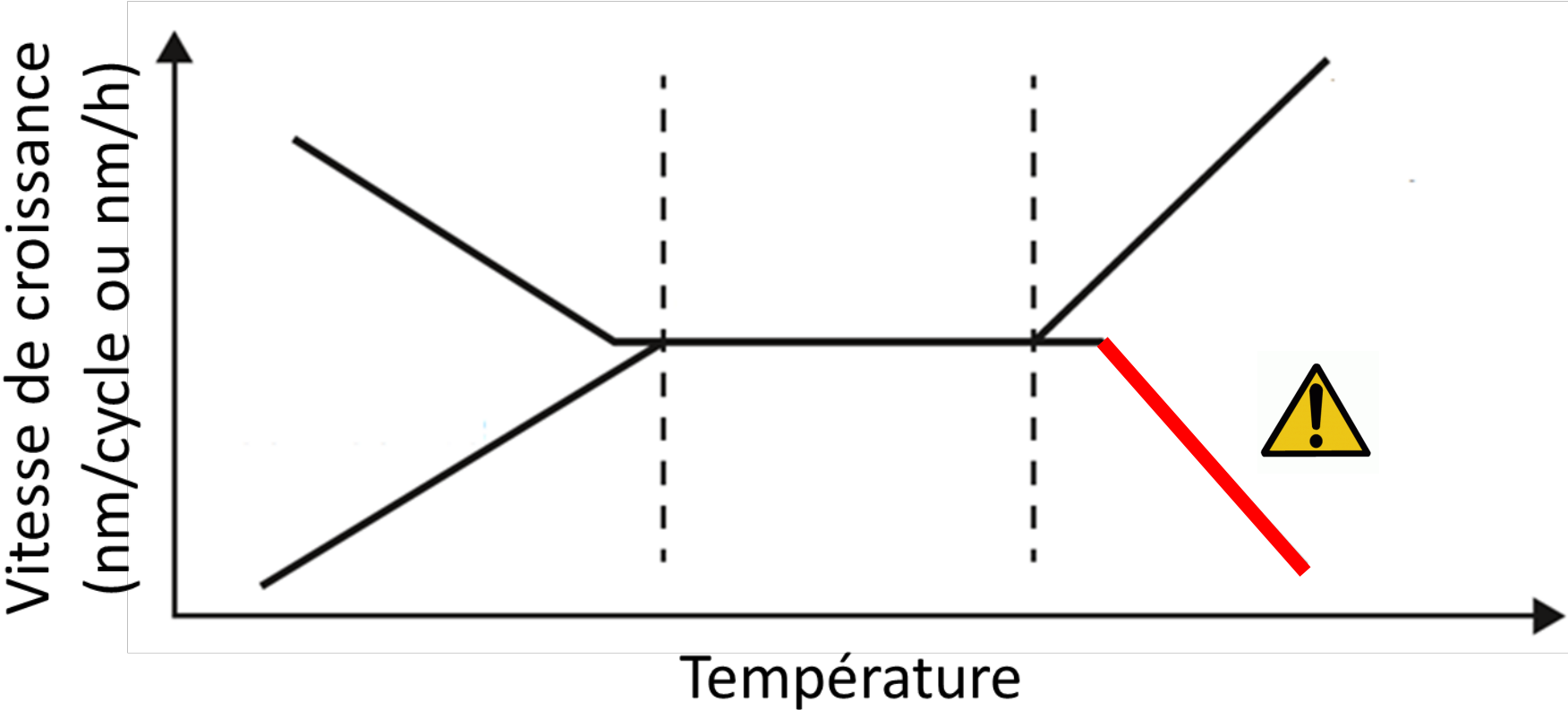
**Condensation** des précurseurs sur le substrat

# Les différents régimes de croissance



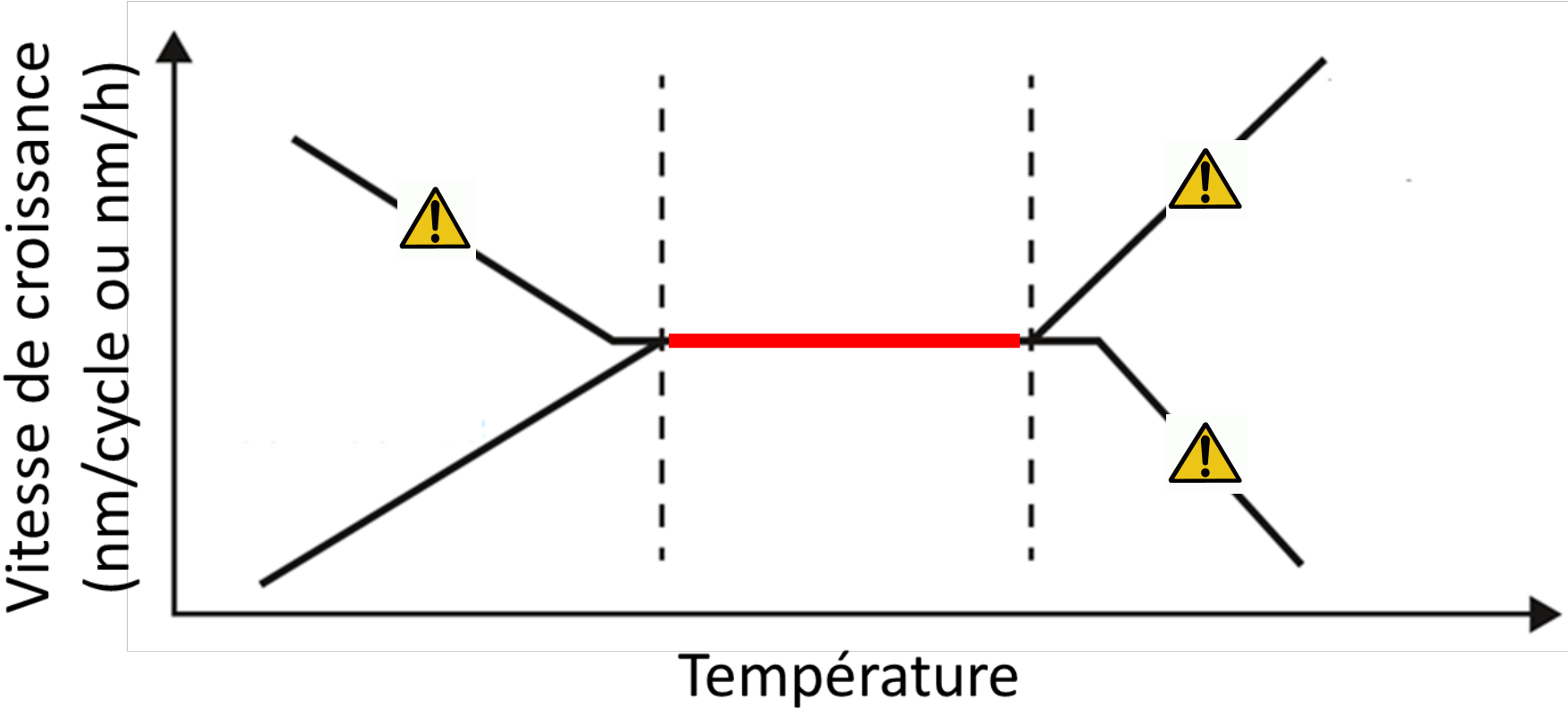
**Décomposition du** précurseurs en phase gazeuse  
et nucléation de poudre en phase gaz

Les différents régimes de croissance



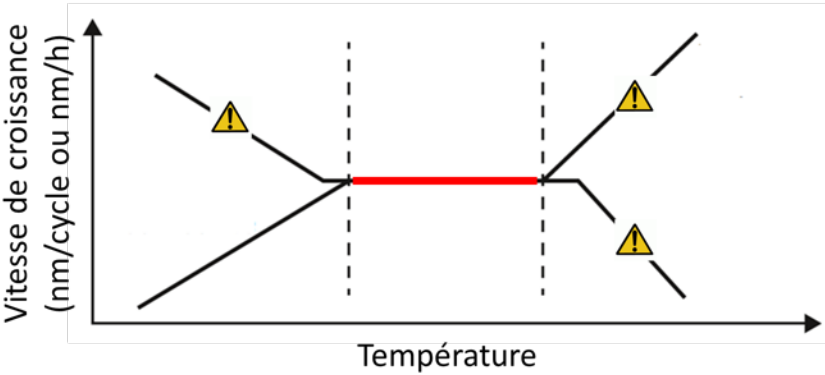
Désorption ou sublimation du matériau déposé.

Les différents régimes de croissance



**Fenêtre ALD.** La vitesse de croissance est constante en fonction de la température.

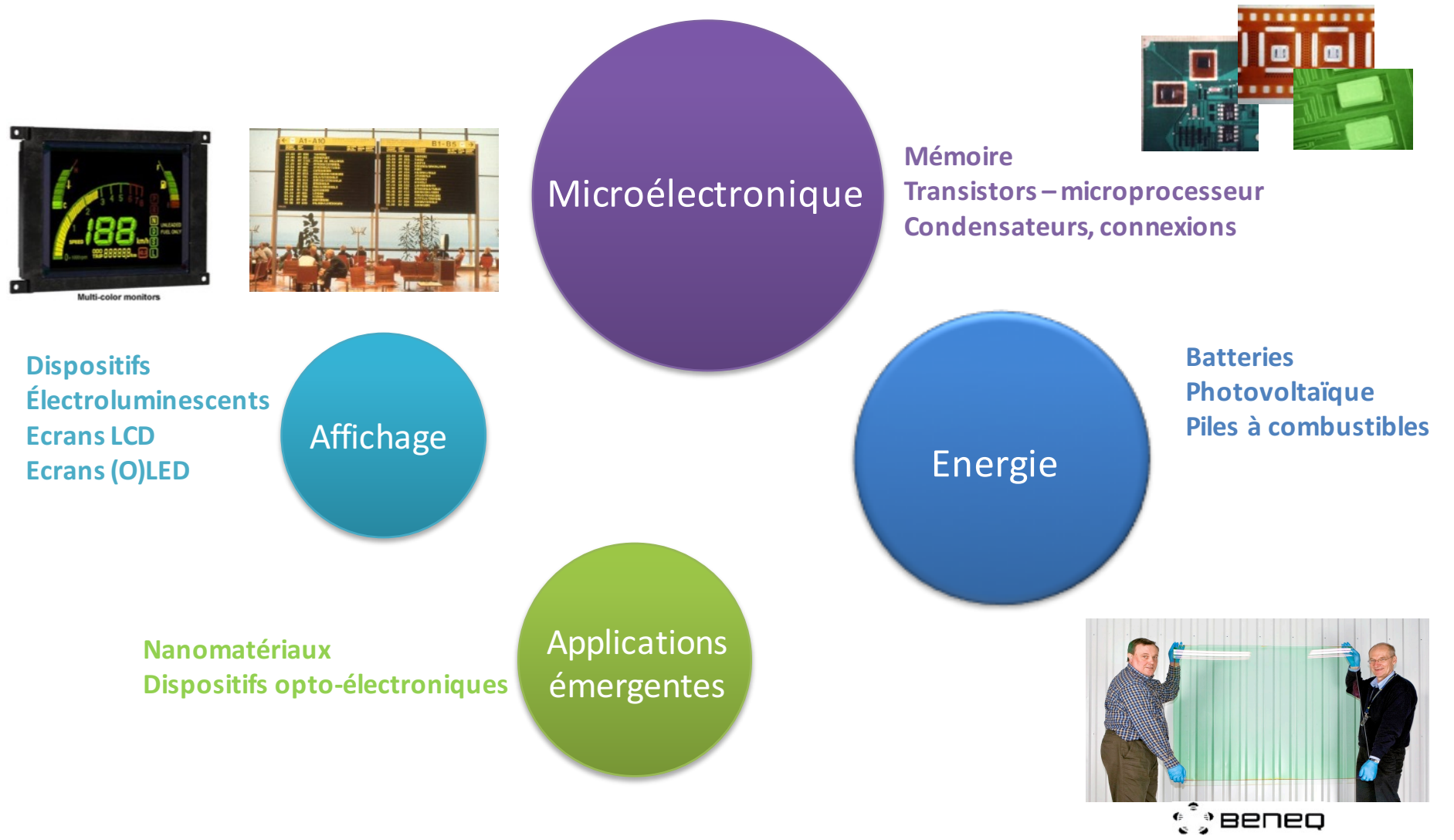
Les différents régimes de croissance



Fenêtre ALD. La vitesse de croissance est constante en fonction de la température.

<div>Vitesse de croissance</div> <div>fenêtre ALD</div>	1 monocouche par cycle	> 1 monocouche par cycle	< 1 monocouche par cycle
	Cas idéal	Dimérisation du précurseur en phase gaz	Cas réel
	Précurseur peu encombrant Exemple du TMA	Exemple de l'ethoxide de Tantale TaEtO pour des dépôts de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	Encombrement stérique des précurseurs

Applications





## Stratégies d'élaboration

**But : obtention d'un nitrure métallique de type XN ou X est un métal**

**Précurseurs métalliques** : halogénures, précurseurs moléculaires non halogénés avec des liaisons C-X ou N-X

**Gaz réactifs**

Assistance par **plasma** ou non

Stratégies d'élaboration

**But : obtention d'un nitrure métallique de type XN ou X est un métal**

*Degré d'oxydation de X = +III*

**Précurseurs métalliques** : halogénures, précurseurs moléculaires non halogénés avec des liaisons C-X ou N-X (*où degré d'oxydation de X  $\geq$  +III*)

**Gaz réactifs** (*gaz réducteurs*)

Assistance par **plasma** ou non

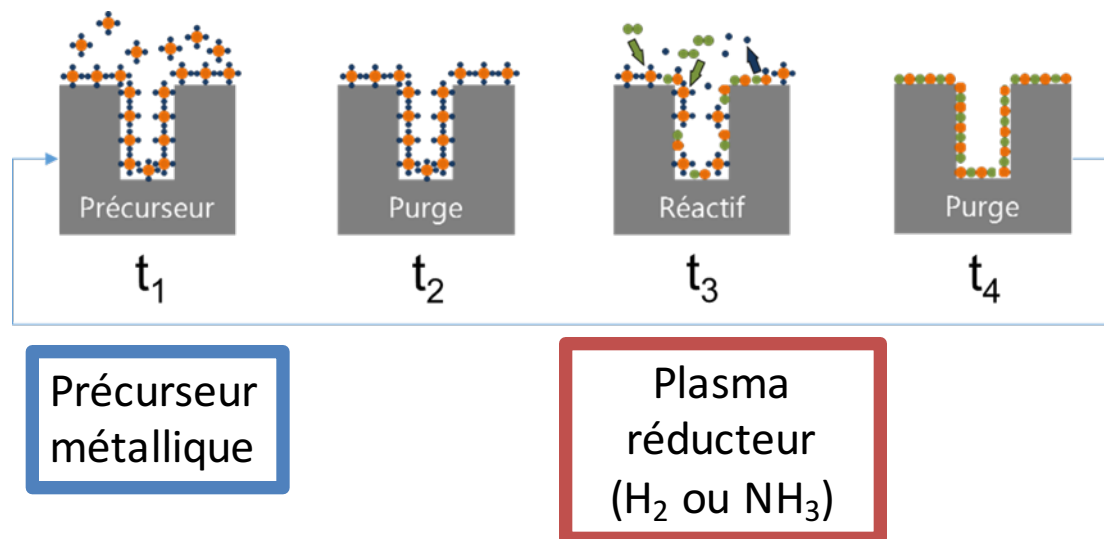
Stratégies d'élaboration

**But : obtention d'un nitrure métallique de type XN ou X est un métal**  
*Degré d'oxydation de X = +III*

**Précurseurs métalliques : halogénures, précurseurs moléculaires non halogénés avec des liaisons C-X ou N-X** (*où degré d'oxydation de X  $\geq$  +III*)

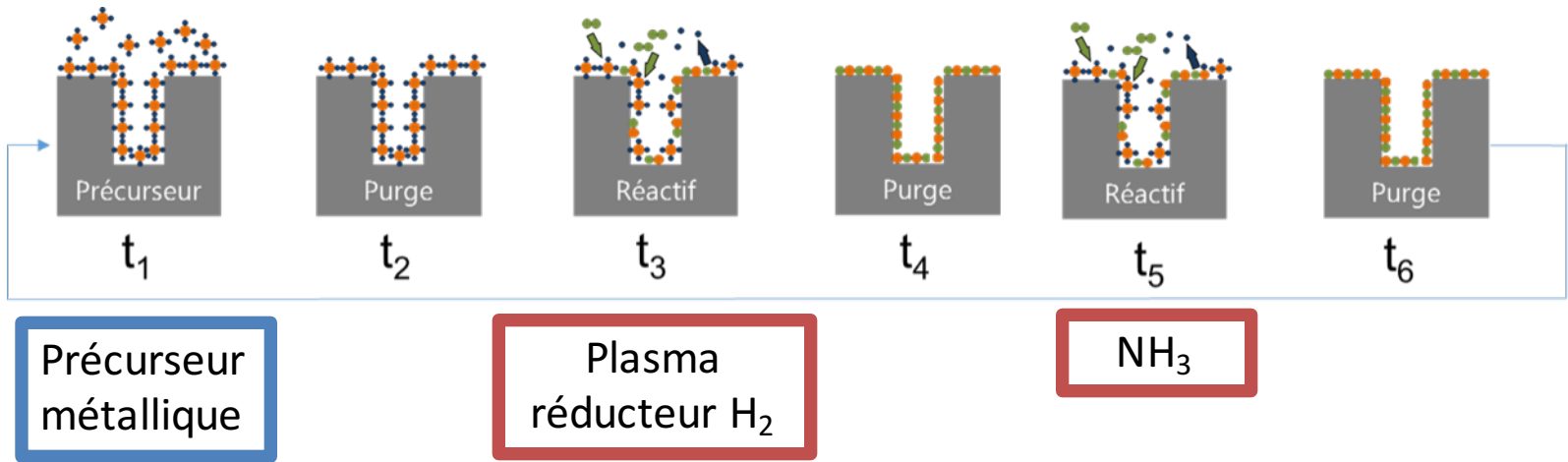
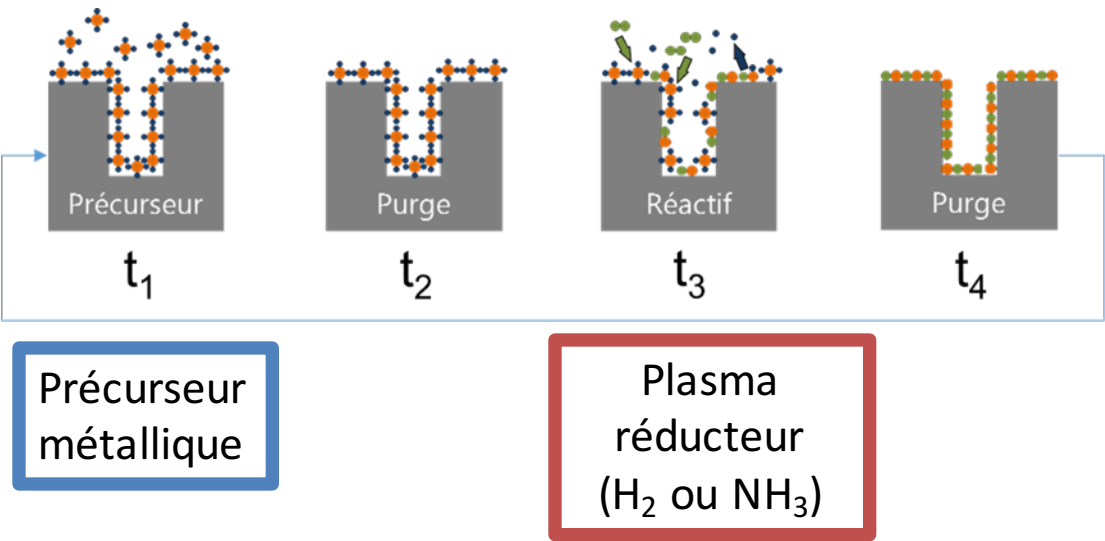
**Gaz réactifs (gaz réducteurs) : H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>**  
Assistance par **plasma** ou non

