

Les dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse

par S. Audisio

(Laboratoire de physicochimie industrielle, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex)



Le procédé de dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (C.V.D.= Chemical Vapor Deposition) est connu et utilisé depuis la fin du siècle dernier (1, 2, 3, 4, 5). Ce n'est pourtant que depuis une vingtaine d'années qu'il connaît un grand développement à la suite des travaux des chercheurs de l'Institut Battelle (6, 7). Ces dernières années, de nombreuses études ont été faites pour développer industriellement certaines applications du procédé. Plusieurs congrès (8, 9,

10, 11) lui ont été consacrés, le dernier en date étant celui d'Atlanta (Géorgie, U.S.A., 10-13 oct. 1977).

Le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence du revêtement. Ce procédé permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants.

Le but de cet article est de faire le point sur les mécanismes et les techniques de formation des dépôts obtenus par C.V.D., ainsi que d'en donner les principales caractéristiques.

Les derniers développements des dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse feront l'objet d'une autre étude.

1. Les réactions chimiques

Lors d'un dépôt à partir d'une phase gazeuse, les réactions chimiques susceptibles de se produire sont de trois types. Elles sont indiquées dans le tableau I, ainsi que les caractéristiques principales qui s'y rattachent.

Une analyse complète de la réaction chimique peut être envisagée avant la réalisation pratique si l'on connaît :

a) la composition exacte des phases, gazeuses et déposées, dans les conditions expérimentales,

Tableau I

Nous avons adopté la notation suivante :

$\langle M \rangle$ Corps M à l'état solide pur.

(M) Corps M à l'état gazeux.

M Corps M, sans indication particulière sur son état.

$[M]_N$ Corps M en solution solide avec le corps N.

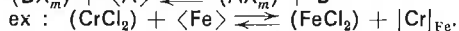
M_xN_y composé de composition définie.

$[A, B, C, \dots]$ produit A, B ou C ou une combinaison de ces éléments.

Types de réactions

Caractéristiques

I. Réactions de déplacement.

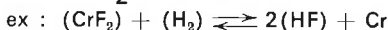
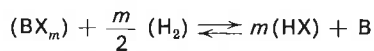


● Il peut y avoir départ d'une partie du substrat sous forme d'un composé volatil.

● La concentration de l'élément déposé dépend de l'activité de ce matériau et des pressions partielles des composés gazeux. De ce fait, elle peut être limitée en pratique.

II. Réactions de réduction ou d'oxydation

2.1. Réduction d'halogénures par l'hydrogène ou des métaux (Cd, Zn, K...)



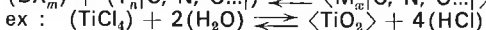
● Les réactions 2.1 et 2.2 sont très employées.

● Les composés volatils employés sont les halogénures métalliques, les carbonyles ou les oxyhalogénures.

● Les métaux réducteurs risquent de polluer les dépôts (formation de composés intermétalliques ou de solutions solides par exemple).

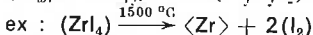
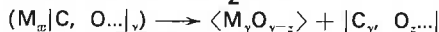
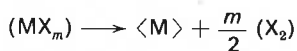
● Les réactions de réduction sont dans certains cas, catalysées par le substrat. Cette action catalytique décroît généralement avec la croissance du revêtement (diminution de l'activité du matériau de base). Les réactions peuvent alors être freinées même bloquées.

2.2. Réaction d'halogénures avec un gaz contenant du carbone, de l'azote, du bore, du silicium ou des composés oxygénés.



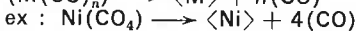
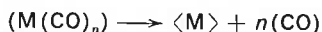
III. Réactions de décomposition thermique ou de dismutation.

3.1. Décomposition à haute température d'halogénures ou de composés oxygénés.



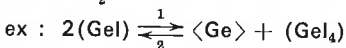
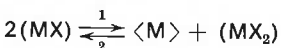
● Le composé volatil est décomposé au contact du substrat chaud, avec précipitation sur celui-ci du résidu non gazeux. La température du substrat ne doit pas être trop supérieure à celle de décomposition du gaz afin d'éviter qu'elle se produise dans une zone trop éloignée du substrat (problème d'adhérence).

3.2. Décomposition à basse température de composés carbonyles, d'hydrures ou d'organométalliques, etc...



● Même remarque que ci-dessus. Action catalytique possible du substrat.

3.3. Dismutation



● Quand la température varie, l'équilibre de cette réaction se déplace dans le sens 1 si la température décroît, dans le sens 2 si la température croît.

b) les données thermodynamiques relatives aux différentes phases en présence.

c) la grandeur et la nature des paramètres cinétiques.

Dans le cas où plusieurs réactions chimiques sont possibles, la comparaison de la variation d'enthalpie libre des diverses réactions en fonction de la température, se fera commodément si les données sont présentées sous forme de courbes. H.J.T. Ellingham (12), le premier, a publié un diagramme comparatif des enthalpies libres standards de formation des oxydes et des sulfures, à partir de leurs constituants. F.D. Richardson (13, 14) (carbures et oxydes), H.H. Kellogg (15), T.P. Hoar et E.A.G. Croom (16) (chlorures), M. Olette (17) (carbures et nitrures), C.E. Wicks et F.E. Block (18) (halogénures, carbures et nitrures) ont repris l'idée et publié les diagrammes complets relatifs aux oxydes, carbures, nitrures et halogénures.

les réactions chimiques à mettre en œuvre et choisir un composé volatil.

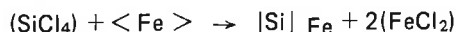
Notons cependant, que nous ne connaissons pas toujours avec une grande précision la composition de la phase gazeuse ni celle des produits formés dans les conditions expérimentales. Par ailleurs, les données thermodynamiques sur tels ou tels composés sont parfois imprécises voire inexistantes ; c'est souvent le cas pour les données sur les enthalpies libres de formation des composés intermétalliques.

Enfin, une autre limite à l'application de la thermodynamique est due au fait que l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint, en particulier lorsqu'il y a condensation de composés volatils dans des zones froides de l'installation, en dehors de la zone réactionnelle, ou encore, lorsque les gaz sont évacués rapidement.

