

HIPIMS : une nouvelle technologie PVD de pulvérisation cathodique au service de l'industrie

Mai 2015

29

Bulletin SSC n° 78

Joël Matthey, Oksana Banakh, Raymond Constantin

Haute Ecole ARC Ingénierie
Eplatures-Grise 17, CH – 2300 La Chaux-de-Fonds
www.he-arc.ch – ingenierie@he-arc.ch

L'utilisation de revêtements pour résoudre de nombreux problèmes industriels exige des connaissances étendues des technologies, de l'état de l'art des solutions existantes ainsi qu'une compréhension approfondie des différents mécanismes d'interaction entre le substrat utilisé, le milieu extérieur et le revêtement. Parmi les technologies innovantes, le procédé HIPIMS s'est considérablement développé ces dernières années. Depuis longtemps réservé aux centres de recherche, ce procédé commence enfin à se faire connaître dans le domaine industriel où les exigences et les performances des revêtements sont en constante augmentation. La première installation HIPIMS industrielle est apparue sur le marché en 2006, il s'agit donc d'une technologie récente et en plein développement.

Depuis peu, l'institut des microtechnologies appliquées (IMA) de la HE-ARC s'est équipé d'une nouvelle installation PVD semi-industrielle avec un générateur HIPIMS permettant d'améliorer la qualité des revêtements PVD, autorisant ainsi le transfert de technologie d'une installation de laboratoire à une installation industrielle de manière très aisée (figure 1).



Fig. 1: Photo de l'installation PVD HIPIMS de l'IMA (Institut des Microtechnologies Appliquées):

Qu'est-ce que l'HIPIMS ?

Le terme HIPIMS est l'acronyme anglais pour «High Power Impulse Magnetron Sputtering» ou pulvérisation cathodique magnétron à impulsions de haute puissance. Contrairement à la pulvérisation cathodique magnétron standard qui fonctionne avec des générateurs à courant continu (DC), le procédé HIPIMS utilise des impulsions de haute énergie (de l'ordre du KW/cm^2) durant des périodes très brèves (quelques dizaines de μs à $200\mu\text{s}$). La puissance moyenne appliquée sur les cibles restant toujours proche de quelques KW, il n'y a donc aucun risque de les endommager par surchauffe (figure 2).

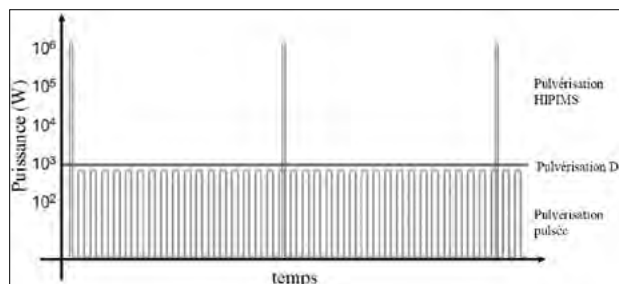


Fig. 2: Puissance délivrée en fonction du temps pour trois modes de pulvérisation cathodique.

La technologie PVD pulsée est connue depuis de nombreuses années, les impulsions à moyenne fréquence sont utilisées surtout pour la pulvérisation cathodique réactive de composés électriquement isolants, permettant une très bonne stabilité du procédé de déposition (p. ex. couches d'oxydes Al_2O_3 à partir d'une cible métallique d'aluminium pur) [1]. La technologie HIPIMS en est une variante plus récente qui permet d'appliquer très brièvement sur la cible des impulsions d'énergie très élevée sans mettre en fusion ni évaporer le matériau à déposer, évitant ainsi des défauts dans la couche en croissance (gouttelettes de métal liquide ou « droplets »). Le procédé HIPIMS permet d'atteindre une ionisation comparable aux procédés par arc cathodique, avec le grand avantage de ne pas incorporer ce type de défauts durant la croissance. [2-3].

