

Anisotropie de frottement et comportement mécanique de films de molybdène déposés par pulvérisation sous incidence oblique

G. B. RODRIGUES^a, Y. GAILLARD^a, P. H. CORNUAULT^a, N. MARTIN^a,
F. AMIOT^a, G. COLAS^a

a. Institut FEMTO-ST UMR CNRS 6174/ Université Bourgogne Franche-Comté
guilherme.bernardes@femto-st.fr

Résumé :

La technique « GLAD » (Glancing Angle Deposition) se caractérise par la déposition d'atomes sur un substrat en suivant une incidence rasante, permettant l'obtention de couches minces avec des architectures singulières dont les propriétés physiques peuvent être maîtrisées en termes d'anisotropie. En revanche, les propriétés mécaniques et notamment tribologiques n'ont pour l'heure pas été étudiées en détails. La compréhension de ces comportements constitue donc l'objectif de l'étude proposée. À cette fin, des couches minces de molybdène (400 nm d'épaisseur) ont été déposées avec différents angles d'incidence. Elles ont été soumises à des tests de rayure à charge croissante de 0,01 N jusqu'à 8,00 N suivant six directions de sollicitation. Les coefficients de frottement obtenus ont prouvé que, même dans les essais à charge progressive, l'anisotropie est bien présente et est identifiée avec un frottement pouvant varier d'un facteur 2 d'une direction de sollicitation à une autre. Lorsque l'angle de déposition évolue, l'anisotropie varie également significativement. Ce changement peut être associé aux variations de rugosité, porosité et morphologie des colonnes. De plus, lorsque la direction de rayure et l'angle de déposition évoluent, différents types de défauts dans les traces de rayure et des charges pour lesquelles ils apparaissent ont été observés.

Abstract :

The "GLAD" technique (Glancing Angle Deposition) is based on the atoms deposition on a substrate following a grazing incidence, allowing the obtainment of thin films with singular architectures whose physical properties can be controlled in terms of anisotropy. However, the mechanical and tribological properties have not yet been studied in detail. The understanding of these behaviors is therefore the objective of the proposed study. Thus, molybdenum thin films (400 nm thickness) have been deposited with different angles of incidence. They have been submitted to scratch tests with an increasing load from 0.01 N to 8.00 N along six directions of solicitation. The obtained friction coefficients proved that, even in the progressive load tests, the anisotropy is present and it is identified with a friction that can vary by a factor of 2 from one direction of solicitation to another one. As the deposition angle changes, the anisotropy also changes significantly. This change can be associated with variations in roughness, porosity and column morphology. In addition, as the scratch angle and deposition angle change, different types of defects in the scratch marks and the charges for which they appear have been observed.

Mots clés : GLAD, Pulvérisation cathodique, Frottement, Angle de dépôt.

1 Introduction

Le développement des matériaux aux échelles de plus en plus petites, couplé à l'émergence des technologies qui utilisent des matériaux en couches très structurées avec une grande porosité font de la déposition des films minces un outil doté d'un énorme potentiel d'applications [1, 2]. Parmi les différentes procédures pour déposer une couche mince, la déposition en phase vapeur (PVD) par pulvérisation cathodique est caractérisée par l'évaporation d'un matériau dans un environnement sous vide qui est, ensuite, condensé sur un substrat. Pour que cette évaporation se produise, un plasma, des ions gazeux énergisés, est formé et bombarde le matériau cible, produisant plusieurs collisions et le détachement d'atomes. Ces atomes sont dirigés vers le substrat et forment ainsi un nouveau film (Fig. 1) [2].