Ces diagrammes sont particulièrement pratiques pour prévoir

D'une manière générale, il faudra donc se montrer très prudent dans l'interprétation des résultats des calculs thermodynamiques.

Si par exemple, nous considérons le dépôt de silicium sur substrat de fer à partir d'un mélange gazeux de tétrachlorure de silicium (SiCl_4) et d'argon (19) le calcul thermodynamique qui ne tiendrait compte que de la réaction chimique suivante :



conduirait à des résultats incomplets et erronés. Il faut en effet

2. Cinétique du dépôt

Si la thermodynamique est un moyen intéressant pour analyser la possibilité d'un dépôt, il ne faut pas perdre de vue que la mise en œuvre du procédé, d'un point de vue pratique dépend de la cinétique de sa formation.

Généralement, on s'accorde à considérer que le dépôt chimique en phase gazeuse est la résultante de plusieurs processus concomitants réagissant les uns sur les autres, à savoir :

1. Diffusion en phase gazeuse des réactifs vers le substrat,
2. Sorption d'une ou de plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat,
3. Réaction chimique, nucléation, germination,
4. Diffusion dans le substrat des atomes déposés à sa surface (si la température est suffisamment élevée et si la diffusion à l'état solide est possible),
5. Désorption de produits volatils formés lors de la réaction,
6. Diffusion de ces produits volatils, à travers la couche limite* vers la phase gazeuse.

Les étapes 1 et 6 ne sont pas indépendantes puisque la diffusion en phase gazeuse des réactifs affecte la diffusion des produits volatils formés et inversement. L'analyse de ces étapes oblige à considérer la diffusion de gaz dans la couche limite en avant de l'interface solide-gaz.

Ce modèle de diffusion de gaz à travers la couche limite est celui généralement admis (7). Les équations utilisées pour décrire la diffusion des gaz sont celles développées au siècle dernier par Stefan (20) et Maxwell (21). Pour un mélange de n constituants, il y a $(n-1)$ équations qui relient les gradients de concentrations des espèces i aux flux molaires \vec{J}_i et aux coefficients de diffusion binaires D_{ij} des autres constituants du mélange :

$$x_i = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{RT}{PD_{ij}} (x_i \vec{J}_j - x_j \vec{J}_i) \quad (\text{I})$$

(R : constante des gaz parfaits, T : température, P : pression totale).

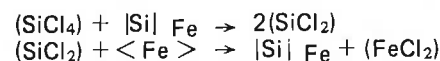
En plus de ces $(n-1)$ équations, il existe une relation entre les fractions molaires x_1, x_2, x_{n-1} des n constituants :

$$\sum_1^n x_n = 1 \quad (\text{II})$$

Les solutions analytiques d'un tel système d'équations différentielles du premier ordre, simultanées et linéaires, que constitue les équations de Stefan-Maxwell sont très nombreuses, mais dès que le nombre de constituants croît, ces solutions deviennent

* La couche limite est la fraction d'espace gazeux au voisinage de la surface solide où la composition des gaz diffère de la composition moyenne globale de la phase gazeuse. En d'autres termes, c'est là que se trouve localisé le gradient de concentration des gaz qui diffusent.

considérer, non seulement la réaction ci-dessus, mais encore des réactions du type



et tenir compte de la nature du composé intermétallique fer-silicium qui se forme Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi . L'enthalpie libre de formation de ces composés est d'ailleurs très mal connue.

difficiles à utiliser. Aussi des approximations du type

$$V = D \frac{\Delta C}{\delta} \quad (\text{III})$$

sont souvent proposées (8-11) (V : flux de diffusion d'une des espèces chimiques, ΔC gradient de concentrations dans la couche limite δ , D : coefficient de diffusion de cette espèce dans le mélange gazeux).

Les étapes 2 et 5, adsorption et désorption, des espèces gazeuses suivent évidemment les lois générales de la sorption sur les surfaces solides. Les phénomènes d'adsorption peuvent revêtir une très grande diversité : absorption physique et/ou adsorption chimique, édification d'une couche mono-atomique ou monomoléculaire et/ou édification de films multimoléculaires. Il n'existe pas d'équations expérimentales générales pour justifier la forme des isothermes d'adsorption, par contre, dans telles ou telles régions de l'isotherme, le choix est souvent possible à faire entre différentes équations : équations de Langmuir, de Freundlich, de Brunauer, Emmet et Teller, etc... (22, 23, 24).

Le choix des sites d'adsorption des molécules gazeuses est déterminé par la disposition des atomes à la surface du substrat et dépend par conséquent de l'orientation cristallographique de celle-ci. La constitution du film d'adsorption et sa cinétique sont conditionnées entre autres par cette différenciation des faces cristallines vis-à-vis de l'adsorption. Ultérieurement, le passage de l'état film adsorbé à l'état film mince de l'élément déposé s'opèrera avec plus ou moins de facilité suivant l'orientation cristallographique de la surface du substrat. Sous certaines conditions, les germes de la phase solide pourront même être orientés par le substrat et croître de façon épitaxiale (25) (Figures 1 et 2) (analogie avec la formation de germes épitaxiaux d'oxydes lors de l'oxydation des métaux (26)).

Les imperfections de surface (piqûres, rayures de polissage...) et les imperfections chimiques perturbent le début des réactions

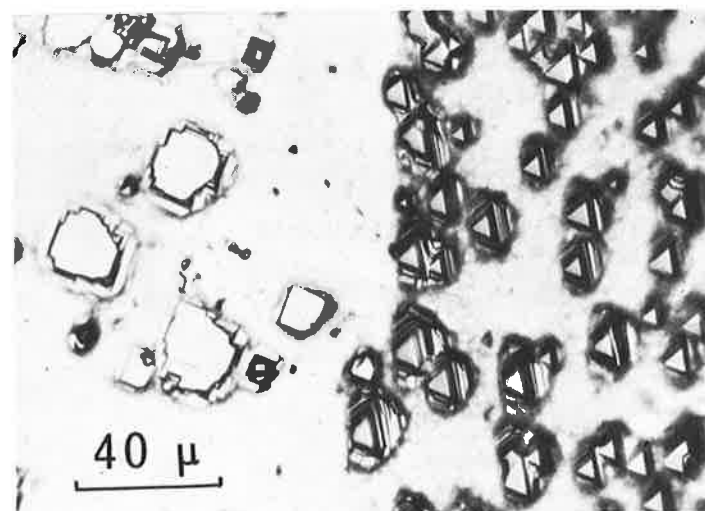


Figure 1. Cristaux de siliciure Fe_3Si orientés par le métal sous-jacent.

