

# Dépôt, érosion et formation de poudres dans des plasmas haute densité, très faible pression d'hydrocarbonés

ou

## Plasmas froids à confinement magnétique pour la compréhension du plasma de bord

Richard CLERGEREAUX, David ESCAICH, Maria CALAFAT, Patrice RAYNAUD

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie - Equipe Matériaux et Procédés Plasmas  
Université Paul SABATIER - Toulouse 3



## But du projet de recherche

- Définir les mécanismes mis en jeu pendant le dépôt de matériaux hydrocarbonés
- Comprendre globalement le procédé de dépôt afin de :
  - maîtriser ce procédé
  - développer ce procédé dans des applications variées
- Enrichir les modèles de nouvelles données de base
- Décrire le fonctionnement de décharges complexes

## Plan de l'exposé

- Introduction, Matériel et Méthode
- Résultats expérimentaux
  - mécanisme de dépôt, d'érosion et de formation de poudres en plasma hydrocarbonés
  - Analyse de la décharge  $\text{CH}_4$
  - Analyse de l'interaction plasma  $\text{CH}_4$  / surface
  - Dépôt en plasma de  $\text{CH}_4$ 
    - Influence de la température de surface
    - Effet sur la structure du matériau
    - Influence de la structure du monomère
  - Cas particulier du  $\text{C}_2\text{H}_2$
  - Mécanismes de formation de poudres
- Conclusion et Perspectives

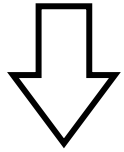
# *Introduction*



# Méthodologie

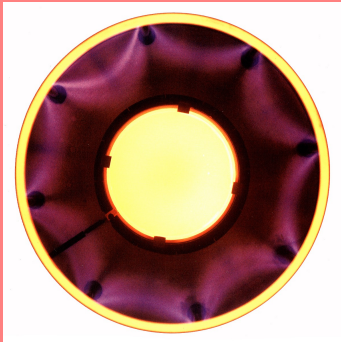
Analyse complète des différentes étapes du procédé

Paramètres



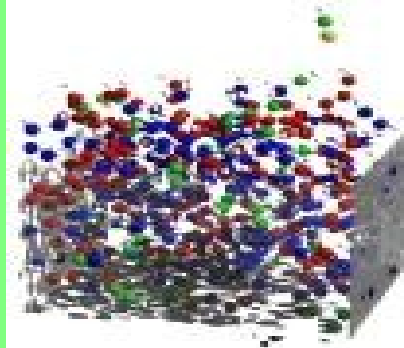
Puissance  
Durée du dépôt  
Température du substrat  
Monomère (hybridation, rapport H/C)

Décharge



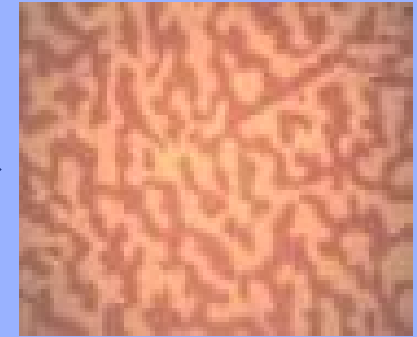
OES, FTIR, sonde Langmuir, Spectro Masse...

Interactions plasma-surface

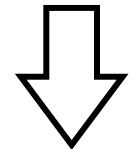


Interferométrie laser, FTIR, Ellipsométrie...

Matériau



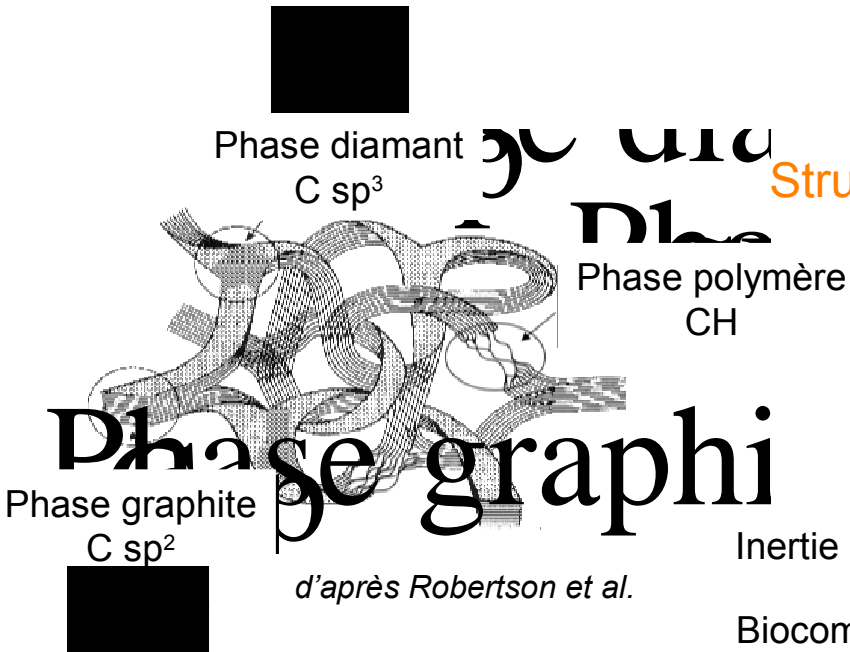
FTIR, Ellipsométrie, Raman, MEB, MET...