Avantages de la méthode

Les avantages sont nombreux et ont principalement pour résultat d'améliorer la qualité des revêtements déposés :

Densité du revêtement

Le principal avantage de la technologie est la possibilité d'obtenir des revêtements à morphologie plus dense. Cette caractéristique est particulièrement importante pour les propriétés de résistance à la corrosion qui sont l'un des inconvénients principaux des revêtements PVD en raison de leur structure essentiellement colonnaire. La figure 3a présente la microstructure typique d'un revêtement PVD de nitrure de chrome (CrN) réalisé par pulvérisation cathodique standard: la microstructure colonnaire est particulièrement visible, ce qui limite la résistance à la corrosion. En effet, si le revêtement est en contact avec un électrolyte, celui-ci peut facilement pénétrer à travers les espaces inter-colonnaires pour finalement atteindre le substrat qui est en général moins noble que le revêtement. Ce phénomène crée une corrosion locale par pile électrochimique, conduisant rapidement à une dégradation du système substrat/couche mince.

La figure 3b présente la microstructure d'une couche dure CrN réalisée sur la même installation mais en utilisant des générateurs HIPIMS: la morphologie est complètement différente, avec disparition presque totale de la structure colonnaire. L'impact sur la résistance à la corrosion a été étudié par une analyse de relargage d'ions métalliques (analyses ICP-MS) du substrat à travers le revêtement. Il ressort de cette étude que le revêtement colonnaire présente un taux de relargage supérieur au substrat non revêtu, ce qui indique bien un mécanisme de corrosion électrochimique à l'interface, alors que le taux de relargage du revêtement HIPIMS est fortement diminué comparé au substrat non revêtu (figure 4).

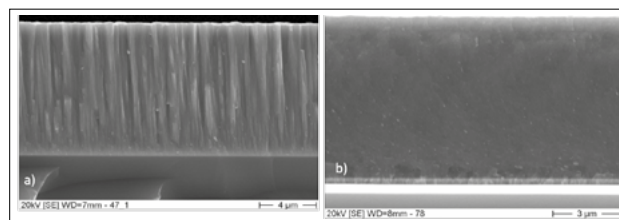


Fig. 3: Morphologie d'un revêtement CrN déposé par pulvérisation cathodique standard (a) comparée à celle du même revêtement déposé par HIPIMS (b).

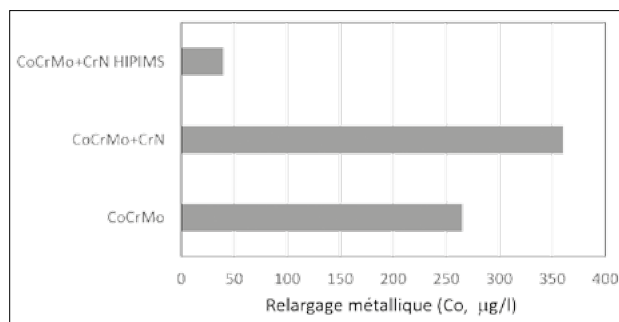


Fig. 4: Analyse de relargage d'ions métalliques sur alliage métallique CoCrMo.

Adhérence augmentée

Une qualité importante d'un revêtement est son adhérence avec le substrat, en effet la zone interfaciale est souvent une zone affaiblie, avec parfois même un risque d'exfoliation du revêtement selon les contraintes exercées. L'avantage du procédé HIPIMS est de pouvoir créer une zone interfaciale dite de « pseudo-diffusion » ou diffusion activée par bombardement ionique, avec pénétration des ions métalliques dans le substrat sur une épaisseur de 10 à 30 nm, favorisant l'adhérence du revêtement au substrat (figure 5). Pouvoir créer de telles interfaces représente un immense avantage, réservé jusqu'alors aux procédés arc ou IBAD (ion Beam Assisted Deposition). On distingue trois types d'interfaces, chaque type jouant un rôle très important sur l'adhérence d'une couche :

- L'interface cohérente où le réseau cristallographique de la couche est identique à celui du substrat avec cependant une faible différence de paramètre de maille, ce qui se traduit par une déformation élastique à l'interface (figure 6a); l'énergie d'une telle interface est d'environ 200 mJ/m^2 .
- L'interface semi-cohérente où la différence relative de paramètres des deux réseaux est trop grande. Les déformations élastiques deviennent ainsi trop élevées et il se crée des dislocations d'accommodation relaxant les contraintes élastiques stockées dans l'interface (figure 6b); l'énergie est environ $200\text{-}500 \text{ mJ/m}^2$.

