



Les dépôts électrochimiques

Les techniques de dépôts de films métalliques

Physique :
Evaporation, sputtering

Chimique en phase liquide :
Autocatalytique
Electrodéposition

Les techniques de dépôts de films métalliques

Avantages

Reproductibilité
Maîtrise des caractéristiques

Film épais
Coût faible

Inconvénients

Applications

- Dépôts épais
- Propriétés particulières
- Objets 3D
- Dépôts sélectifs sur des surfaces catalysées
- Dépôts sur les isolants
- ...

Processus électrochimique

- Un interface formé par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte c'est-à-dire d'un conducteur électronique avec un conducteur ionique.
- Production d'un transfert de charge électrique à travers cet interface
- Ce transfert de charge qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface a pour principal effet de produire une réaction chimique :
 - **ions métalliques + ne^- → dépôt métallique**

Les dépôts électrolytiques

- **Notions de base**
- **Dépôts par immersion**
- **Dépôts auto- catalytiques**
 - Les principes
 - Les paramètres d'influence
 - Des exemples
- **Dépôts électrolytiques**
 - **Les mécanismes du dépôt**
 - Notions de base
 - Lois régissant les processus
 - Structures
 - **Paramètres d'influence**
 - Electrodes
 - Electrolyte
 - Générateur de courant
 - **Exemples**
 - Convertisseur d'énergie
 - MEMS RF

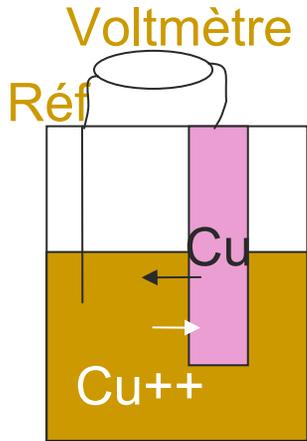
Notions de base

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



- Lorsqu'on plonge un métal dans une solution contenant ses ions :
 - les atomes du métal ont tendance à passer en solution
 - les ions de la solutions ont tendance à se déposer sur le métal
- Système électrochimique à l'équilibre :
 - Compensation exacte du transfert de charge dans un sens par le transfert dans le sens opposé



Notions de base

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures

Courant cathodique :

$$J_c = nFK_c a_M^{n+} \exp(-nF\alpha_c E_e)/RT$$

$$K_c = k_b T/h \exp(-\Delta G_c^\circ/RT)$$

Courant anodique

$$J_a = -nFK_a a_M \exp(-nF\alpha_a E_e)/RT$$

A l'équilibre : $J_a = J_c$

↪ Apparition d'un potentiel d'équilibre :
Potentiel de NERNST

$$E_e = E_e^\circ + RT/ZF \ln a_M^{n+}/a_M$$

Notions de base

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures

Reaction	$E_{25^{\circ}\text{C}}$ (V vs. NHE ^a)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.010
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.860
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.360
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.750
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.762
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.280
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	-0.200
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.137
$\text{Pb}_2^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	-0.126
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.342
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0.591
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.692

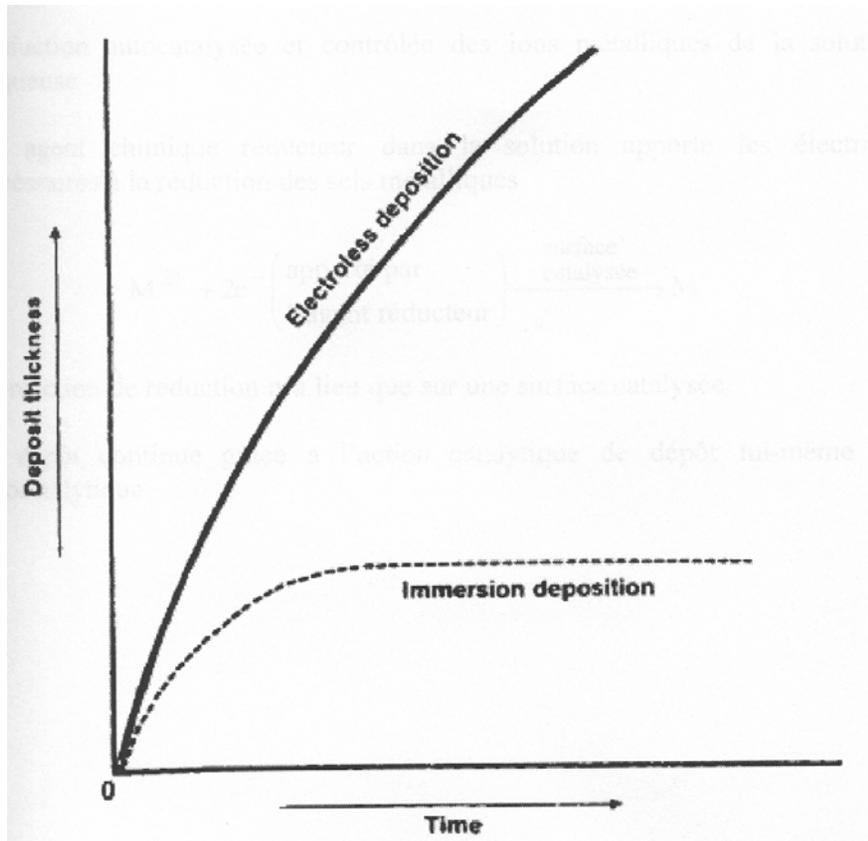
[Dépôt par immersion]

On plonge du zinc (métal) dans une solution de sulfate de cuivre

→ les atomes de zinc se dissolvent et sont spontanément remplacés par des atomes de cuivre



Dépôt par immersion



Immersion \Rightarrow 1 à 3 μm

Dépôt auto-catalytique

- Un agent chimique réducteur présent en solution apporte les électrons nécessaires à la réduction des sels métalliques.
 - $M^{2+} + 2e^-$ (apportés par le réducteur) $\Rightarrow M$
- La réaction de réduction n'a lieu que sur une surface catalysée
- Le dépôt continue grâce à l'action catalytique du dépôt lui-même

Dépôt auto-catalytique

■ Composition d'un bain

- Une source d'ions métal
- Un agent réducteur
- De l'énergie (T°)
- Des agents complexants
- Des stabilisateurs, inhibiteurs...

■ Sels métalliques

- nickel
- cuivre
- argent, or, ...

■ Sels réducteurs

- hydrazine
- hypophosphite de sodium...

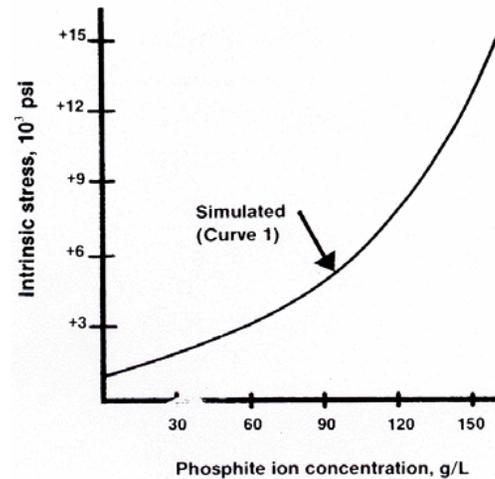
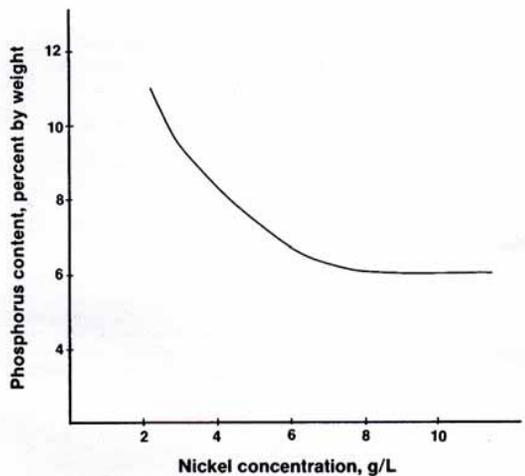
Dépôt auto-catalytique

	1		2		3		4		5		6	
	g/L	oz/gal	g/L	oz/gal	g/L	oz/gal	g/L	oz/gal	g/L	oz/gal	g/L	oz/gal
Copper sulfate (CuSO ₄ ·5H ₂ O)	30	4.0	10	1.3	10	1.3	28	3.8	7.5	1.00	7.5	1.0
Rochelle salt (NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O)	135	18			40	5.4			85	11.3		
EDTA (sodium salt)			20	2.6			50	6.6			21	2.8
Formaldehyde (37 % by weight)	150	20	7.5	1.0	32	4.3	12	1.6	36	4.8	7	0.9
Sodium carbonate Paraformaldehyde					12	1.7			15	2.0		
Sodium Hydroxide (NaOH)	40	5.4	10	1.3	10	1.3	20	2.7	12	1.6	3	0.4
Temperature	25 C	77 F	25 C	77 F	25 C	77 F	25 C	77 F	25 C	77 F	70 C	160 F
	May be used for high-speed deposition of up to 25 μ/hr		Use polysilixane stress reliever		Use 1 ppm thiourea as stabilizer		Use 35 % methanol as stabilizer		Solutions stabilized with nitrobenzene derivatives such as p-nitrobenzaldehyde			

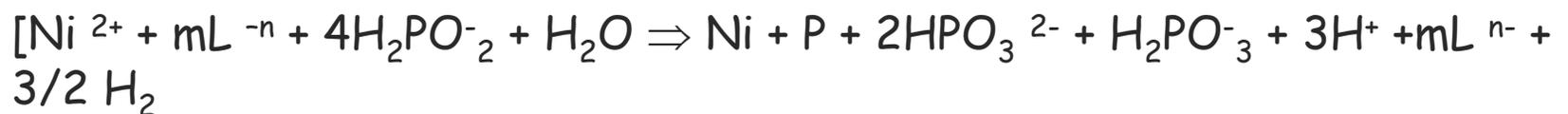
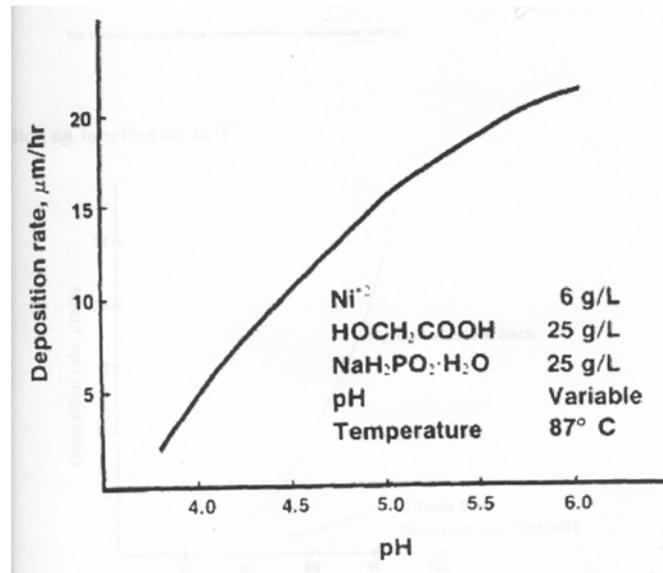
Une source d'ions métal
Un agent réducteur

Des agents complexants
Des stabilisateurs, inhibiteurs ...