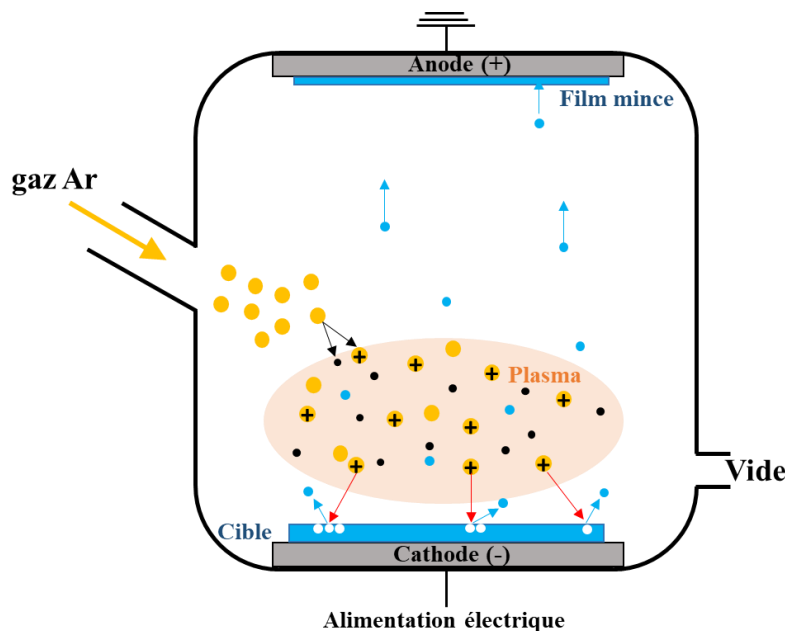


Figure 1 : Schéma du dépôt en phase vapeur par pulvérisation cathodique.

La méthode GLAD (Glancing Angle Deposition) se distingue par la forte inclinaison du substrat par rapport à la cible, ce qui induit un flux d'atomes avec une incidence rasante. Le contrôle des paramètres de dépôt et de l'angle d'incidence permet l'obtention de couches minces avec des caractéristiques structurales considérablement différentes qui peuvent varier de colonnes verticales/inclinées jusqu'à la formation des structures en zig-zag ou hélicoïdales [2-4]. Par la définition de cette microstructure des films, l'anisotropie des propriétés optiques et thermoélectriques peut être bien maîtrisée et utilisée pour des différentes applications. Sachant que la méthode GLAD produit un matériau architecturé tant en surface qu'en volume, le dépôt généré présente vraisemblablement des propriétés mécaniques et notamment tribologiques qui lui sont propres. Ces propriétés n'ont pour l'heure, et à notre connaissance, pas été étudiées en détails (moins de dix articles identifiés dans la littérature sur le sujet), l'objectif de cette étude est d'élargir la compréhension de ces réponses et d'évaluer leur anisotropie.

2 Méthode expérimentale

2.1 Matériau

Des couches minces de molybdène (400 nm d'épaisseur) ont été déposées sur un substrat de silicium (100) avec différents angles d'incidence (α) : 0°, 30°, 40°, 50°, 60°, 70°, 80° et 85°. Une cible de 20 cm² de molybdène, pur à 99,9 %, a été utilisée et est placée à 60 mm du centre du substrat. Grâce à une vitesse de pompage de 13 L.s⁻¹, le vide résiduel est de 7.10⁻⁸ mbar avant injection du gaz argon pour la création du plasma (flux d'argon de 2,6 sccm et pression d'argon de 3.10⁻³ mbar). Une tension d'environ 290 V et un courant de 200 mA sont imposés à la cible de molybdène. Le temps de déposition est d'autant plus grand que l'angle de déposition augmente (17'15" pour le dépôt à 0° et 1h 17'24" pour celui à 85°).

2.2 Procédure expérimentale

Des essais de rayures ont été réalisés sur le Testeur Micro Scratch MST du fabricant Anton Paar GmbH. Pour évaluer l'anisotropie du comportement mécanique des couches minces sous sollicitation de rayures, trois passages successifs et parallèles entre-eux ont été faits suivant différents angles par rapport à l'inclinaison de colonnes : 0° (la direction d'inclinaison des colonnes), 45°, 90°, 135°, 180° et 270° (Fig. 2). L'indenteur utilisé est une pointe Rockwell sphéroconique en diamant de rayon $R = 100 \mu\text{m}$ et d'angle de cône de 120°. Une force normale croissante de 0,01 N jusqu'à 8 N a été appliquée sur une longueur de trace de 2 mm à la vitesse de 6 mm/min. Pour évaluer le comportement des dépôts, les types de défauts et les charges qui y sont associées ont été analysés, ainsi que la force tangentielle qui donne une réponse du frottement local à un instant t et à une charge normale F . Ensuite, les traces ont été analysées avec un Microscope Électronique à Balayage (MEB), modèle Apreo S du fabricant Thermo Fisher Scientific. Toutes les expériences ont été réalisées en conditions ambiantes.