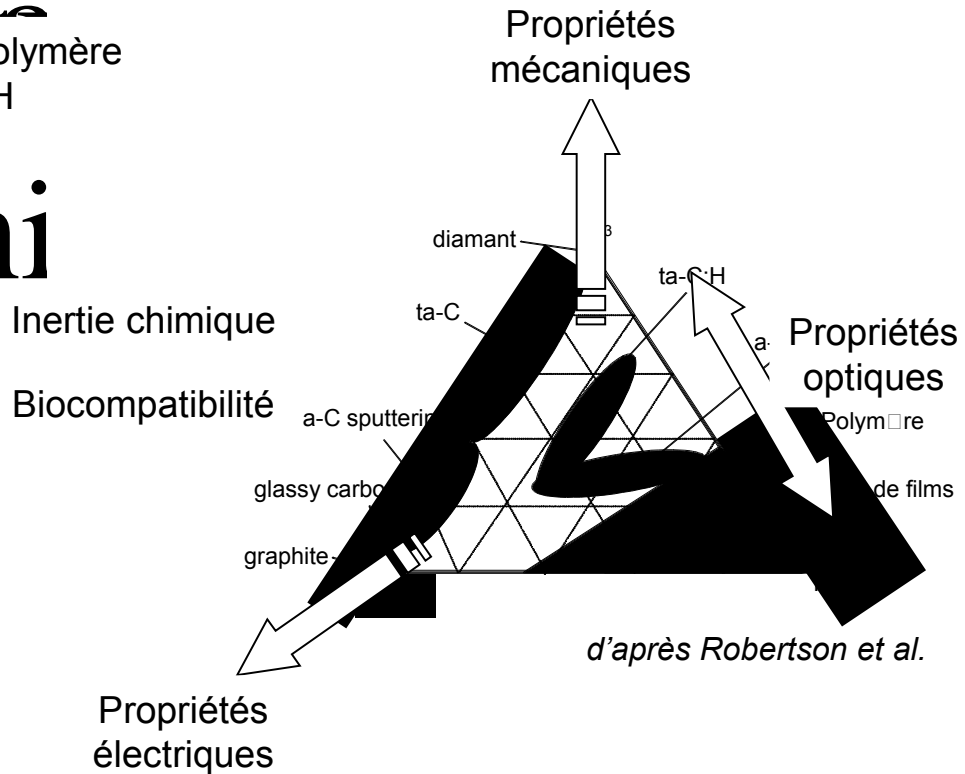
Propriétés

# Matériaux hydrocarbonés

## Description schématique d'un matériau hydrocarboné



## Structure et propriétés des matériaux hydrocarbonés

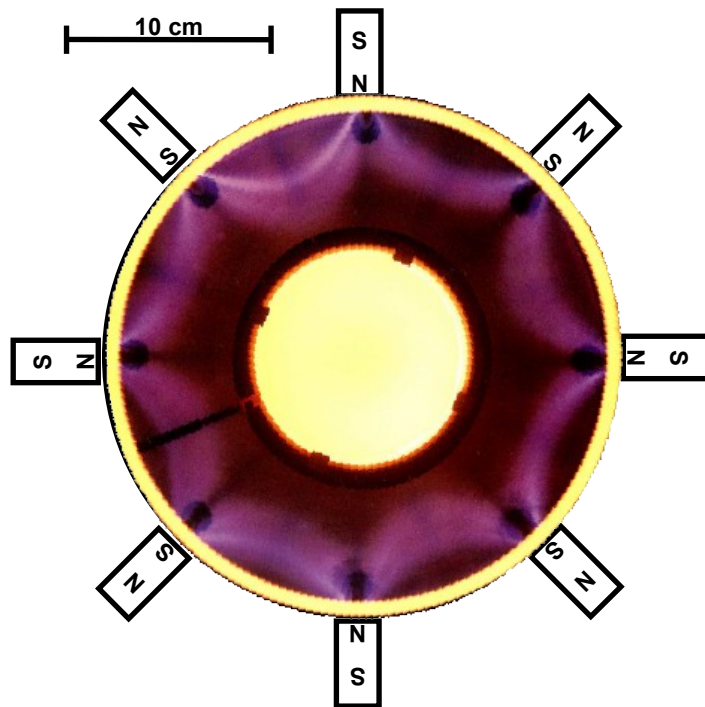


# Matériel et Méthode : réacteur PMM-RCER

Plasma Microonde Multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie

Principe de fonctionnement

/ couplage d'un champ électrique et d'un champ magnétique



Zone 1 : zone RCE (ou source) /  $B=875$  G

résonance des électrons  $\rightarrow$  accélération constante

$$f_{\text{gMW}} = f_{\text{ce}} = \frac{eB}{2\pi m_e}$$

Zone 2 : Festons /  $875 > B > 30$  G

piégeage des électrons chauds

collisions avec le gaz

excitation, dissociation et ionisation du gaz

Zone 3 : plasma de diffusion /  $B < 30$  G

diffusion des espèces faiblement énergétiques

interaction plasma - échantillon (dépôt, gravure)

- Plasma Froid ( $T_e=1-12$  eV,  $T_i=T_{\text{neutre}}$ )

- Basse Pression (0,5-5 mTorr)  $\rightarrow$  libre parcours moyen de quelques 10 cm

- Haute Densité Electronique ( $10^{10}-10^{12}$  cm $^{-3}$ )  $\rightarrow$  largeur de gaine de l'ordre de 100 $\mu$ m

Laplace

Réunion Plénière GDR ARCHES  
20-23 mai 2007

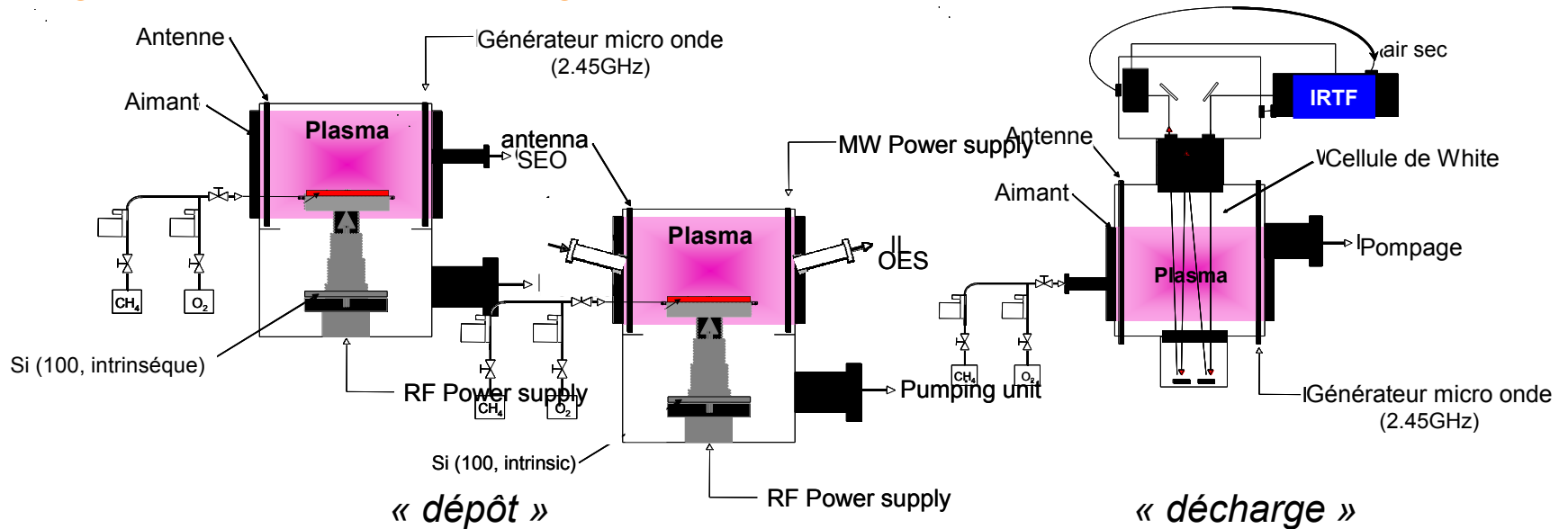
CNRS  
CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