- L'interface incohérente, caractérisée par l'absence totale de correspondance entre les deux réseaux cristallographiques (figure 6c). L'énergie est la plus élevée (>500 mJ/m²).

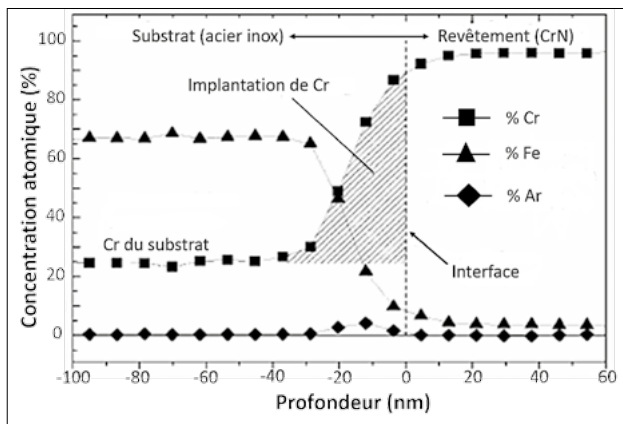


Fig. 5: Profil de concentration du chrome proche de l'interface.

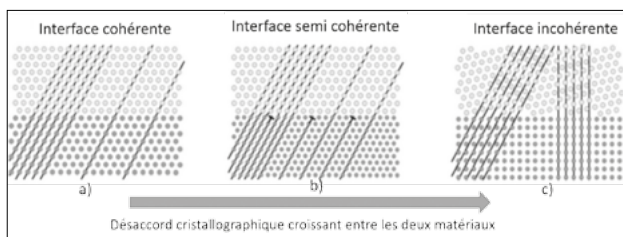


Fig. 6: Nature des interfaces entre deux matériaux.

On peut montrer que l'énergie d'adhérence est d'autant plus élevée que l'énergie de l'interface est faible, donnant l'avantage aux interfaces cohérentes car elles minimisent justement l'énergie interfaciale [4]. Malheureusement, il est souvent difficile de contrôler ces interfaces et il a été montré récemment [5] qu'un bombardement ionique d'argon, méthode de prétraitement classique dans les procédés de pulvérisation cathodique standard, favorise la formation d'interfaces incohérentes (en particulier ici une zone plutôt amorphe) à adhérence limitée. Un décapage ionique HIPIMS permet quant à lui de former une interface cohérente: les plans atomiques sont visibles à la fois dans le substrat et le revêtement avec une bonne cohérence entre les deux réseaux. La structure cristalline est préservée à l'interface, les plans atomiques du revêtement étant en contact direct avec les plans atomiques du substrat, créant ainsi une interface très dense avec croissance épitaxiale de la couche. La cohérence apparente des deux réseaux résulte d'une liaison intime entre le nitrure et le substrat conférant une adhérence supérieure (figure 7).

La figure 8 présente une comparaison de charges critiques mesurées au scratch test pour des revêtements superréseaux CrN/NbN avec différentes préparations de surface avant la déposition (décapage à l'argon, Cr arc et

Cr HIPIMS) montrant l'avantage du HIPIMS sur les autres méthodes. En effet, lors d'un décapage à l'argon, l'activation préliminaire aux ions argon est généralement insuffisante pour préparer la surface avant dépôt et peut de ce fait créer une fragilisation due à l'incorporation des ions d'argon à l'interface. Le procédé arc, quant à lui, peut endommager localement l'interface en raison de l'énergie importante augmentant ainsi localement les défauts engendrés et le niveau de contraintes internes [6].