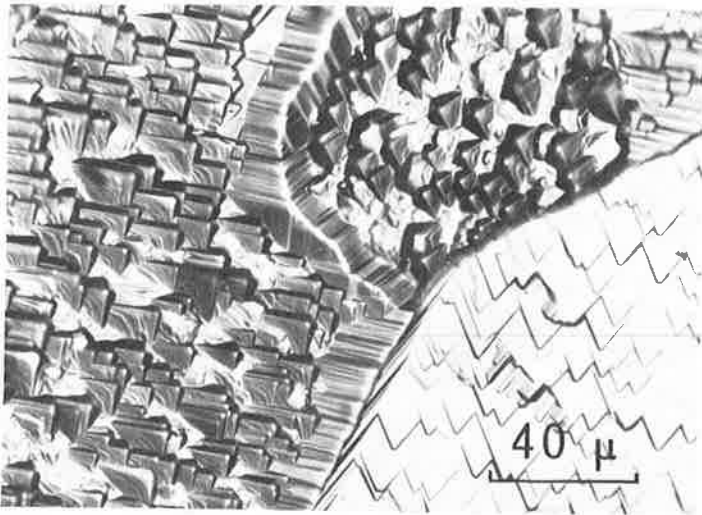


Figure 2. Dénivellations aux limites inter cristallines.

hétérogènes. Les rayures de polissage sont des sites préférentiels de germination (19).

Notons par exemple qu'un sablage léger confère à des échantillons de molybdène, soumis à une siliciuration superficielle une plus grande réactivité qu'un polissage métallographique (27).

Les joints de grains jouent également un rôle très important aussi bien sur la réaction chimique que lors de la diffusion. G. Monnier et M. Papapietro (28) ont mis en évidence des sites de germination de la phase α lors de la cémentation en phase gazeuse du fer par le chrome. La phase α se développe à partir des germes situés au creux des joints de grains γ , de préférence à la jonction de trois d'entre-eux. L. Vandenbulke (29, 30) montre que la nucléation du bore sur du tantale à partir de la phase gazeuse BCl_3 commence préférentiellement sur les joints de grains puis s'étend à la surface des grains à une vitesse qui dépend de leur orientation cristalline.

L'étape 3 dépend de la cinétique de la réaction proprement dite.

Quant à l'étape 4, diffusion à l'état solide des atomes déposés, elle est sous la dépendance des équations de diffusion de Fick (31, 32).

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (IV)$$

$$\text{et } \frac{\partial c}{\partial t} = \text{div} (D \vec{\text{grad}} c) \quad (V)$$

La loi IV exprime que le flux d'atomes J , en régime permanent, d'une espèce A à travers une section unité dans le réseau cristallin est proportionnel au gradient de concentration de cette espèce. Le coefficient de proportionnalité D est le coefficient de diffusion, qui peut être représenté en fonction de la température par une fonction exponentielle de la forme :

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

où Q = énergie d'activation du système,
 R = constante des gaz parfaite,
 T = température absolue à laquelle se produit la diffusion,
 D_0 = facteur de fréquence.

Pour des régimes transitoires, on utilise la deuxième loi de Fick V qui est à la base de tous les calculs permettant de relier la concentration $C(x,t)$ à l'abscisse x et au temps t . La solution $C(x,t)$ dépend évidemment des conditions initiales et des conditions aux limites imposées par l'expérience.

En particulier, si le couple substrat (A) - élément déposé (B)

présente un diagramme binaire à plusieurs domaines α, β, γ (Figure 3), il apparaît dans la zone de diffusion des couches successives correspondant aux diverses phases stables à la température de diffusion, dans un ordre conforme à celui du diagramme d'équilibre.

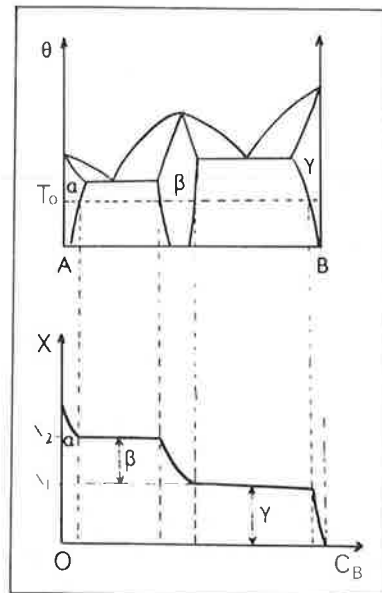


Figure 3. Diagramme d'équilibre d'un système AB et courbe concentration (C_B) - distance (x) d'un couple A/B recuit à la température T_0 .

On n'observe pas cependant dans le couple de diffusion de domaine à deux phases (p. ex. $\alpha + \beta$). Ceci se traduit par des discontinuités (x_1, x_2) dans la courbe donnant la concentration en élément B dans A, en fonction de la profondeur de pénétration x . Chaque plan de discontinuité x_1, x_2 migre en profondeur suivant une loi parabolique du temps.

