



**HAL**  
open science

## **Estimation de températures de surface de substrat dans un procédé de Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté Plasma (PACVD)**

Sébastien Rouquette, Laurent Autrique, Charles Chaussavoine, Laurent Thomas

### ► **To cite this version:**

Sébastien Rouquette, Laurent Autrique, Charles Chaussavoine, Laurent Thomas. Estimation de températures de surface de substrat dans un procédé de Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté Plasma (PACVD). Congrès de la société française de thermique, May 2001, nantes, France. ⟨hal-04539639⟩

**HAL Id: hal-04539639**

**<https://hal.science/hal-04539639v1>**

Submitted on 9 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC 4.0 - Attribution - Non-commercial use - International License

# Estimation de températures de surface de substrat dans un procédé de Dépôt Chimique en phase Vapeur Assisté Plasma (PACVD)

Sébastien ROUQUETTE, Laurent AUTRIQUE, Charles CHAUSSAVOINE, Laurent THOMAS.

IMP – UPR 8521-CNRS, Université de Perpignan, 52 Av. de Villeneuve, 66860 Perpignan, France.

**Résumé** L'objectif de cette étude est d'établir un modèle thermique dans une géométrie tridimensionnelle afin d'estimer la température de surface de matériaux à traiter par PACVD. Cette technique utilisée pour le traitement de surface d'antagonistes métalliques est brièvement présentée. Une démarche visant à déterminer les paramètres incertains (qui invalident le modèle) est exposée. Enfin, des perspectives relatives à cette étude préliminaire sont évoquées (métrologie, identification).

## Nomenclature

$\theta$	Température K	$\rho$	Densité volumique $\text{kg.m}^{-3}$
$C$	Chaleur massique spécifique $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$R_{\text{contact}}$	Résistance de contact $\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$
$\lambda(\theta)$	Conductivité thermique $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\varepsilon$	Coefficient d'émissivité
$h$	Coefficient d'échange convectif $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$	$\sigma$	Constante de Stefan $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

## 1. Introduction

Dans cette étude, il s'agit d'améliorer la connaissance d'un procédé de dépôt en phase gazeuse assisté plasma (PACVD) pour la réalisation de revêtements durs à faibles coefficients de frottement sur acier et/ou alliages métalliques. L'émergence et la conception d'unités pilotes de traitement de surface par PACVD passent nécessairement par la maîtrise des paramètres opératoires et une meilleure reproductibilité des dépôts. D'études précédentes ont montré que la température du substrat était l'un des paramètres clé contrôlant la microstructure et les propriétés du dépôt. Afin d'obtenir des cycles de chauffage reproductibles, il est nécessaire de disposer d'un modèle thermique fiable décrivant l'évolution spatio-temporelle de cet état. La difficulté réside en ce que les transferts d'énergie dus au gaz plasma et les transferts thermiques au sein du dispositif de chauffage nécessitent une identification pertinente. Le procédé étudié est brièvement présenté. Le modèle thermique est défini ; il conduit à un système d'équations aux dérivées partielles non-linéaires dans une géométrie 3D. Pour la résolution de ce système, la Méthode des Elements Finis est utilisée. Enfin, une méthode d'analyse de sensibilité à partir de plans d'expériences numériques est présentée, elle permettra de dégager l'influence des incertitudes des paramètres et d'adopter une stratégie d'identification. L'instrumentation pour l'identification des transferts thermiques est envisagée en instrumentant le porte-échantillon à l'aide de thermocouples et en mesurant les températures du système de chauffage par pyrométrie infrarouge. La température du gaz plasma sera estimée à l'aide de la spectroscopie optique d'émission.

## 2. Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté Plasma (PACVD)

Les techniques de dépôt par voie chimique (Chemical Vapor Deposition) ne cessent de se développer depuis une vingtaine d'années. Ainsi, on utilise de plus en plus la CVD tant pour la microélectronique (composés Silicium et III-V) et l'optique (fenêtres optiques infrarouge carbone) que pour les revêtements de protection mécanique ou thermiques (matériaux tels que carbones durs - carbures - oxydes - nitrures). La CVD consiste à mettre en présence du matériau à revêtir, un composé volatil, qui se dépose par réaction chimique [1].