Dépôt auto-catalytique



Dépôt auto-catalytique



[Les dépôts électrolytiques]

- **Les mécanismes du dépôt**
 - Notions de base
 - Lois régissant les processus
 - Structures

- **Paramètres d'influence**
 - Electrodes
 - Electrolyte
 - Générateur de courant

- **Exemples**
 - Convertisseur d'énergie
 - MEMS RF

Notions de base

Potentiel de Nernst : $E_{eq} = E^{\circ} + 2.3 RT / zF \lg [Ox] / [Red]$

Pour produire une réaction, il faut que le potentiel entre les 2 électrodes soit différent du potentiel d'équilibre : **Surpotentiel**

$$\eta = E - E_{eq}$$

$$\eta = 2.3 RT / zF (\lg [Ox]^* / [Red]^* - \lg [Ox] / [Red])$$

Si $\eta > 0$, $\lg [Ox]^* / [Red]^* - \lg [Ox] / [Red] > 0$ soit $[Ox]^*$ qui augmente
Red - ne⁻ → Ox

Si $\eta < 0$, $\lg [Ox]^* / [Red]^* - \lg [Ox] / [Red] < 0$ soit $[Red]^*$ qui augmente
Ox + ne⁻ → Red

Partie 1 : Les
mécanismes
du dépôt

1:Notions de
base

2 : Lois
régissant les
processus

3 :Structures

Notions de base

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1:Notions de base

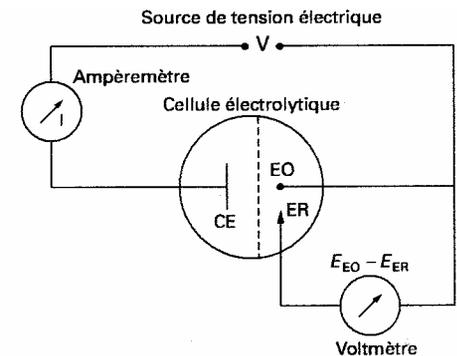
2 : Lois régissant les processus

3 :Structures

Dispositif d'électrolyse :

- Electrode de travail (Cathode $\eta < 0$)
- Contre électrode (Anode $\eta > 0$)
- Electrode de référence
- Cellule d'électrolyse
- Un circuit extérieur :
 - circulation d'un courant d'électrons représentant l'activité électrochimique et obéissant à la loi de Faraday

$$N_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} = Q / nF$$



CE contre-électrode
EO électrode opérative (contrôlée) ou électrode de travail
ER électrode de référence

Notions de base

Courant d'électrolyse : proportionnel à la vitesse de réaction

$$dN_{\text{ox}} / dt = dN_{\text{red}} / dt = I / nF$$

Vitesse de réaction : dépendante du η

$$J = J_0 \{ \exp [\alpha_a n F \eta / RT] - \exp [-\alpha_c n F \eta / RT] \}$$

avec $\alpha_a = 1 - \alpha_c$

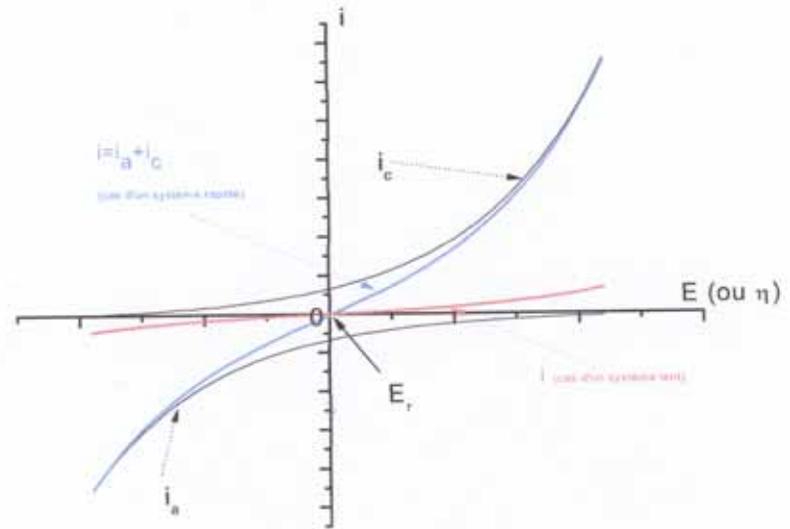
$$I = f (\eta, E)$$

Pour η faible :

$$I \# I_0 \alpha_a n F \eta / RT$$

Pour η fort :

$$I \# I_0 \exp [\alpha_a n F \eta / RT]$$



Partie 1 : Les mécanismes du dépôt
 1:Notions de base
 2 : Lois régissant les processus
 3 :Structures

Notions de base

$$J = J_0 \{ \exp [\alpha_a n F \eta / RT] - \exp [-\alpha_c n F \eta / RT] \}$$

J_0 : courant d'échange lorsque $\eta = 0$

	Normal metals (Cd, Sn, Ag, Pb, Hg)	Intermediate metals (Au, Cu, Bi)	Inert metals (Co, Fe, Pt, Ni)
Overpotential (V)	Low, $< 10^{-3}$	Medium, 10^{-2}	High, $> 10^{-1}$
Exchange current j_0 (A/cm ²)	High, $10^{-1} - 10^{-3}$	Medium, $10^{-4} - 10^{-5}$	Low, $10^{-8} - 10^{-9}$
Surface tension	Low	Moderate	High
Hydrogen overvoltage	High	Medium	Low
Surface diffusion coefficient	High	Medium	Low
Tendency to adsorb inhibitors	Low	Moderate	High
Mean linear dimensions of ions (μm)	Large, $\geq 10 \mu\text{m}$	Medium, $1 - 10 \mu\text{m}$	Small, $< 0.1 \mu\text{m}$
Melting point	Low	Intermediate	High

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures

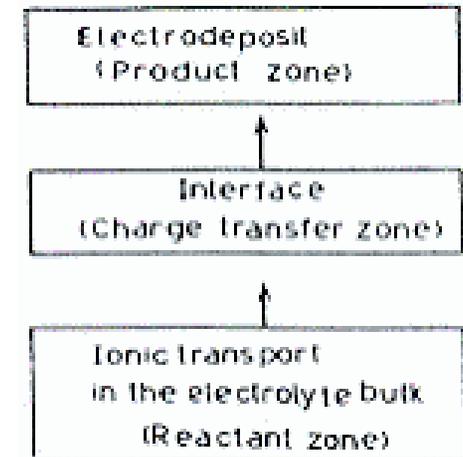
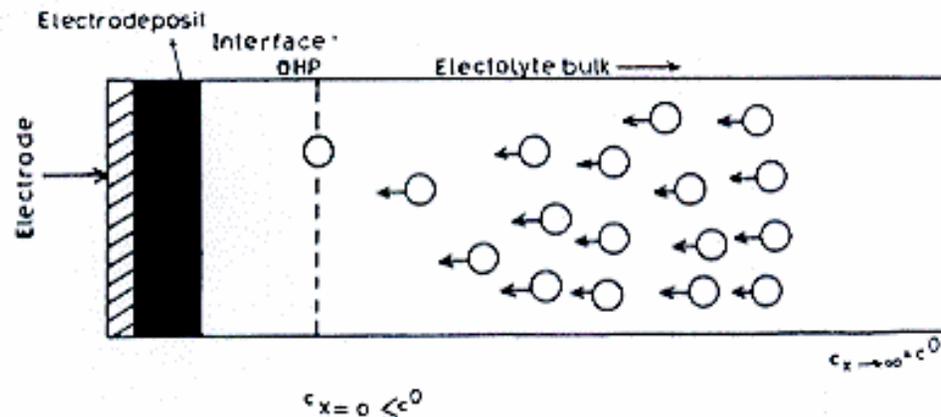
Lois régissant les processus

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



- ☞ La vitesse globale du processus électrochimique dépend :
- de la cinétique de réaction à l'électrode
 - de la cinétique de transport de matière

Lois régissant les processus

Partie 1 :
Les
mécanismes
du dépôt

1: Notions de
base

2 : Lois
régissant les
processus

3 : Structures

Le transport ionique :

1. **Electromigration naturelle** : sous l'effet du champs électrique entre les 2 électrodes
2. **Diffusion naturelle** : sous l'effet du gradient du potentiel chimique (gradient de concentration)
Loi de Fick : $J_i = D_i \delta c_i / \delta x$
3. **Diffusion convective forcée (agitation mécanique)**

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{q_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_i v(x)$$

diffusion migration Vitesse de déplacement d'un élément de volume

Lois régissant les processus

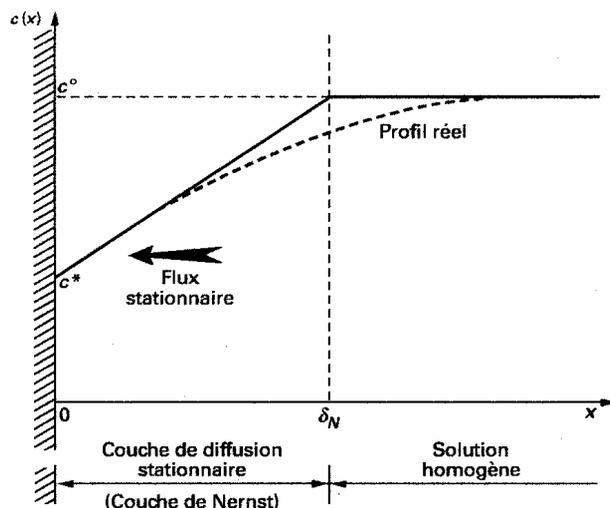
Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