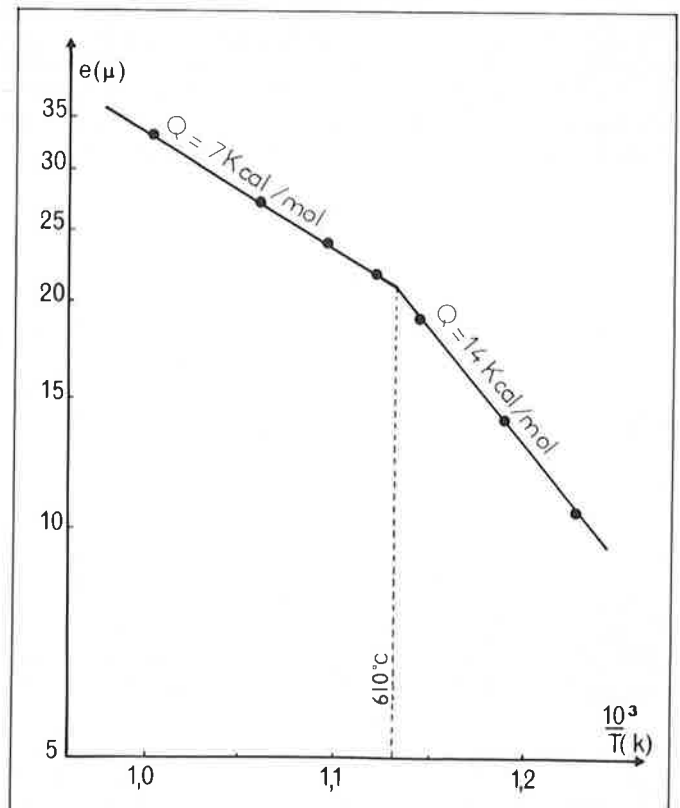


Figure 4. Croissance de FeSn à temps constant (4 h) en fonction de l'inverse de la température absolue.

Il est bon de signaler que certaines phases stables peuvent n'apparaître qu'à l'état submicroscopique et n'être point visible au microscope optique. L'apparition de ces phases influe néanmoins sur la cinétique globale de la réaction.

Par exemple, lors du dépôt chimique en phase gazeuse d'étain sur le fer (33), l'apparition du composé submicroscopique Fe_3Sn_2 à la température de 610 °C se traduit par une discontinuité dans la courbe de croissance du seul composé visible $FeSn$ (Figure 4).

Comme toujours, c'est l'étape la plus lente qui impose sa vitesse au processus global. Par exemple, l'étape limitant la vitesse de dépôt du zirconium et du titane par le procédé Van Arkel est la diffusion des réactifs gazeux (34). L. Vandenbulcke, B. Lefebvre et G. Vuillard (35) dans le cas d'un dépôt de zirconium sur du graphite à partir d'une phase halogénée montrent que l'étape limitative est dans ce cas la réaction de surface. C'est par contre la diffusion à l'état solide qui est l'étape limitant les dépôts de chrome à partir d'halogénures (36, 37).

Si l'on s'accorde à considérer les dépôts chimiques en phase gazeuse comme la résultante de processus de diffusion, de sorp-

tion et de réactions chimiques hétérogènes, il ne faut pas oublier que, dans certains cas, il est nécessaire également d'envisager des réactions chimiques homogènes au sein de la phase gazeuse (38, 39, 40). K.J. Sladek (41) a proposé un modèle dans le cas limite où la réaction chimique se produit essentiellement dans la phase gazeuse. Il envisage le cas où les molécules du produit solide formées par la réaction peuvent soit diffuser vers le substrat et former un film, soit réagir entre elles dans la phase gazeuse et former une poudre qui se condense. L'importance relative de la formation de poudre est liée essentiellement aux conditions expérimentales.

G. Cochet (42) lors de l'étude de la synthèse du nitrure de silicium par pyrolyse d'un mélange gazeux constitué de silane et d'ammoniac, confirme le rôle important de la réaction homogène. Ceci impose de mettre en œuvre des techniques de prélèvement appropriées de la phase gazeuse, afin de suivre correctement l'évolution des espèces et des produits.

L'analyse de cette évolution montre dans cette étude que la réaction chimique s'amorce en phase gazeuse pour s'achever au niveau du substrat.

3. Les techniques de formation des dépôts chimiques en phase gazeuse

Les procédés de formation des dépôts se divisent en deux grandes catégories : les procédés dits «statiques» et les procédés dits «dynamiques».

3.1. Les procédés dits «statiques».

Dans ce type de procédé, la pièce à recouvrir est mise dans une enceinte close, en contact avec un ciment généralement constitué par le mélange de l'élément donneur et d'un agent chimique convenablement choisi. Cet agent chimique, à la température de traitement, réagit avec l'élément donneur pour former *in situ* le composé gazeux du ou des corps à déposer.

Illustrons ceci par l'exemple de la cémentation par le chrome (chromisation) :

Le procédé ONERA de cémentation (43, 44) s'effectue industriellement à des températures de l'ordre de 950 °C à 1050 °C. Le plus souvent, les échantillons sont mis en contact avec du chrome pur en grains. Un ciment constitué de fluorure d'ammonium (NH_4F) est placé à la partie inférieure de «caisses» semi-étanches qui sont chauffées sous atmosphère protectrice d'hydrogène ou d'ammoniac (Figure 5). Au cours de la montée en température, le fluorure NH_4F se sublime puis se dissocie.

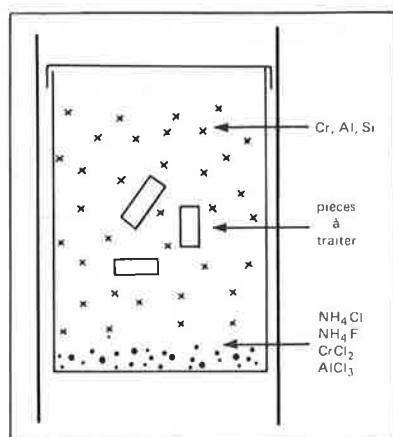
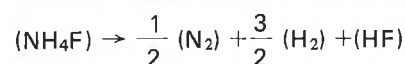
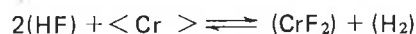


Figure 5. Dispositif statique isotherme pour dépôt de chrome, aluminium, silicium...

Le fluorure d'hydrogène attaque le chrome en grains placé à proximité, du fluorure de chrome volatil se forme :

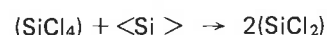


Le mécanisme d'apport du chrome à la surface du fer est alors le suivant :



Ce procédé est *isotherme* et l'élément solide est transporté par l'intermédiaire d'un composé gazeux vers la surface de la pièce à revêtir qui participe généralement à la réaction, ou tout au moins qui la catalyse.