INP  
ENSEEIH  
T

Université  
Paul Sabatier  
TOULOUSE III

# Matériel et Méthode : diagnostics et moyens de caractérisation

## 2 configurations et différents diagnostics in-situ



OES, FTIR in-situ  
Interferométrie laser

## différents diagnostics ex-situ

FTIR ex-situ, Raman, Ellipsométrie spectroscopique  
MEB, EDX, ...

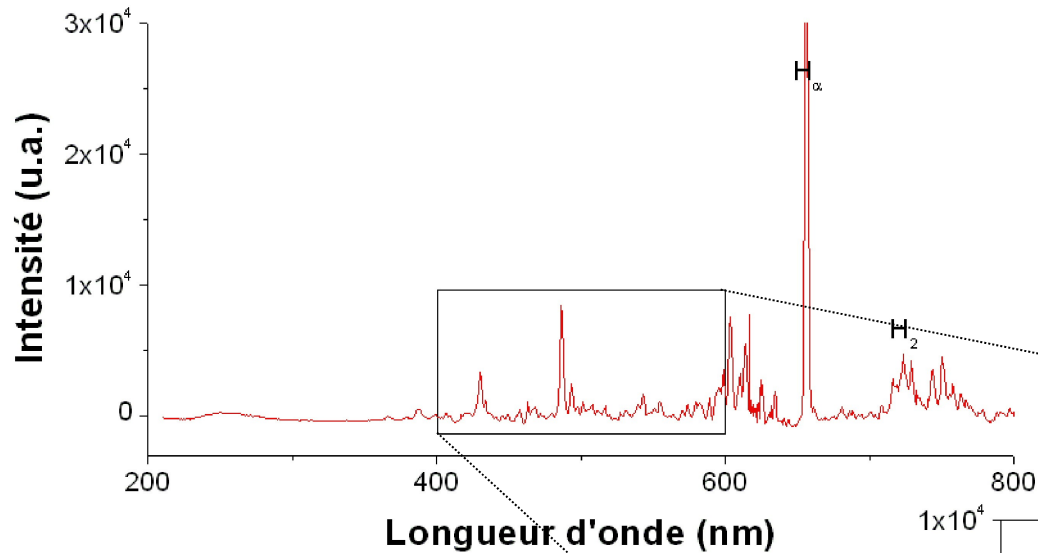
# *Résultats expérimentaux*



# Décharge CH<sub>4</sub>

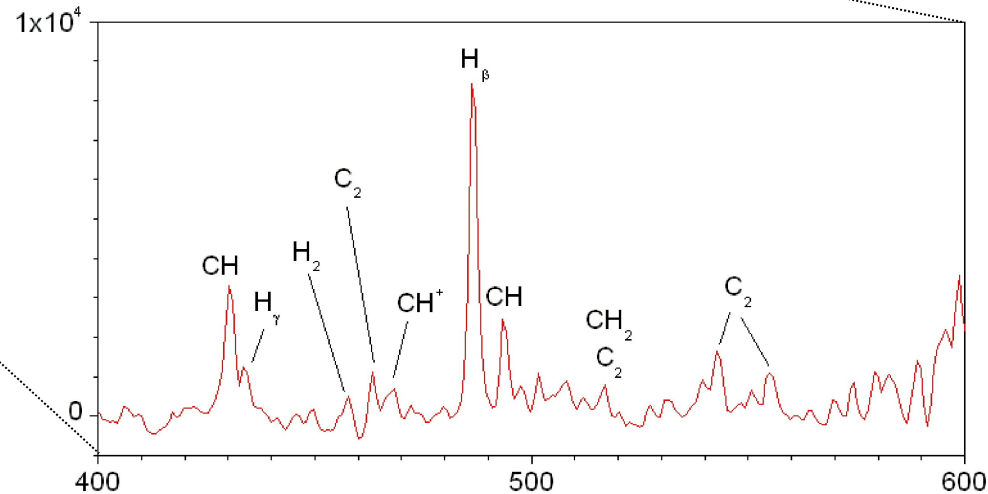
# Analyse de la décharge CH<sub>4</sub>

## Spectroscopie d'émission optique



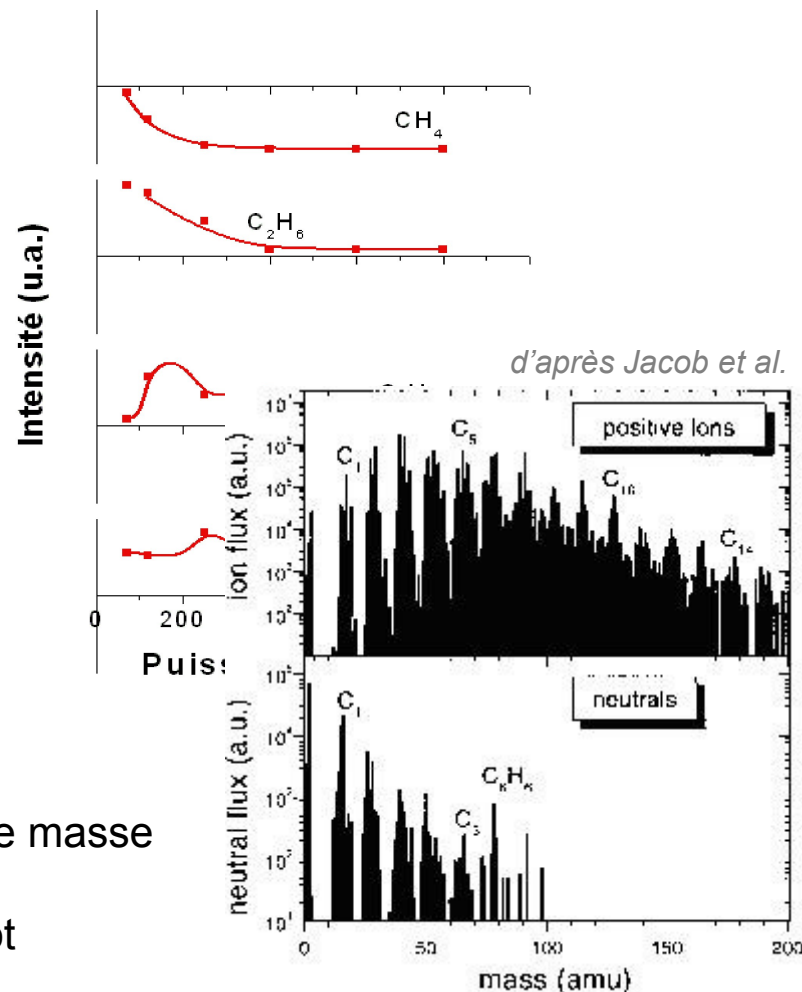
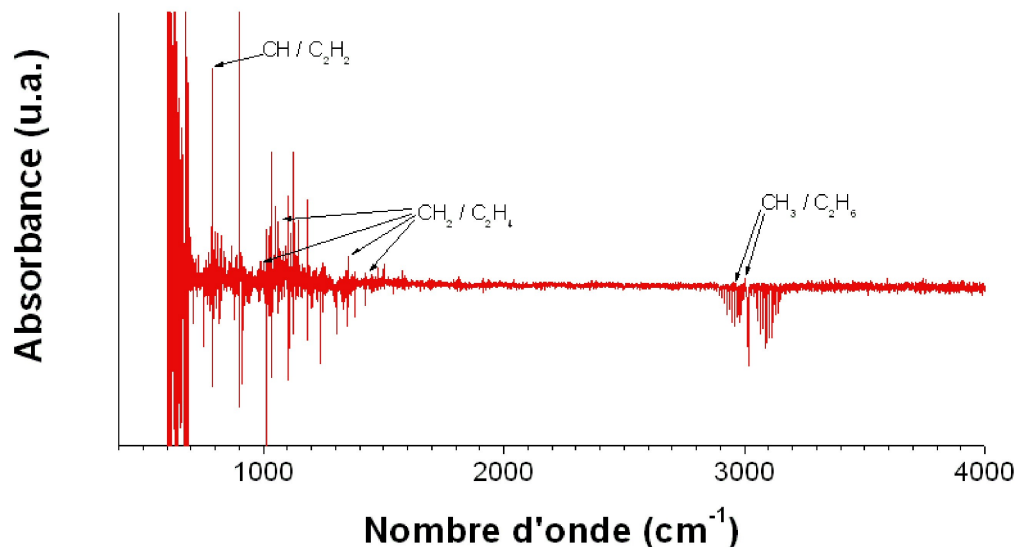
radicaux CH } dissociation  
H ou H<sub>2</sub> }  
ions CH<sub>x</sub><sup>+</sup> } ionisation  
radicaux C<sub>2</sub> } recombinaison  
H<sub>2</sub> }

➔ Spectroscopie IR