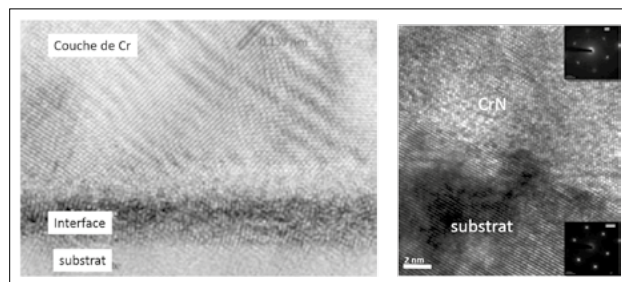


Fig. 7: A gauche, interface amorphisée à faible adhérence [5]; à droite, interface cohérente à adhérence élevée obtenue par HIPIMS avec un Bias de -600V [6].

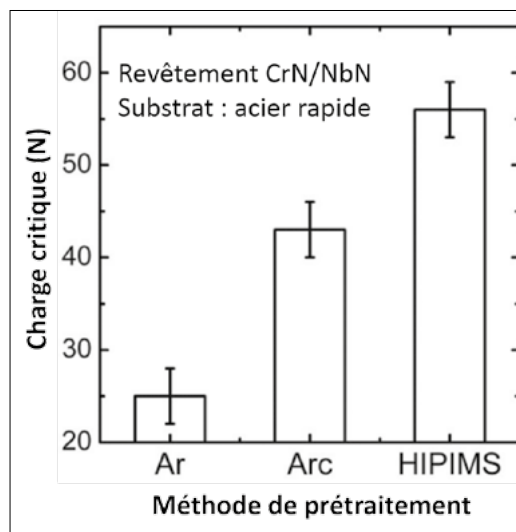


Fig. 8: Test de rayure comparant les différentes charges critiques en fonction des techniques utilisées [6].

Indices de performance en hausse

La performance d'un matériau peut être quantifiée par son indice de performance, qui doit être le plus élevé possible, selon une méthode développée par le Pr. Ashby de l'université de Cambridge [7]. Si l'on considère l'indice de performance caractérisant la résistance à la déformation plastique et en tenant compte des propriétés élastiques

du matériau (contact de Hertz), on obtient l'indice H^3/E^2 . Le même indice calculé en tenant compte cette fois de la résistance à l'usure permet de dériver l'indice H/E^1 . Dans les deux cas, la technologie HIPIMS permet d'augmenter cet indice grâce à une meilleure qualité des couches. Sur des revêtements de CrN, nous avons ainsi pu augmenter l'indice de performance H/E des revêtements CrN de plus de 40%. Ceci se traduit par un taux d'usure associé à un risque de fissuration nettement plus faible lors d'un contact tribologique. Le graphique de la figure 9 présente des résultats d'usure comparative de revêtements CrN déposés par différentes technologies : HIPIMS présente le meilleur résultat grâce à un indice H/E élevé et une rugosité de surface faible [9].

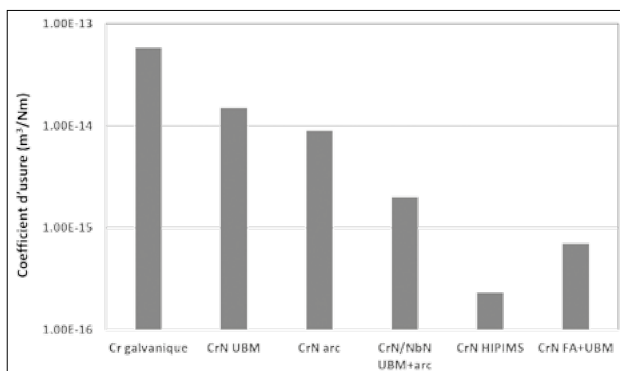


Fig. 9 : Coefficients d'usure (test pin-on-disk) mesurés avec une bille d'Al₂O₃, 5N, 10cm/min. UBM: pulvérisation cathodique à magnétons déséquilibrés; arc cathodique filtré.