En dépôt CVD conventionnel l'activation chimique est thermique (par chauffage du substrat, effet joule ou induction), les températures d'élaboration dépassent 1000°C. La PACVD est le cas particulier de la CVD dans lequel l'énergie est fournie par un champ électrique ou électromagnétique, générateur d'une décharge qui entretient un plasma froid [2] (milieu gazeux composé d'électrons énergétiques et de neutres majoritaires, de température proche de l'ambiante), d'où des températures d'élaboration proches de l'ambiante. De plus, la présence du plasma offre un grand choix de gaz à décomposer (précurseurs) [3].

Cette étude entre dans le cadre de la maîtrise d'un procédé PACVD d'élaboration de revêtements de carbure de silicium amorphes hydrogénés (a-SiC:H) à partir de mélanges Argon/Tétraméthylsilane – TMS ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). De tels films présentent des propriétés physiques intéressantes tel qu'une faible densité, une dureté élevée [4], et sous certaines conditions d'élaboration de faibles coefficients de frottement vis-à-vis d'un antagoniste acier [5]. L'obtention de tels films passe par la maîtrise de la phase plasma [6] et de la température de surface du substrat qui est un paramètre clé pour la qualité du dépôt [4].

La géométrie du réacteur étudié est décrite figure 1. Un tube de silice (100 mm de diamètre) traverse une cavité micro-onde (surfaguide) connectée à un générateur micro-onde ( $\nu = 2,45 \text{ GHz} - 1600 \text{ Watts}$ ). De l'argon permet l'entretien du plasma dans lequel le précurseur TMS est injecté coaxialement. Le tube de silice est fixé par l'intermédiaire d'une bride étanche à une chambre métallique ainsi qu'un sas d'introduction-extraction des échantillons. Ces derniers sont connectés au système de pompage. Le porte-substrat est situé à l'extrémité d'une canne de transfert motorisée. Le mélange Argon (à 90% du volume total) / TMS (à 10% vol) s'écoule dans le tube de silice à la vitesse moyenne de 2 m/s, plasma éteint, sous une pression de travail de 13,3 Pa.

La surface des échantillons à traiter est supposée régulée thermiquement. Pour ce faire, les substrats sont placés sur un porte-échantillon en acier fixé sur un matériau isolant. Ils sont chauffés en face arrière par une résistance chauffante en inconel (figure 2). Toutefois, il est délicat d'employer des thermocouples en face avant des surfaces plongées dans le plasma, ce qui limite la pertinence de la régulation. Il est donc nécessaire de disposer d'un modèle fiable permettant d'accéder à cette température de surface (où a lieu le dépôt) en fonction des échanges avec le reste du réacteur.

L'étude proposée consiste à appréhender les échanges thermiques dus à la galette chauffante hors plasma. Il s'agira de mettre en évidence les facteurs influençant la température de surface de l'échantillon au travers d'un plan d'expérience numérique, à partir du système d'équations associé à l'évolution thermique du système céramique, porte-échantillon et galette chauffante.

### 3. Modélisation

Dans ce qui suit, le modèle décrivant l'évolution de la température dans la partie céramique (domaine  $\Omega_1$ ) et dans le porte échantillon (domaine  $\Omega_2$ ) est brièvement décrit. Les dimensions sont (figure 2) :

- céramique : diamètre externe 70,9 mm ; diamètre interne 53,5 mm ; hauteur 16,5 mm ; hauteur interne 8.2 mm.
- porte - échantillon : diamètre 70.9 mm ; hauteur 4,7 mm.