# Analyse de la décharge CH<sub>4</sub>

## Spectroscopie Infra Rouge



Recombinaisons → formation d'espèces volatiles

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> observés par spectroscopie IR

concentration dépendante de la puissance M.O.

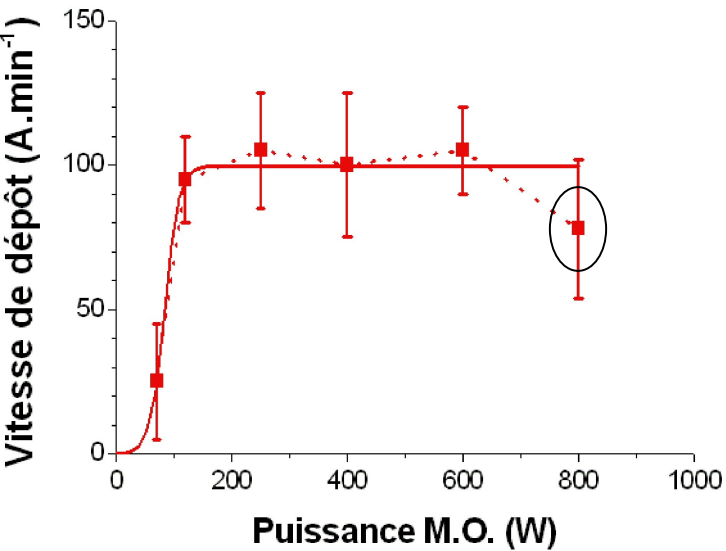
plus généralement, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> observés par spectrométrie de masse

↪ Dissociation puis participation au dépôt

# *Analyse de l'interaction plasma CH<sub>4</sub> - surface*

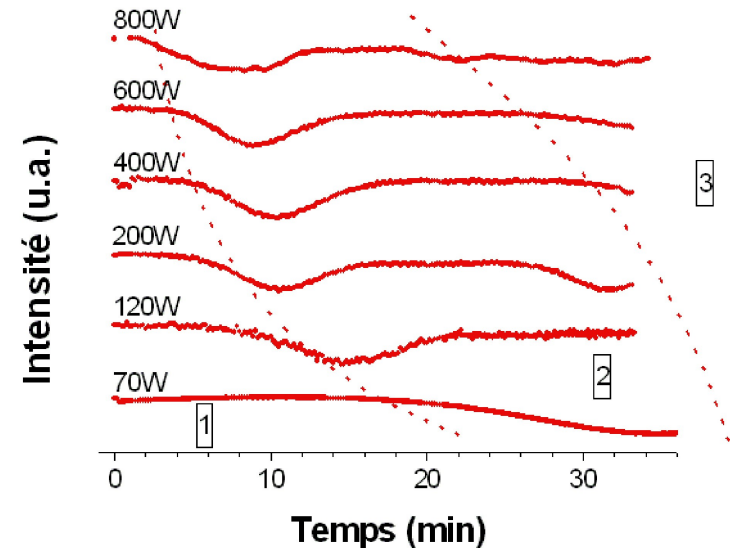
# Dépôt

Vitesses moyennes de dépôt (dépôt / 15 min)



Vitesse de dépôt de l'ordre de  $100 \text{\AA}\cdot\text{min}^{-1}$  dès 150 W

Vitesse de dépôt chute à haute puissance ( $\sim 800 \text{ W}$ ) :  
mécanismes de collage ?  
second mécanisme ?