## Stratégies d'élaboration

**Stratégie 1**  
**Cycle ALD**

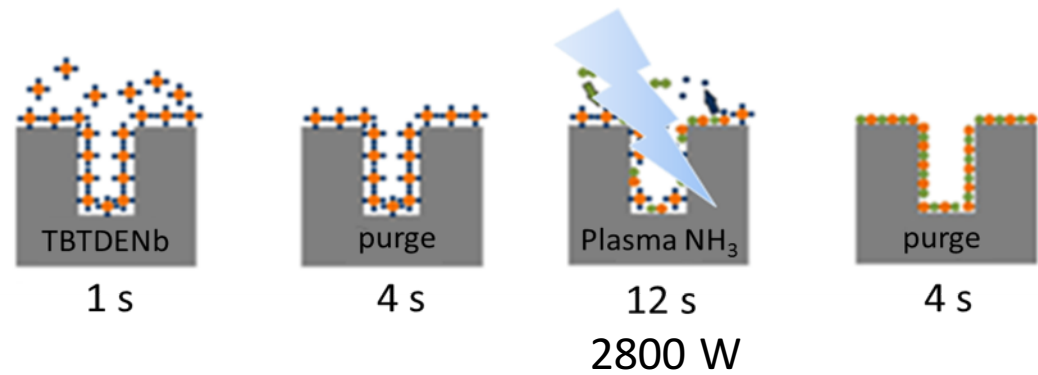
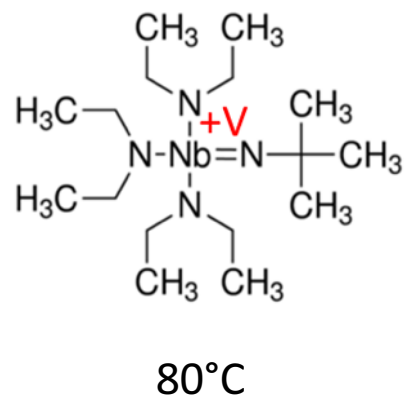
# Stratégies d'élaboration

## Stratégie 1 (classique) Cycle ALD

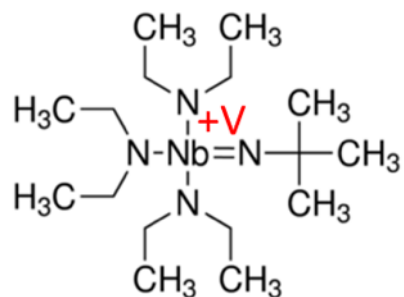


## Stratégie 2 SuperCycle ALD

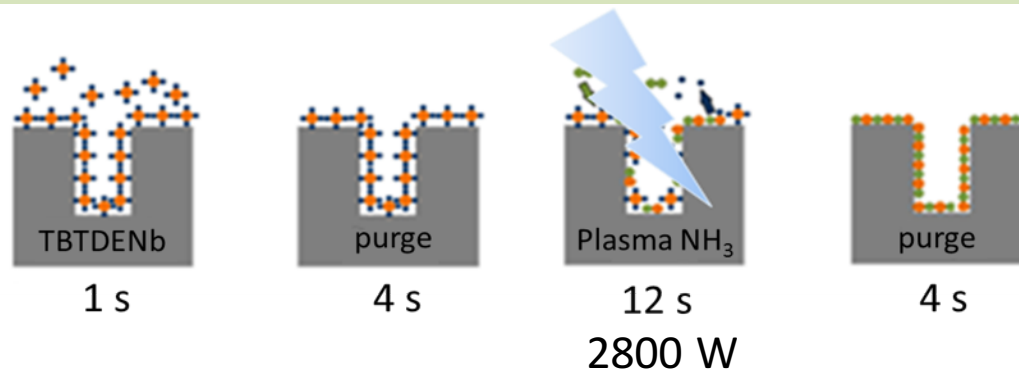
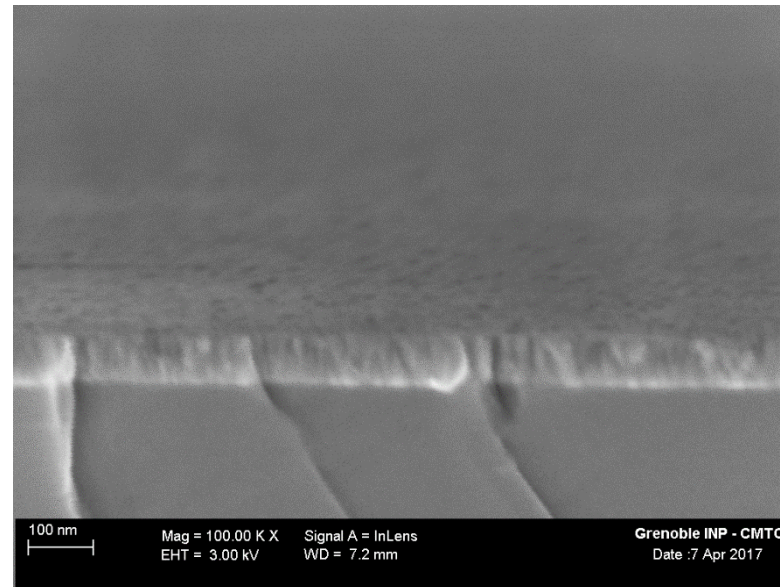
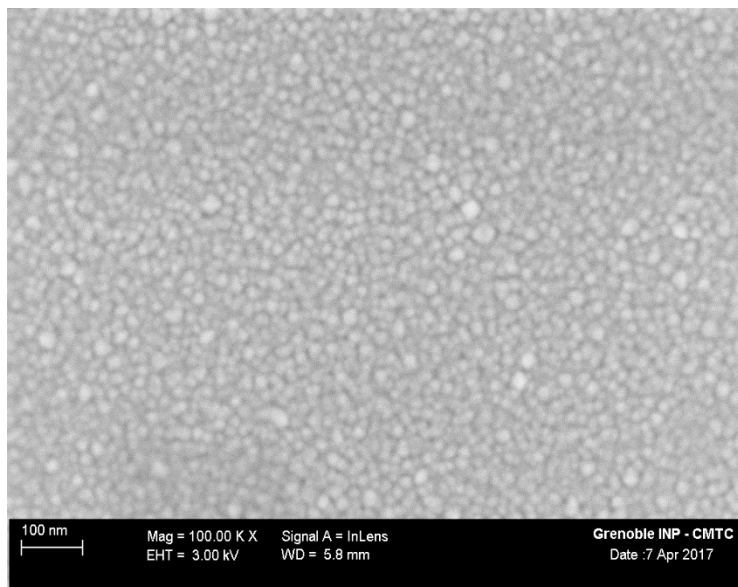
# Nitru de Niobium



## Nitrure de Niobium



80°C

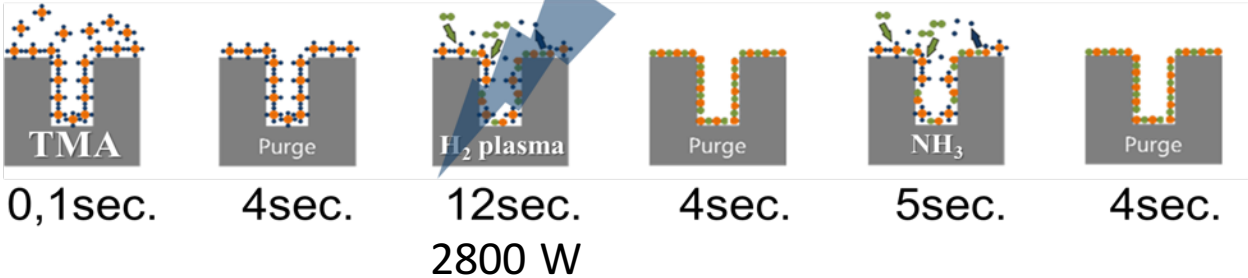

<sup>+III</sup>  
**NbN**


2000 cycles ALD à 350 °C : NbN cubique 50 nm,  
vitesse de croissance 4 nm/h



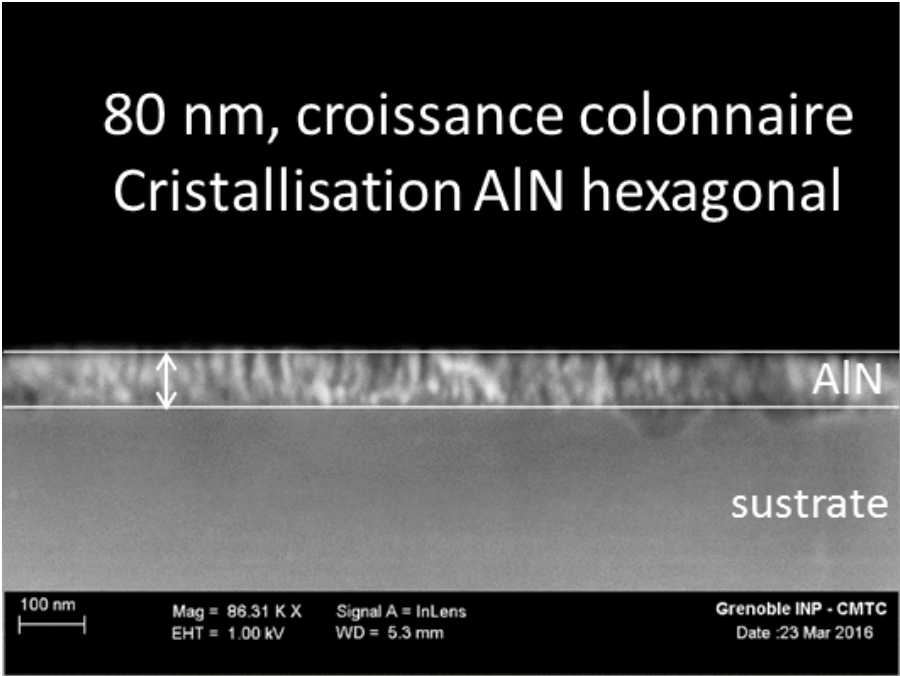
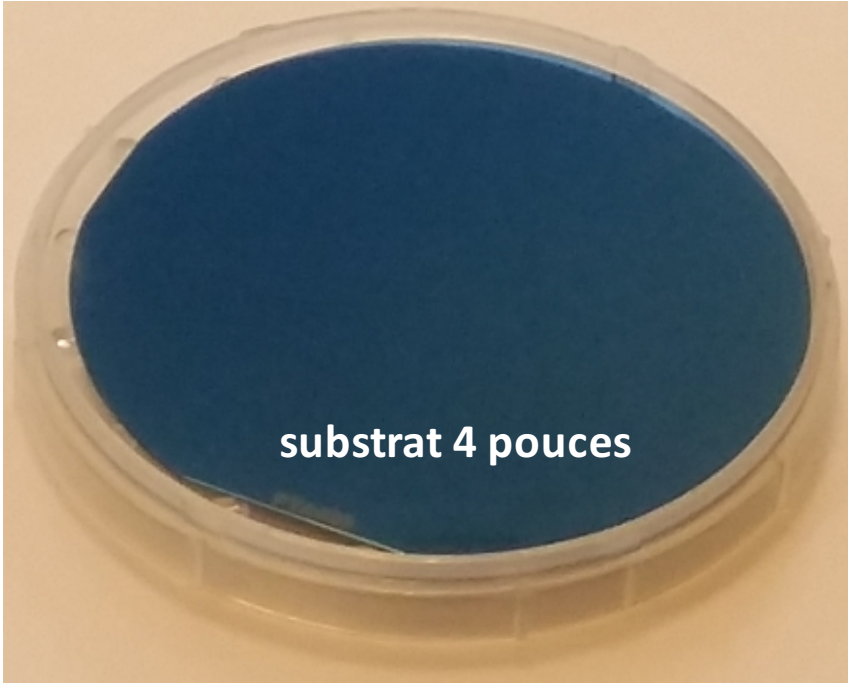
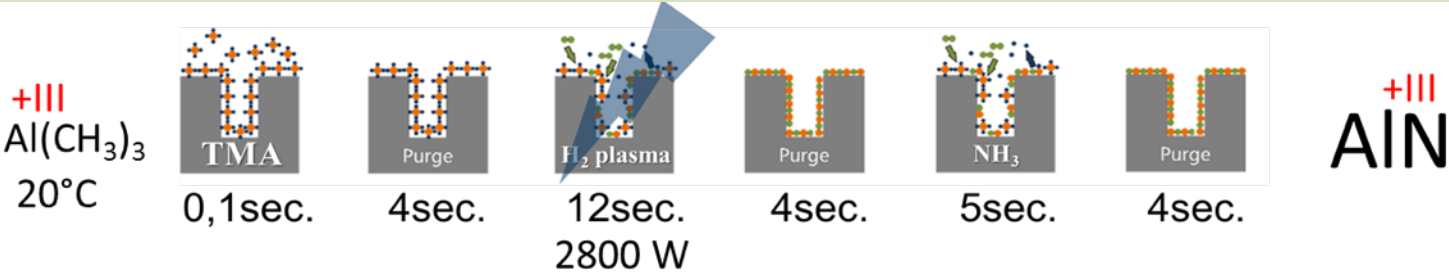
# Nitrure d'aluminium

+III  
Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
20°C



+III  
AlN

Nitruure d'aluminium



1000 cycles ALD à 350°C : AlN hexagonal 80 nm,  
vitesse de croissance 10 nm/h

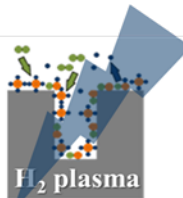
## Multicouches AlN / NbN / AlN



0,1sec.



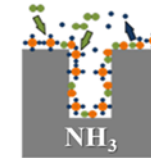
4sec.



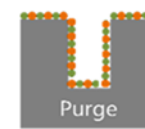
12sec.



4sec.

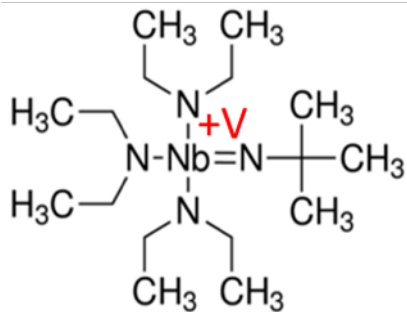


5sec.



4sec.

1000 cycles AlN



1 s



4 s



12 s



4 s

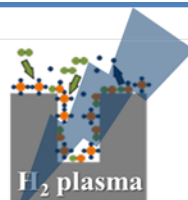
400 cycles NbN



0,1sec.



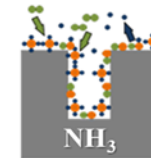
4sec.



12sec.



4sec.



5sec.

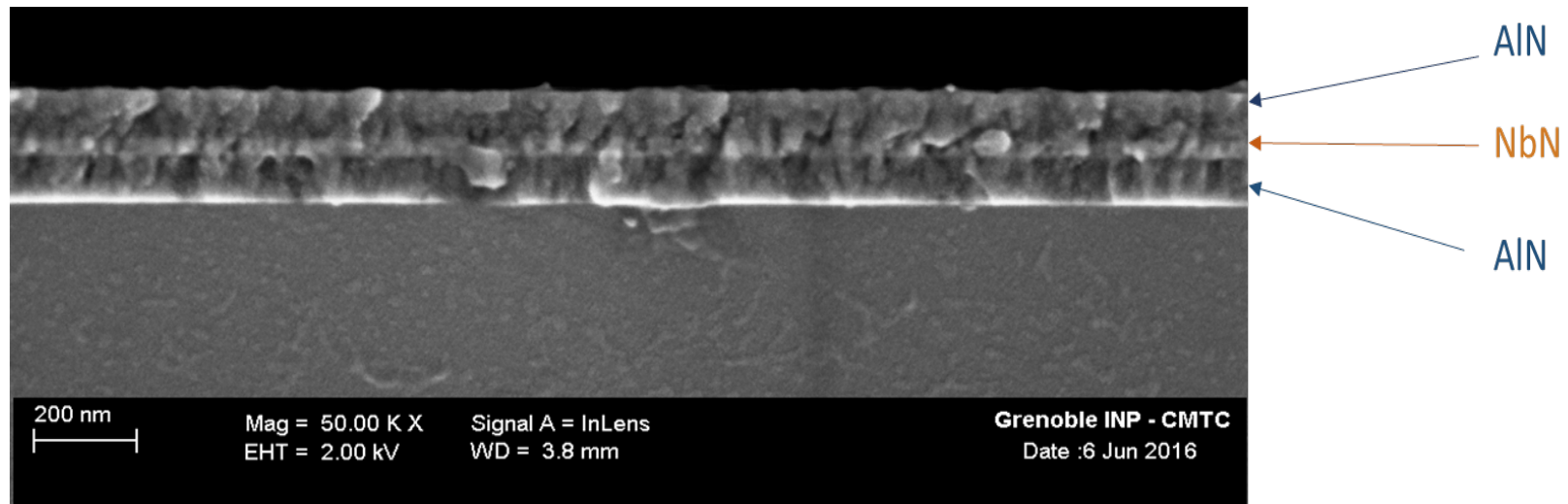


4sec.

1000 cycles AlN

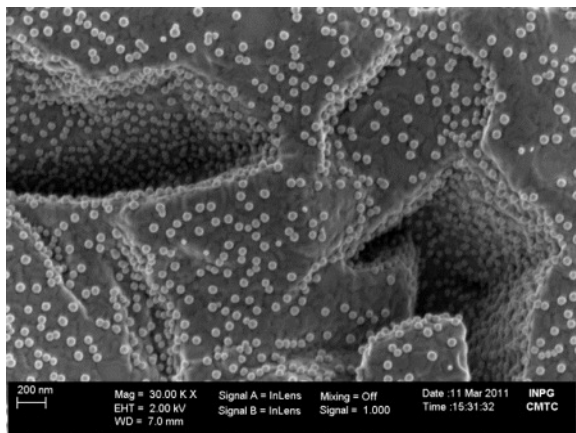


## Multicouches AlN / NbN / AlN

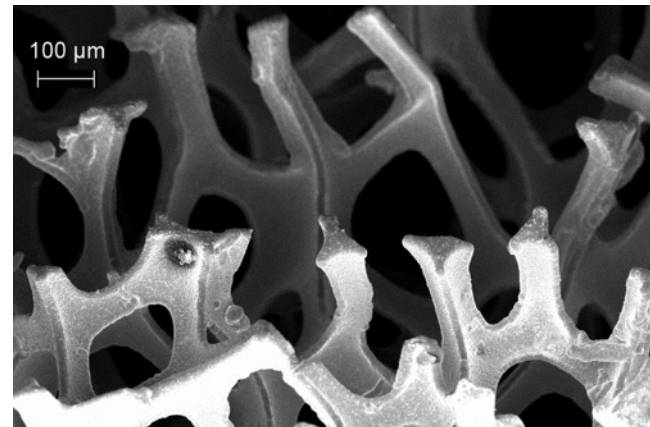


Multicouches AlN 80 nm / NbN 10 nm / AlN 80 nm  
Cristallisation : NbN cubique / AlN hexagonal

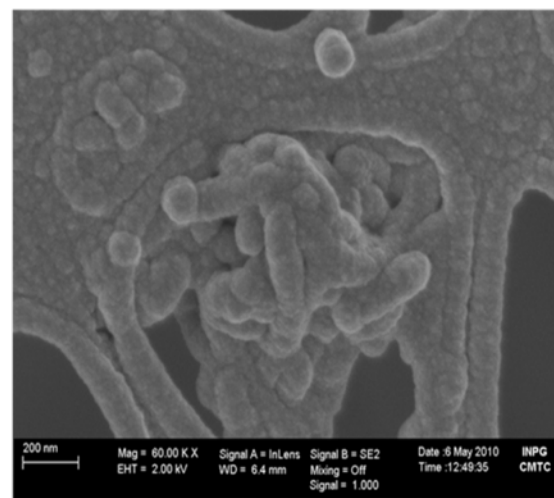
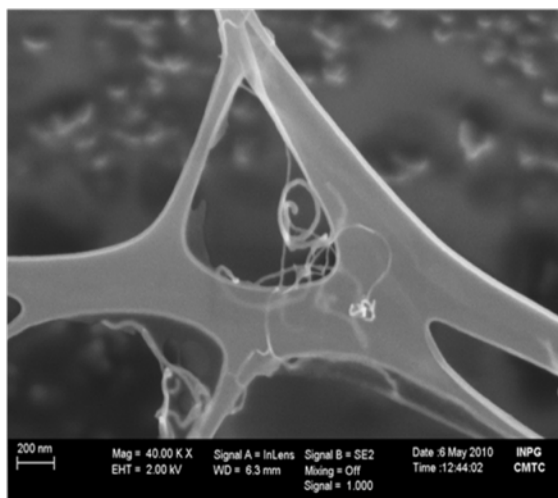
## Exemples