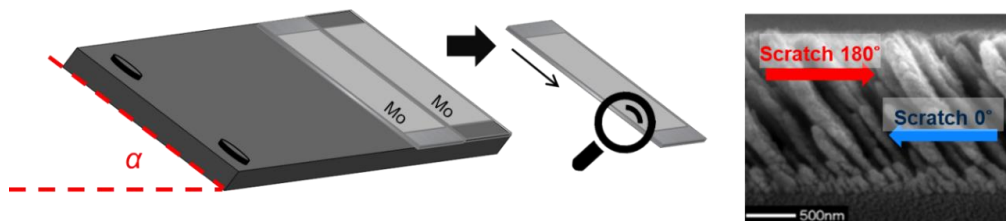


Figure 2 : Schéma définissant l'angle d'incidence et les angles de rayures par rapport à l'inclinaison de colonnes.

3 Résultats

Plusieurs modes de dégradation ont été observés dans les échantillons testés. La Figure 3 illustre, pour le dépôt à 40°, le fait que la majorité des défauts observés sont des fissures par traction (flèches jaunes). Elles se concentrent surtout au bord des traces. L'occurrence de délamination intervient à fortes charges (flèche rouge), particulièrement pour les dépôts 30°, 40° et 50°. La quantité de défauts et les valeurs de force normales où ils apparaissent varient lorsque l'angle d'incidence change, mais aussi quand l'angle de rayure varie. Pour illustrer ce comportement, le Tab. 1 montre les charges associées à l'apparition du premier défaut dans les traces de tous les dépôts. Il est notable que la charge où les défauts apparaissent sur les dépôts est fortement dépendante de la direction de rayure, à l'exception du dépôt à 0°. Cela indique la présence d'une anisotropie au niveau de réponse mécanique.

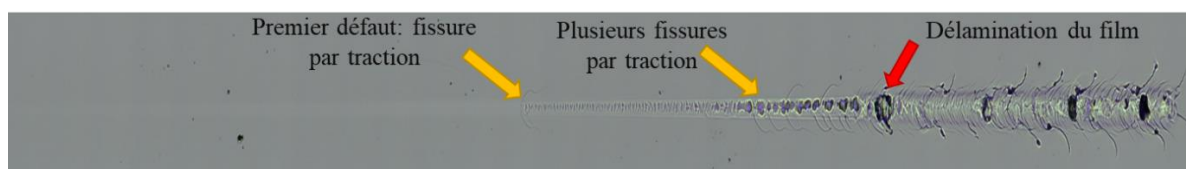


Figure 3 : Trace d'une rayure à 45° sur un dépôt déposé à 40° en montrant la présence du premier défaut, de plusieurs fissures par traction et de délamination du film à fortes charges.

Tableau 1 – Charges associées aux premiers défauts observés dans les traces des rayures sur les dépôts de molybdène suivant différents angles d'incidence.

Angle de Rayure	Charge associée au 1 ^{er} défaut							
	0°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	85°
0°	6,56 N	2,60 N	3,72 N	6,45 N	4,32 N	5,93 N	4,31 N	4,81 N
45°	7,24 N	3,89 N	3,16 N	3,73 N	4,07 N	4,23 N	4,84 N	3,68 N
90°	6,15 N	4,31 N	4,23 N	5,01 N	4,60 N	3,44 N	3,55 N	4,18 N
135°	7,66 N	4,35 N	5,79 N	5,94 N	4,17 N	4,55 N	4,44 N	5,83 N
180°	6,86 N	6,20 N	3,05 N	6,66 N	3,55 N	6,05 N	4,02 N	5,24 N
270°	6,99 N	4,14 N	2,95 N	4,08 N	3,74 N	3,83 N	3,92 N	3,13 N