Comment cette technologie permet-elle d'apporter de telles améliorations dans la qualité des dépôts? Le secret réside dans le comportement du plasma lui-même qui peut être analysé par spectroscopie d'émission optique (OES). Le graphique de la figure 10 montre que le plasma d'argon de la pulvérisation standard est caractérisé uniquement par des espèces neutres (Cr(0)), alors que de nombreuses espèces ionisées Cr⁺ voire même Cr²⁺ sont présentes dans le plasma HIPIMS [3]. De tels niveaux d'ionisation des espèces métalliques n'existent pas dans les techniques de pulvérisation cathodique standard et l'on comprend ainsi mieux l'influence de ce plasma dense sur les caractéristiques des couches obtenues. D'ailleurs, un simple examen visuel de la région du plasma proche des cathodes permet de mettre en évidence une différence de couleur bien visible, la couleur bleutée (gris clair sur la figure 11) du plasma HIPIMS contraste avec la couleur rosâtre (gris foncé sur la figure 11) devant la cathode standard, ce qui montre bien la présence d'ions métalliques Crⁿ⁺.

¹ Cet indice caractérisant la résistance à l'usure doit être néanmoins considéré avec précaution, l'usure étant un concept très souvent difficile à caractériser de manière quantitative.

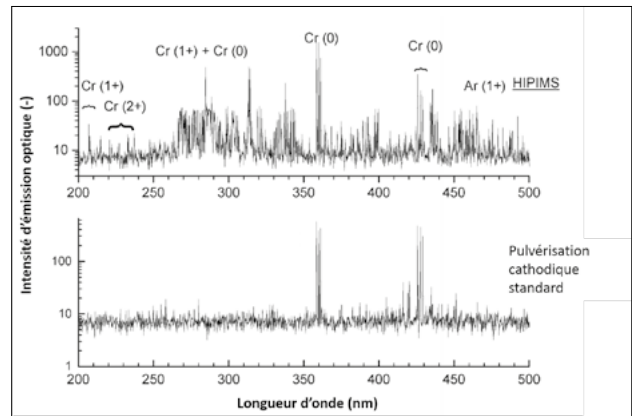


Fig. 10: Spectroscopie d'émission optique comparative HIPIMS/Standard.

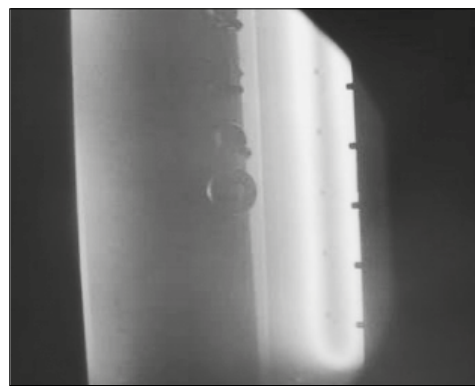


Fig. 11: La couleur gris foncé du plasma devant une cathode standard (à gauche) comparée à la couleur gris clair de la cathode HIPIMS (à droite) [11].

La liste citée ci-dessus des avantages de ce procédé n'est pas exhaustive, le tableau 1 résume les principales caractéristiques des couches minces déposées par HIPIMS comparées à la technique de pulvérisation cathodique magnétron standard et à l'évaporation arc.

Malgré tous ces avantages, la technologie HIPIMS reste difficile à maîtriser. Le grand nombre de paramètres de réglages des générateurs rend le procédé particulièrement délicat à optimiser, des paramètres mal ajustés se traduisant souvent par des caractéristiques mécaniques à la baisse. Néanmoins, la littérature très abondante sur le sujet permet de mieux comprendre les interactions des espèces dans le plasma, rendant le procédé plus abordable.