Un point de l'espace est noté  $(x, y, z) \in \Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2$  et le temps est noté  $t \in T = (0, t_f)$ . Pour ne pas alourdir les équations, on notera  $\theta$  la température  $\theta(x, y, z, t)$  au point  $(x, y, z)$  à l'instant  $t$ . L'équation de la chaleur dans les deux domaines (indiqués  $i$ ) est :

$$\rho_i C_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} - \text{div}(\lambda_i(\theta_i) \text{grad}(\theta_i)) = 0 \text{ dans } \Omega \times T$$

La température initiale dans les deux domaines est supposée homogène :

$$\theta_i(t=0) = \theta_0 \text{ dans } \Omega$$

Les conditions d'échanges avec l'extérieur sont (voir figure 2) :

- sur  $\Gamma_1$ , des conditions de type convectif et radiatif sur la frontière en relation avec le reste du réacteur ( $n$  est le vecteur normal extérieur à la frontière) :

$$-\lambda_i(\theta_i) \frac{\partial \theta_i}{\partial n} = h(\theta_i - \theta_0) + \varepsilon_i \sigma (\theta_i^4 - \theta_0^4) \text{ sur } \Gamma_1 \times T$$

- sur  $\Gamma_2$ , frontière en contact avec l'extrémité refroidie de la canne de transfert à température supposée constante :

$$\theta_2 = \theta_{\text{froid}} = \text{cste} \text{ sur } \Gamma_2 \times T$$

- sur  $\Gamma_3$ , frontière en contact avec la galette chauffante à température supposée constante :

$$\theta_2 = \theta_{\text{chaud}} = \text{cste} \text{ sur } \Gamma_3 \times T$$

- sur  $\Gamma_4$ , des conditions de type radiatif sur la face latérale de la cavité (voir figure 2) :

$$-\lambda_1(\theta_1) \frac{\partial \theta_1}{\partial n} = \varepsilon_1 \sigma (\theta_1^4 - F_{\text{galette} \rightarrow \text{céramique}} \varepsilon_{\text{galette}} \theta_{\text{chaud}}^4) \text{ sur } \Gamma_4 \times T$$

où  $F_{\text{galette} \rightarrow \text{céramique}}$  est le facteur de forme entre la galette chauffante et la paroi latérale,

- sur  $\Gamma_5$ , des conditions de type radiatif sur la face inférieure de la cavité (voir figure 2) :

$$-\lambda_2(\theta_2) \frac{\partial \theta_2}{\partial n} = \varepsilon_2 \sigma (\theta_2^4 - F_{\text{galette} \rightarrow \text{acier}} \varepsilon_{\text{galette}} \theta_{\text{chaud}}^4) \text{ sur } \Gamma_5 \times T$$

où  $F_{\text{galette} \rightarrow \text{acier}}$  est le facteur de forme entre la galette chauffante et le porte-échantillon,

- Sur  $\Gamma_6$ , la frontière entre les deux domaines  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  :


$$-\lambda_i(\theta_i) \frac{\partial \theta_i}{\partial n} = \frac{1}{R_{\text{contact}}} (\theta_1 - \theta_2) \text{ sur } \Gamma_6 \times T$$

où  $R_{\text{contact}}$  traduit le contact thermique imparfait entre le porte échantillon et la céramique.

Ainsi, l'évolution de la température est régie par un système (S) d'équations aux dérivées partielles non-linéaire défini par l'équation d'état (1), la condition initiale (2) et les conditions aux limites (3)-(8).

Les propriétés thermophysiques du porte-échantillon (en acier 304L) sont données dans la littérature alors que pour la stumatite, il existe peu d'informations.

Tableau n°1 : Propriétés thermophysiques des différents milieux

		$\rho$	$C$	$\lambda$	$\varepsilon$
		$\text{kg.m}^{-3}$	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	
(domaine $\Omega_1$ ) Stumatite		2500	853.8	2.67	0.7
(domaine $\Omega_2$ ) Acier (304L)		7837	460.6	$0.0143\theta + 11.1$	0.35

En ce qui concerne les échanges radiatifs induits par la galette chauffante, on considère :

$$F_{\text{galette} \rightarrow \text{céramique}} = 0.43 \quad ; \quad F_{\text{galette} \rightarrow \text{acier}} = 0.736 \quad ; \quad \varepsilon_{\text{galette}} = 0.36$$

La résistance de contact entre la céramique et le porte-échantillon est estimée par le rapport  $R_{\text{contact}} = e/\lambda_{\text{air}}$  où  $e$  est l'épaisseur supposée du contact. A  $800\text{K}$ , pour  $e \leq 10^{-4}\text{m}$  et  $\lambda_{\text{air}} = 0.054\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , on a :  $R_{\text{contact}} \leq 0.00185\text{m}^2.\text{K.W}^{-1}$ .