Dispersion de particules de Cu par  
ALD sur substrat quartz/or

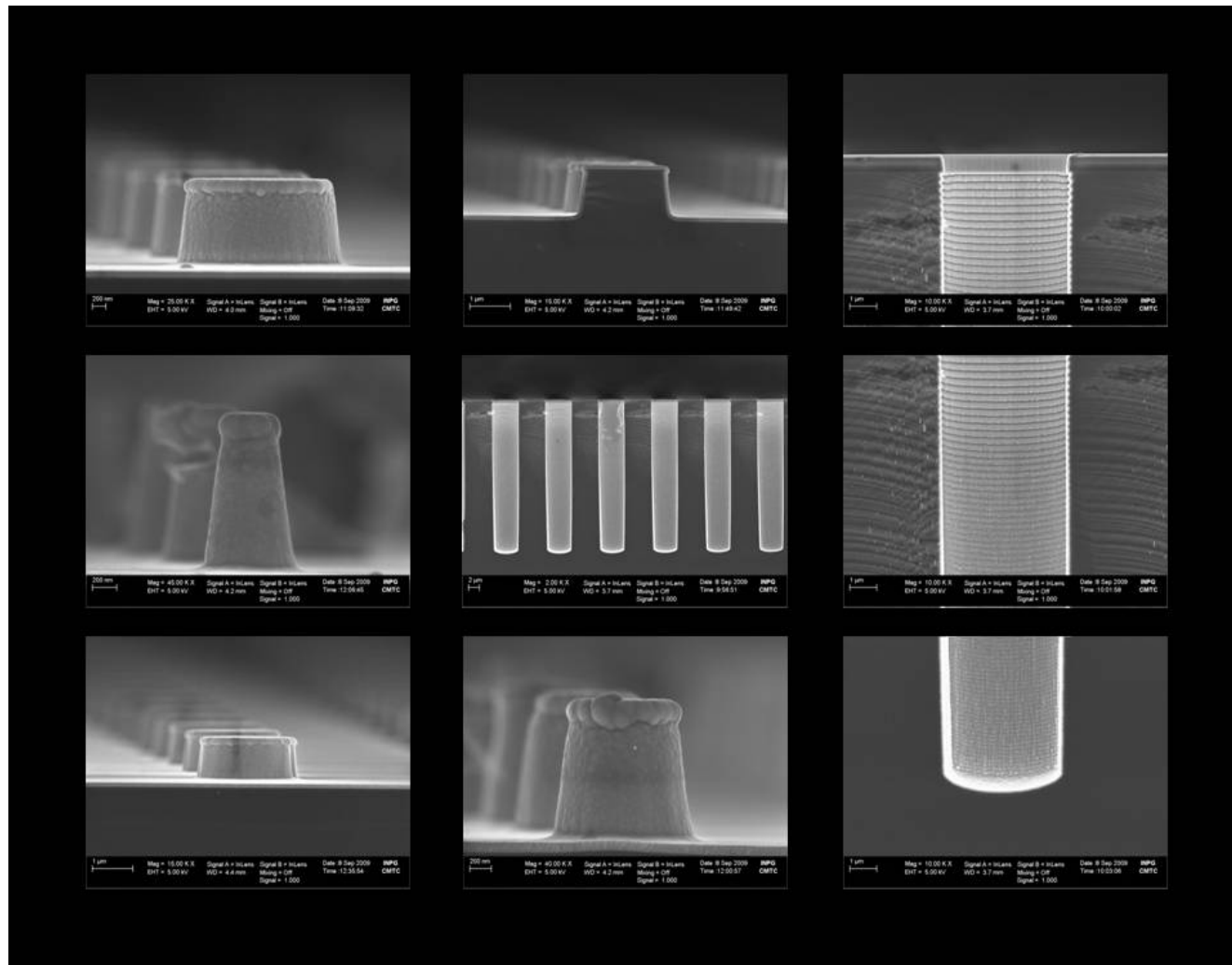


Dépôt ALD d'une couche de  $\text{TiO}_2$  (20 nm)  
sur mousse de Ni



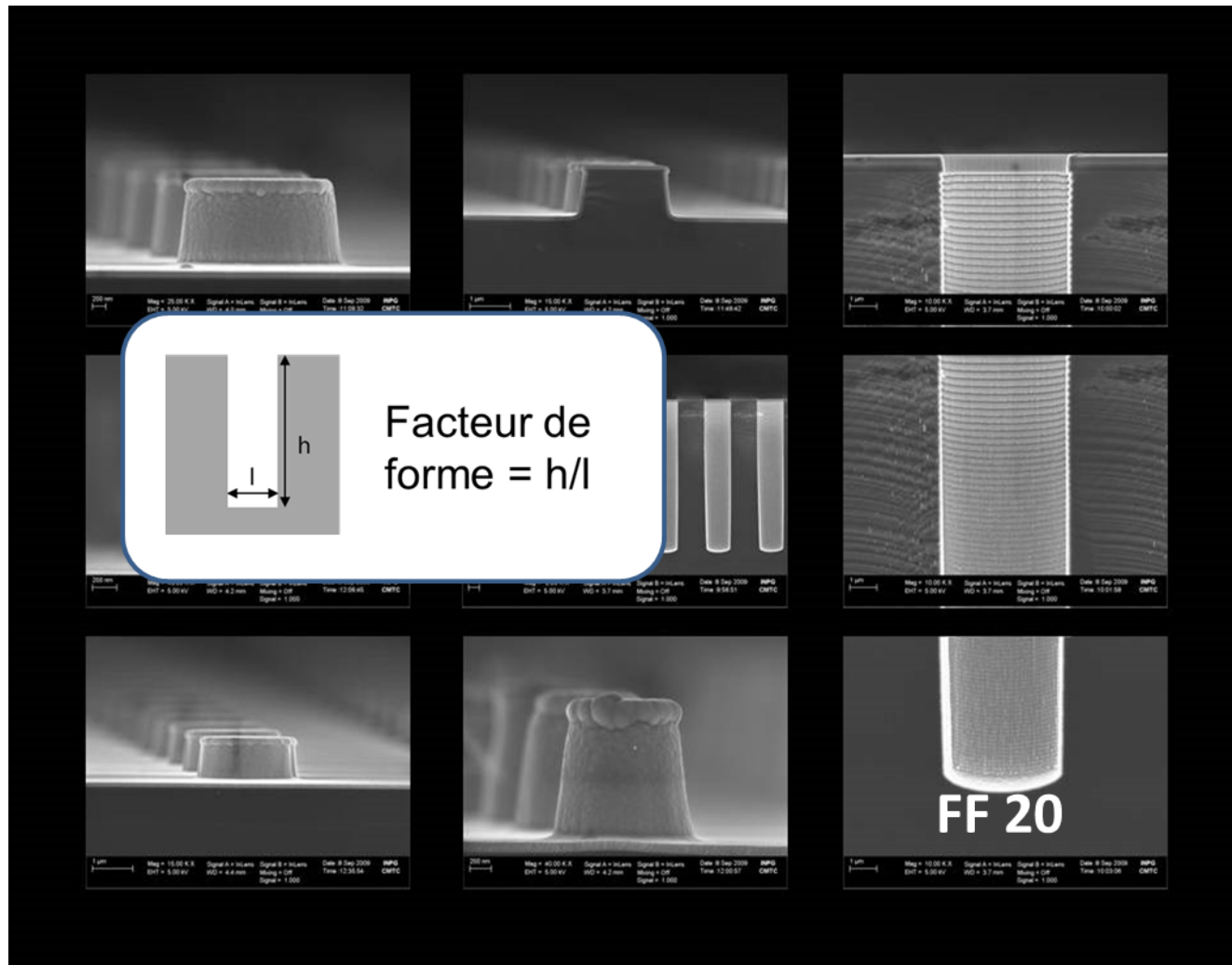
Nanotube de carbone nu (gauche) et recouvert de TaN (droite)

## Plots, tranchées et dépôts conformes



Dépôts de 100 nm de TaN ALD

# Plots, tranchées et dépôts conformes

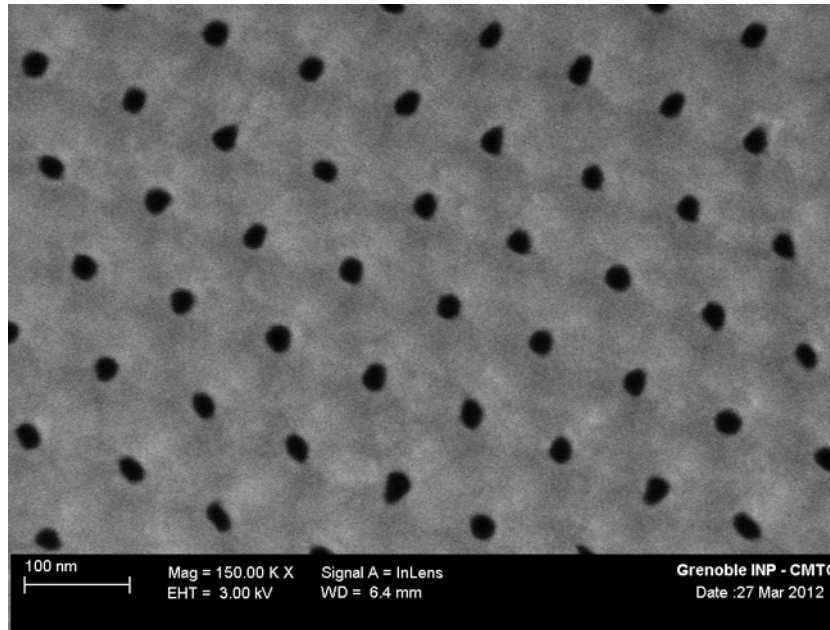


Dépôts de 100 nm de TaN ALD



Membranes poreuses, facteurs de forme très agressifs.

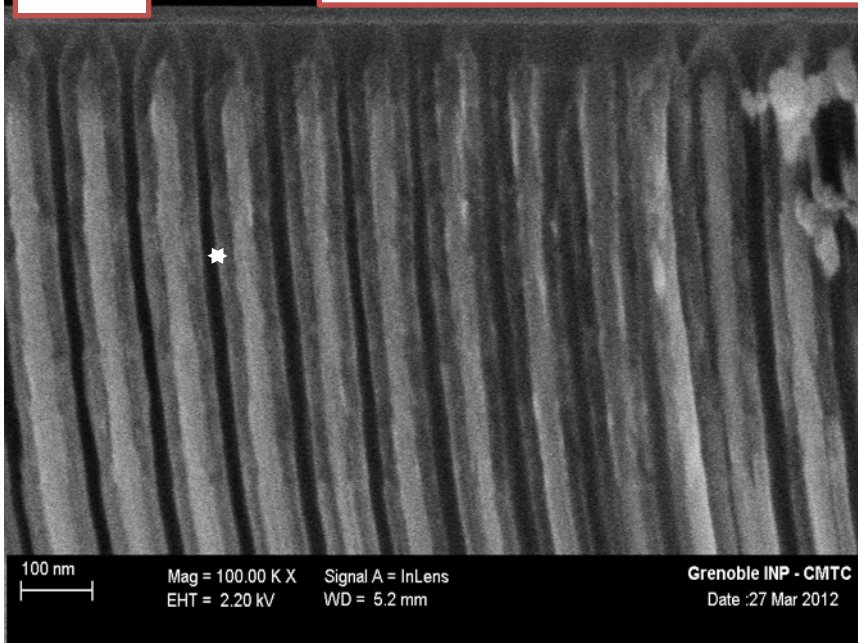
## Vers les poreux 1:1000 + 20 nm $\text{TiO}_2$



Diamètre initial des pores = 60 nm. Facteur de forme = 1000.  
Dépôts ALD de  $\text{TiO}_2$

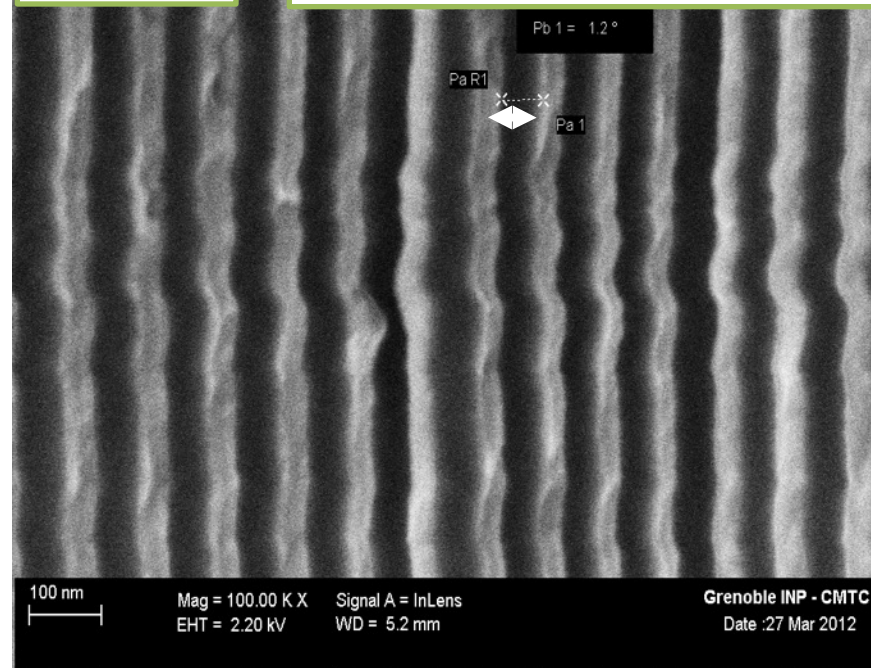
**Top**

**Largeur pore = 15 nm**



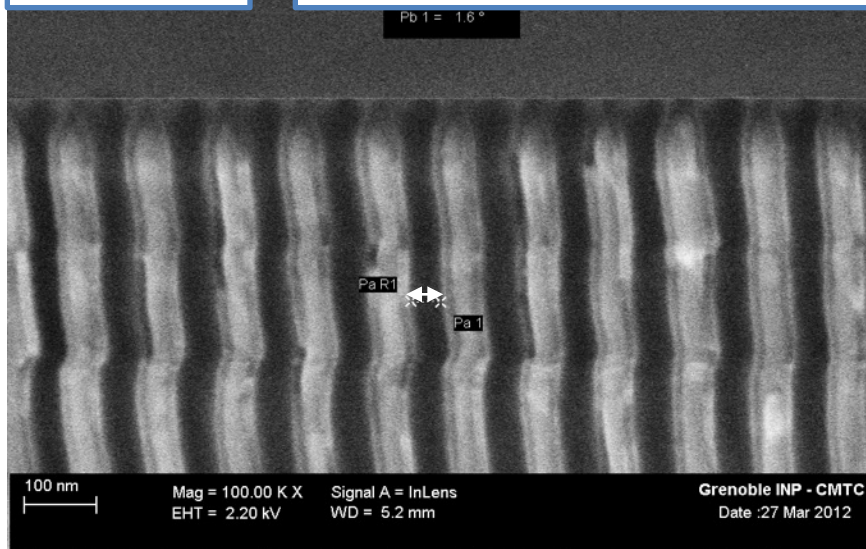
**Middle**

**Largeur pore = 55 nm**



**Bottom**

**Largeur pore = 41 nm**



**Top**

**Middle**

**Bottom**

**TiO<sub>2</sub>**



**Largeur initiale des pores 60 nm**  
**Dépôt ALD de TiO<sub>2</sub>**

- Procédé ALD nécessite de maîtriser
  - les précurseurs (pression de vapeur, stabilité, réactivité)
  - La réaction ALD proprement dite.
- ALD est adaptée pour la croissance de couches minces (entre 1 à 100 nm) sur des substrats plans ou de géométrie complexe.
- Excellente conformité
- Croissance de nitrures, métaux, d'oxydes, multicouches, matériaux dopés.
- Perspectives : Développements récents très prometteurs pour les applications industrielles (ALD spatiale)



*Techniques de l'Ingénieur, 2016*



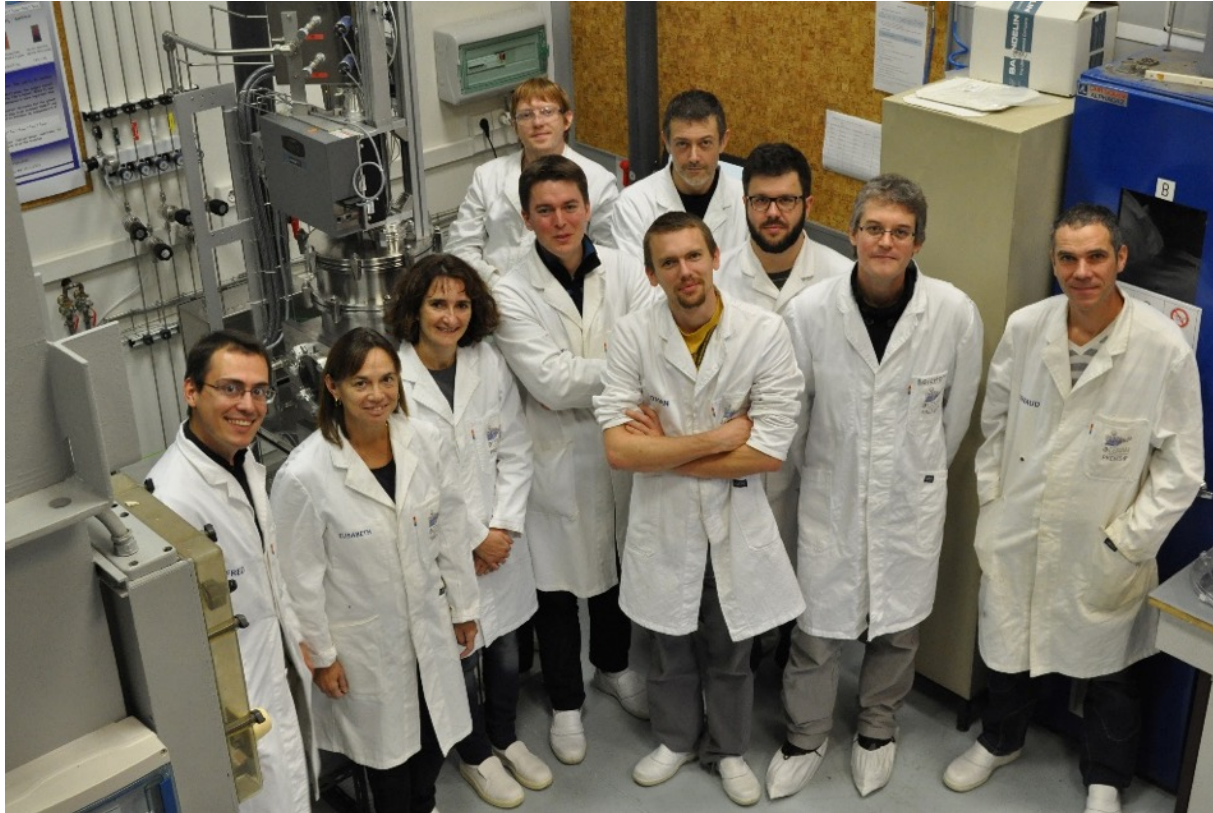
## GdR RAFALD Réseau des Acteurs Français de l'ALD

[www.rafald.org](http://www.rafald.org)

Prochain colloque  
Montpellier 7 au 9 novembre.