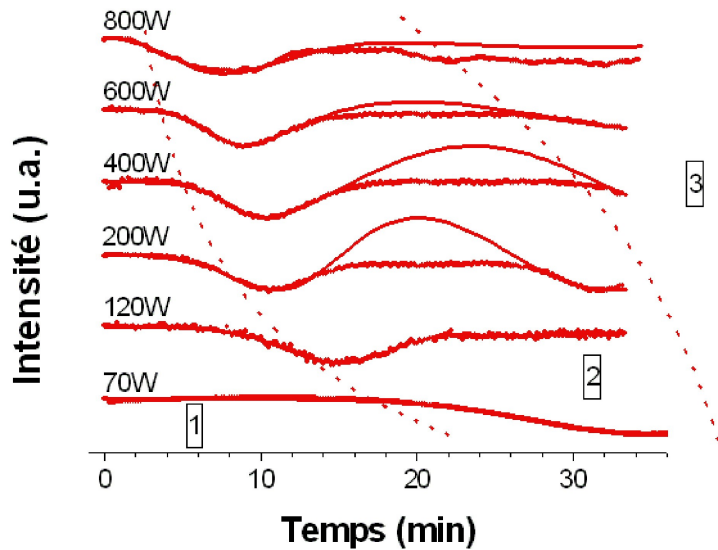


➔ Interferométrie laser  
/ vitesse de dépôt instantanée



# Vitesse de dépôt instantanée à partir de CH<sub>4</sub>

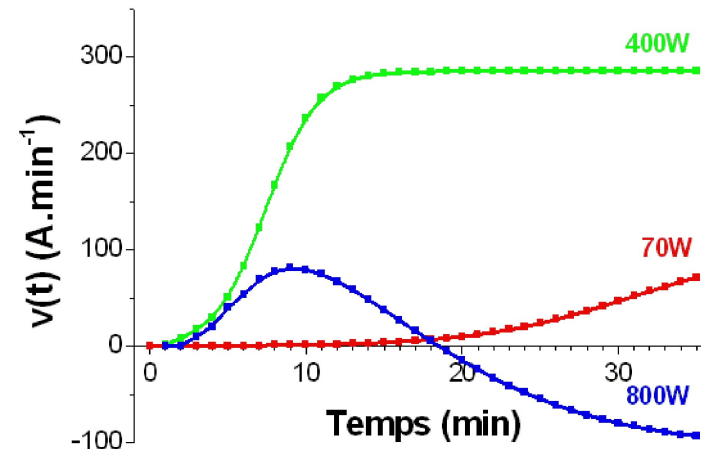
## Interferométrie laser



$$v(t) = \frac{v_1}{1 + \exp\left(\frac{t-t_1}{\Delta t_1}\right)} - \frac{v_1 - v_2}{1 + \exp\left(\frac{t-t_2}{\Delta t_2}\right)}$$

2 mécanismes en compétition : dépôt X érosion

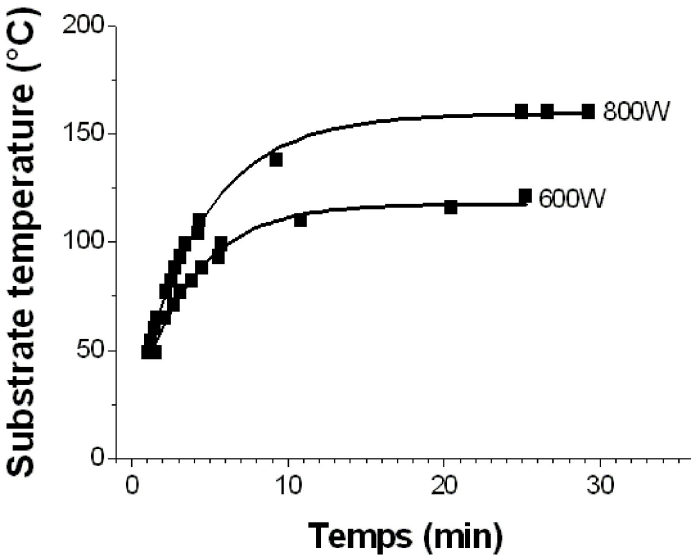
Compétition augmente avec la puissance



- influence de la température du substrat ?
- effet sur la structure du matériau ?
- influence de la structure du monomère ?

# Influence de la température du substrat

## Mesure des températures de substrat

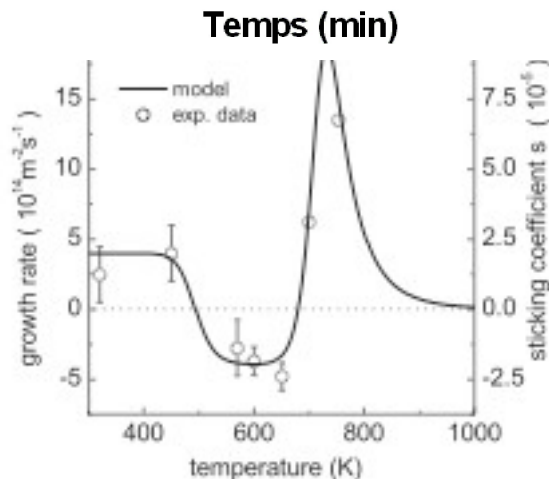


Température du substrat  $> 100^{\circ}\text{C}$   
après 8 min à 600W  
après 4 min à 800W

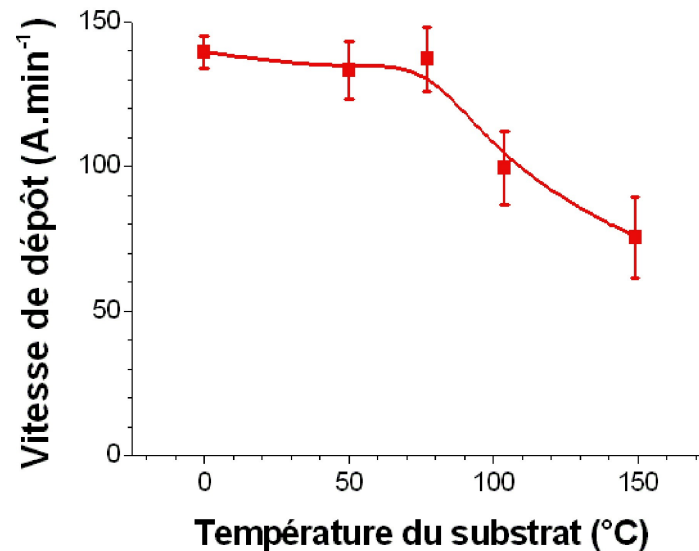
➔ Effet sur la vitesse de dépôt ?