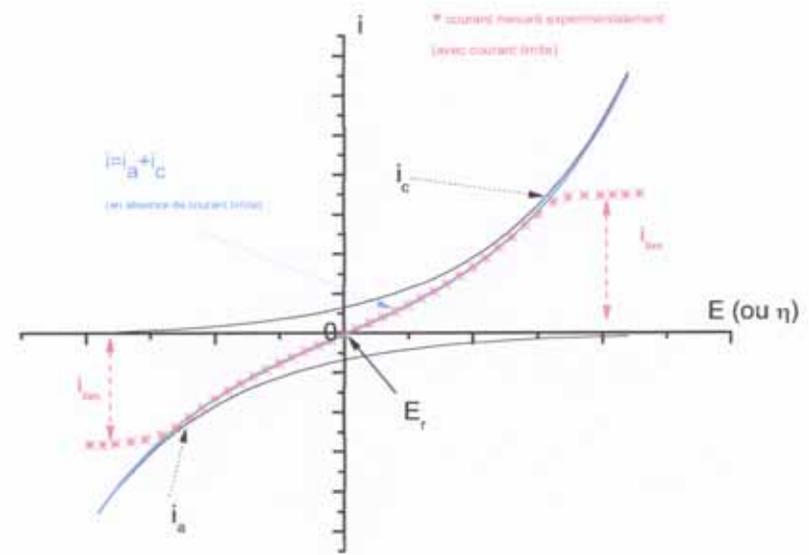
2 : Lois régissant les processus

3 : Structures

Le transport ionique :



Ⓐ substance consommée par la réaction électrochimique (Red dans le cas d'un processus anodique, $j > 0$; Ox dans le cas d'un processus cathodique, $j < 0$)



[Lois régissant les processus]

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: *Notions de base*

2 : **Lois régissant les processus**

3 : *Structures*

- **Système rapide** (Processus de transfert de charges aux électrodes rapide) : le contrôle de la réaction se fait par la diffusion.
- **Système lent** (Processus de transfert de charges aux électrodes lent): le contrôle de la réaction se fait par la diffusion et la vitesse de réaction.

Pour un j donné, η sera supérieur à la valeur prévue

Pour un η donné, j sera inférieur à la valeur prévue

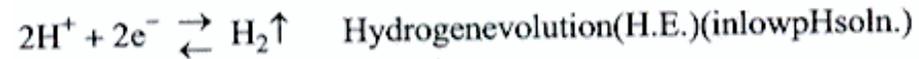
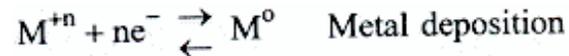
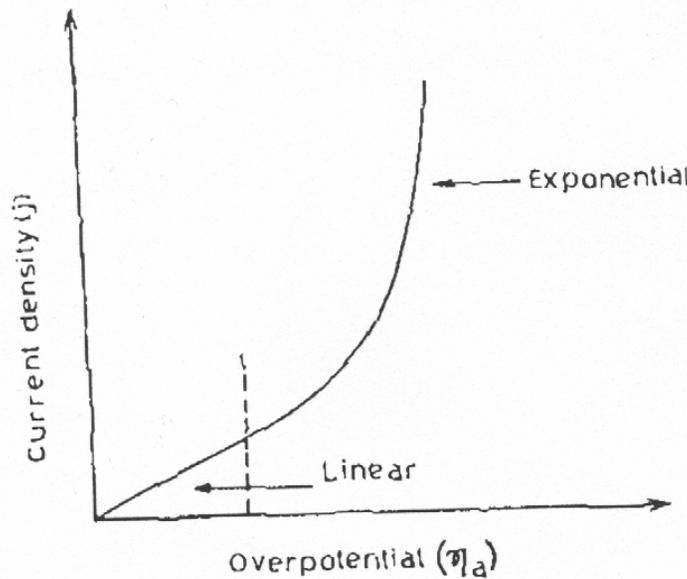
Lois régissant les processus

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



Lois régissant les processus

Les phénomènes capacitifs aux interfaces électrochimiques

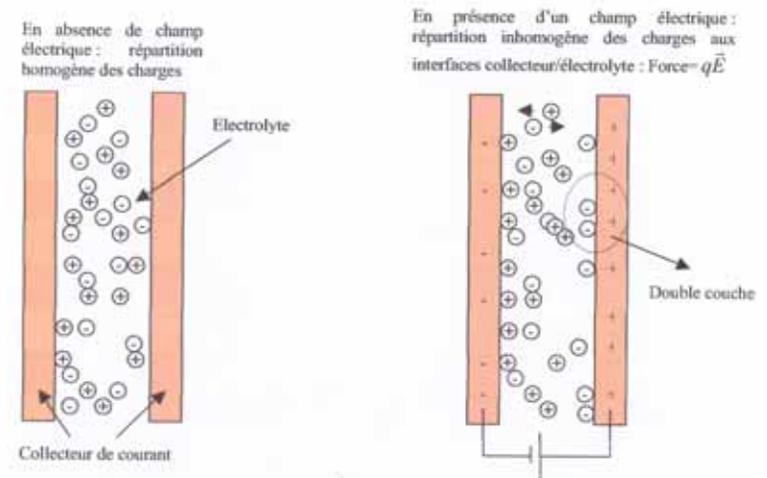
- Accumulation de charges de part et d'autre de l'interface
 - Présence de porteurs de charge mobiles (ions, électrons)
 - DDP interfaciale (différence des travaux de sortie)

$$\Delta \Phi = \Phi_{el} - \Phi_{sol}$$

Sur l'électrode : excès d'électrons sur une faible épaisseur ($<10^{-2}$ nm)

Dans la solution : épaisseur plus importante, couche plus complexe

$$Q_{el} = -Q_{sol}$$



Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1:Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 :Structures

Lois régissant les processus

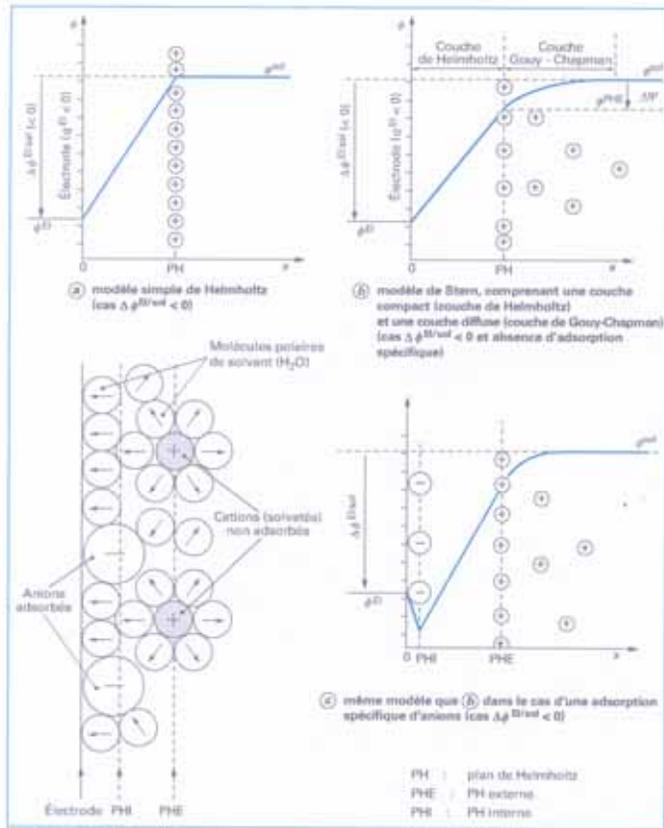
Les phénomènes capacitifs aux interfaces électrochimiques

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



Modèle simple :

- Les ions excédentaires ne peuvent s'approcher de la surface de l'électrode que jusqu'à 10 nm

Modèle complexe : qq A

- Ions solvatés
- Couche de solvant
- Ions adsorbés...

Lois régissant les processus

**Partie 1 : Les
mécanismes
du dépôt**

*1:Notions de
base*

**2 : Lois
régissant les
processus**

3 :Structures

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{Diff} + \eta_{Dc} + Ri$$

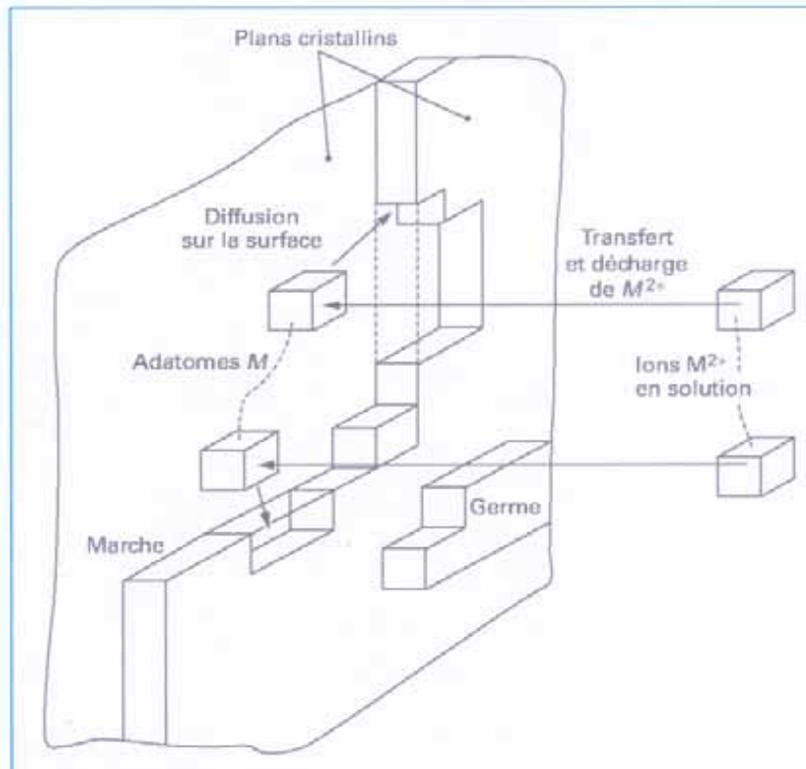
Structures

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1 : Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