## SIMaP – plateforme PREMS





# Formulation et procédé de dépôts d'encre de carbone pour l'élaboration de capteurs électrochimiques

**Christine Vautrin-UI**

Sarra Bouden, Emilie Mathieu-Scheers, David Pally,  
Jimmy Nicolle, Benoît Cagnon, Valérie Bertagna

**Laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures,  
UMR 7374 – CNRS – Université d'Orléans**

**CERTEM, jeudi 1 juin 2017**

➤ **Contexte**

➤ **Capteur électrochimique**

➤ **Sérigraphie et formulation des encres**

➤ **Fonctionnalisation des électrodes**



# Contexte et enjeux environnementaux



**Eaux souterraines, Eaux de surface  
mais aussi  
eaux industrielles, sortie de STEP...**

## **Surveillance des eaux :**

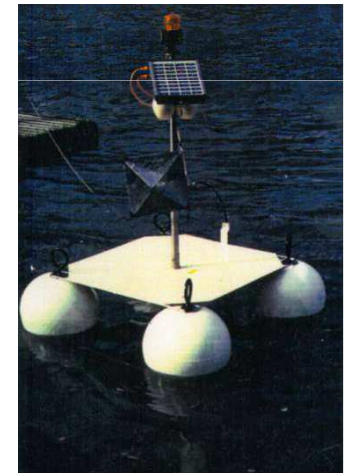
**Stations de mesures en continu  
ou semi-continu:**

Débit, O<sub>2</sub> dissous, T, turbidité, pH,  
MES, Conductivité

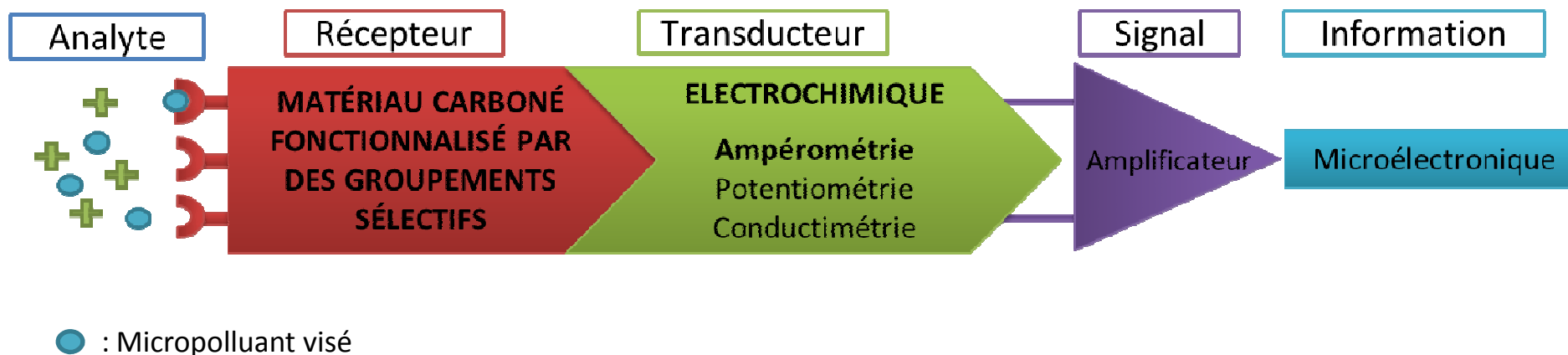
**Qualité des eaux :**

nature et teneur en micropolluants

**Suivi actuel :** prélèvements puis analyses en laboratoire

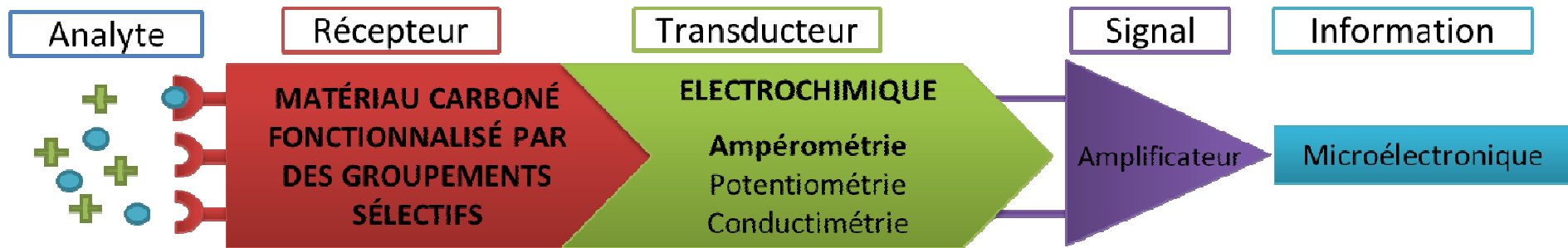


**Nécessité d'augmentation de la fréquence spatiale et temporelle indispensable  
La solution : Les capteurs !**



## ➤ Ampérométrie ⇒ Voltampérométrie ( $\mu\text{g/L}$ )

- ⇒ Limitation aux polluants possédant des propriétés redox
- ⇒ Sélectivité via le potentiel redox
- ⇒ Sensibilité améliorée par les méthodes pulsées
- ⇒ Faible consommation d'énergie, temps de réponse rapide



: Micropolluant visé

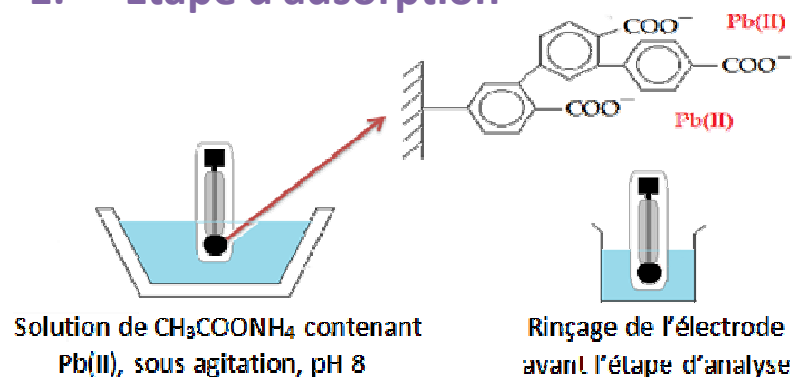
➤ **Approche matériau : Récepteur + couche fonctionnelle**

⇒ **Sélectivité – Sensibilité – Robustesse**

⇒ **Mise en Œuvre des électrodes par sérigraphie**

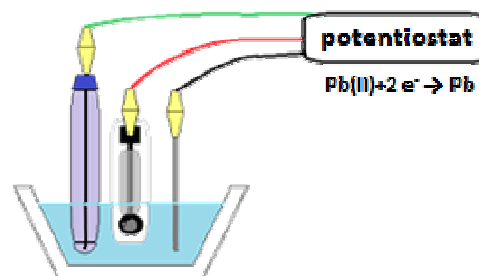
⇒ **Fonctionnalisation par Electrochimie : Orientation de la sélectivité**

## 1. Etape d'adsorption



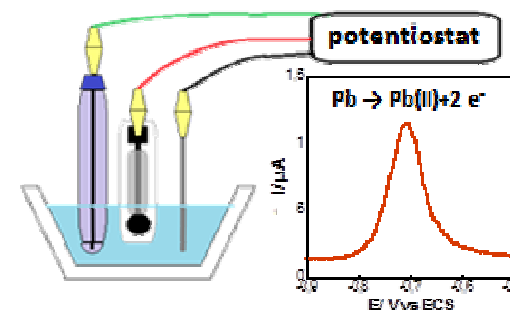
## 2. Etape d'analyse électrochimique

Electrodéposition par potentiel imposé pendant un temps fixé



Solution de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  **exempte de  $\text{Pb(II)}$**

Redissolution anodique par balayage de potentiel



Principe de l'analyse :  $\text{Ox} + \text{ne}^- \rightarrow \text{Red}$

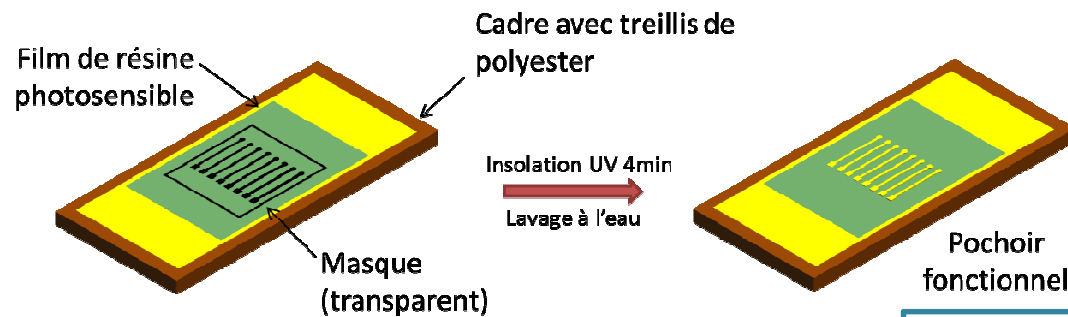
## Résultats : Cas des micropolluants métalliques

	Cu(II)	U(VI)	Pb(II)	Cd(II)
LOD/ $\text{mol.L}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$
$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,31	0,16	0,2	0,5
LOQ/ $\text{mol.L}^{-1}$	$10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,63	0,47	0,8	1,6

DCE:  
Plomb  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$   
Cadmium:  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$

⇒ Sélectivité et amélioration de la sensibilité via la méthode électro-analytique

# Mise en œuvre des électrodes par sérigraphie



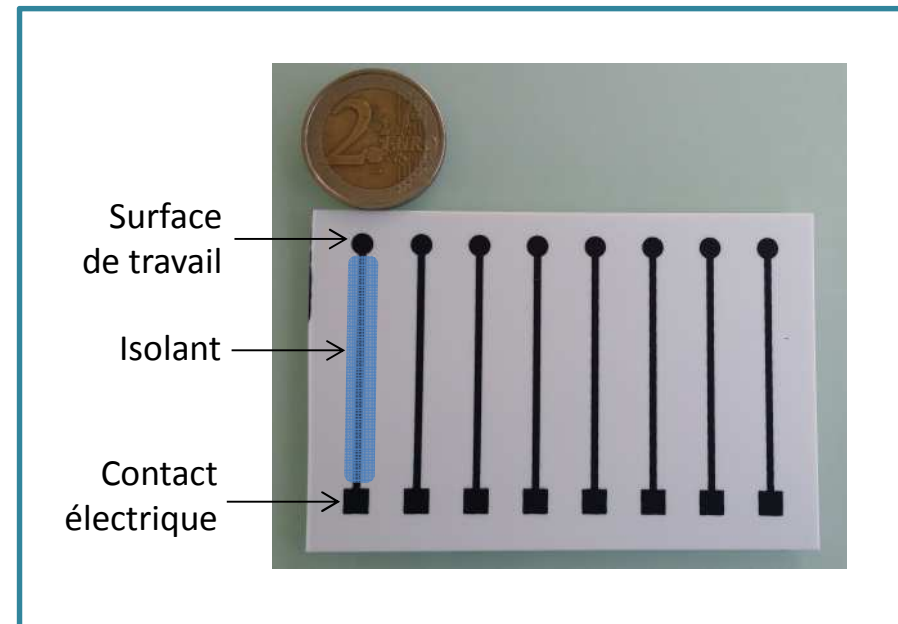
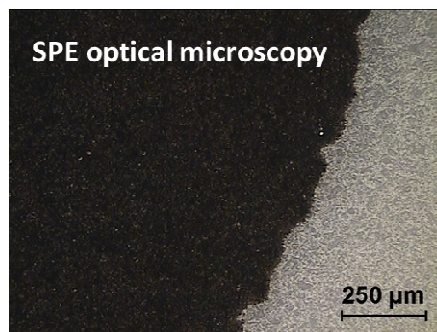
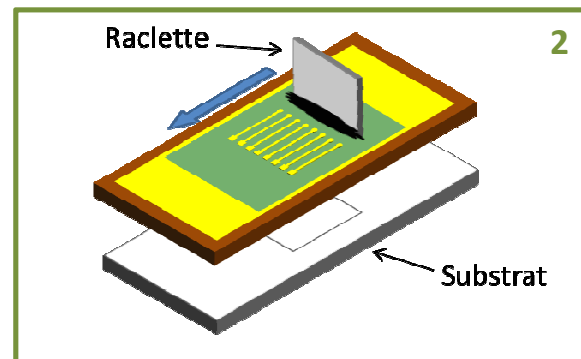
Etape 1 : préparation du pochoir

Etape 2 : sérigraphie

Etape 3 : cuisson

Etape 4 : isolation de la surface de travail

Etape 5 : validation



**Optimisation des paramètres de sérigraphie:**

Cadre, Cuisson : T, t, P

# Mise en œuvre des électrodes par sérigraphie

## Formulation d'encres de carbone et mise en œuvre d'électrodes

Phase carbonée active



### Processus de validation

encres:

Stabilité  
Viscosité

### Électrodes après sérigraphie:

Homogénéité (microscopie optique, Profilomètre laser)

Conductivité

Electroactivité : électrochimie sur une sonde redox modèle

Robustesse : électrochimie sur un mois en *in-situ*

### Critère de sélection

Robustesse et électroactivité  
des électrodes

CAP-EL-CAHAP

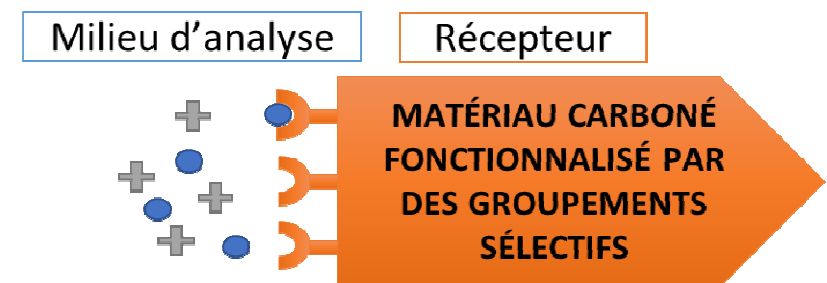


CERTEM, jeudi 1<sup>er</sup> juin 2017

## ➤ Greffage électrochimique : différentes stratégies

### ⇒ **Contrôle du greffage**

- La nature de la fonction greffée
- Le taux de greffage
- Voire la localisation



⇒ **Plus rapide que la voie chimique, facile à mettre en œuvre, TA**

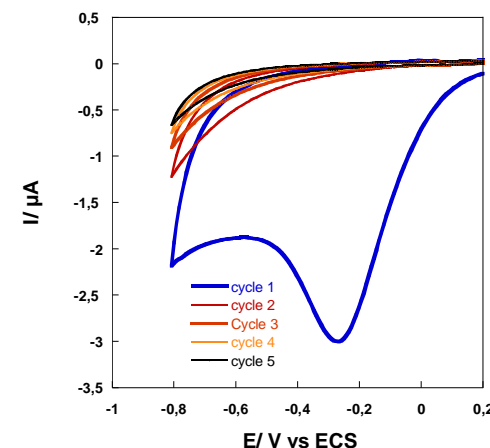
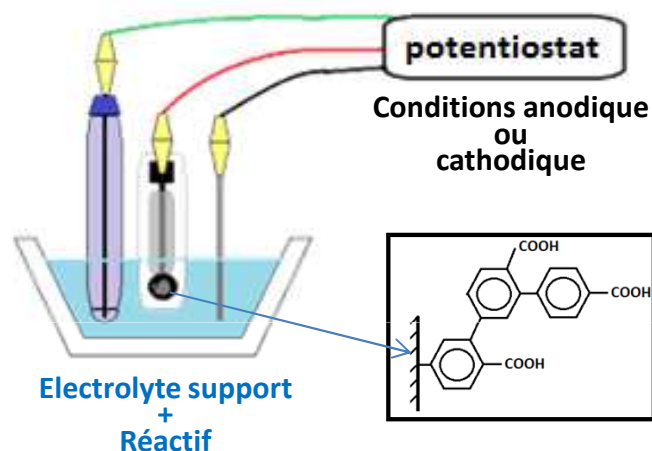
## ➤ Polymères à empreintes moléculaires élaborés par voie électrochimique



- Greffage par **oxydation** : amines, alcools, acétates, ...
- Greffage par **réduction** : diazonium, iodonium, monomères vinyliques...

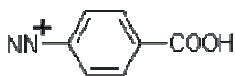
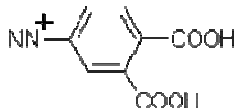


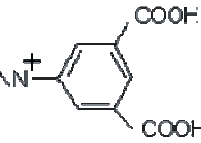
## ➤ Montage exp

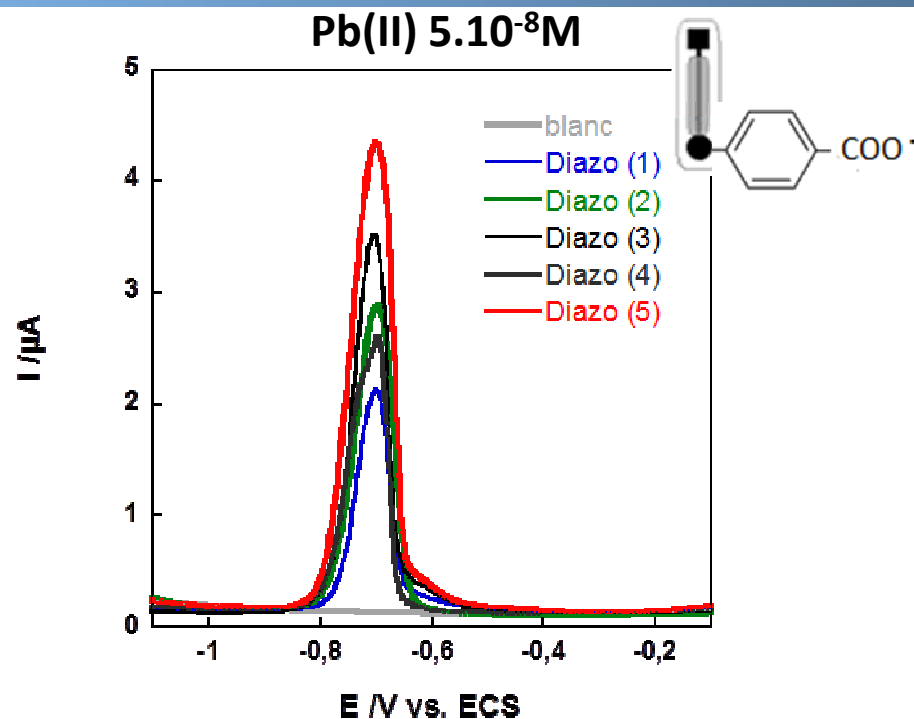
Greffage  
de l'électrode  
de travail



- Grand nombre de réactifs disponibles  $\Rightarrow$  Gamme de fonctions chimiques à disposition
- Greffage covalent donc liaison forte carbone – groupe fonctionnel
- Conductivité possible au sein de la couche : greffage par électroréduction de diazonium

## ➤ SUR LA DETECTION DE PbII

Diazonium salt	$I_{p_{\text{moy}}} / \mu\text{A}$
<b>Diazo (1)</b> 	2,1
<b>Diazo (2)</b> 	2,8
<b>Diazo (3)</b> 	3,2
<b>Diazo (4)</b> 	2,3
<b>Diazo (5)</b> 	<b>4,1</b>



## Paramètres améliorant la détection de Pb(II)

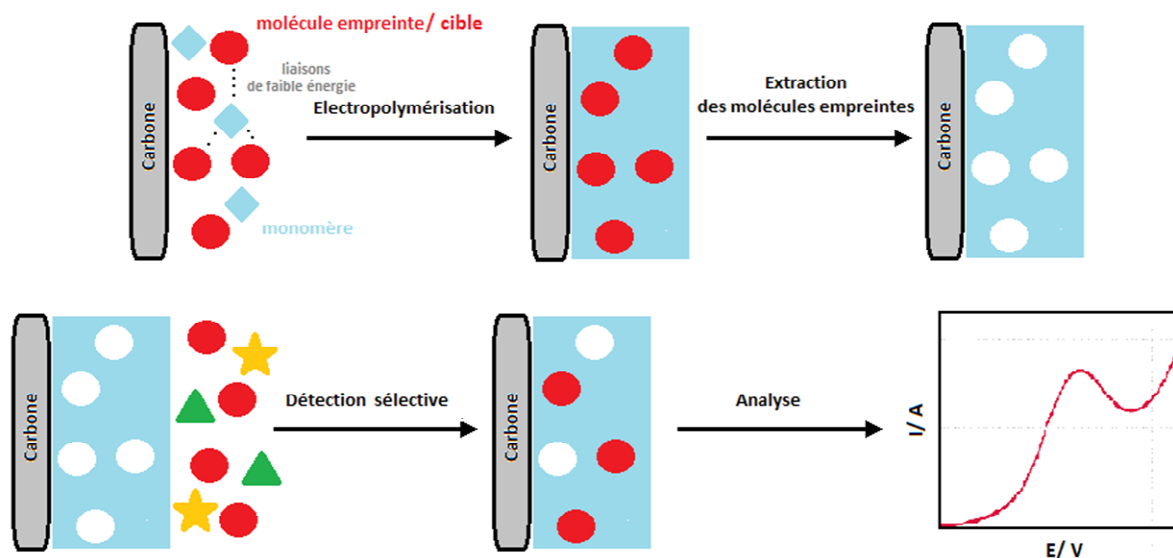
- Nombre de fonctions carboxylates
- Mobilité des fonctions carboxylates
- Accessibilité des fonctions carboxylates

⇒ Amélioration de la sensibilité via le choix du groupement greffé

## MIP = Polymère à empreinte moléculaire

### Capteurs électrochimiques à empreintes moléculaires pour le suivi des pesticides dans les eaux

Stratégie : MIP (sélectivité)/ Electrochimie (sensibilité)



Elaboration d'un capteur carbone/MIP

MIPs:

matériaux synthétiques renfermant des cavités spécifiques à l'image d'une molécule empreinte et de ses analogues structuraux

Intérêts :

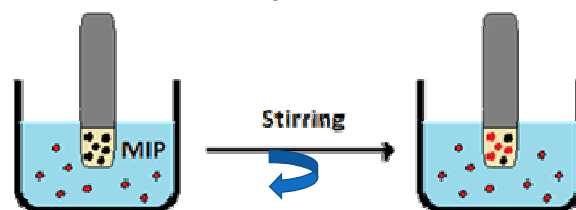
- Sélectivité
- Facilité et rapidité de mise en œuvre
- Faible coût
- Robustesse du film formé à l'électrode

➔ **Matériaux de choix pour des capteurs In Situ**

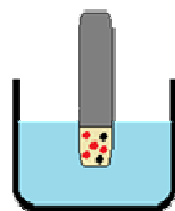
## MIP = Polymère à empreinte moléculaire