Il existe aussi parmi les procédés «statiques» des procédés *non isothermes* dans lesquels l'enceinte close se compose d'au-moins deux compartiments à des températures différentes T_1 et T_2 qui favorisent des réactions de dismutation (Fig. 6). Un équilibre hétérogène est établi dans le compartiment B à la température T_1 à la surface du matériau donneur, par exemple du silicium, grâce à l'arrivée de $SiCl_4$ vaporisé dans le compartiment A.



Le produit gazeux de la réaction ($SiCl_2$) diffuse vers la surface à revêtir qui se trouve dans le compartiment C à la température

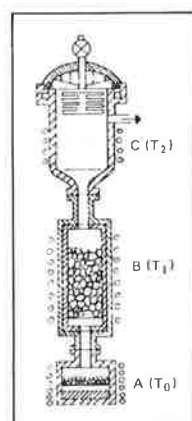


Figure 6. Dispositif expérimental statique non isotherme (61).

$T_2 < T_1$ où la réaction



se produit, permettant le dépôt de silicium sur le substrat (fig. 6).

3.2. Les procédés dits «dynamiques»

Dans ce type de procédé, l'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par la circulation du mélange gazeux du ou des corps à déposer, préalablement formé à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle et amené par convection forcée sur la surface solide à revêtir.

Une installation industrielle comprend schématiquement :

- une partie correspondant à la distribution des gaz, avec des systèmes de réglage fin des débits (robinets à pointeau...) et de purification de ces gaz (p. ex. : tamis moléculaire pour des traces d'eau et four contenant des copeaux de titane-zirconium pour des traces d'oxygène et d'azote dans de l'argon).
- une enceinte où se forme dans des proportions adéquates le mélange gazeux : gaz vecteur-composé volatil du matériau à déposer (saturateur, évaporateur, mélangeur, etc...).
- un bâti comprenant l'enceinte de réaction avec la buse d'arrivée des gaz, le porte-substrat, le dispositif de chauffage (four induction-four à radiation) et généralement un groupe de pompage moléculaire pour éliminer les gaz après réaction. Ces gaz parfois nocifs doivent être piégés. On utilise pour cela des absorbants chimiques, des pièges cryostatiques ou thermiques.
- des appareils d'analyse et de mesure (chromatographie en phase gazeuse, spectromètre de masse, interféromètre différentiel, strioscope...).

Le mélange gazeux peut être réalisé de diverses façons suivant la nature du composé du matériau à déposer.

a) Si ce composé est gazeux (p. ex. : WF_6 , BCl_3 ...), il peut être mélangé dans des proportions adéquates avec un gaz vecteur qui peut avoir un rôle protecteur en ce sens qu'il empêche l'oxydation (argon, hélium, hydrogène) (Figure 7).

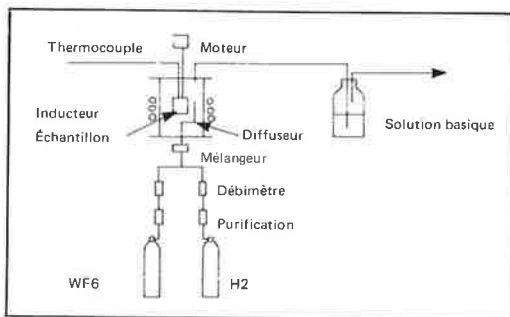


Figure 7. Dispositif expérimental de dépôt de tungstène sur du graphite (59).

4. Caractéristiques des dépôts obtenus

4.1. Nature des dépôts

Elle dépend du mode d'élaboration et des réactions chimiques qui interviennent :

- Si le dépôt est formé directement à partir de la phase gazeuse (réactions homogènes), sans réaction du dépôt avec le substrat ni diffusion à l'état solide, il se compose d'une couche, suivant le cas, de métaux, nitrures, siliciures, borures, carbures, oxydes, etc...
- Si le dépôt est formé par réactions hétérogènes, et/ou s'il y a diffusion à l'état solide, il peut être la juxtaposition de plusieurs couches de compositions différentes : solutions solides, composés métalliques, composés semi-métalliques, etc...

b) Si ce composé est liquide, on le place dans un saturateur à température constante dans lequel on fait barboter un gaz porteur. On peut aussi opérer par diffusion de la vapeur dans le gaz porteur. La composition du mélange gazeux dépend de la tension de vapeur du liquide et est fixée par la température du saturateur.

Un autre procédé consiste à introduire le composé liquide à l'aide d'un vibreur dans une chambre d'évaporation où il est mélangé avec un gaz porteur. Le mélange gazeux passe dans un purificateur qui est maintenu à température constante. La composition du mélange gazeux est ainsi fixée (Figure 8).

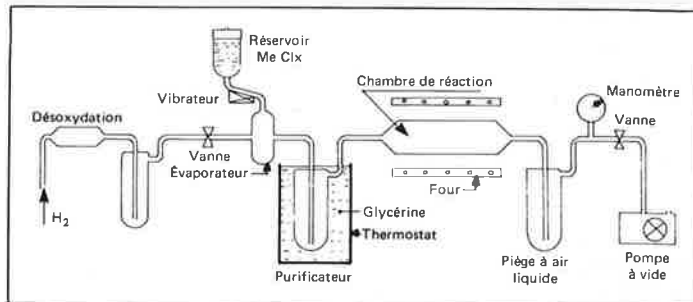


Figure 8. Dispositif expérimental de dépôt de métaux réfractaires Mo, Nb, Ta, W (60).

c) Si le composé est solide, on le place dans une enceinte à température constante telle que la tension de vapeur soit importante. Le gaz porteur circulant dans cette enceinte se charge en vapeur du composé. Le mélange ainsi obtenu est envoyé dans la chambre réactionnelle (Figure 9).