Electrocrystallisation :

- Surface polycristalline
- Vitesse de dépôt variable suivant l'orientation
- Structure du dépôt \neq structure de l'électrode \rightarrow Défauts

- 2 Phénomènes :

- Remplissage d'une couche
- A partir de germes

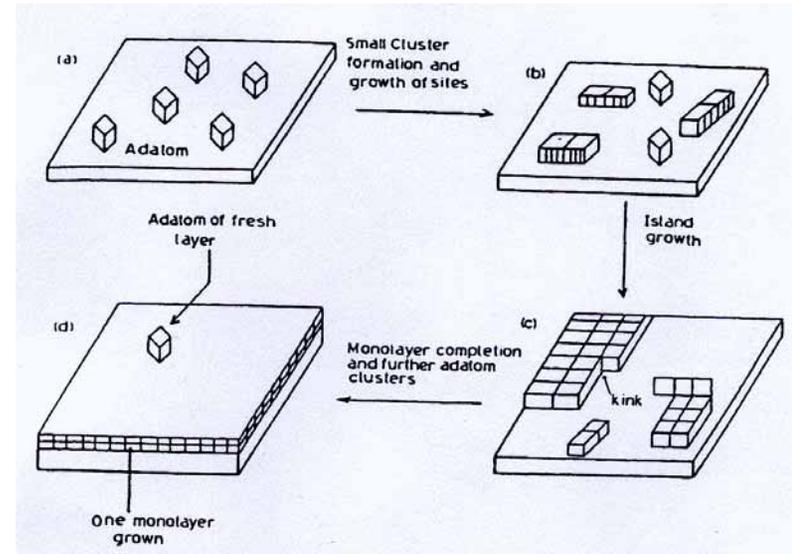
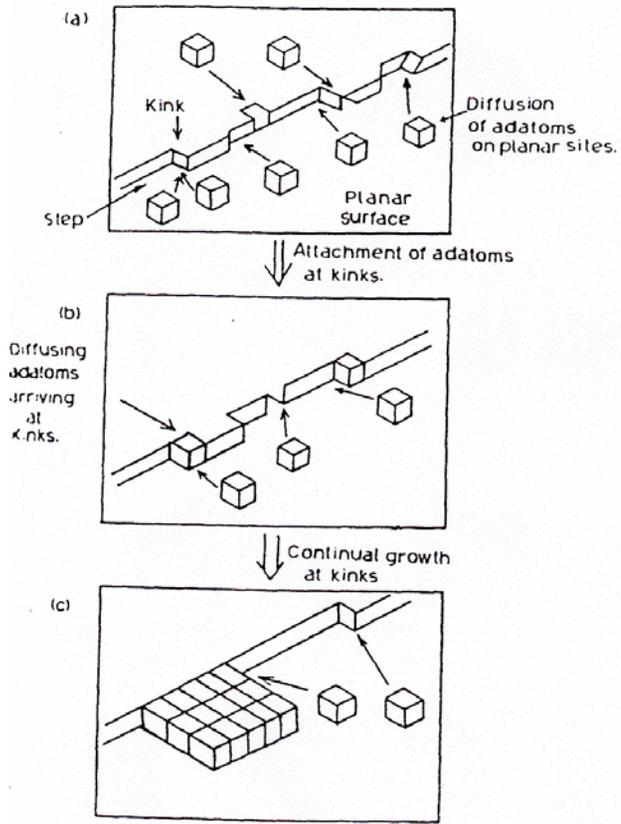
Structures

Partie 1 : Les mécanismes du dépôt

1: Notions de base

2 : Lois régissant les processus

3 : Structures



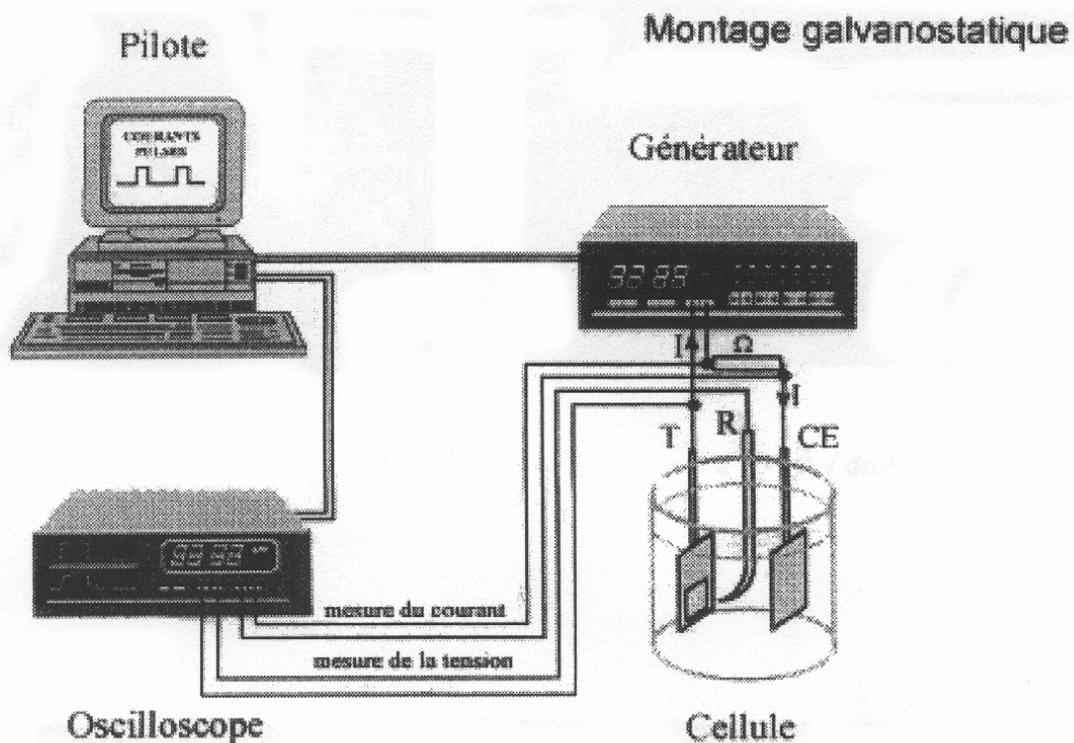
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les
électrodes

2 :
L'électrolyte

3 : Le
courant



Paramètres d'influence

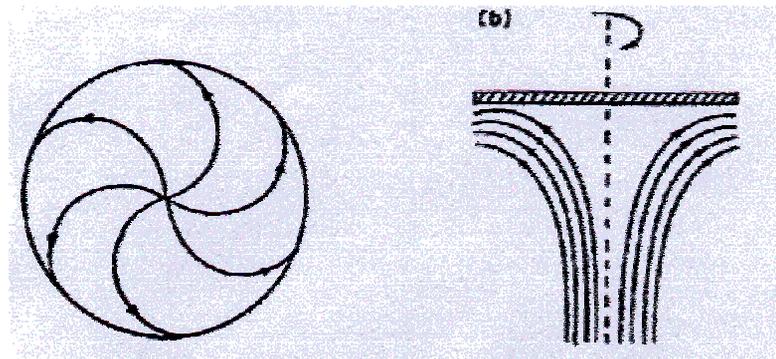
Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les électrodes

2 : L'électrolyte

3 : Le courant

- Electrode de travail
- Contre électrode
- *Electrode de référence*



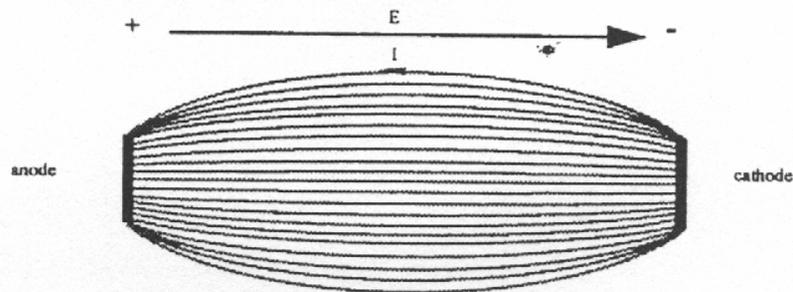
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les
électrodes

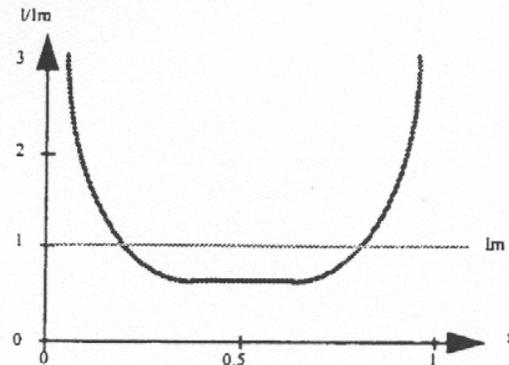
2 :
L'électrolyte

3 : Le
courant



$$I = \frac{I}{\sqrt{1 - (2x - 1)^2}}$$

$$l_{im} = \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1 - (2x - 1)^2}} = \frac{\pi}{2}$$



Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les
électrodes

2 :
L'électrolyte

3 : Le courant

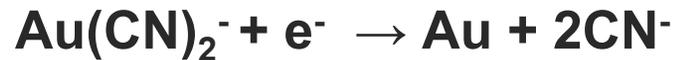
- Sels métalliques
- Solvants H₂O
- Support d'électrolyte KCL
- Additifs :
 - brillanteurs
 - surfactants...