➔ Coefficients de collage ?

➔ Erosion du film dépendant de la  $t^{\circ}$

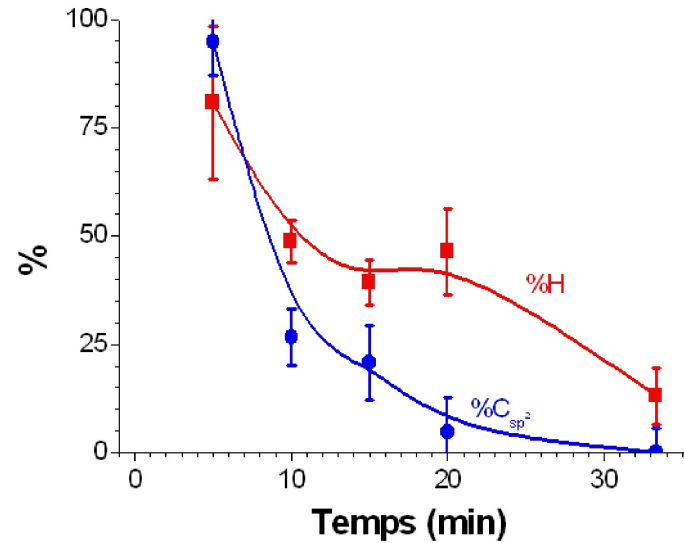
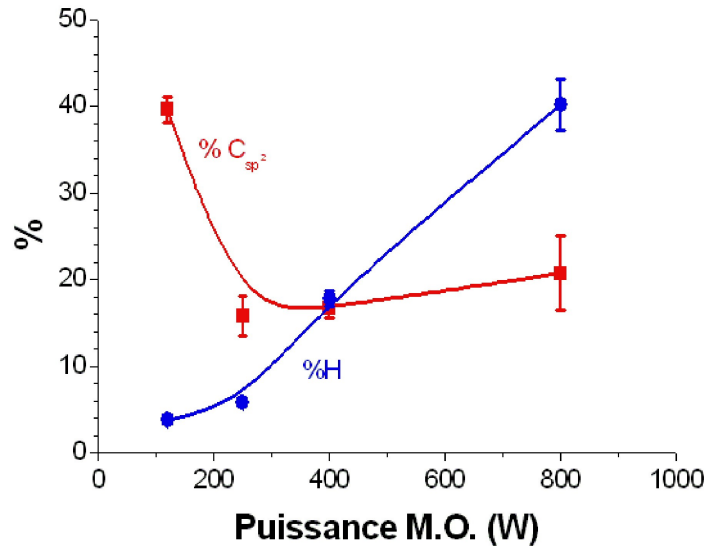


d'après Jacob et al.



# Effet sur la structure du matériau

## Analyses de la structure des films

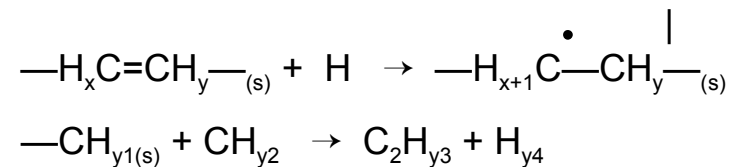


Analyse des films par  
spectroscopie IR  
spectroscopie ellipsométrique

Diminution de la concentration en C<sub>sp<sup>2</sup></sub>

Saturation du film en H

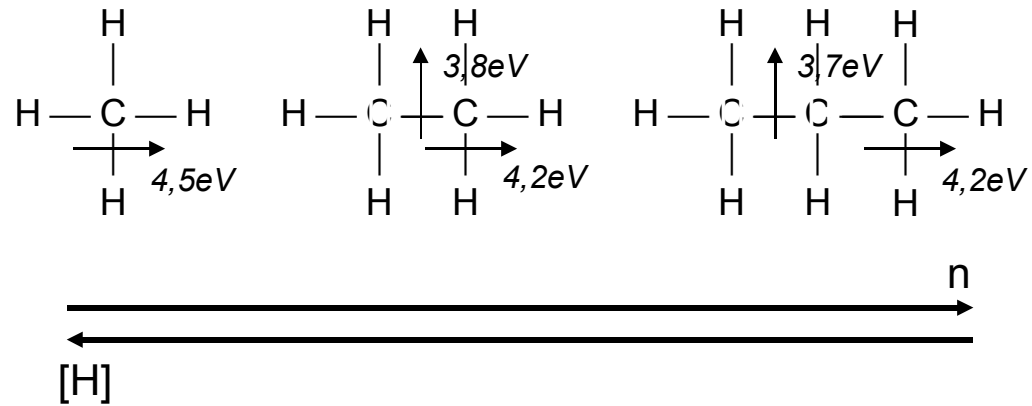
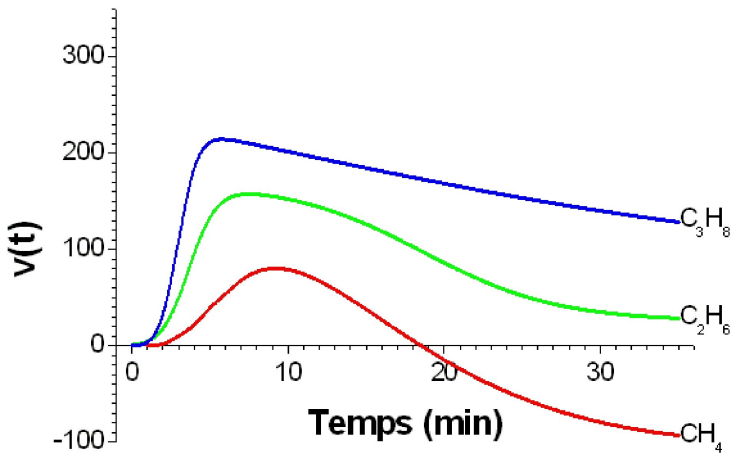
Formation d'espèces volatiles