Le coefficient d'échange convectif est supposé être de l'ordre de  $h \approx 5\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ .

Le système (S) est résolu en considérant les paramètres physiques définis précédemment. Le domaine géométrique retenu dans cette communication est axisymétrique mais la forme des porte-échantillons (voir figure 3) utilisés dans le réacteur conduit au développement d'un outil de simulation numérique 3D. Pour simuler le modèle présenté précédemment, la méthode des éléments finis est mise en œuvre. La bibliothèque d'éléments finis Modulef (développée par l'INRIA) est utilisée pour cette étude. Le maillage présenté figure 4 est une portion du système étudié (pour la simulation, un maillage beaucoup plus fin est généré). Le pas de temps est de 60s pour une durée de 20 minutes (les premières simulations ayant montré que le régime stationnaire était atteint).

Plusieurs paramètres du système (S) présentent une incertitude. Une méthode basée sur un plan d'expériences numérique est présentée afin de quantifier l'influence de l'incertitude d'estimation de certains facteurs sur la simulation de l'évolution thermique.

#### 4. Recherche des incertitudes rédhibitoires

La méthode des plans d'expériences numériques est présentée dans [8]. Une étude mettant en œuvre cette approche a été menée pour un procédé de traitement de surface de matériaux par voie thermique solaire [9].

Le système (S) fait intervenir 16 paramètres. Toutefois, les différentes incertitudes sur ces paramètres ne sont pas toutes de même nature. On peut différencier :

- les paramètres thermophysiques pour les deux matériaux considérés :  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_{\text{sole}}$ . Les incertitudes sont assez faibles d'après la littérature mais il faut prendre en compte la précision assurée par le fournisseur,
- les températures fixées dans (S) :  $\theta_0$ ,  $\theta_{\text{froid}}$ ,  $\theta_{\text{chaud}}$ . Les différentes erreurs proviennent :
  - pour  $\theta_0$  : de l'homogénéité du champ de températures initiales et de sa valeur pour l'échange convectif (température supposée à l'infini alors que les parois du réacteur sont proches),
  - pour  $\theta_{\text{froid}}$  : de la température de l'extrémité refroidie de la canne de transfert qui est supposée constante et uniforme,
  - pour  $\theta_{\text{chaud}}$  : de la température de la galette chauffante supposée uniforme,
- les facteurs de forme  $F_{\text{galette} \rightarrow \text{céramique}}$ ,  $F_{\text{galette} \rightarrow \text{acier}}$  dépendant de la géométrie du système,

- la résistance de contact  $R_{contact}$ , est une information globale sur le contact thermique imparfait entre les deux matériaux.
- le coefficient d'échange convectif  $h$  est une modélisation des échanges avec l'extérieur et difficile à quantifier. Il dépend en particulier des températures, des géométries, ...

Pour la suite de l'étude, certains facteurs n'ont pas été retenus :

- $\theta_{froid}$  : car dans la phase chauffage, l'incertitude sur le refroidissement de la céramique est moins influente que l'incertitude sur le dispositif de chauffe  $\theta_{chaud}$  (figure n°2).
- $\theta_0$  : car compte tenu des puissances délivrées et du temps retenu, la non uniformité du champ de température initiale ne doit pas être influente pour notre procédé. De même pour les échanges avec les conditions ambiantes faisant intervenir  $\theta_0$ , on étudie l'influence des facteurs multiplicateurs que sont  $h$ ,  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ .
- $\varepsilon_{galette}$ ,  $F_{galette \rightarrow céramique}$ ,  $F_{galette \rightarrow acier}$  : car ce sont des termes multipliant  $\theta_{chaud}^4$ .