- forment des complexes,
des ponts électroniques
- changent le potentiel

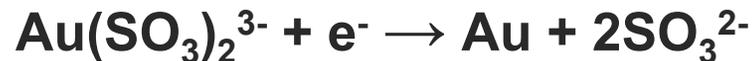
Paramètres d'influence

- Or cyanuré

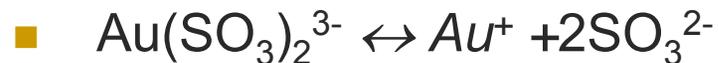


- ✓ $K_{\text{Stability}} \text{Au}(\text{CN})_2^- = 10^{36}$

- Or sulfite



- $K_{\text{stability}} \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} = 10^{10}$



Paramètres d'influence

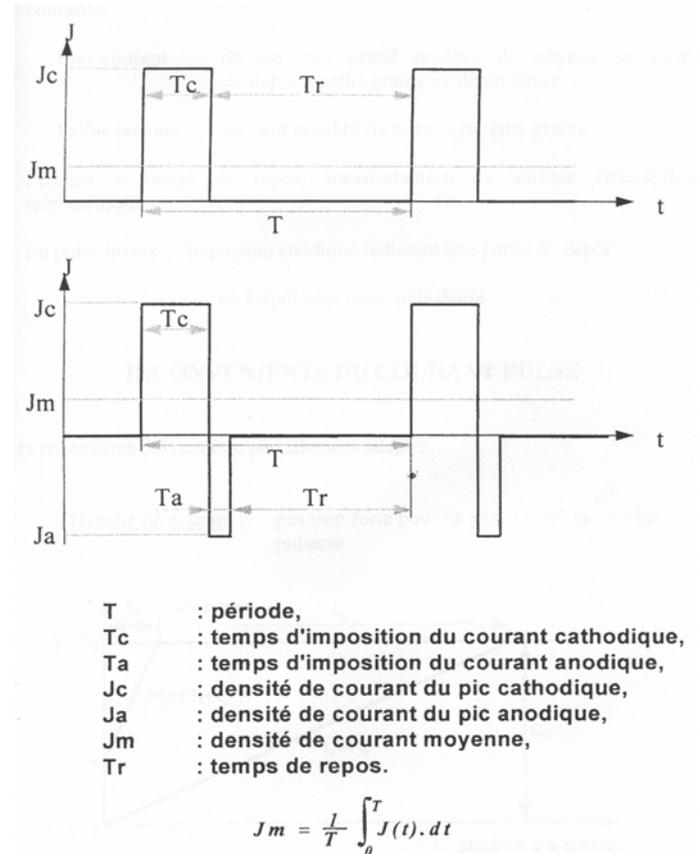
Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les électrodes

2 : L'électrolyte

3 : Le courant

- Dépôt à potentiel constant
- Dépôt à courant constant
- Dépôt à courant périodique



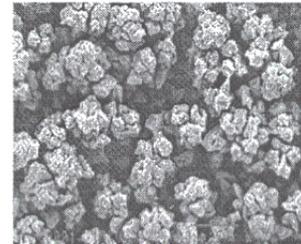
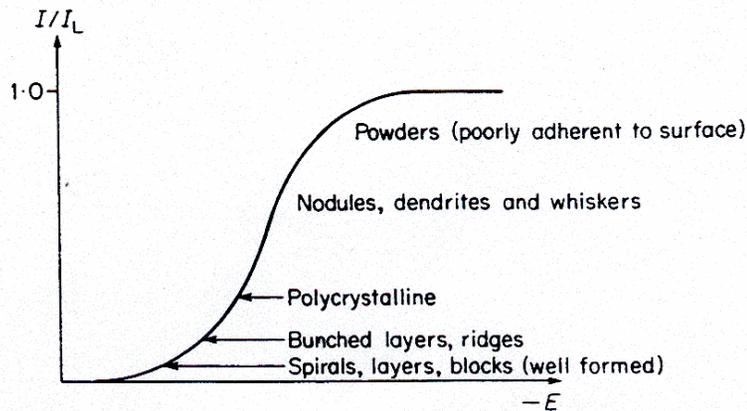
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

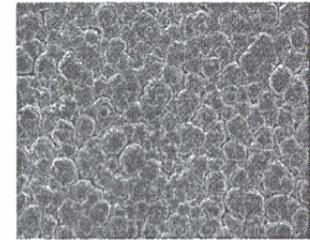
1: Les électrodes

2: L'électrolyte

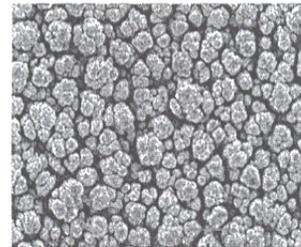
3: Le courant



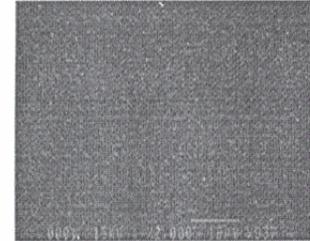
$J = -4 \text{ A} / \text{dm}^2$



$J = -1 \text{ A} / \text{dm}^2$



$J = -2 \text{ A} / \text{dm}^2$



$J = -0,2 \text{ A} / \text{dm}^2$

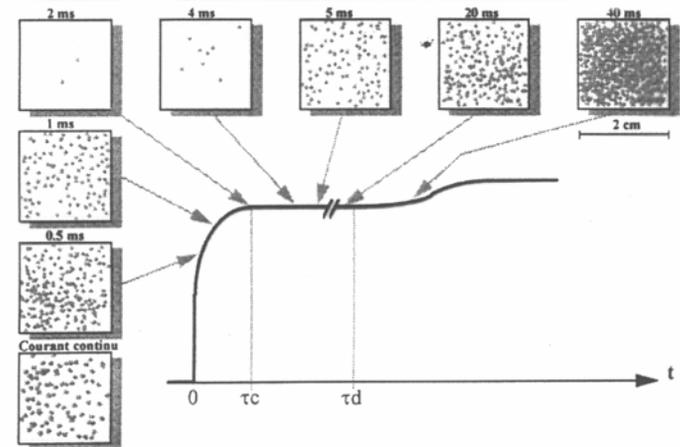
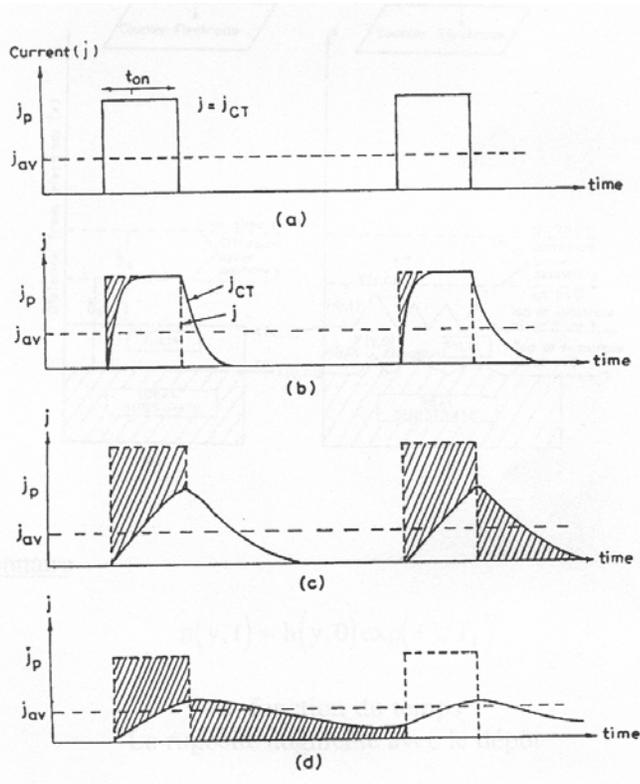
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les électrodes

2 : L'électrolyte

3 : Le courant



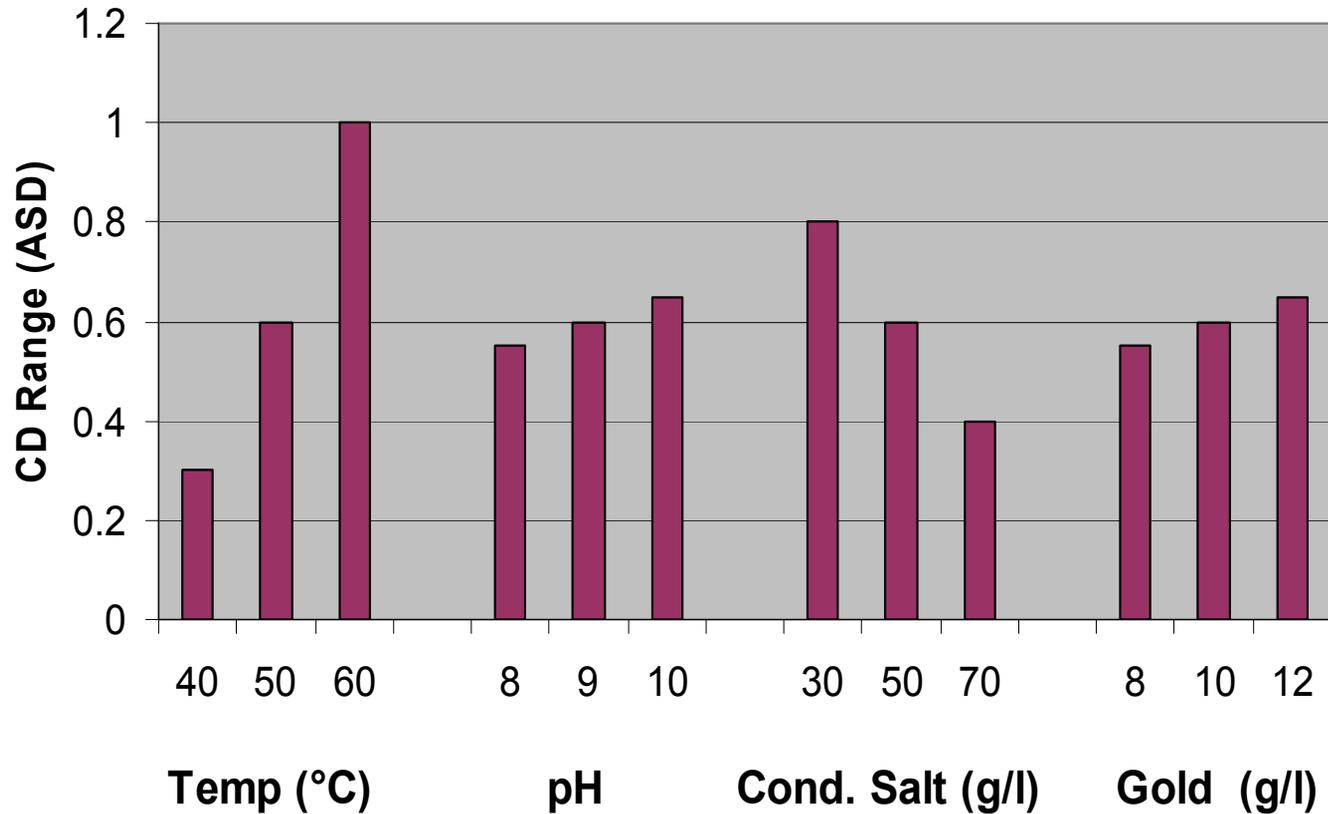
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les électrodes