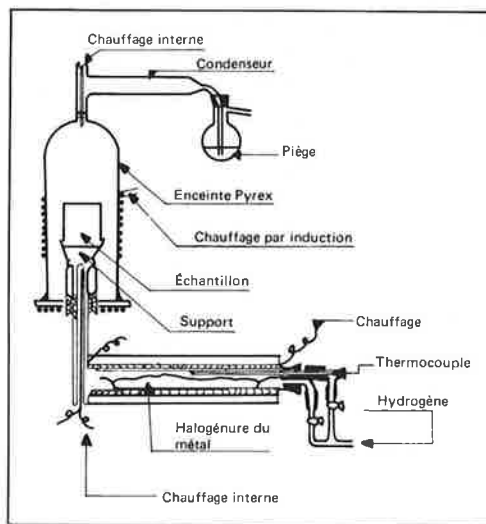


Figure 9. Dispositif expérimental d'après Powell (6).

Des exemples sont donnés sur les figures 10 et 11. La figure 10 montre le dépôt de nickel obtenu par décomposition thermique du nickel carbonyle sur une céramique poreuse (50). La figure 11 montre la couche de diffusion formée lors de la cémentation d'un acier par le chrome (36). Cette couche de diffusion se compose en réalité de deux couches, l'une de quelques microns d'épaisseur de carbure de chrome, Cr_{23}C_6 , l'autre qui occupe le reste de la couche, de carbure mixte de chrome et de fer $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{C}_3$.

Lors du dépôt de bore sur substrat de molybdène à partir de la réduction du trichlorure de bore par l'hydrogène (30), il se forme deux borures MoB et Mo_2B_5 .

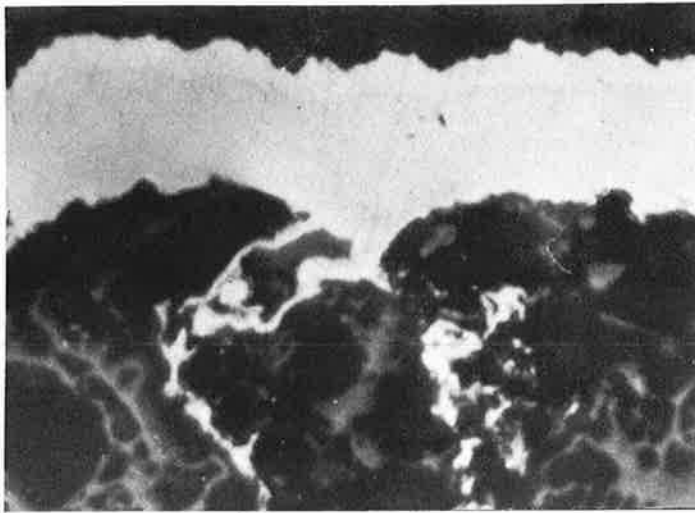


Figure 10.

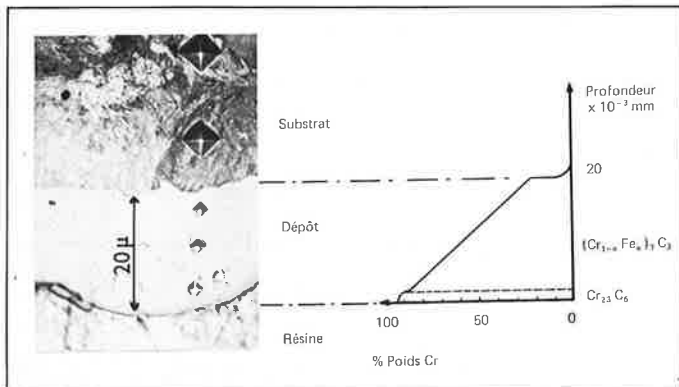


Figure 11. Acier au carbone XC 110, cémenté par le chrome pendant 4 h à 1050 °C.

Les principaux matériaux que l'on peut obtenir par dépôts chimiques en phase gazeuse et les procédés pour l'obtention de ces dépôts sont consignés dans le tableau II (46).

4.2. Propriétés géométriques, structurales et mécaniques

Le procédé de dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse permet la réalisation aussi bien de dépôts minces (quelques centaines d'Angströms), épais (plusieurs millimètres) que de poudre fine de grande pureté. La vitesse de formation des dépôts peut être très variable (de quelques microns à quelques centaines de microns par minute). L'uniformité des dépôts dépend essentiellement d'une bonne homogénéité de la température du substrat et également du bon renouvellement de la phase gazeuse (ce qui est plus difficile à obtenir qu'une bonne uniformité de la température).

La pureté des métaux et la stœchiométrie des composés obtenus par dépôts chimiques en phase gazeuse sont en principe très élevées. Elles peuvent cependant être altérées :

- par les impuretés des gaz utilisés, ou celles du substrat,
- par la réaction elle-même, qui peut libérer un élément indésirable qui pollue le dépôt.

Les impuretés telles que l'oxygène, la vapeur d'eau, l'azote, l'hydrogène, le carbone dans l'atmosphère gazeuse ou dans le substrat influent sur la nature, la forme et les propriétés des dépôts. M. Ayl (47) a montré, lors de la cémentation du fer par le chlorure de bore, que des traces de carbone dans le fer, favorisent la formation du carboborure $Fe_3(B,C)$. Seule l'élimination quasi totale de carbone (moins de 0,001 %) permet de développer en surface du bore cristallisé.