Les facteurs retenus sont donc au nombre de 9 :  $(\theta_{chaud})$ ,  $(\lambda_1)$ ,  $(\rho_1 C_1)$ ,  $(\varepsilon_1)$ ,  $(\lambda_2)$ ,  $(\rho_2 C_2)$ ,  $(\varepsilon_2)$ ,  $(R_{contact})$ ,  $(h)$ ; les autres paramètres étant considérés comme certains. Le plan d'expériences a pour objectif de déterminer quelle est l'influence de l'incertitude des 9 facteurs sur l'évolution de température du porte-échantillon. Il consiste à réaliser des simulations numériques en faisant varier les facteurs entre deux valeurs (appelées niveaux - et +). On considère les niveaux suivants :

Tableau n°2 : Plan d'expériences retenu pour les simulations

	$\theta_{chaud}$	$\lambda_1$	$\rho_1 C_1$	$\varepsilon_1$	$\lambda_2$	$\rho_2 C_2$	$\varepsilon_2$	$R_{cont.}$	$h$
	K	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup>		W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	J.m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup>		m <sup>2</sup> .K.W <sup>-1</sup>	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
Niv. 0	1000	2,67	2,1.10 <sup>6</sup>	0,7	0.0143 $\theta$ +11.1	3,6.10 <sup>6</sup>	0,35	0,00185	5.05
Niv. +	+10%	+50%	+20%	+20%	+10%	+10%	+10%	+50%	10
Niv. -	- 10%	- 50%	- 20%	- 20%	- 10%	- 10%	- 10%	- 50%	0,1

Si toutes les simulations avec les niveaux - et + des 9 facteurs étaient réalisées, il faudrait effectuer  $2^9$  expériences (512 simulations). On peut, en pratique, travailler raisonnablement avec un ensemble de  $2^{9-5}$  simulations (on parle alors de plan fractionnaire). Cet ensemble pourra être complété par un plan complémentaire, soit 16 simulations de plus, pour affiner les résultats. Pour ces différentes notions, on peut se référer à [10], [11] et [12].

## 5. Perspectives

Cette étude tend à améliorer la connaissance d'un procédé de dépôt en phase gazeuse assisté plasma (PACVD) pour la réalisation de revêtements durs à faibles coefficients de frottement. Une modélisation des phénomènes thermiques intervenant hors plasma a été proposée. Une méthodologie inspirée de la technique des plans d'expériences numériques est actuellement mise en œuvre. Son objectif est de répertorier les paramètres dont l'incertitude invalide le modèle. La suite de cette étude consistera à identifier ces paramètres. Pour ce faire, on mettra en œuvre des mesures de températures par thermocouples (hors plasma), par pyrométrie infrarouge (permettant aussi d'estimer les émissivités des différents matériaux constituant le dispositif de chauffage) et enfin par spectroscopie optique d'émission pour les profils de température du gaz plasma.

## Références

- [1] J.L.JAUBERTEAU, Thèse de l'Université de Limoges (1988).
- [2] A.RICARD, Plasmas réactifs, SFV Editeur (1995).
- [3] A.GRILL, Cold plasma in materials fabrication, IEEE Press (1993).
- [4] S.SCORDO, M..DUCARROIR, L.THOMAS, R.BERJOAN, J.L.JAUBERTEAU, Dépôts par plasma CVD micro-onde à partir de mélanges TMS/argon : influence des paramètres expérimentaux. Les Annales de chimie, Science des matériaux, vol 23 (5-6), pp 733-742 (1998).
- [5] C.BOHER, M.DUCARROIR, T.GREGOIRE, S.SCORDO. Comportement en frottement sec de dépôts  $\text{SiC}_x(\text{H})$  ( $1,5 < x < 3$ ) élaborés par PACVD micro-onde sur acier. Les Annales de chimie, Science des matériaux, vol 23 (5-6), pp 879-890 (1998).
- [6] L.THOMAS, J.M.BADIE, M.DUCARROIR, N.BERGER. Approach of the microwave PACVD of TMS by in situ OES. Le Vide : science, technique et applications, 295, suppl., pp 149-151 (2000).
- [7] P. SCHIMMERLING, J.C. SISSON, A. ZAIDI. Pratique des plans d'expériences. Ed. Lavoisier (1998).
- [8] L. AUTRIQUE, C. CHAUSSAVOINE, A. FERRIERE. Materials surface thermal treatment by solar energy : estimation of influent parameters. 2ème congrès européen de génie des procédés (ECCE 2), Montpellier, France, (1999).
- [9] D. BENOIST, Y. TOURBIER, S. GERMAIN-TOURBIER. Plans d'expériences : construction et analyse. Ed. Lavoisier, pp.700, (1994).
- [10] J. GOUPY. La méthode des plans d'expériences. Ed. Dunod, pp.303, (1996).
- [11] G. SADO, M.C. SADO. Les plans d'expériences. afnor technique, pp.266, (1991).