La Figure 4 montre, avec le même grandissement, les différentes microstructures observées. Le dépôt à 0° est dense et il n'a pas une structure colonnaire. Pour le dépôt à 40°, la morphologie présente déjà des colonnes quasi-circulaires notablement plus petites et plus compactes que celles observées pour le dépôt à 85°. Ce dépôt a des colonnes de format quasi-ellipsoïdal et une grande quantité de vides entre colonnes, caractérisant des films considérablement moins denses. Cette différence de morphologie entre les dépôts peut être directement associée aux variations de la réponse mécanique.

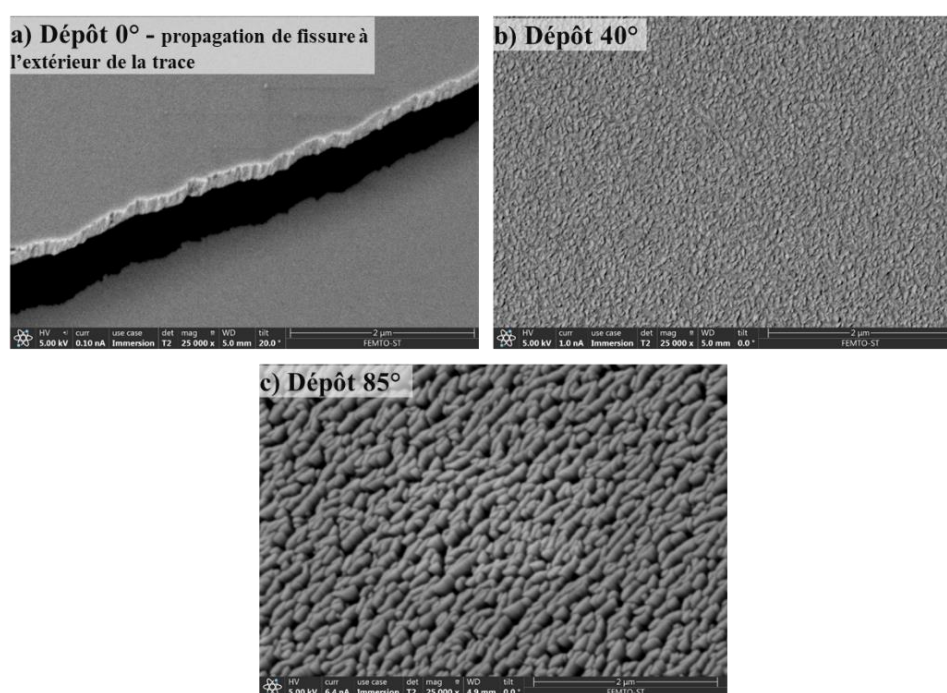


Figure 4 : Morphologies a) du dépôt à 0° avec une fissure qui propage à l'extérieur de la trace ; b) du dépôt à 40° ; c) du dépôt à 85°.

Le changement de morphologie des colonnes après le passage de l'indenteur dans un dépôt à 85° est nettement visible dans la Fig. 5. On voit que les colonnes à l'intérieur de la trace sont plus aplaties et compactes que celles à l'extérieur, rendant le dépôt plus dense. De plus, il a été vérifié que, surtout pour les dépôts à partir de 60°, les colonnes sont allongées dans le sens 90°/270°, ce qui peut être lié aux moyennes plus grandes du coefficient de frottement (COF) pour les rayures faites suivant ces deux directions (Fig. 6).