Tableau II

Matériaux déposés	Procédés de dépôt
Métaux : Cu, Be, Al, Ti, Zr, Hf, Th, Ge, Sn, Pb, Va, Nb, Ta, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, U, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Pt, alliages Cr + Al + Ta ; Cr + Si.	a) déplacement ou échange à partir d'halogénures b) réduction d'halogénures du métal c) décomposition thermique d'halogénures ou de composés carbonyles du métal.
Carbures de : Be, B, Si, Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Fe.	a) cémentation du métal par des hydrocarbures b) décomposition thermique d'un halogénure du métal sur une surface de carbone ou graphite suivie d'une diffusion c) dépôt direct du carbure sur la surface chauffée à partir : ● des mélanges halogénures + H_2 + hydrocarbures ● par pyrolyse de composés organométalliques carbonés.
Nitrures de : Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Be, B, Al, Si, Va, Fe.	a) cémentation du métal par de l'azote, de l'ammoniac ou par le mélange $N_2 + H_2$ b) dépôt direct de nitrure sur la surface chauffée à partir du mélange halogénure + N_2 (+ H_2).
Borures de : Al, Si, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, alliages terres rares.	a) dépôt direct à partir de mélanges : composés volatils du bore + hydrogène b) boruration de la surface du matériau de base : ● par réduction d'un halogénure de bore ● par décomposition thermique d'un halogénure, d'un hydrure (diborane), d'un composé organométallique (triméthylbore).
Siliciures de : Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Fe, Cr, Ni, Cu, Be, Al, Hf, Th, V, Mn, Co, terres rares et Pt.	a) co-dépôt par réduction ou décomposition thermique d'un mélange d'halogénures du métal et du silicium b) déposition du silicium par déplacement ou réduction depuis un halogénure, suivie d'une diffusion.
Oxydes de : Al, Si, Ti, Sn, B, Zr, Fe, Mg, Th, Al + Zr.	a) pyrolyse d'un composé oxygéné $M C, H, O \xrightarrow{\Delta} <MO_2> + C, H $ b) dépôt direct par réduction du mélange halogénure du métal + CO_2 (+ H_2).

Les carbures, nitrures ou oxydes qui se forment lors de dépôts de titane, tantale, vanadium, tungstène (48), les durcissent et introduisent des contraintes internes dont la libération peut provoquer la fissuration des couches (49).

Des traces d'oxydes sur la surface de la pièce lors de la siliciuration du fer entraînent une croissance non homogène de la couche de diffusion (19).

Lors de la décomposition du nickel carbonyle, de l'oxyde de carbone est libéré ; si ce gaz n'est pas rapidement évacué, il se dissocie partiellement au contact de la pièce chauffée, provoquant un dépôt de carbone pulvérulent (50).

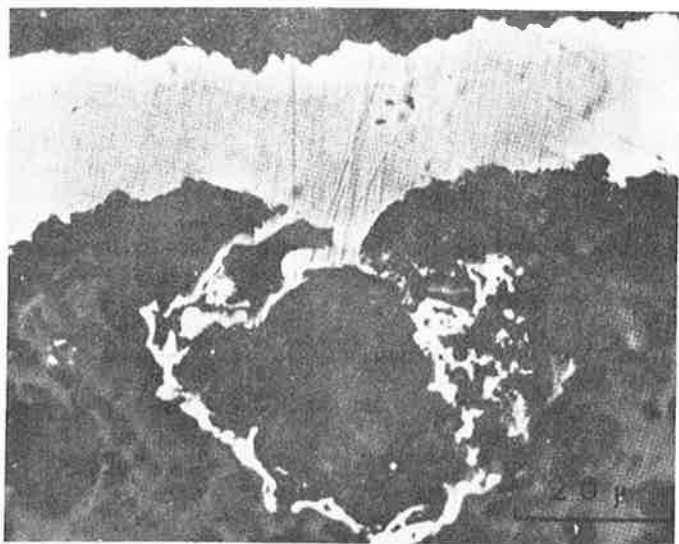


Figure 12. Dépôt de nickel sur céramique (50) : pénétration du nickel dans un pore.

Les conditions expérimentales : température, pression partielle du composé volatil à déposer, durée de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, géométrie de l'enceinte réactionnelle, etc... peuvent influencer sur la pureté et la stœchiométrie des matériaux déposés. Mais ces paramètres influencent également la cristallisation, l'homogénéité, l'uniformité et l'adhérence des dépôts.

La température, pour le dépôt d'un matériau donné, est semblable, le paramètre le plus important. De basses températures favorisent généralement une fine cristallisation, tandis que des températures élevées prédisposent à la formation de gros cristaux. Ainsi des monocristaux de quelques matériaux : Nb, Ta (51, 52) W (53, 54), Ti (55), alliages Fe-Cr (56), Fe-Al, Fe-Si (57) ont été obtenus, à hautes températures sur des substrats monocristallins.

Bibliographie

- (1) V.E. Sawyer et A. Man, US Patent, 229 235, 1880.
- (2) J.W. Aylsworth, US Patent, 553 296, 1896.
- (3) D.E. Lodyguine, US Patent, 575 002, 575 668, 1897.
- (4) S. Mond, US Patent, 445 257, 455 230, 1891.
- (5) E.A. Van Arkel et J. De Boer, US Patent 1 671 213, 1928.
- (6) C.F. Powell, I.E. Campbell et B.W. Gonser, Vapor Plating, John Wiley and Sons, N.Y., 1955.
- (7) C.F. Powell, J.M. Oxley et J.M. Blocher Jr., Vapor Deposition, John Wiley and Sons, N.Y., 1966.
- (8) Second International Conference on C.V.D., J.M. Blocher Jr., and J.C. Withers Eds. Electrochemical Society, N.Y., 1970.
- (9) Third International Conference on C.V.D., F.A. Glaski Ed., American Nuclear Society, 1972.
- (10) Fourth International Conference on C.V.D., G.F. Wakefield and J.M. Blocher Jr., Eds, Electrochemical Society, Princeton, N.J. 1973.
- (11) Fifth International Conference on C.V.D., J.M. Blocher Jr, H.E. Hintermann and L.H. Hall Eds., Electrochemical Society, Princeton, N.J. 1975.
- (12) H.J.T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, **63**, 125.
- (13) F.D. Richardson et J.H.E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 1948, **160**, 261.
- (14) F.D. Richardson, *J. Iron Steel Inst.*, 1953, **175**, 33.
- (15) H.M. Kellogg, *J. of Metal*, 1950, 2869.
- (16) T.P. Hoar et E.A.G. Croom, *Austral. Eng.*, 1950, **12**, 56.
- (17) M. Olette, *Revue métall.*, 1963, **6**, 569.
- (18) C.E. Wicks et F.E. Block, Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides and nitrides, Washington, U.S. Govt. Print. Off. 1963.