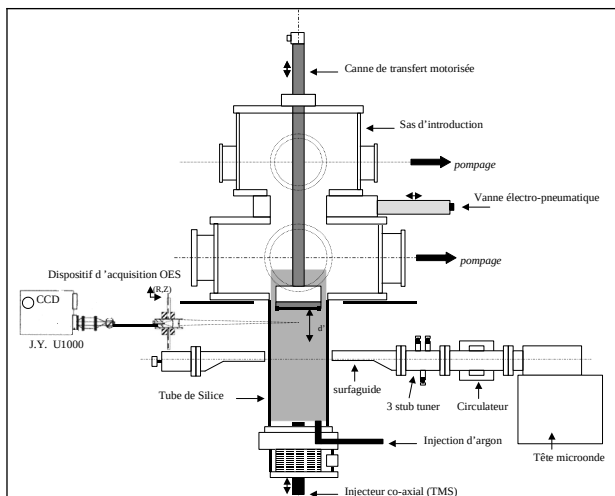


Figure 1 : Détail du réacteur

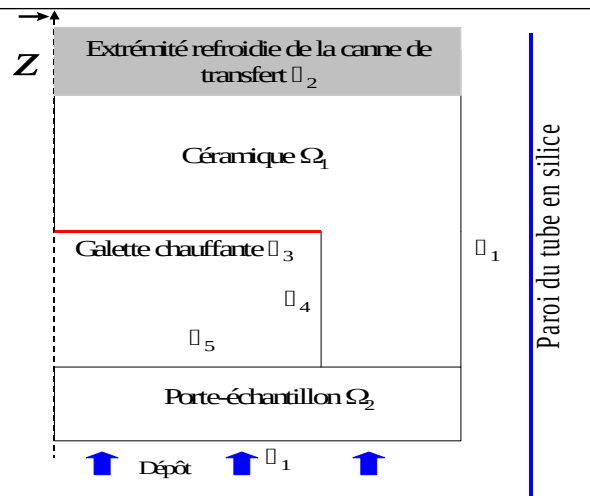


Figure 2 : définition du domaine cylindrique et des conditions aux limites (porte-échantillon & céramique)

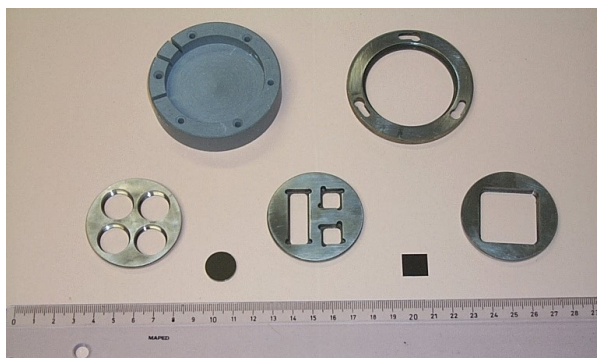


Figure 3 : céramique (stumatite), différents porte-échantillons, substrats (acier, silicium)

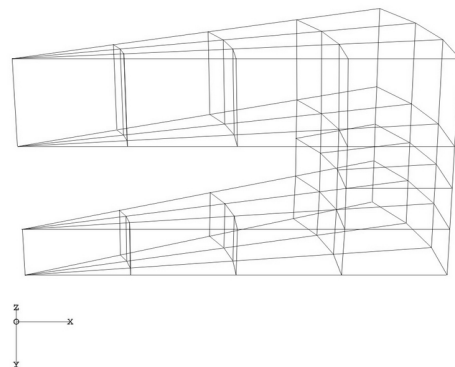


Figure 4 : exemple de maillage généré par Modulf