Recherche et développement à l'IMA

Revêtements décoratifs

L'IMA travaille actuellement sur un projet CTI d'amélioration de revêtements décoratifs de couleur noire réalisés

par HIPIMS, le but principal étant d'en améliorer la résistance à la corrosion. On sait que la résistance à la corrosion des couches minces PVD est souvent décevante en raison de leur microstructure colonnaire et des nombreux défauts incorporés dans la couche en croissance. La technique HIPIMS permet d'améliorer cette résistance de deux manières : la première est l'augmentation de la densité des couches, avec une incorporation de défauts beaucoup plus faible, ce qui limite d'autant plus la pénétration des liquides à travers la porosité des couches. La deuxième est la possibilité de créer par bombardement d'ions métalliques à l'inter-

face une zone nanocristalline extrêmement compacte qui change complètement le mécanisme de corrosion électrochimique [11]. En jouant sur ces paramètres, le comportement en corrosion pourrait être amélioré sans altérer les propriétés de couleur du revêtement. Ceci n'est pas anodin car le changement de la microstructure de la couche entraîne un effet non négligeable sur les propriétés de couleur. Le bombardement ionique plus efficace entraîne une augmentation sensible de la clarté, il doit donc être contenu si l'on désire un revêtement de couleur aussi noire que possible sans le rendre interférentiel.

Tableau 1 : Comparaison de HIPIMS avec la pulvérisation cathodique standard et l'évaporation arc.

Propriétés	Pulvérisation cathodique magnétron	HIPIMS	Evaporation arc
Densité de plasma	faible	Très élevé	Très élevé
Degré d'ionisation	1-5 %	⊗ 90 %	⊗ 100 %
Température typique du procédé	> 150°C	>60°C	> 250°C
Déposition d'isolants	Possible	Possible	Impossible
Vitesse relative de déposition métallique	Elevée	Faible	Très élevée
Vitesse relative de déposition réactive	Faible	Elevée	Très élevée
Adhérence au substrat	moyenne	Très bonne	Très bonne
Densité relative de la couche	Elevée	Très élevée	Très élevée
Rugosité de surface	Faible	Très faible	Elevée
Uniformité d'épaisseur sur pièces 3D	Faible	Bonne	Bonne
Utilisation de la cible	Faible	Elevée	Très élevée

Revêtements tribologiques

Depuis plusieurs années déjà, l'IMA travaille sur un revêtement tribologique peu connu mais particulièrement prometteur, le carbure de titane silicium (TiSiC) [12].

Ce revêtement dur possède un coefficient de friction également faible, ce qui le met en concurrence directe avec les DLC utilisés plus traditionnellement dans l'industrie. Dans certaines applications comme la mise en forme d'outils, ce revêtement possède même le meilleur comportement tribologique. Quelques tests horlogers ont été réalisés et le comportement en usure a été très prometteur. Jusqu'à maintenant, ce revêtement a été développé en utilisant la pulvérisation cathodique standard, un projet très récent financé par la HES-SO a même pu montrer que le comportement tribologique pouvait être encore amélioré en incorporant du graphite dans le dépôt, permettant également d'augmenter la conductivité électrique du revêtement. En utilisant la technologie HIPIMS, il sera théoriquement possible d'améliorer encore les propriétés mécaniques de cette couche. Pour cela, il sera néanmoins nécessaire de poursuivre les travaux entrepris et de les valider par une collaboration industrielle qui est encore à mettre en place.

Dans le même cadre, les couches DLC peuvent également être déposées avec des générateurs HIPIMS ; cependant, les résultats expérimentaux des dernières années ont montré des taux de liaisons sp^3 relativement bas en raison d'une faible ionisation du flux de carbone pulvérisé [13], pour cette raison la technologie de l'arc filtré est plus couramment utilisée : malgré une vitesse de déposition très faible elle permet un taux de liaisons sp^3 de 70-90 %.