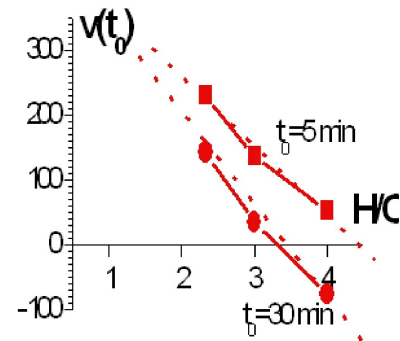


# Influence de la structure du monomère

## Vitesse instantanée pour les alcanes

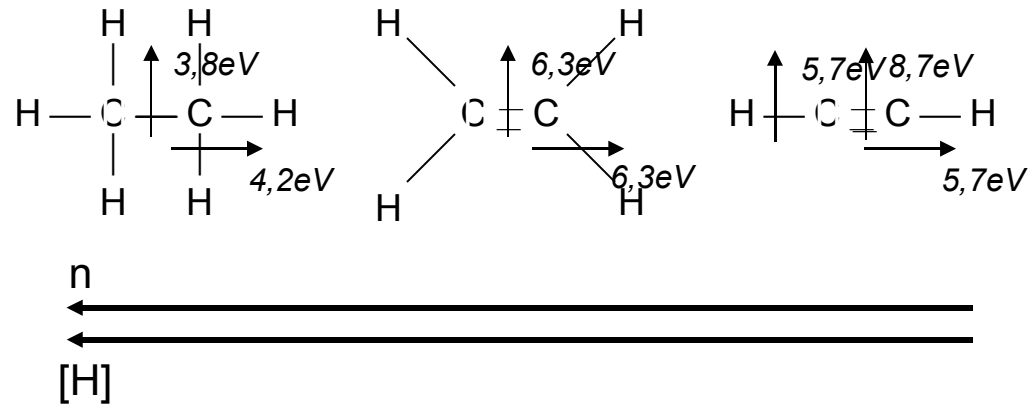
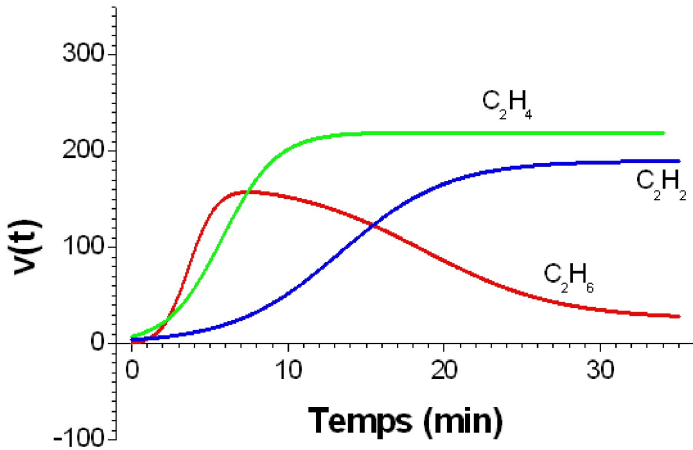


## Érosion dépendante de $[H]$

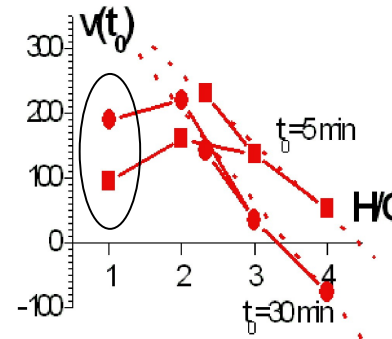


# Influence de la structure du monomère

Vitesse instantanée pour les  $C_2H_{2n}$



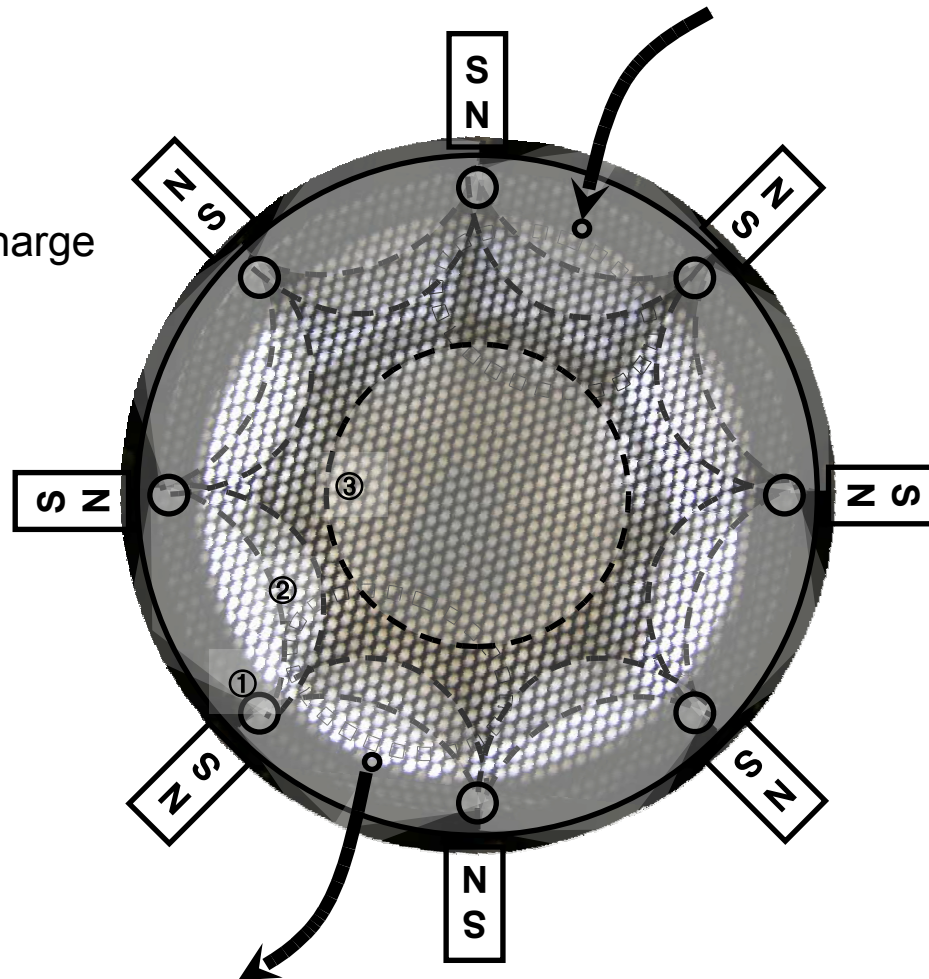
Érosion dépendante de [H]  
+ autre mécanisme pour  $C_2H_2$