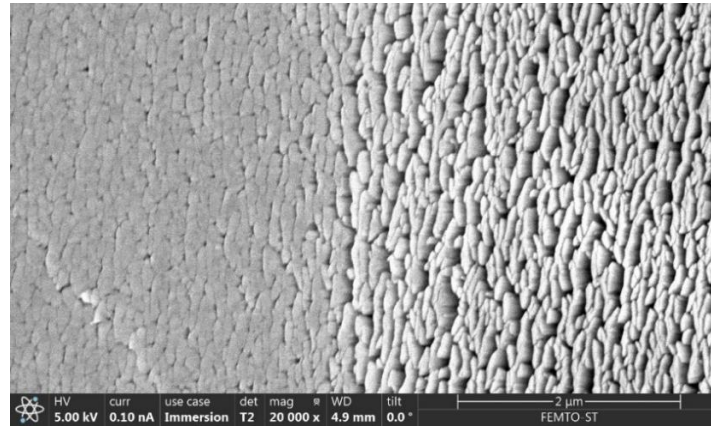


Figure 5 : Bord d'une trace de rayure dans un dépôt à 85° indiquant la différence entre les colonnes à l'intérieur et l'extérieur de la trace.

La Figure 6 présente les moyennes de COF obtenues dans les six directions de rayure pour les échantillons déposés suivant différents angles de dépôts. Entre parenthèses, les valeurs des angles d'inclinaison des colonnes (β), estimées par l'équation de Tait et al. [6], sont présentées. Il est noté que le dépôt à 0° présente les moyennes de COF similaires pour toutes les directions et, en comparaison aux autres angles de déposition, ce film présente les valeurs les plus faibles, indépendamment de l'angle de rayure.

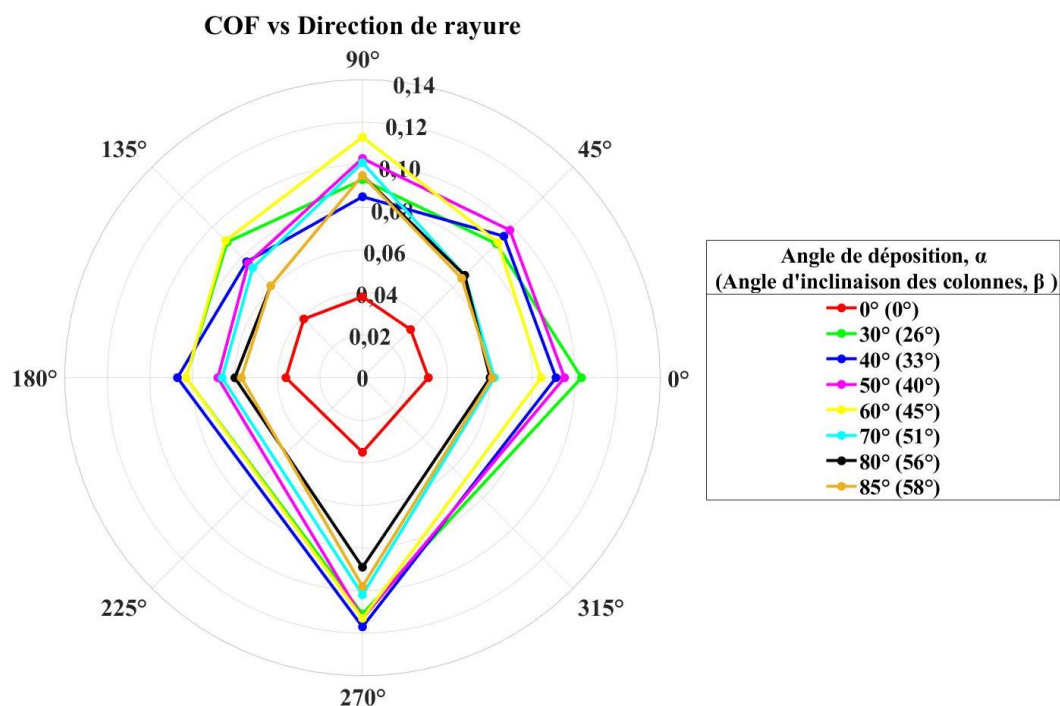


Figure 6 : Moyennes de coefficient de frottement pour les dépôts avec différents angles de déposition (différents angles d'inclinaison des colonnes) pour différentes directions de rayures.