### Isoproturon Detection

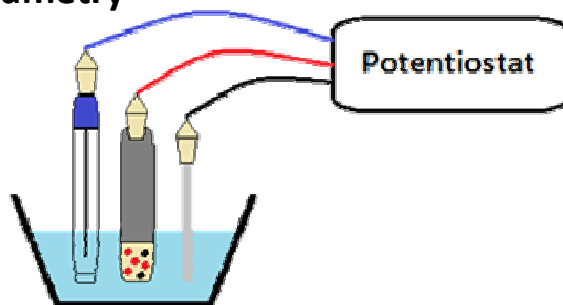
1- Incubation



2- Washing

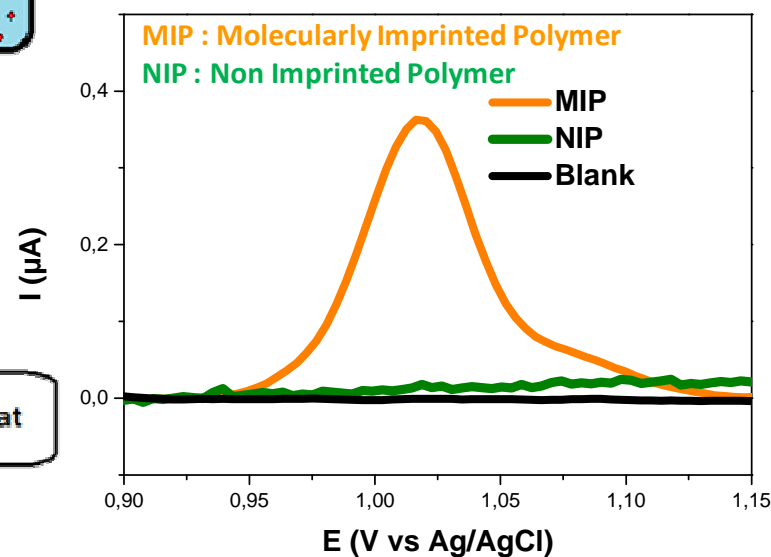


3- Electrochemical analyse  
Square wave voltammetry



- Empty Cavity
- Cavity filled with Isoproturon

Isoproturon Detection



Current pic intensity increase proportionally with  
Isoproturon concentration until  $10^{-5}$  M  
LOD =  $6.5 \cdot 10^{-7}$  M  
LOQ =  $2,1 \cdot 10^{-6}$  M

## ➤ **Elaboration de matériaux d'électrodes et étude de leurs propriétés**

- Electrodes sérigraphiées, électrodes à pâte de carbone, formulation d'encres de carbone (graphite, carbone mésoporeux, graphène ...)
- Corrélation microstructure/texture/propriétés - notamment conductivité et électroactivité
  - ⇒ Amélioration de la robustesse et de la sensibilité des capteurs

## ➤ **Fonctionnalisation des matériaux**

⇒ Amélioration de la sélectivité et de la sensibilité des capteurs

## ➤ **Développement des méthodes d'analyses électrochimiques**

⇒ Amélioration de la sélectivité et de la sensibilité des capteurs

# Merci de votre attention



Imer Sadriu, Valérie Bertagna, Emilie Scheers, David Pally, Sarra Bouden, Benoît Cagnon, Jimmy Nicolle,



CERTEM, jeudi 1<sup>er</sup> juin 2017

# Dépôt par jet d'encre d'une couche polymère fonctionnelle sur wafer CMOS

---

**E. BAHETTE**



# Capteurs IR pour le contrôle d'activité humaine



## Données avancées sur l'activité humaine:

- Comptage
- Présence
- Localisation & trajectoire



€ **RAPPORT  
QUALITE/PRIX**

 **RESPECT DE  
LA VIE PRIVEE**

 **PASSIF (AUCUNE ONDE,  
AUCUN DETECTEUR)**



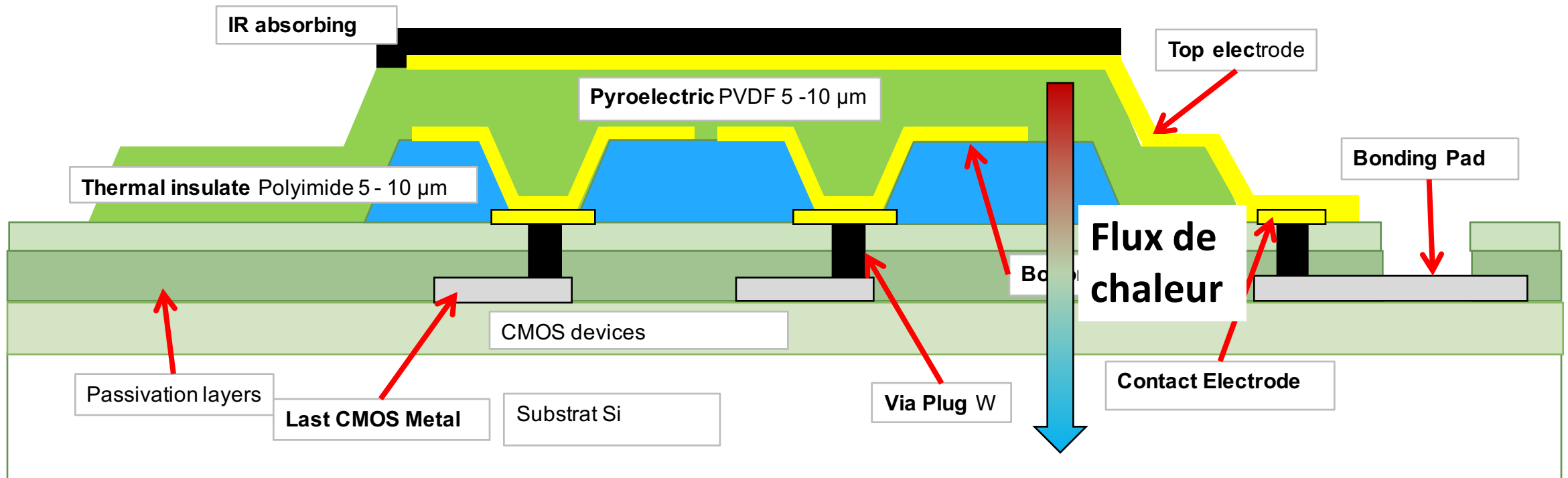


- 5 ans
- 21 personnes
- 5,5M€ d'investissements
- Start-up industrielle



Conception électronique  
Logiciels et systèmes  
Tests et caractérisation  
Marketing et Ventes

# Structure technologique du PVDF



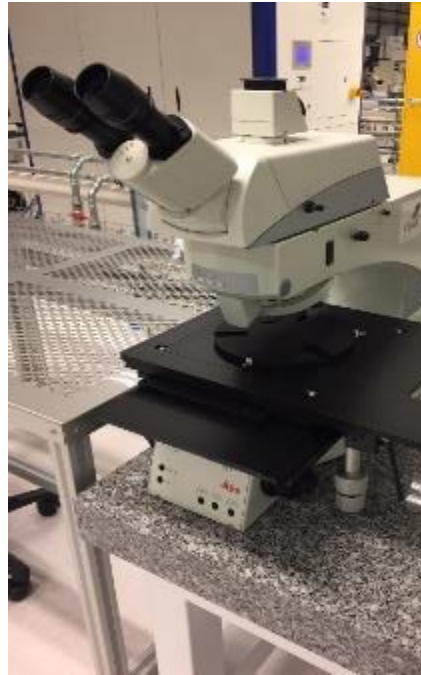
Signal PVDF  $\propto \Delta\text{Température}$

$\Delta\text{Température} = R_{th} \times \Delta\text{Flux de chaleur}$

## Fabrication non standard:

- Jusqu'à Aout 2016: Méthode de fabrication "semiconducteur" (Dépôt/photo/gravure/retrait résine)
  - Problème de process et baisse du rendement avec l'augmentation d'épaisseur de PVDF
  - Matériau non standard + fortes épaisseurs + faible volume de production = non compatible avec les lignes de production des fabricants de CMOS standard.
- Milieu d'année 2016
  - Validation de la faisabilité d'un dépôt de PVDF par Jet d'encre
- Depuis septembre 2016
  - Installation CERTeM+
  - Acquisition équipement
  - Développement procédé de fabrication

# IRLYNX Tours (CERTeM+/ ST micro)



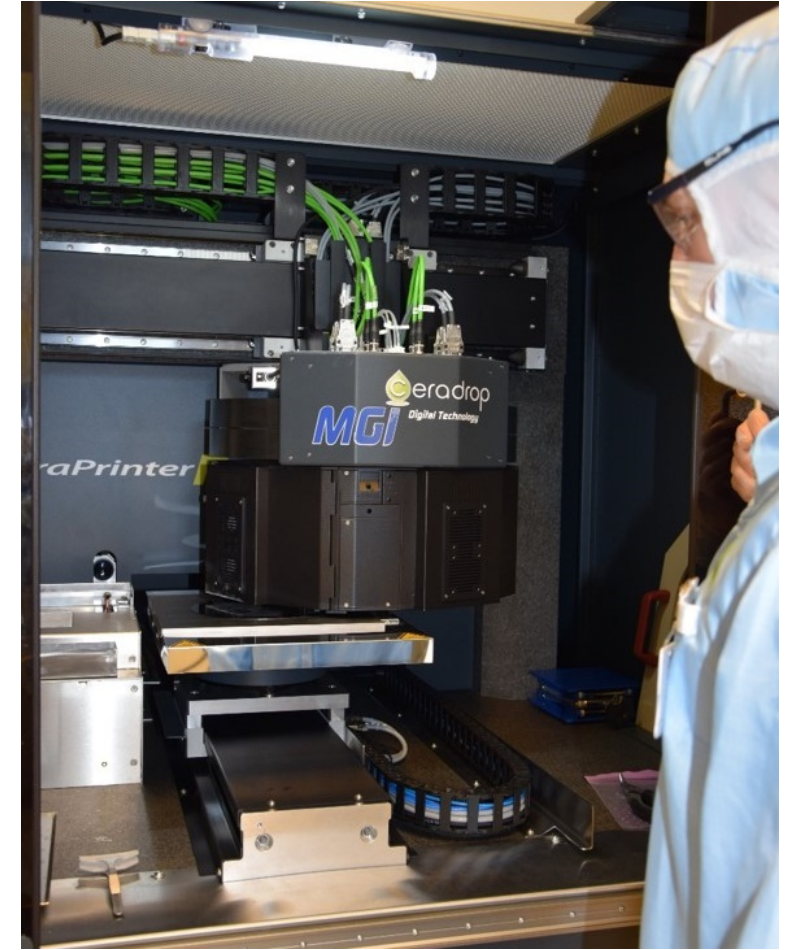


## Prise en main de l'équipement

- Imprimante Jet d'Encre FSerie de CERADROP (Limoges)
- 6 semaines de formation sur l'équipement chez le fournisseur
- Autonomie complète depuis janvier 2017
- Contact constant avec Céradrop pour amélioration machine et soft

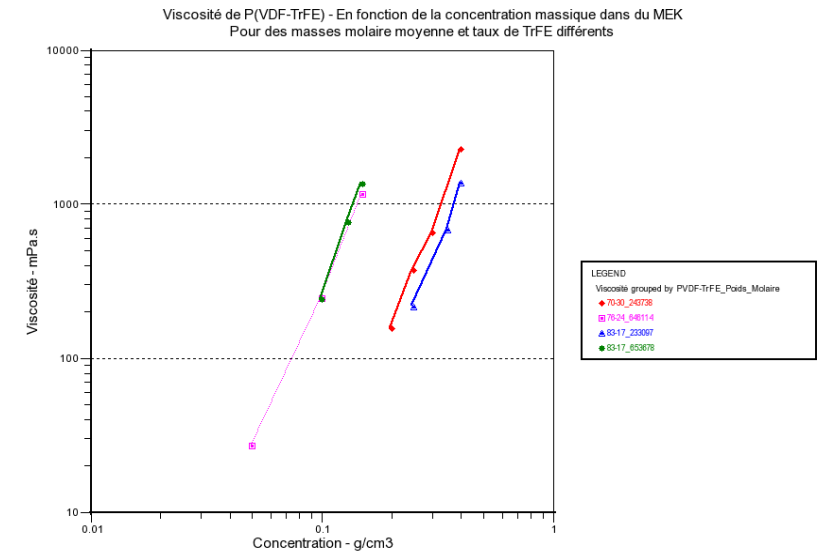
## Caractéristiques machine:

- 4 emplacements pour des têtes de 16 à 1024 buses
- Déplacement de la tête : 300mm/s
- Déplacement du chuck : 500mm/s
- Logiciels de pilotage jet d'encre et CAO complets
- Métrologie avancée
- Alignement automatique sur couche inférieure
- Gestion automatique de purge et de nettoyage des têtes



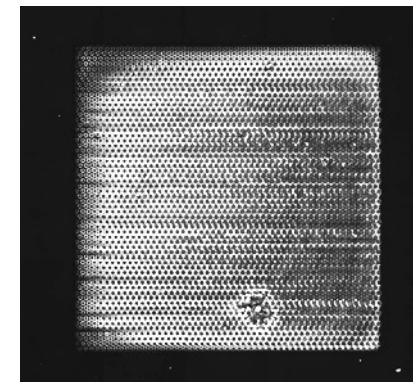
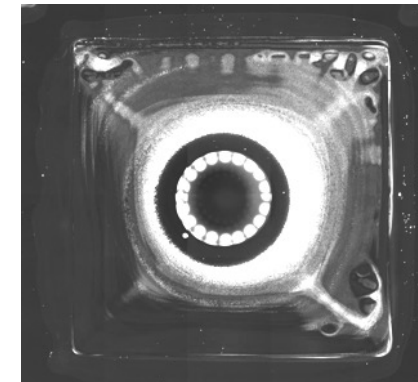
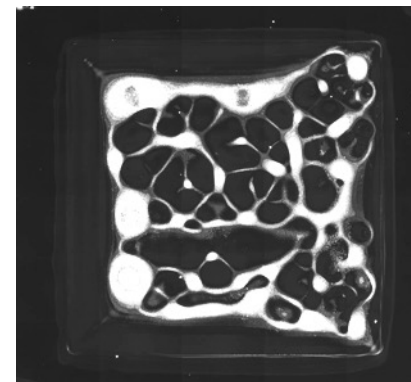
## Synthèse des encres

- Beaucoup de travail en amont sur la synthèse des encres
  - Concentration de P(VDF-TrFE) 1 à 2% en volume
  - Type et mélange de solvants
  - Viscosité < 10 Cp avec 2% PVDF
  - Importance de la masse molaire => Effet élastique
  - Taux d'évaporation
  - Mouillabilité
  - Amorçage des gouttes



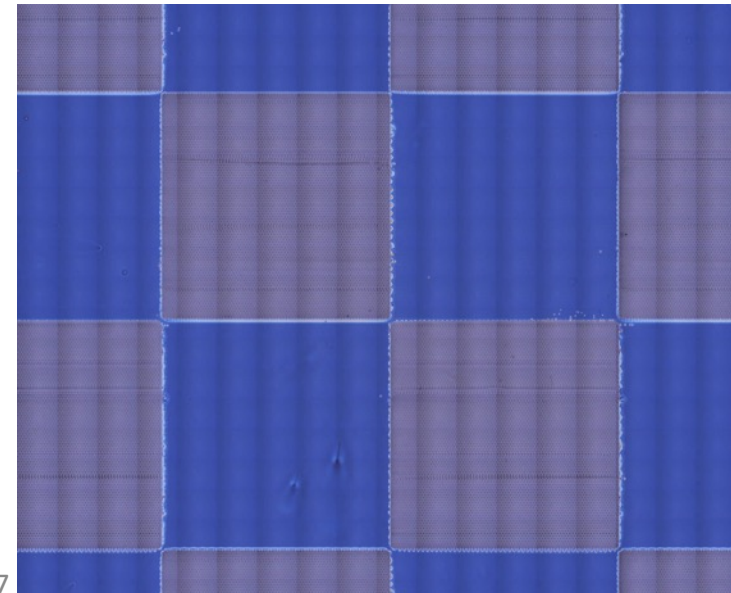
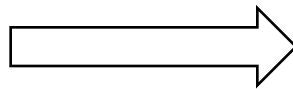
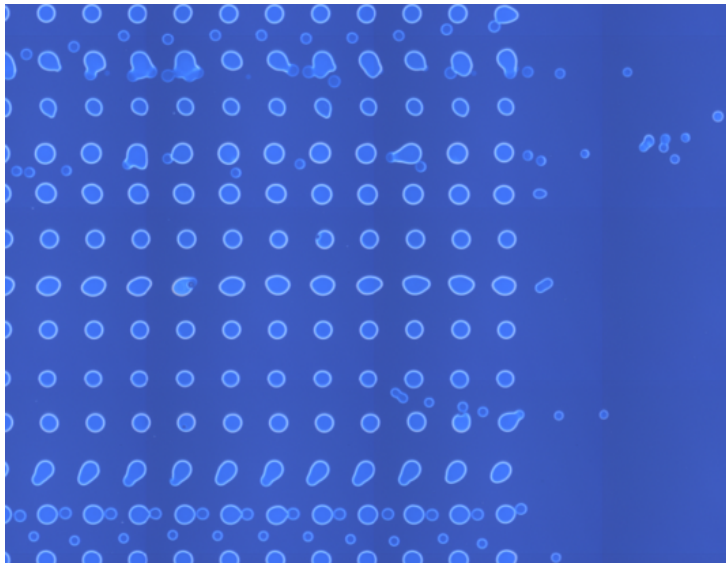
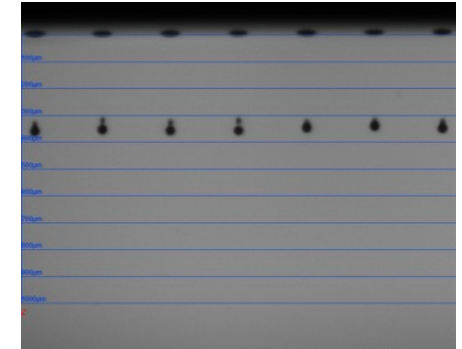
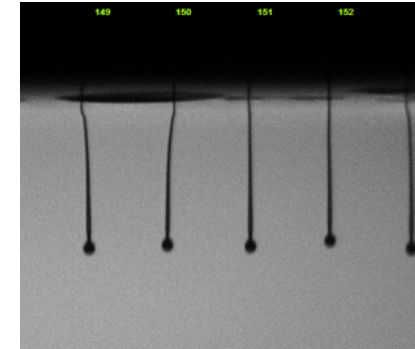
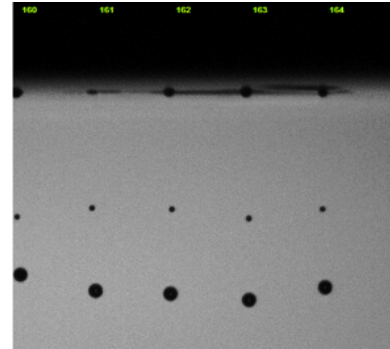
## Risques

- Bouchage des buses (difficilement récupérables)
- Ejection aléatoire des gouttes
- Effet de flaque et « coffee ring » si dépôt non sec.
- Motifs non homogène en forme et en épaisseur
- Temps de fabrication assez long



## Ejection de l'encre

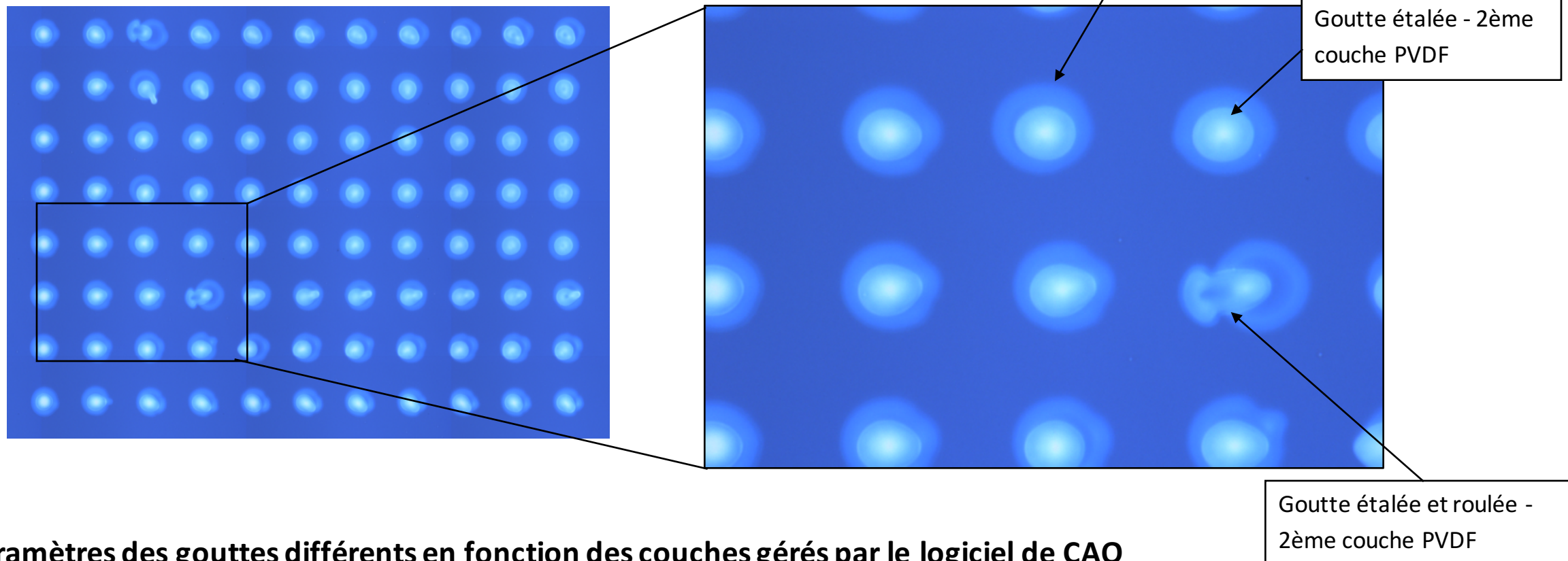
- Réglage des paramètres d'éjection important
  - Gestion des buses
  - Morphologie des gouttes
  - Volume de goutte
  - Vitesse d'éjection
  - Gouttes satellites
  - Réamorçage des gouttes
  - Température de la tête