2: L'électrolyte

3: Le courant



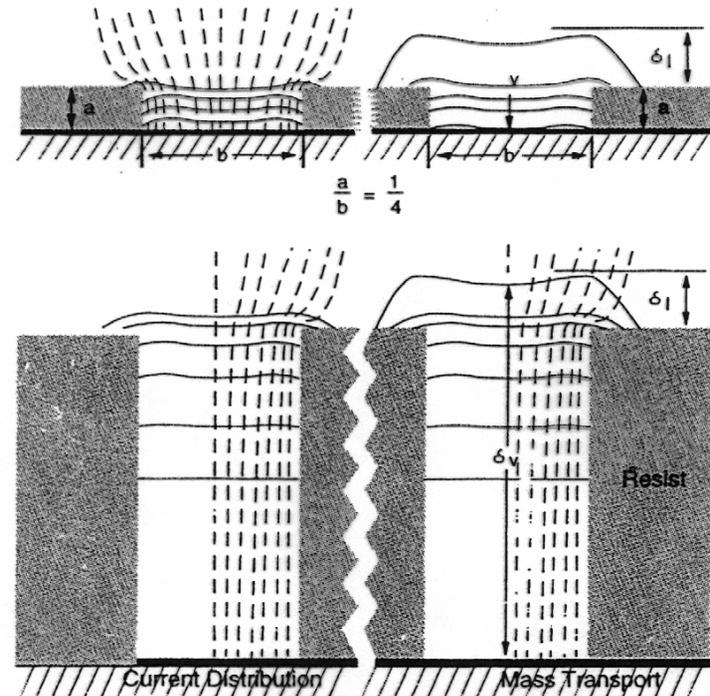
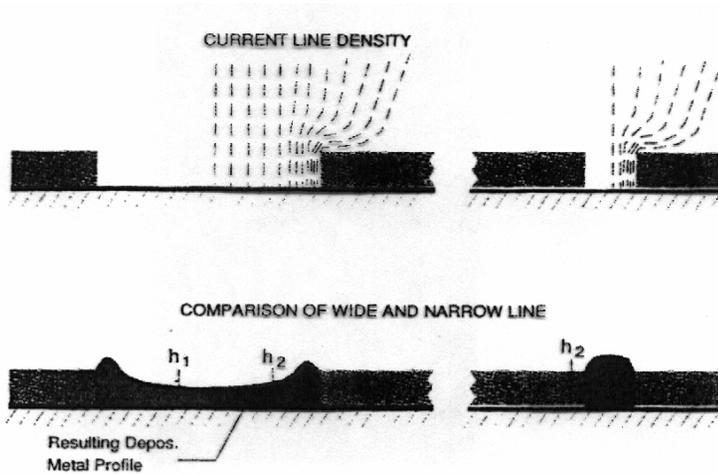
Paramètres d'influence

Partie 2 : Paramètres d'influence

1: Les électrodes

2 : L'électrolyte

3 : Le courant



Exemples

Partie 3 : Exemples

1: Les
convertisseurs
d'énergie

2 : MEMS RF

Type de dépôt	Au	Cu	CoNiFe
Densité de courant	0.3 A / dm ²	1 A / dm ²	2 à 4 A / dm ²
Vitesse	0.13 μm / min	0.12 μm / min	2 μm / min
Homogénéité	10%	10%	10%
Epaisseur	1 à 10 μm	2 à 100 μm	0.5 à 50 μm
Rugo	100 A	50 A	500 A
Contrainte	7 MPa	10 MPa	
Résistivité	2.5μΩ/cm ²		
Composition			Ni ₁₆ Fe ₂₅ Co ₅₉

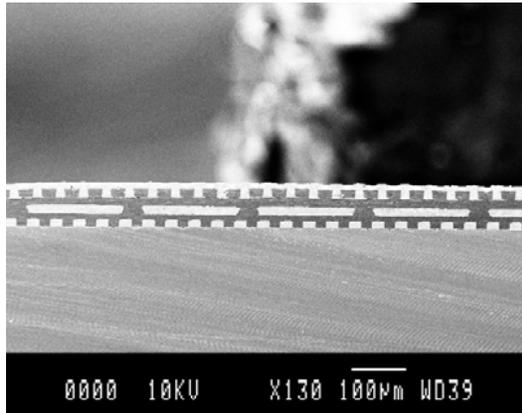
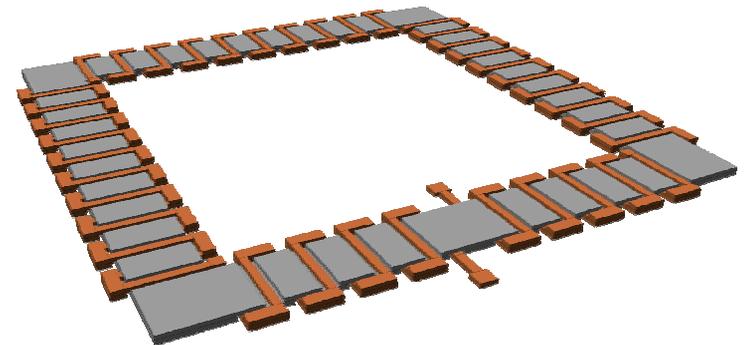
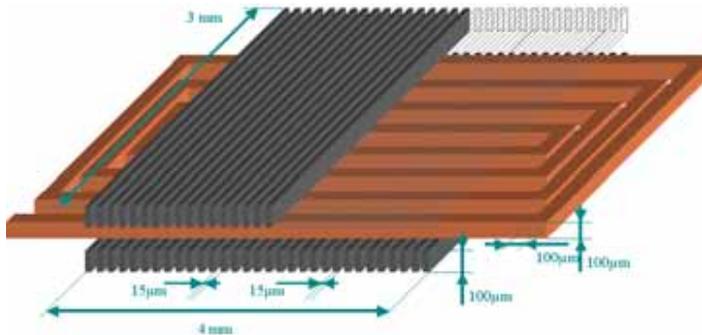
Les convertisseurs d'énergie

OBJECTIFS : Réalisation de microbobines sur silicium pour des microconvertisseurs destinés à alimenter des circuits électroniques de faible puissance ($P \approx 1W$) dans les équipements portables ou embarqués

Partie 3 :
Exemples

1: Les
convertisseurs
d'énergie

2 : MEMS RF

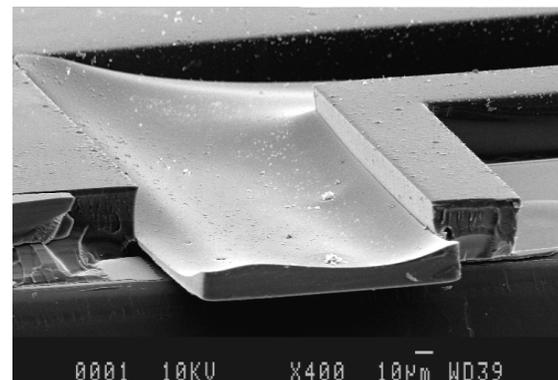
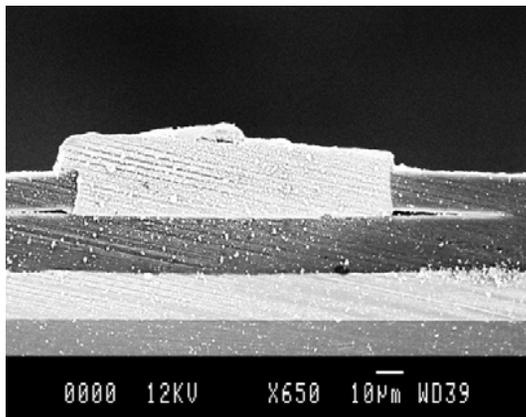
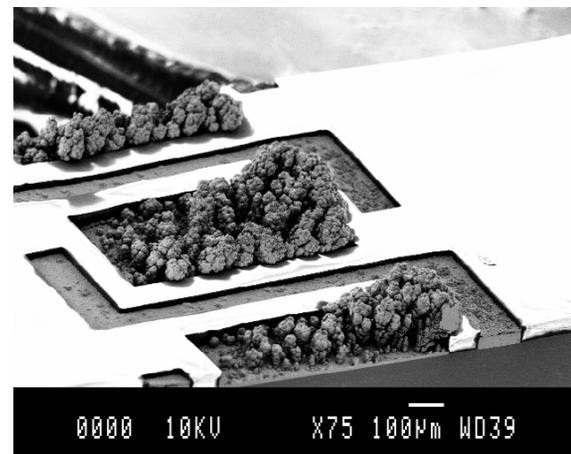
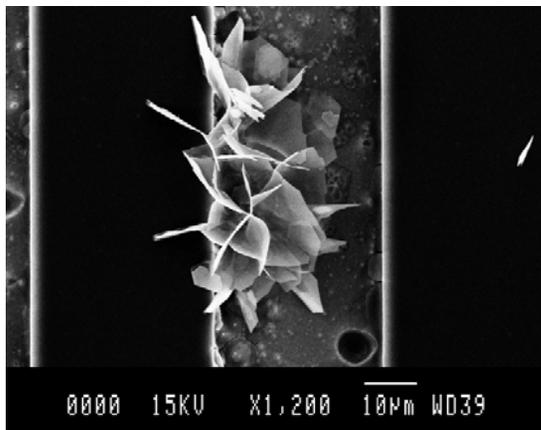