En revanche, pour les autres angles de déposition, deux groupes de dépôts qui ont des frottements similaires se distinguent lorsque la direction de rayure est modifiée :

- Angle de déposition à 30°, 40° et 50° : Les coefficients obtenus pour les rayures à 90°, 135° et 180° sont nettement plus petits que pour celles à 270°, 45° et 0°, respectivement (l'asymétrie des courbes polaires), en indiquant l'existence d'une anisotropie 0° vs. 180°, 45° vs. 135° et 90° vs 270°.
- Angle de déposition à 60°, 70°, 80° et 85°: Les valeurs de COF obtenues à 90° et 270° sont considérablement différentes de celles pour les autres directions de rayure. (l'allongement des courbes polaires suivant ces angles). De plus, les courbes se montrent approximativement symétriques, ce qui révèle l'inexistence d'une différence significative entre les paires de directions opposées, comme celle remarquée pour le premier groupe de dépôts. Ainsi, il est observé une anisotropie 90°/270° vs. 0°/180°/45°/135°.

4 Conclusion

Des dépôts molybdène déposés par technique GLAD ont été réalisés selon différents angles de déposition. Ils ont été soumis à des essais de rayures afin d'étudier l'existence d'une anisotropie de comportement mécanique. Des défauts de différents types ont été observés dans les traces de rayures des différents échantillons, surtout des fissures par traction et délamination à fortes charges. Mais, il est noté que lorsque l'angle de rayure et l'angle de dépôt évoluent, les morphologies des défauts, ainsi que les charges pour lesquelles ils apparaissent, changent considérablement. Ce changement indique l'existence d'une anisotropie de comportement mécanique des films. De plus, il a été observé que lorsque l'angle de déposition augmente, la morphologie observée à la surface des couches se modifie considérablement, passant d'un film dense et sans colonne, pour le dépôt 0°, à un film avec une structure colonnaire bien marquée et une grande présence de pores, pour le dépôt 85°. Le dépôt 40° présente une morphologie intermédiaire. Il faut noter aussi que les colonnes identifiées dans le dépôt à 85° ont un format quasi-ellipsoïdal avec une longueur plus allongée dans la direction 90°/270°. Ainsi, les moyennes de coefficients de frottement obtenues montrent que, même dans les essais à charge progressive et pourtant de façon encore qualitative, l'anisotropie est bien présente et est identifiée avec un frottement pouvant varier d'un facteur 2 d'une direction de sollicitation à une autre. Lorsque l'angle de déposition évolue, l'anisotropie varie également significativement (e.g. les dépôts molybdène avec un angle de déposition >50° ont une anisotropie différente des dépôts avec l'angle de déposition ≤50°). Ce changement peut être attribué aux variations des rugosité, porosité et morphologie des colonnes qui ont été vérifiées.

Références

- [1] M. M. Hawkeye, M. T. Taschuck et M. J. Brett, *Glancing Angle Deposition of Thin Films*. Wiley, 2014.
- [2] A. Barranco, A. Borrás et A. R. Gonzalez-Elipe, *Interface Strength of Structured Nanocolumns Grown by Glancing Angle Deposition*. *Progress in Materials Science*; Vol. 76, pg. 59-153, 2015. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.06.003.
- [3] H. Rashid, K. S. Rahman, M. I. Hossain, A. A. Nasser, F. H. Alharbi, Md. Akhtaruzzaman et N. Amin, *Physical and Electrical Properties of Molybdenum thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering for Photovoltaic Application*. *Results in Physics*, Vol. 14, 2019. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102515.

- [4] H. Hirakata, T. Nishihira, A. Yonezu et K. Minoshima, Frictional Anisotropy of Oblique Nanocolumn Arrays Grown by Glancing Angle Deposition. *Tribology Letters*; Dordrecht Vol. 44, N° 2, pg. 259-268, 2011. DOI:10.1007/s11249-011-9844-0.
- [5] W. C. Oliver et G. M. Pharr, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *Journal of Materials Research*, Vol. 7, N° 6. pg. 1564–1583, 1992.
- [6] R. N. Tait, T. Smy, M. J. Brett. Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films*, Vol. 226, N° 2, pg. 196–201, 1993. DOI: 10.1016/0040-6090(93)90378-3.