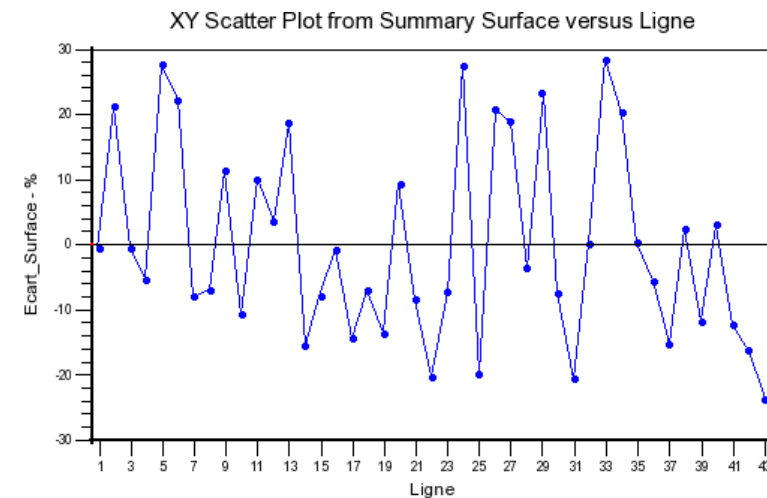
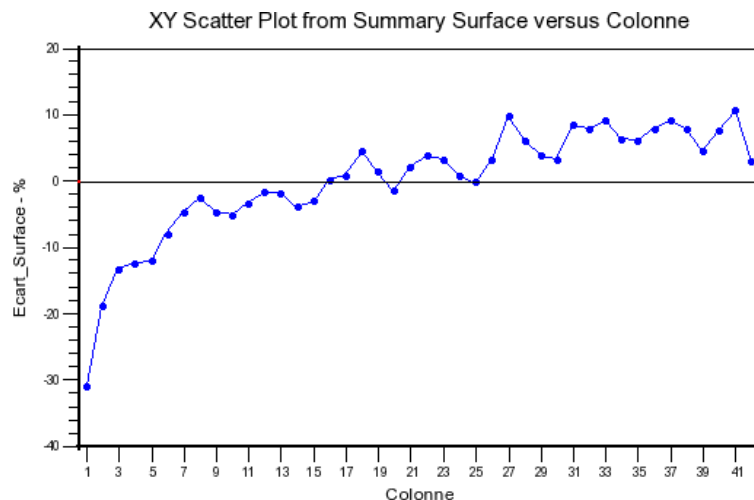
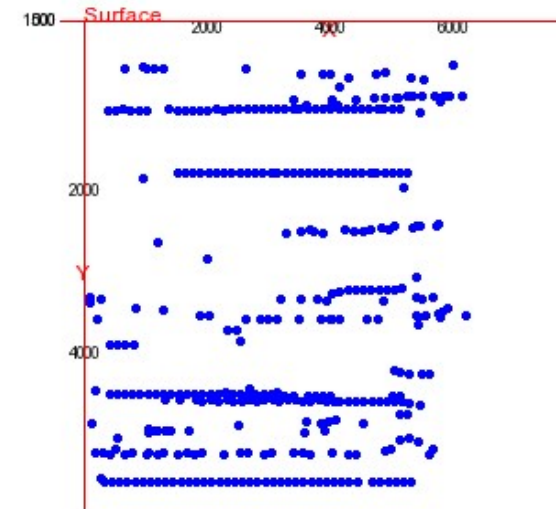
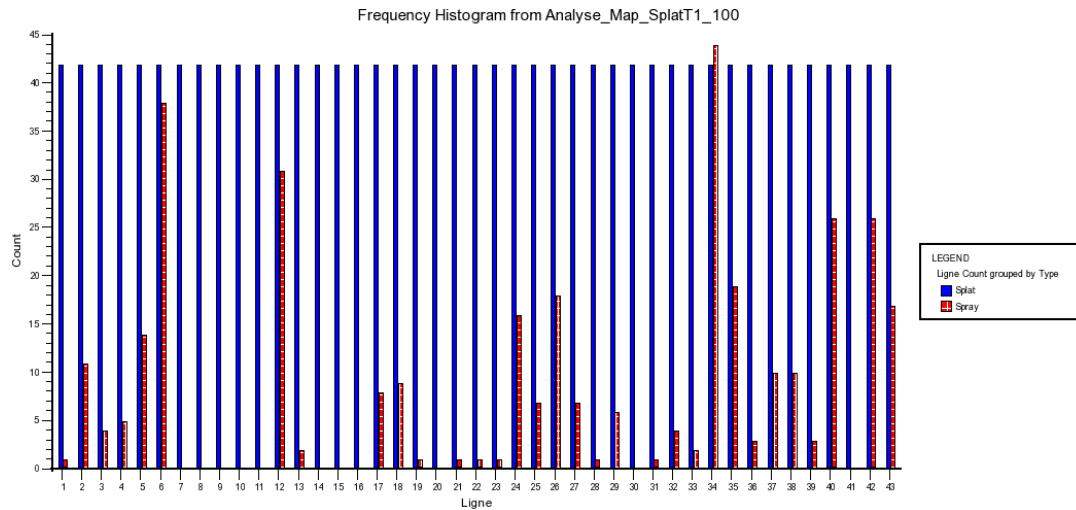
## Problématiques spécifiques rencontrées:

- Mouillabilité encre PVDF/PVDF



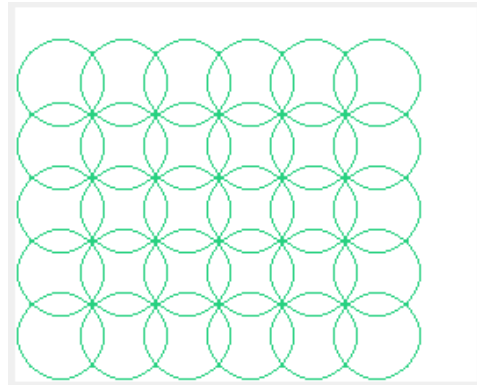
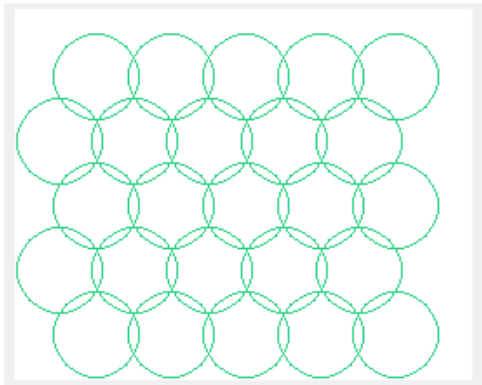
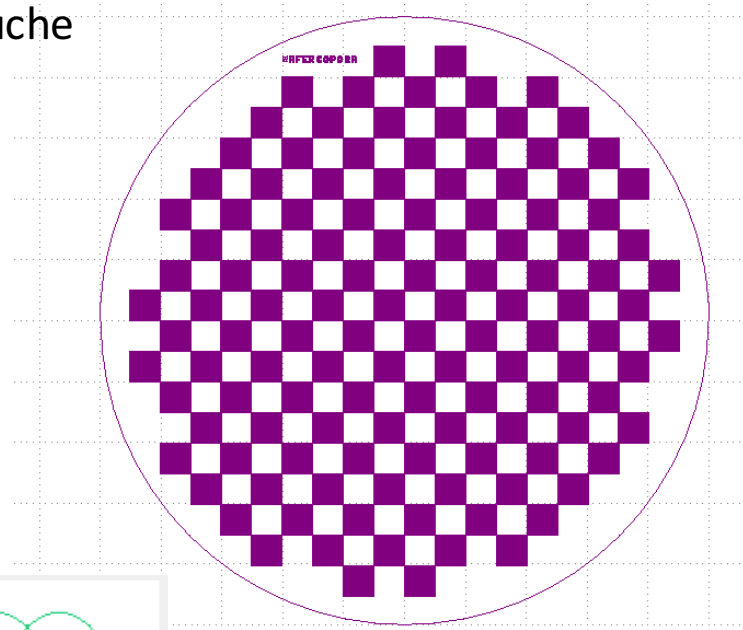
Paramètres des gouttes différents en fonction des couches gérés par le logiciel de CAO

## Mise en place d'un outils d'analyse automatique des matrices de gouttes



## Dépôts de plusieurs micromètres d'épaisseur

- Evaluation de l'épaisseur de la première couche
- Importation du fichier CAO (.gds)
- Gestion des gouttes
- Gestion des objets
- Gestion du mode de recouvrement
- Gestion des taux de recouvrement
- Gestion de la température du substrat
- Gestion du temps de fabrication



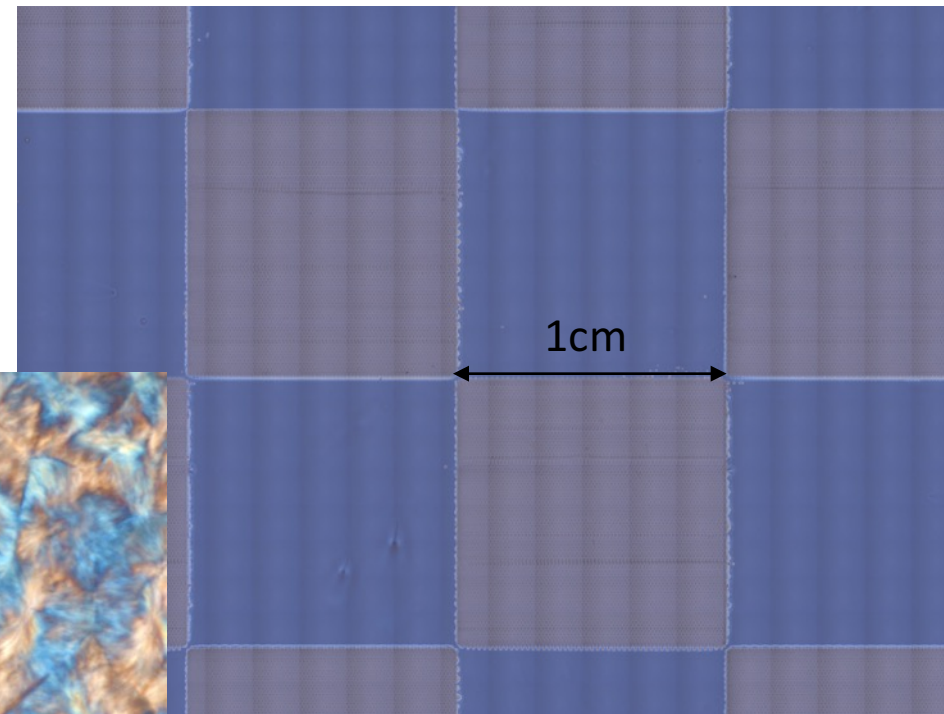
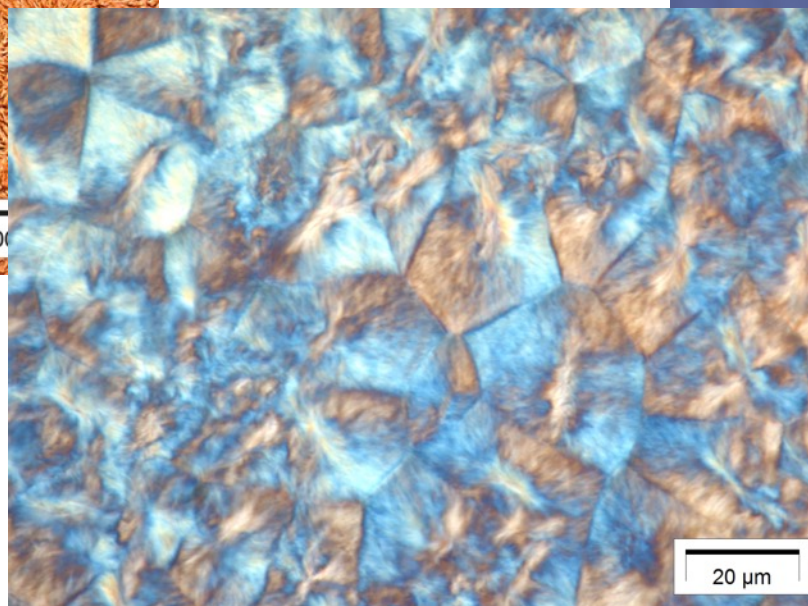
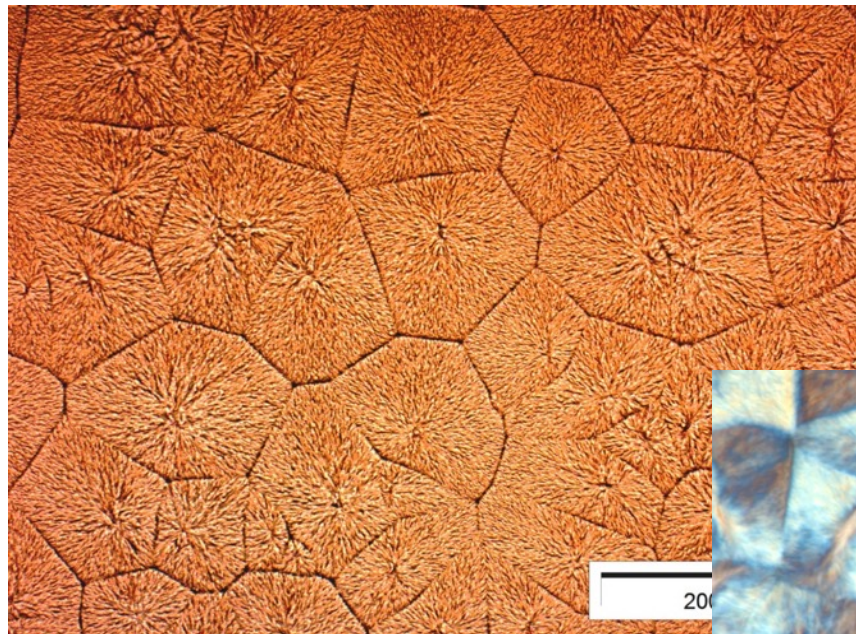


# Résultats procédés PVDF Ink Jet – Homogénéité matériau



Cristallisation en sphérolites nominales

Excellente uniformité d'aspect et d'épaisseur (6.9 à 7.1  $\mu\text{m}$ ) sur wafer 200 mm



# Résultats procédés PVDF Ink Jet – Maîtrise des épaisseurs



Recipe:  
PROFILCAR1...  
Site Name:

Length: 12000.00  $\mu\text{m}$   
Speed: 200.00  $\mu\text{m/s}$   
Rate: 500 Hz  
Direction ->  
Repeats: 1  
Force: 1 mg  
Noise Filter: 0.00  $\mu\text{m}$

## Cursors

	Left	Right
Meas	0.000	12000
Delta	0.000	12000
Level	40.00	11900
Delta	99.99	11959

Ref: 0.000

Recipe:  
PROFILCAR1...  
Site Name:

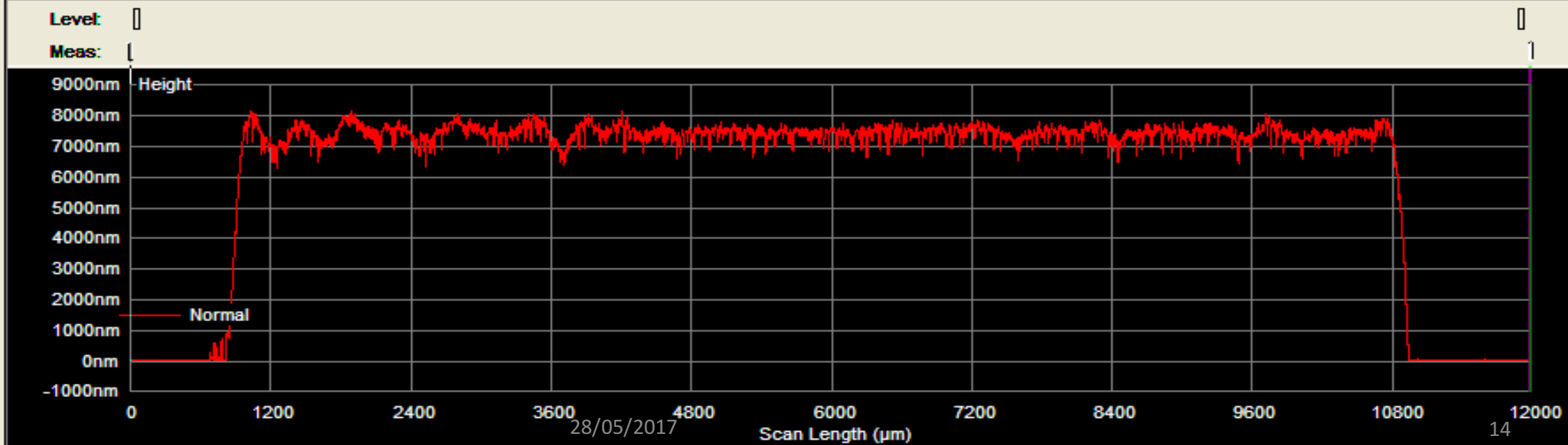
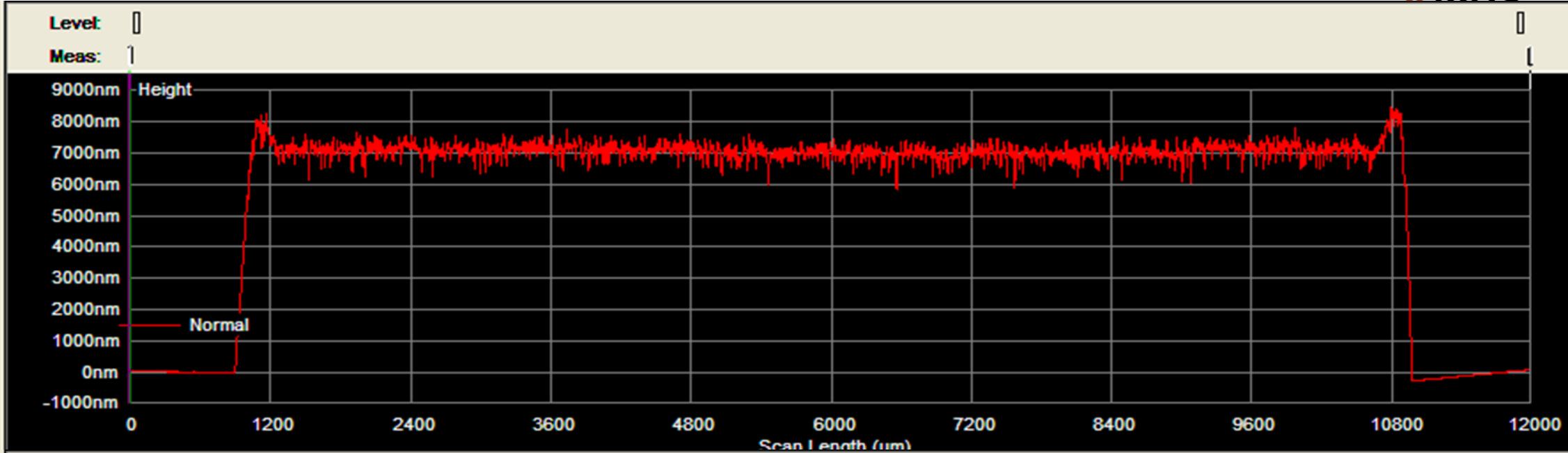
Length: 12000.00  $\mu\text{m}$   
Speed: 200.00  $\mu\text{m/s}$   
Rate: 500 Hz  
Direction ->  
Repeats: 1  
Force: 1 mg  
Noise Filter: 0.00  $\mu\text{m}$