Les convertisseurs d'énergie

Partie 3 : Exemples

1: Les convertisseurs d'énergie

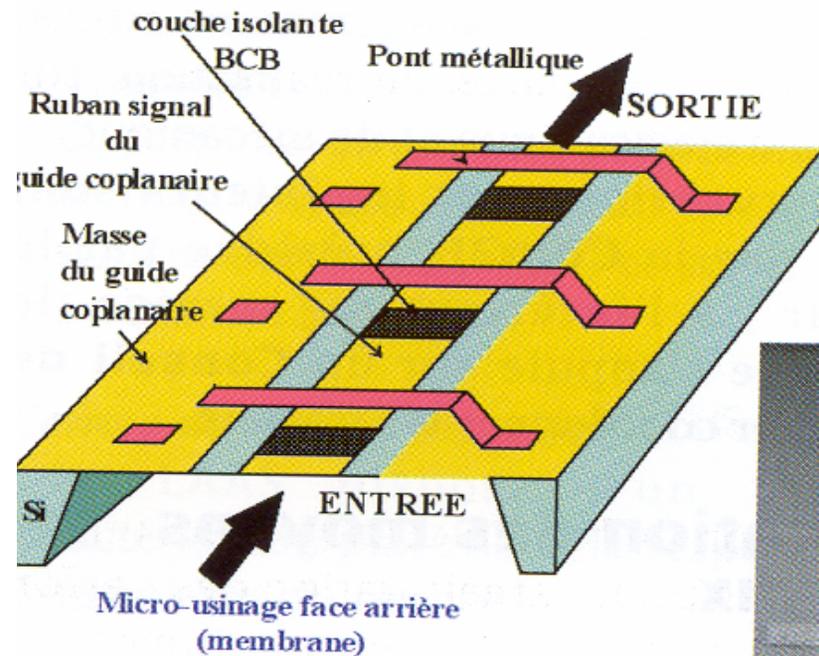
2 : MEMS RF



MEMS RF

Applications : Composants passifs d'interconnexions pour les circuits hyper fréquences (300MHz - 600MHz)

- Guides d'onde
- Filtres
- Interrupteurs



Partie 3 : Exemples

1: Les convertisseurs d'énergie

2 : MEMS RF

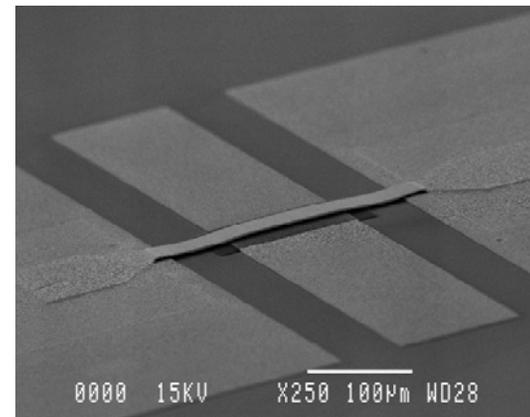
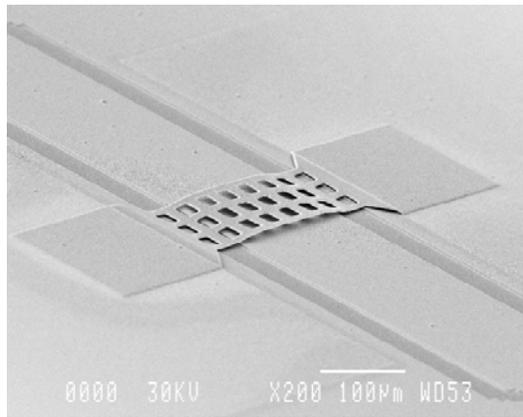
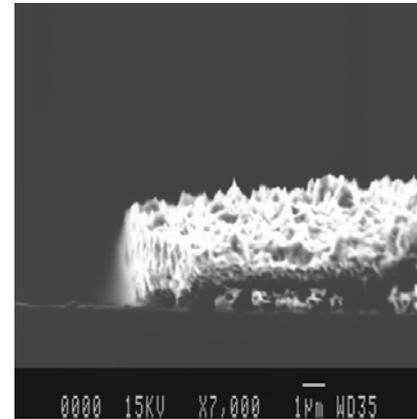
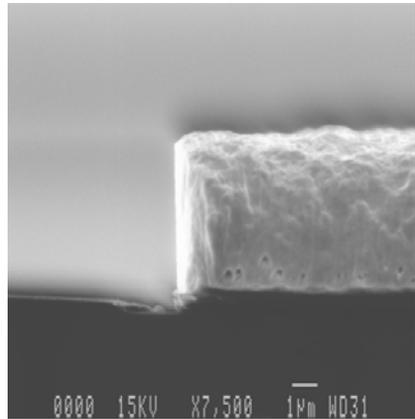
MEMS RF



**Partie 3 :
Exemples**

*1: Les
convertisseurs
d'énergie*

2 : MEMS RF



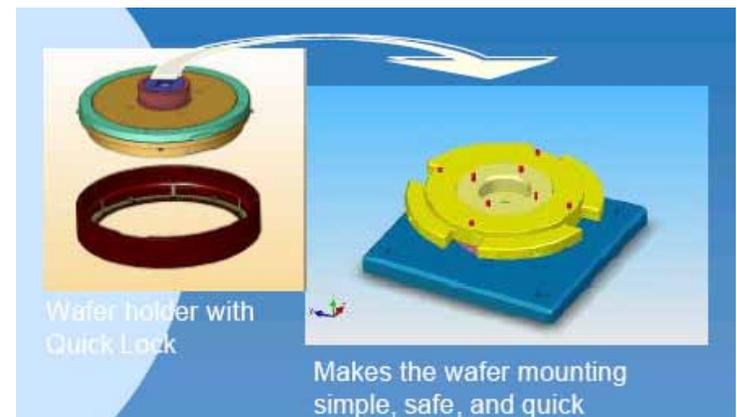
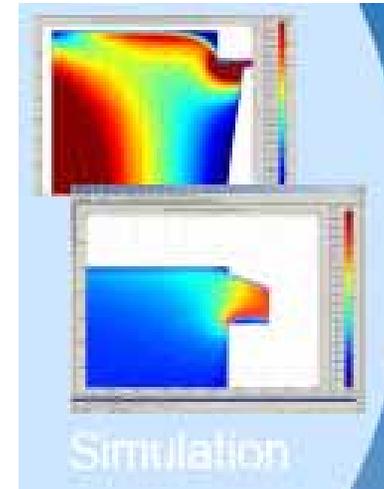
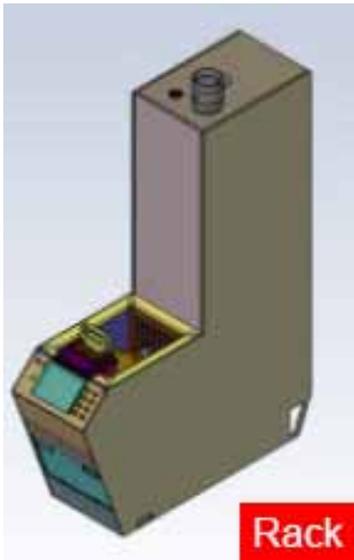
Equipements RENA

■ Nouveaux équipements + Nouveaux bains

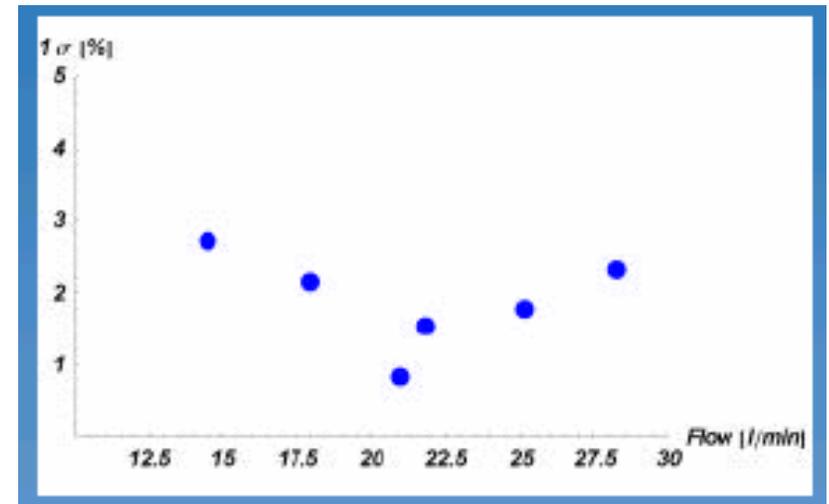
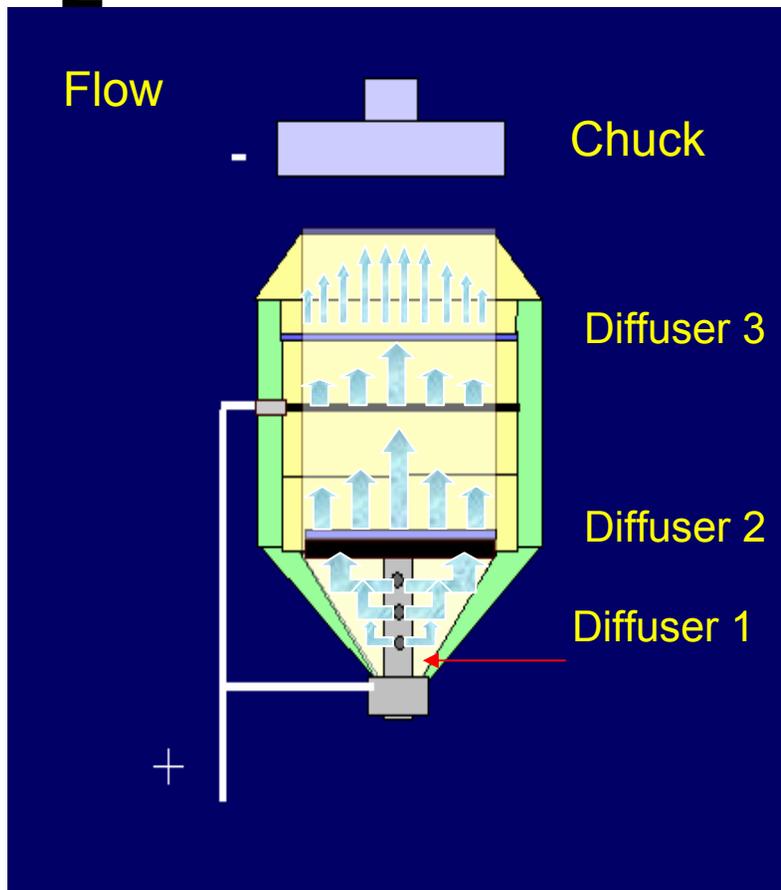
1. Dépôts d'or (bains sulfiteux)
2. Dépôts de cuivre
3. Dépôts de Co-Ni-Fe
(bains commerciaux)
4. Module de rinçage