Ces revêtements ta-C (carbone tétraédrique) sont caractérisés par de fortes contraintes internes, limitant l'adhérence au substrat, et une épaisseur qui reste souvent bien inférieure au μm . Des travaux très récents montrent cependant une nette amélioration du taux de liaisons sp^3 de ces DLC, indiquant de ce fait que la recherche dans ce domaine est encore en pleine expansion [14-15]. Des projets sont également en cours d'élaboration à l'IMA pour le développement de ces couches tribologiques.

Conclusion

La technologie HIPIMS représente un progrès relativement récent par rapport à la pulvérisation cathodique

magnétron et est en pleine transition de la recherche purement académique vers l'industrialisation. En utilisant des ions métalliques au lieu d'espèces neutres, les propriétés des films minces peuvent être améliorées considérablement.

Les applications sont nombreuses, allant du domaine purement décoratif au domaine fonctionnel de la tribologie et des outils de coupe. En particulier pour l'horlogerie, l'utilisation de revêtements décoratifs à haute résistance à la corrosion et de couches minces tribologiques pour la lubrification des composants internes de la montre devraient apporter des solutions innovantes. En résumé, il semble évident que la perspective d'amélioration de l'adhérence, de la densité des revêtements, des propriétés mécaniques en général et des propriétés de résistance en corrosion est une raison plus que suffisante pour comprendre que cette technologie est une réelle révolution dans le domaine des traitements de surface PVD. Dans les prochaines années, les applications industrielles généralisées utilisant ces générateurs permettront sans doute d'utiliser des couches minces dans des domaines où jusqu'à maintenant elles restaient problématiques. ■

Bibliographie

- [1] Sreejith KARTHIKEYAN, Arthur E. HILL, John S. COWPE, Richard D. PILKINGTON, *Vacuum* 85 (2010) 634-638.
- [2] Y. PURANDARE, M.M. STACK, P. HOVSEPIAN, *Wear* 259 (1-6) (2005) 256.
- [3] A. P. EHIASARIAN, W.-D. MÜNZ, L. HULTMAN, U. HELMERSSON, I. PETROV, *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 267.
- [4] *Handbook of hard coatings, Deposition Technologies, Properties and Applications*, edited by Rointan F. BUNSHAH University of California at Los Angeles, USA, 2001, p. 195.
- [5] http://www.shu.ac.uk/research/meri/sites/shu.ac.uk/files/HIPIMS_brochure.pdf
- [6] A. P. EHIASARIAN, J. G. WEN, I. PETROV. *J. Appl. Phys.* 101, 54301 (2007).
- [7] Michael ASHBY, *Choix des matériaux en conception mécanique*, Dunod, (2012)
- [9] A. P. EHIASARIAN, P. E. HOVSEPIAN, L. HULTMAN, U. HELMERSSON. *Thin Solid Films* 457, 270 (2004).
- [10] W.-D. MÜNZ, HIPIMS: The New PVD Technology, *Vacuum's Best VIP*, p. 27-32
- [11] C. REINHARD, A. P. EHIASARIAN, P. E. HOVSEPIAN, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3685-3692.
- [12] T. ZEHNDER, J. MATTHEY, P. SCHWALLER, A. KLEIN, P.-A. STEINMANN, J. PATSCHEIDER, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 163-164, (2003), 238-244.
- [13] A. ANDERS, J. ANDERSSON, A. EHIASARIAN, *Appl. Phys.* 102 (2007)
- [14] K. SARAOKOS, A. BRAUN, C. ZILKENS, S. MRÁZ, J.M. SCHNEIDER, H. ZOUBOS, P. PATSALAS, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2706-2710.
- [15] Asim AJAZ, Kostas SARAOKOS, Daniel LUNDIN, Nils BRENNING, Ulf HELMERSSON, *Diamond Relat. Mater.* 23 (2012) 1-4.