## Cursors

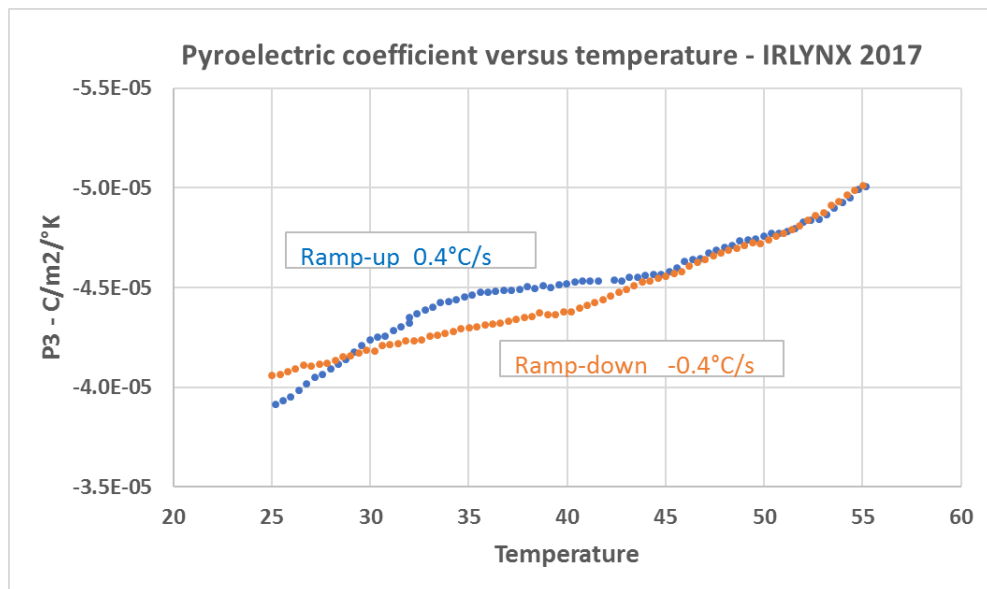
	Left	Right
Meas	0.000	12000
Delta	0.000	12000
Level	40.00	11900
Delta	99.99	11959

Ref: 0.000

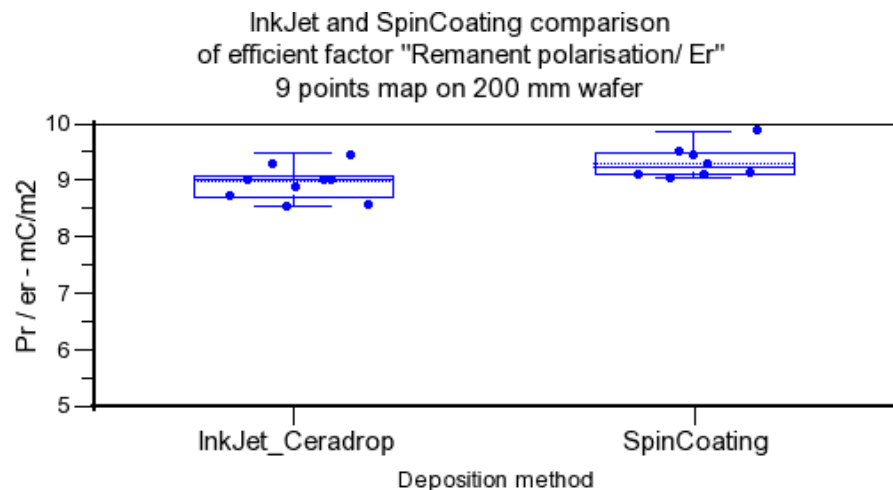
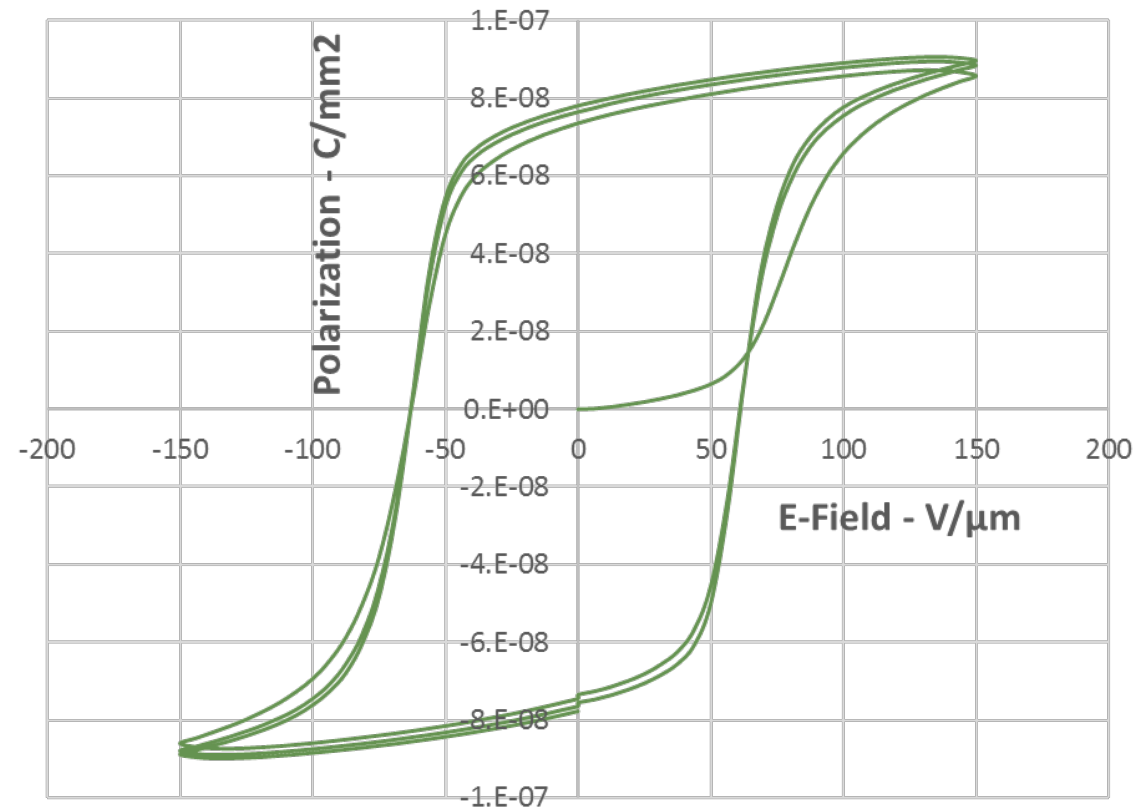
L Height: -0.6nm



# Résultats PVDF Inkjet Tours – Performances électriques



Polarization hysteresis of ink jet PVDF



**Performances électriques comparables avec les dépôts SpinCoating**

## **Equipement jet d'encre**

- Utilisation machine 50% du temps
- Amélioration constante de la machine
- Amélioration constante des paramètres d'éjection
- Ejection continue de l'encre (periodic printing)
- Amélioration des mélanges solvants/PVDF
- Gain de temps de fabrication
- Plan d'expérience sur les recouvrements

## **Performances électriques comparables au Spin Coating**

## **Dépôt de pistes métalliques par jet d'encre en cours**



# **Merci de votre attention**



# IMPRESSION JET D'ENCRE : DES ÉLECTRODES INNOVANTES AUX NOUVEAUX CAPTEURS ENVIRONNEMENTAUX

**Arnaud STOLZ**

Sorihang Chum, Chantal Leborgne, Nadjib Semmar

GREMI UMR 7344 (CNRS/Université d'Orléans)

*GREMI* 

# Contexte dans le laboratoire :

## Capteurs pour la métrologie environnementale

2

- Capteurs environnementaux et biologiques par procédés plasma

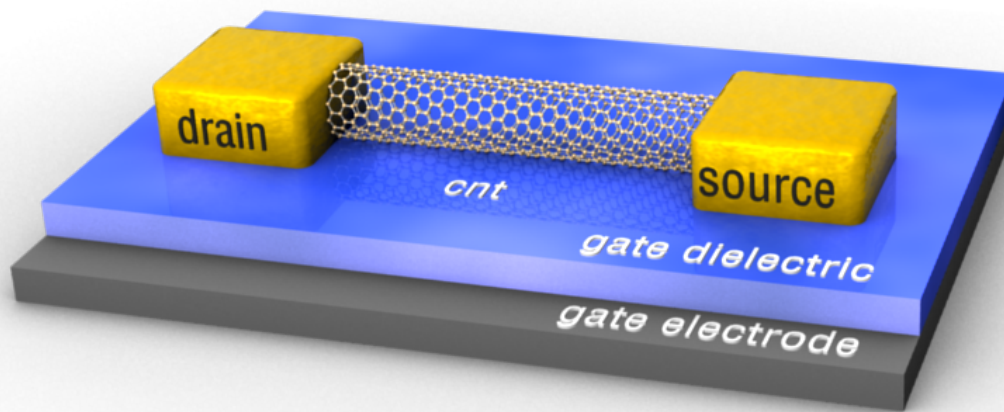


PlasBioSens (2015-2020)



ModiSurf (2014-2017)

Capt'Eau (2015-2018)

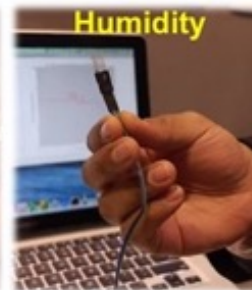
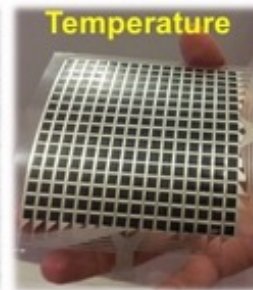
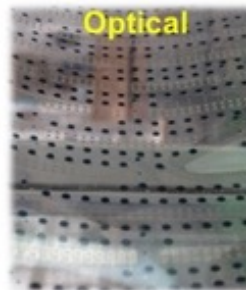


- Comment déposer le graphène, les CNT ?
- Comment contacter ces structures ?



# Pourquoi de l'impression jet d'encre dans un laboratoire plasma ?

3



# Système choisi : Dimatix DMP-2831

4

## Imprimante

- Taille A4
- Format BMP
- 'drop watcher'



## Cartouches

- 16 buses
- 1 ou 10 pL
- 1,5 mL
- piézoélectrique

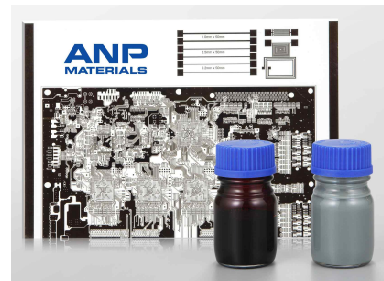


## ■ Encre conductrice

- Ag
- 30 – 35% phase solide
- Solvant : TGME  
Triethylene Glycol Monoethyl  
Ether
- Viscosité 10 – 17 cPs
- Traitement 120-150° C

## ■ Encre isolante

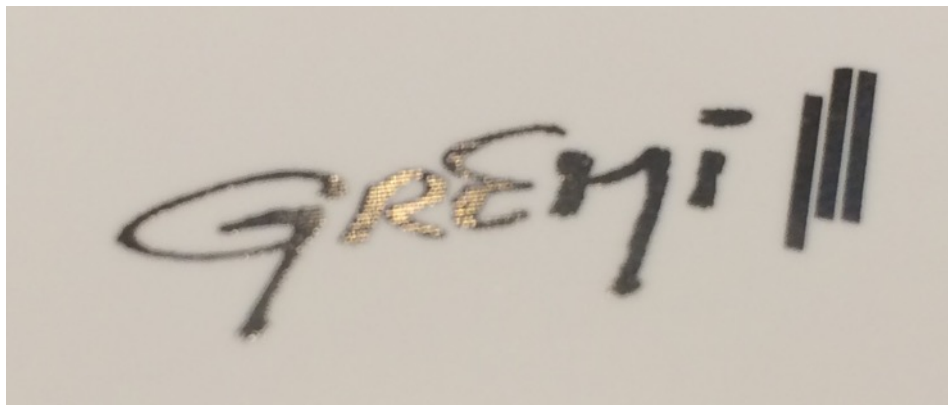
- SiOx < 100nm
- Matrice epoxy
- Viscosité : 13,4 cP
- Traitement UV@320nm



# Solution clés en main ?

6

- Encre
  - ANP DGP 40LT-15C
- Configuration
  - Dimatix fournit le fichier pour les têtes d'impression avec l'encre ANP
- Surface
  - Papier photo EPSON, fourni avec l'imprimante

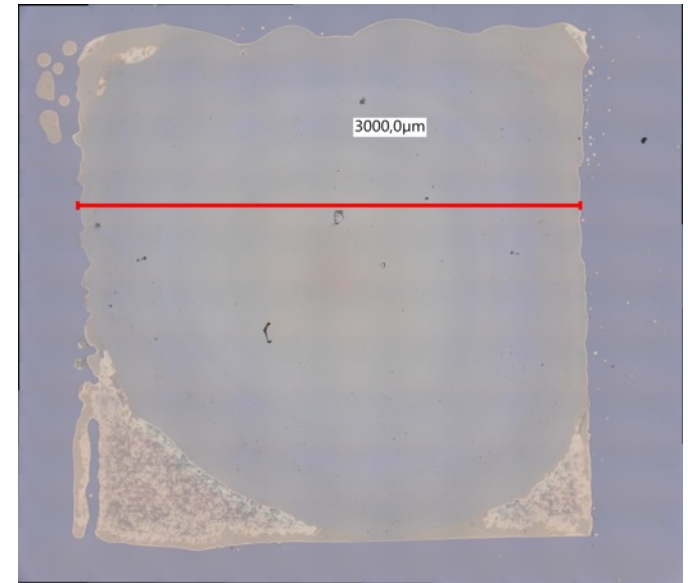
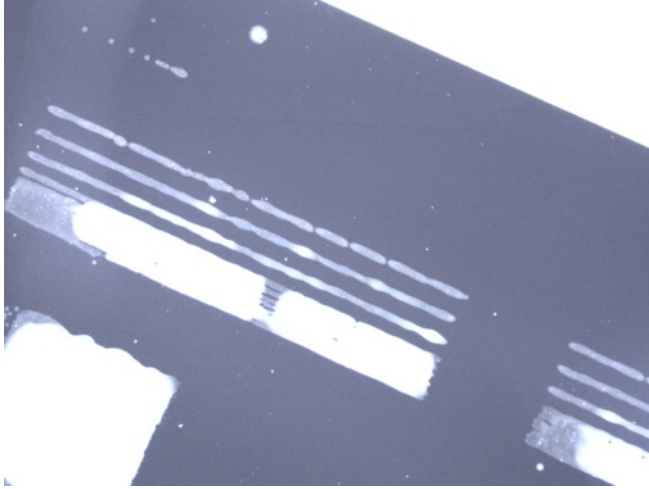




# C'est parti !

## Premiers tests sur du silicium...

7



Qu'est-ce que j'ai  
mal fait ?

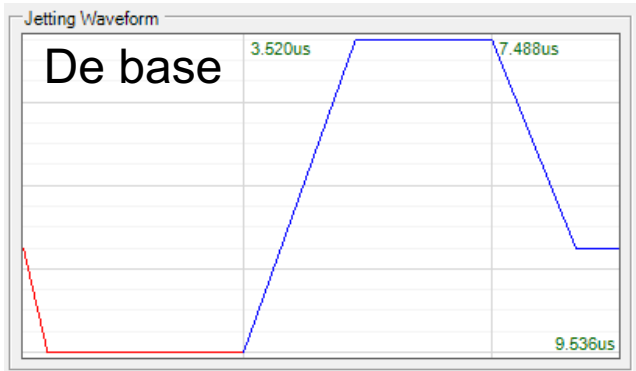
# 'Quelques' paramètres importants

Température de la tête d'impression	Amplitude de la tension piézo	Viscosité de l'encre	Programme de 'nettoyage' des têtes
Température du plateau	Séchage de l'encre dans les têtes / la cartouche	Tension de surface de l'encre	Pré-traitement de la surface
Nombre de passes	Hauteur des têtes d'impression	Forme du signal	Problème logiciel
Mouillabilité de la surface	Recuit de l'encre (laser, température, UV) et durée	Taille et géométrie des motifs	Angle des têtes d'impression

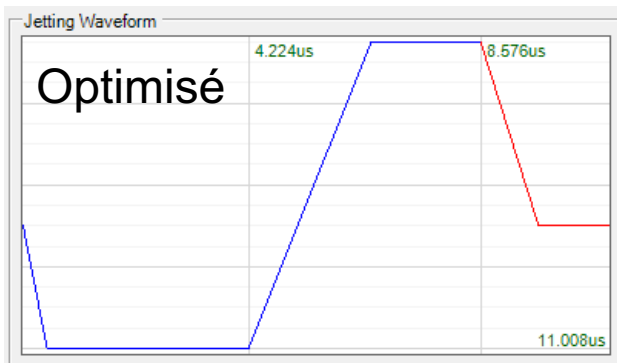
# Influence :

## Forme du signal (envoyé au piézoélectrique)

9



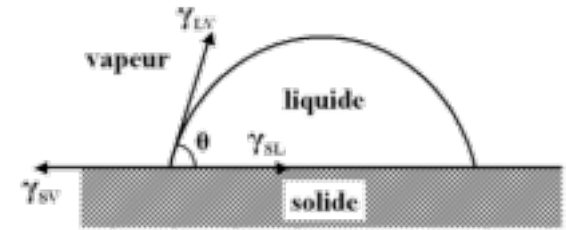
Segment	1	2	3
%	0	100	33
S (pente)	0.8	0.53	0.47
D (durée)	3.52	3.968	2.048



Segment	1	2	3
%	0	100	40
S (pente)	0.84	0.42	0.54
D (durée)	4.224	4.352	2.432

➤ Tension à 100% : 29V

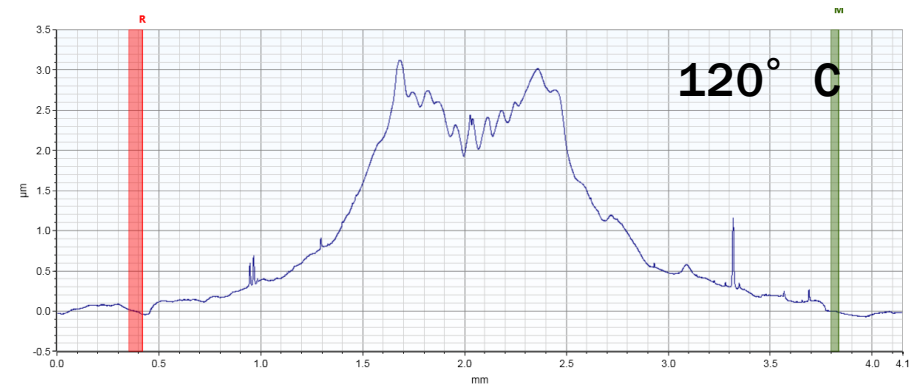
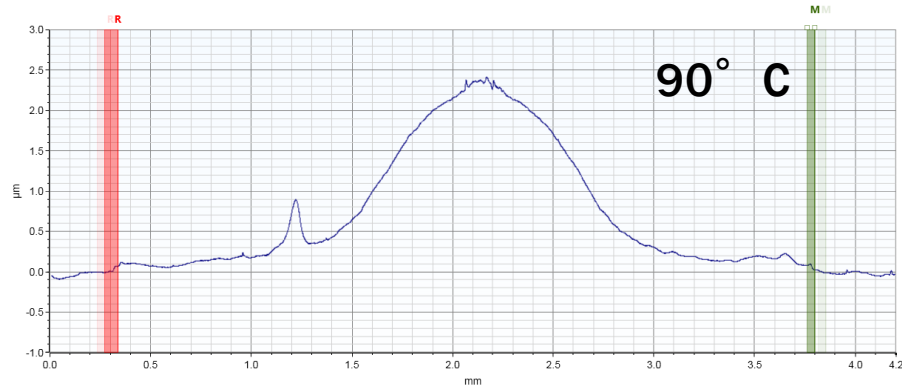
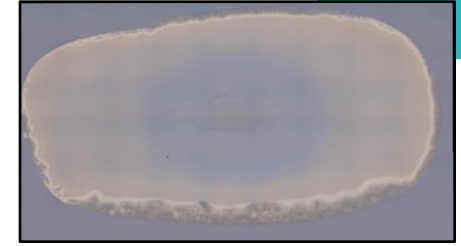
- Traitement chimique de la surface pour jouer sur la taille minimale des motifs
- 1 pixel = 1 seule goutte