Par ailleurs, si la température du substrat est élevée, les composés volatils peu stables, ont tendance à se réduire ou se décomposer à de grandes distances de la surface de la pièce ; ceci conduit à un dépôt microcristallin non adhérent, par exemple lors des dépôts de tantale, molybdène, tungstène par réduction des halogénures ou encore lors du dépôt d'alumine à partir du mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{AlCl}_3$.

La pression partielle du composé volatil influence aussi la cristallisation. Plus la pression est basse, plus la cristallisation du dépôt est grossière et inversement. Le degré de sursaturation qui existe à l'endroit où se fait la précipitation affecte la forme du produit déposé. De faibles sursaturations favorisent le développement unidirectionnel des précipités (formation de trichites) tandis que de très grandes sursaturations conduisent à la formation de poudres amorphes, car les atomes déposés n'ont pas le temps de construire un édifice cristallin. Le bore déposé à partir de BCl_3 peut adopter ainsi plusieurs formes amorphes ou cristallines, suivant que la phase gazeuse interfaciale est ou non en équilibre avec le solide déposé. Lors de ce dépôt, quel que soit le substrat utilisé, il existe une épaisseur limite de dépôt au-delà de laquelle il y a décollement de la couche de bore sous l'influence des contraintes mécaniques (29).

Des contraintes moins fortes peuvent entraîner des distorsions de la structure cristalline du revêtement (58) et des modifications de ses propriétés qui influent sur sa résistance à la corrosion ou à la fatigue.

D'une manière générale, les dépôts chimiques en phase gazeuse ont de bonnes qualités d'adhérence, surtout si la surface du substrat a été préalablement préparée (étuvage, recuit de restauration, etc...), si les impuretés gênantes ont été éliminées (purification des gaz, substrat de haute pureté) et si on réussit à provoquer un début de diffusion.

A l'exception des carbures, borures et autres composés de dureté élevée, les dépôts sont suffisamment ductiles pour subir sans altération les opérations habituelles d'usinage auxquelles on peut souhaiter soumettre le substrat.

- (19) S. Audisio, *Thèse*, Lyon, 1968.
- (20) S. Stefan, *Sitz. Akad. Wiss. Wien*, 1871, **63**, II, 63.
- (21) J.C. Maxwell, Scientific Papers, Cambridge University Press, Cambridge, 1890.
- (22) I. Langmuir, *Trans. Farad. Soc.*, 1921, **17**, 621.
- (23) M. Freundlich, *Capillarchemie* 4e ed. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1930-1932.
- (24) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309.
- (25) S. Audisio, R. Rivière, G. Monnier, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **266 C**, 211.
- (26) J. Bénard et coll., *L'oxydation des métaux*, 2 tomes, Gauthier-Villars éditeur, Paris, 1964.
- (27) C. Bückle, R. Duval, R. Pichoir, B. Roques, *C.R. Acad. Sci.*, 1968, **266 C**, 1149.
- (28) G. Monnier et M. Papapietro, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **263 C**, 117.
- (29) L. Vandenbulcke, *Thèse*, Orléans, 1977.
- (30) L. Vandenbulcke et G. Vuillard, *J. of Electr. Soc.*, 1976, **123**, 2, 278.
- (31) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France ed., Paris, 1967.
- (32) P.G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw Hill ed., London, 1963.
- (33) S. Audisio, *Bull. Soc. Chim.*, 1977, 226.
- (34) O.J.C. Runnals et L.M. Pidgeon, *J. Metals*, 1952, **4**, 843.
- (35) L. Vandenbulcke, B. Lefèvre et G. Vuillard, *Rev. Int. Temp. et Refract.*, 1976, **13**, 109.
- (36) M. Lassus, *Thèse*, Lyon, 1967.

- (37) M. Papapietro, *Thèse*, Lyon, 1967.
- (38) B.A. Joyce et R.R. Bradley, *J. Electrochem. Soc.*, 1963, **230**, 1235.
- (39) P.S. Schaffer, Evaluation of vapor deposition growth of oxide single crystals from metal halides. AD-616914, 1965.
- (40) M.J. Grieco, F.H. Worthing and B. Schwartz, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**, 525.
- (41) K.J. Sladek, *J. Electrochem. Soc.*, 1971, **118**, 654.
- (42) G. Cochet, *Thèse*, Orléans, 1977.
- (43) Ph. Galmiche, O.N.E.R.A., Brevet 1031168, 1953.
- (44) Ph. Galmiche, O.N.E.R.A., U.S. Patent, 2816048, 1957.
- (45) R. Dore, *Traitements de surface*, 1967, **19**, 9.
- (46) S. Audisio, La lutte contre la corrosion et l'usure, les dépôts chimiques en phase gazeuse, Masson ed. Paris, 1970.
- (47) M. Ayel, *Thèse*, Lyon, 1968.
- (48) J.F. Berkeley, A. Brenner et W.E. Reid Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 6, 561.
- (49) R. Dore, *A.I.T.E.*, 1966, **60**, 21.
- (50) R. Dore, *Soc. Chim. Indust.*, 1969, **102**, 10.
- (51) K. Moers, *Metallwirtschaft*, 1939, **13**, 640.
- (52) J.A.M. Van Liempt, US Patent 1728 814, 1929.
- (53) F. Koref et H. Hoffman, US Patent 1617 161, 1927.
- (54) K. Moers, Ger. Patent 567 995, 1931.
- (55) E.A. Van Arkel, *Chem. Weekblad*, 1927, **24**, 90.
- (56) M. Lassus, M. Papapietro et G. Monnier, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, **264 C**, 1256.
- (57) G. Monnier, S. Audisio et E. Rakotomaria, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **268 C**, 929.
- (58) S. Audisio, C. Mai, G. Schaeffer, G. Monnier et R. Rivière, *Bull. Soc. Chim.* 1971, 742.
- (59) Kamoun et Gateau, Colloque Avires, Suppl. *Le Vide*, 1968, **136**, 138.
- (60) F. Brossa, R. Debeir, M. Grin, G. Platti, H. Venker, Colloque Avires, Suppl. *Le Vide*, 1968, **47**, 136.
- (61) W. Koch, US Patent 2887 407, 1959.