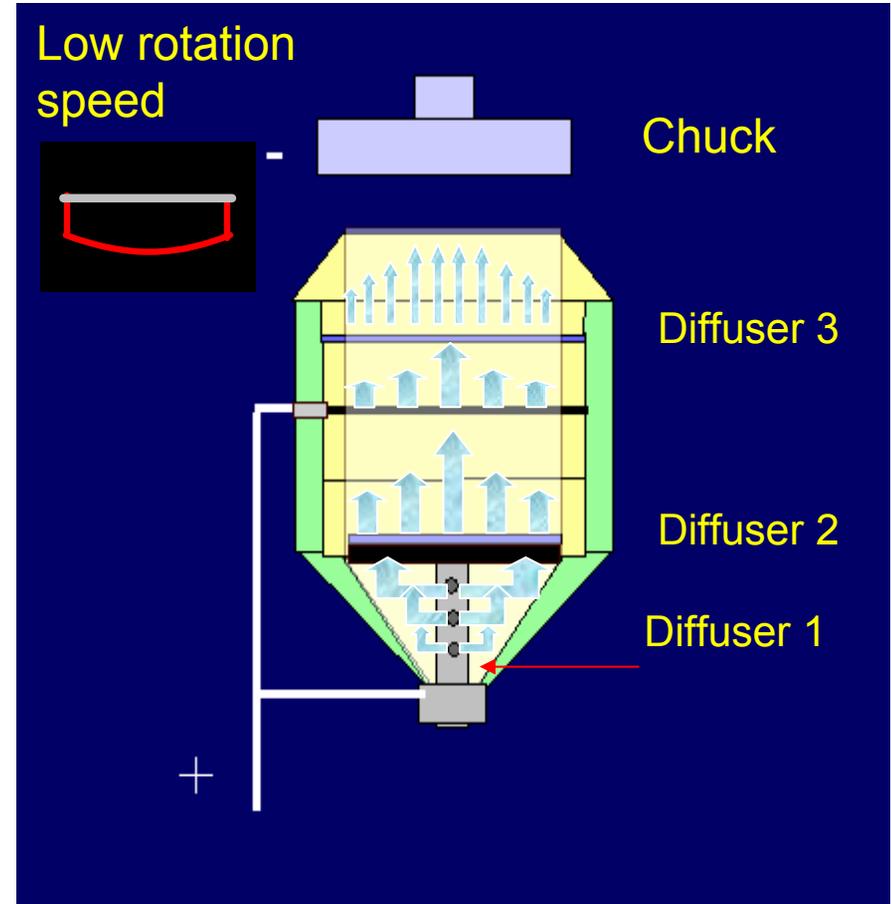
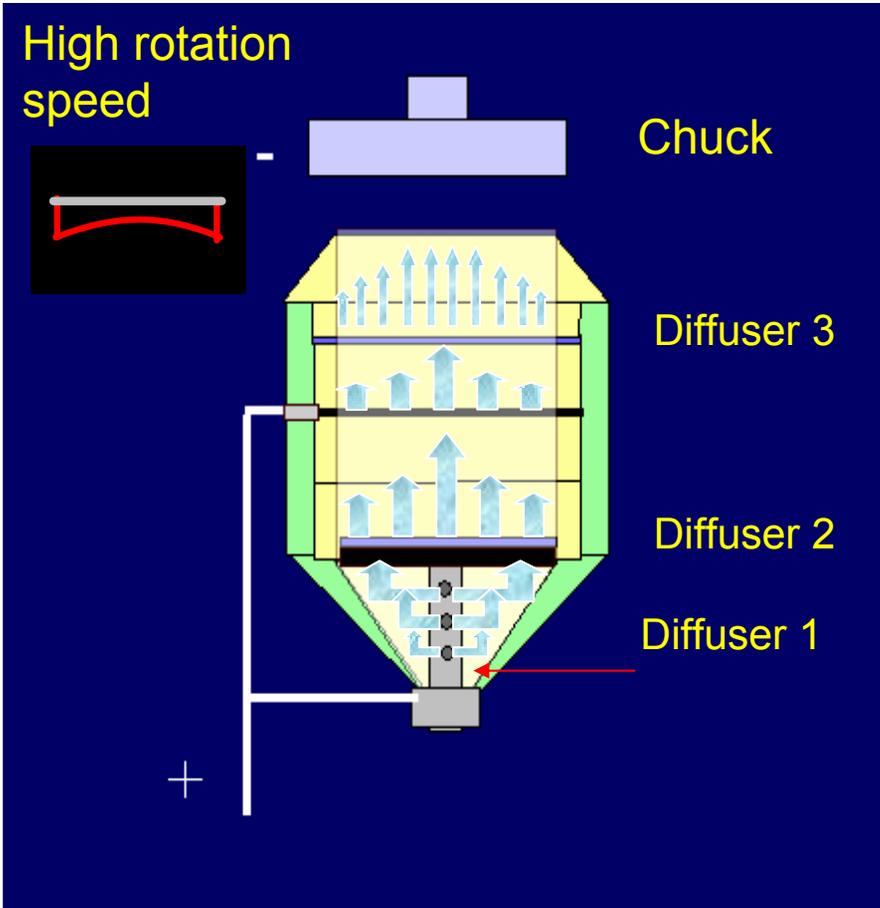
[Equipements RENA]



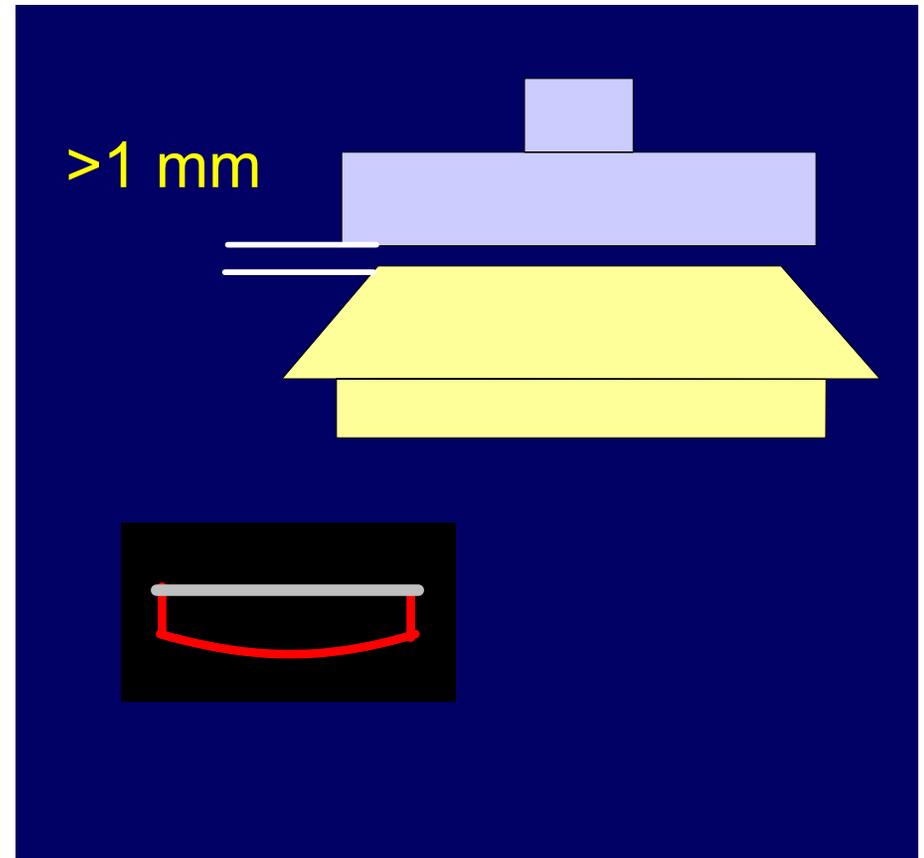
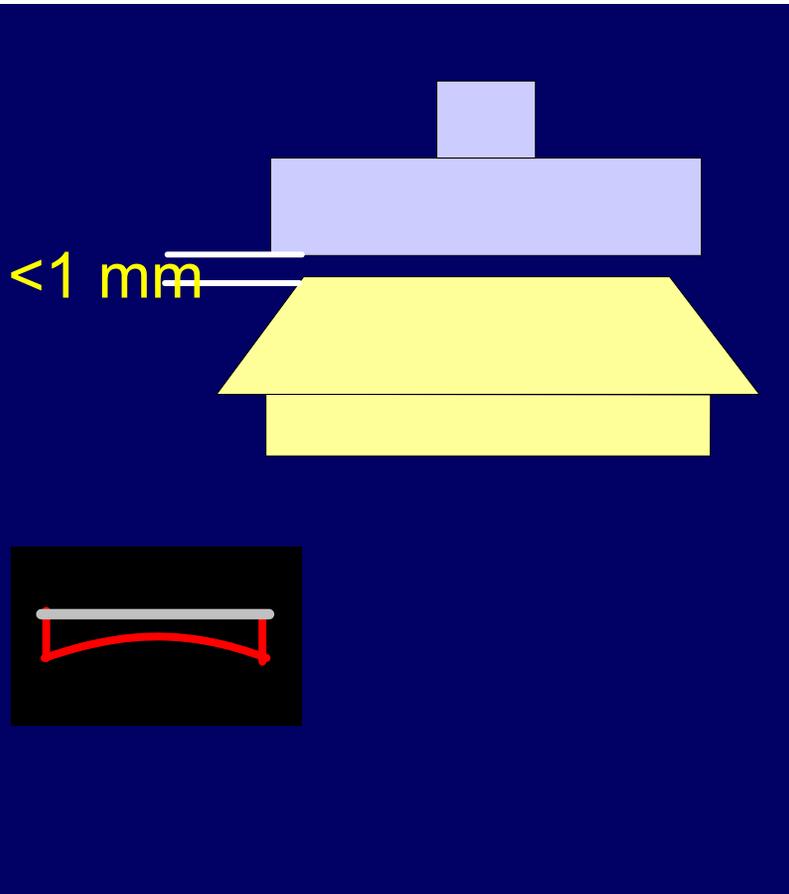
Influence du flux d'électrolyte



Influence de la vitesse de rotation



Influence de la distance entre le wafer et le chuck





Uniformity

Good wetting

Good wetting

Uniformity



Flow

Distance

Rotation



[Uniformité]