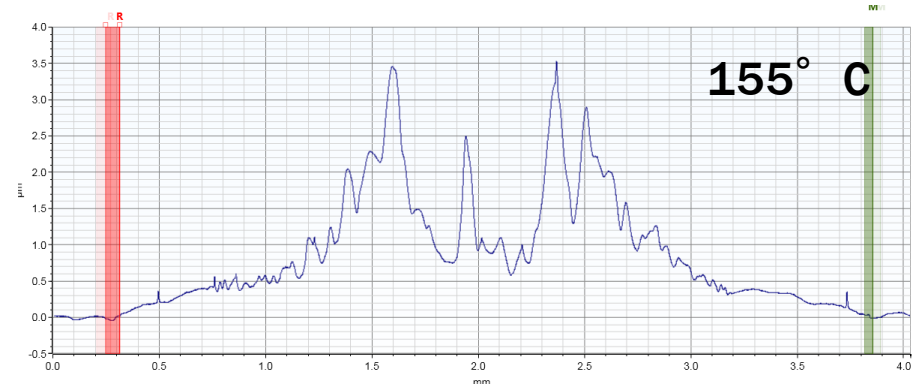
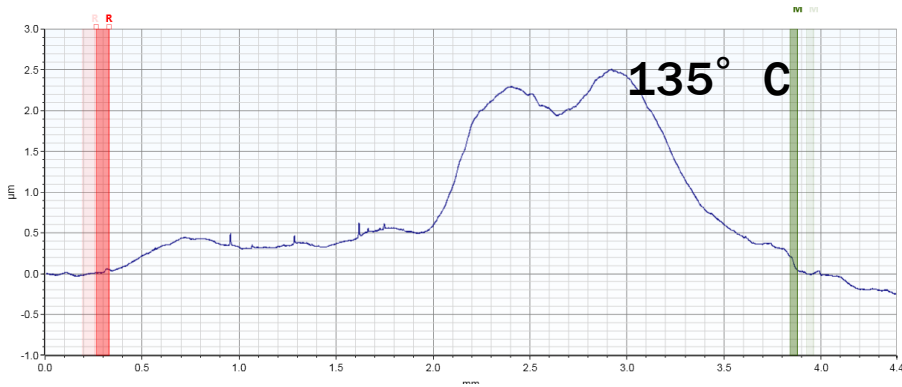
Nettoyage de surface du silicium	Diamètre de la goutte imprimée ( $\mu\text{m}$ )	Angle de contact à l'eau ( $^\circ$ )
Acétone	105	40
Acétone + IPA + Acide	136	82
Acétone + N2 + IPA	111	37
Acétone + IPA	97	37
Acétone + IPA long	94	38
Acétone + N2 + IPA long	122	40
Acétone + Acide		100

# Influence : Température de recuit

11

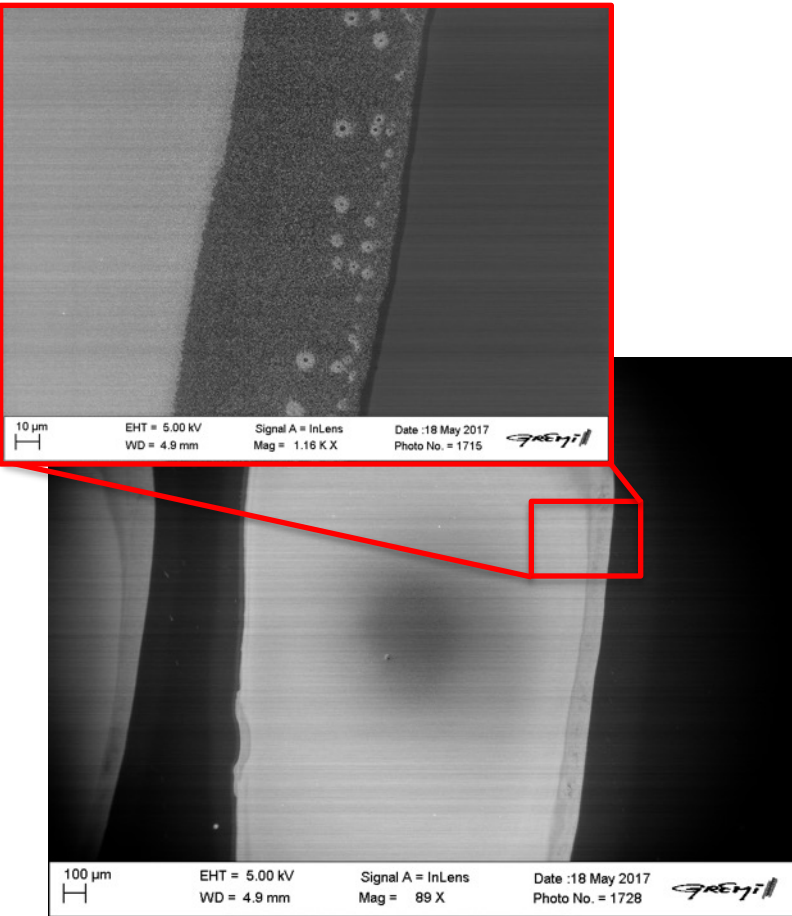


2 passes, temps de recuit : 5min

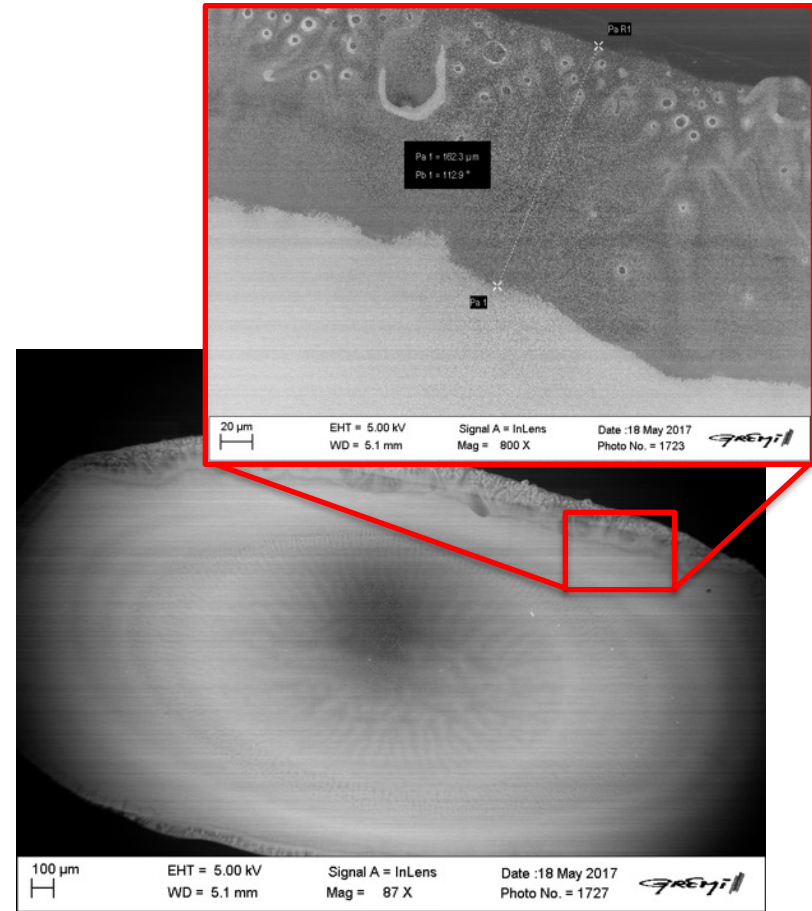


# Influence : Température de recuit - suite

12



2 passes / 90° / 5min

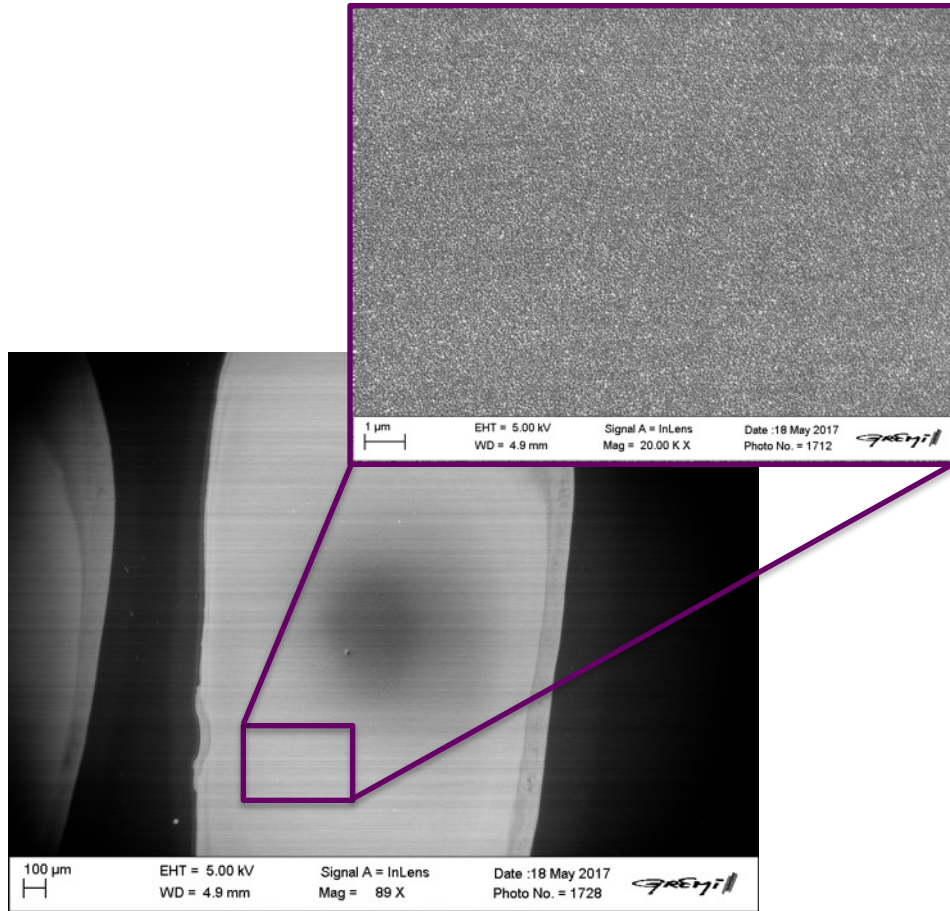


2 passes / 155° / 5min

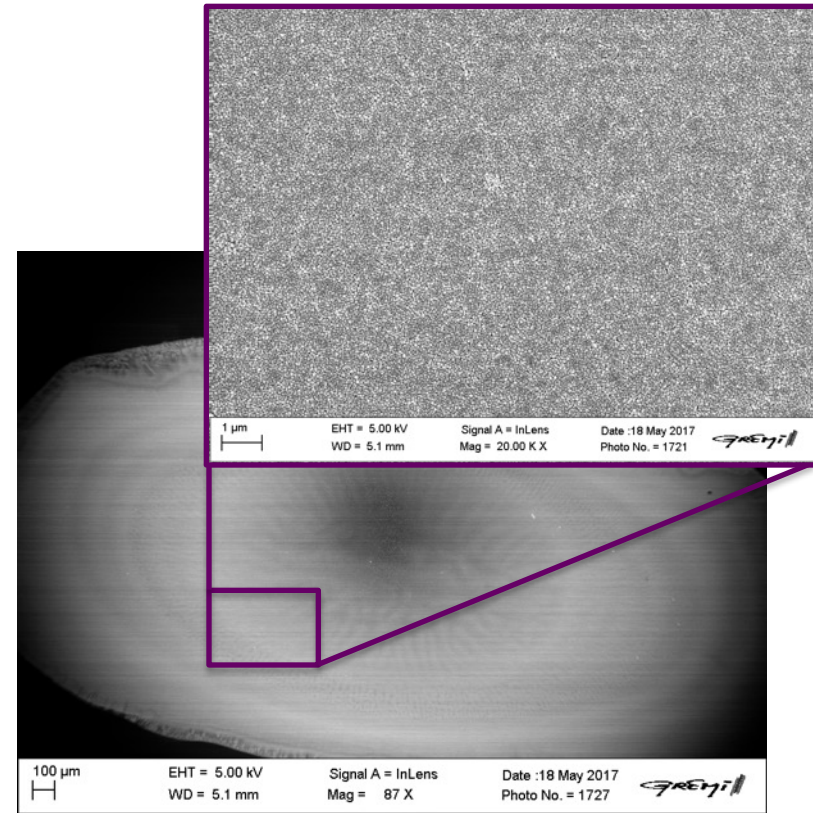


# Influence : Température de recuit - suite

13



2 passes / 90° / 5min

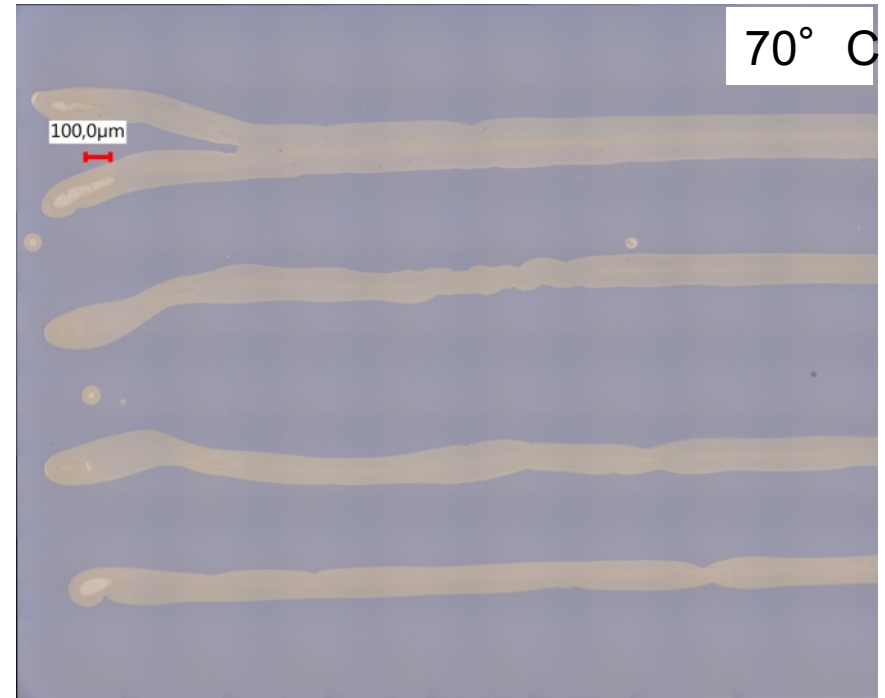
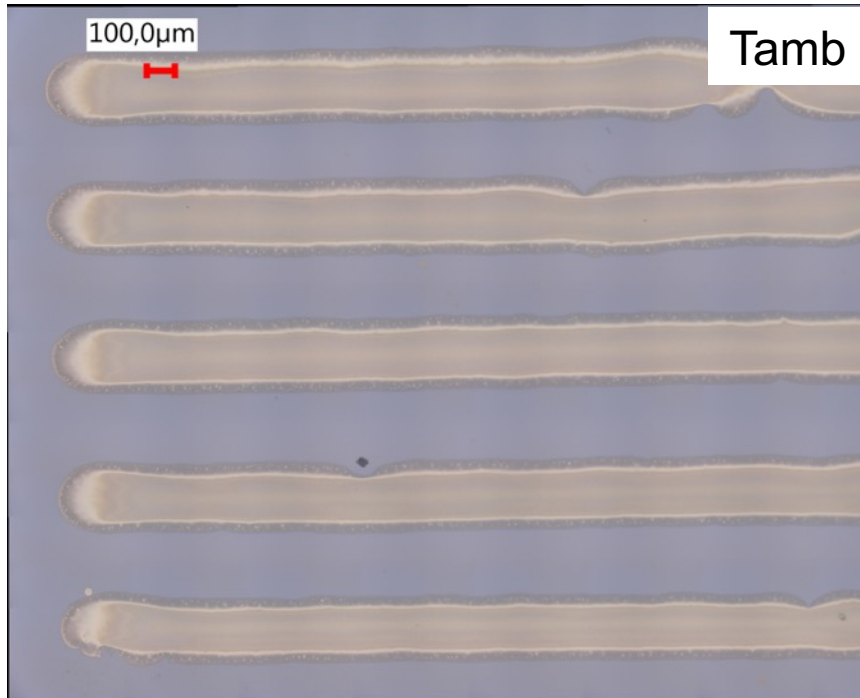


2 passes / 155° / 5min



# Influence : Température du plateau

14



	T amb	70° C
Diamètre goutte	337 μm	170 μm
Largeur ligne	131 μm	96 μm

# Et après ?

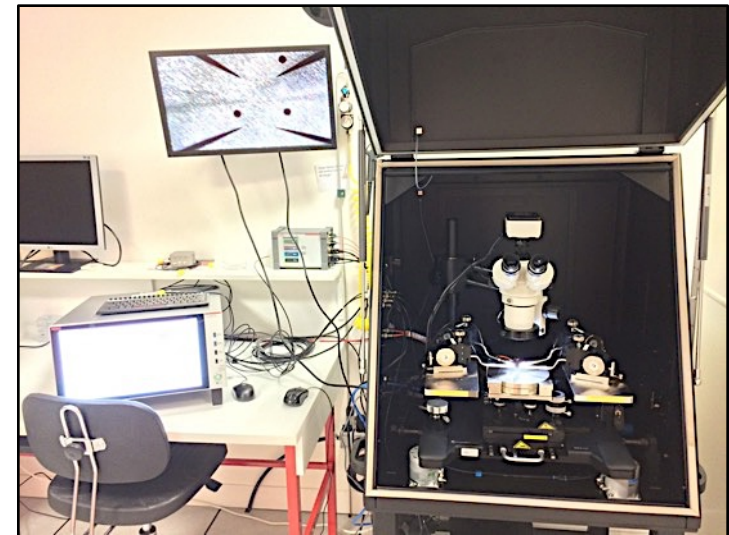
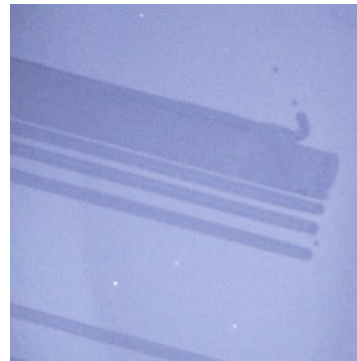
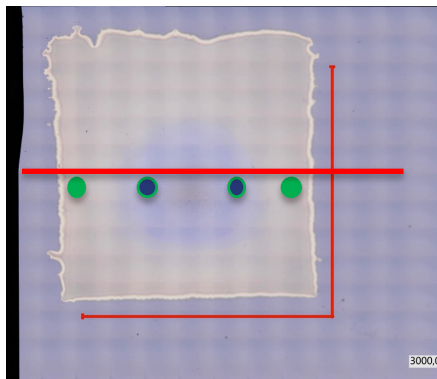
## Quelques infos sur la conductivité électrique

15

- Caractérisation I-V sur un carré conducteur et une ligne isolante

	Encre Ag	Encre SiOx
Extrémités	4,3 $\Omega$	$10^6 \Omega$
Centres	1,7 $\Omega$	

Longueur aux extrémités = 3 mm / 1 cm



**KEITHLEY**



**Station de mesure électrique à 4 sondes locales**  
+  
**Analyseur paramétrique (2 SMU, 1 CVU)**

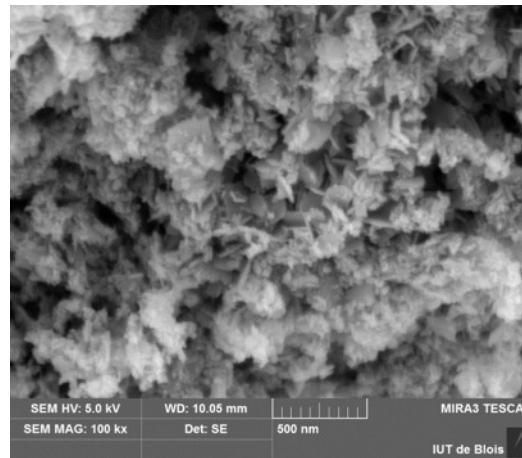
**ARD PIVOTS – Plate-forme DECAP**

# Objectifs :

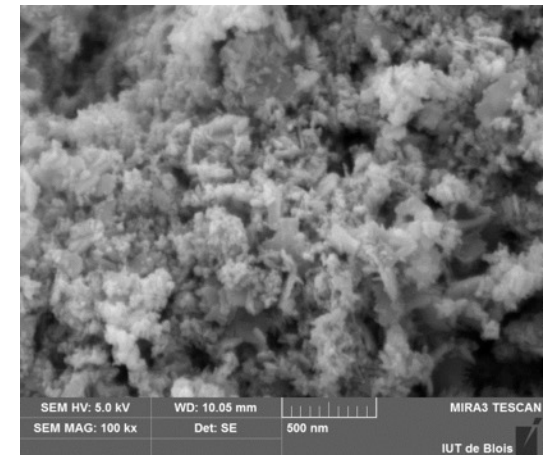
## Créer ses propres encres, pour de nouveaux capteurs

16

- Créer une encre semi-conductrice
- Différent dopage
- Matériau polaire



IMERSYOM (2017-2019)



### ➤ Réaliser des capteurs 'imprimés'

ZnO dopé Al  
Nanoparticules en flocons isotropes  
Sur-expression du pic (002)





MERCI DE VOTRE ATTENTION

**Arnaud STOLZ**

[arnaud.stolz@univ-orleans.fr](mailto:arnaud.stolz@univ-orleans.fr)



**CERTeM**

26 rue Pierre et Marie Curie

37100 Tours

Tél.: 02 47 42 41 72

Mail : [certem@univ-tours.fr](mailto:certem@univ-tours.fr)

Web : [certem.univ-tours.fr](http://certem.univ-tours.fr)