# Cas particulier : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

## Observations dans la décharge

Inhomogénéité de la décharge  
dans les zones froides



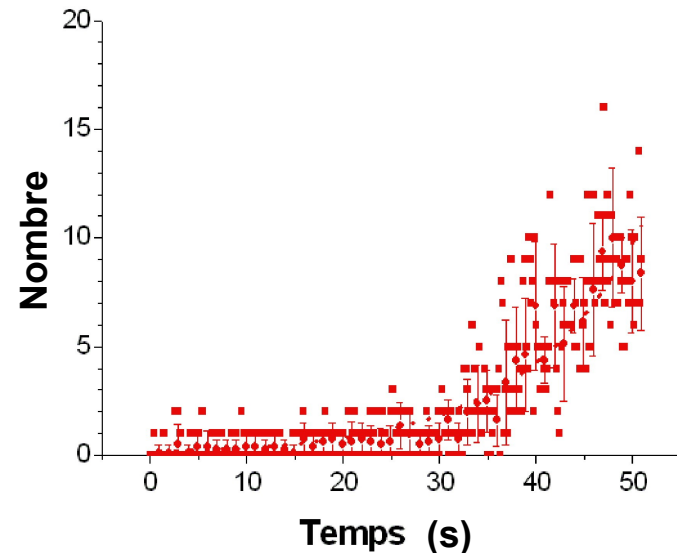
# Cas particulier : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

## Observations dans la décharge

QuickTime® et un  
d'zcompresseur codec YUV420  
sont requis pour visionner cette image.

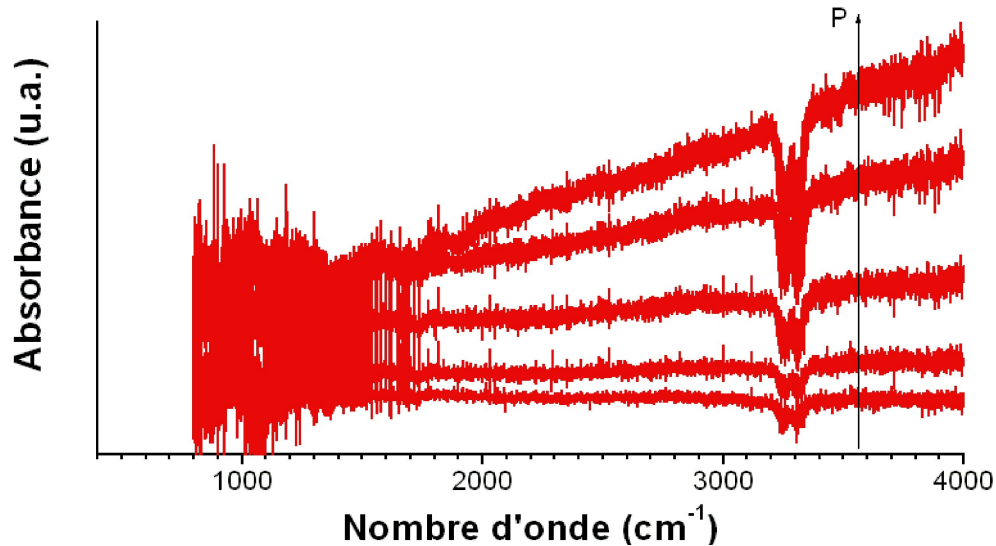
Observations de trajectoires hélicoïdales  
dans chaque festons

Augmentation de la densité au cours du  
temps



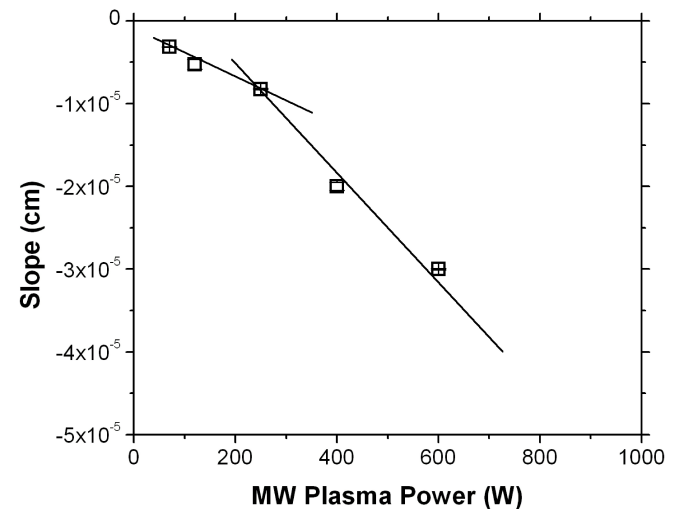
# Cas particulier : C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

## Observations dans la décharge



$$T(\nu, P, t) = I(\nu, P, t) / I_0(\nu) = \exp(-\alpha_0 \nu \cdot \pi d \cdot r^6(P, t) \cdot n(P, t))$$

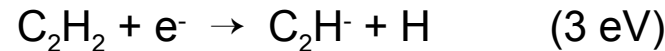
Diffusion du faisceau IR → poussières dans la décharge augmente avec la puissance M.O.



# Formation de poudres

- Trajectoires hélicoïdales  $\rightsquigarrow$  particules chargées
- Diffusion laser  $\rightsquigarrow$  calcul de la densité et du rayon
- Inhomogénéité de la décharge

- Mécanismes de formation de poudres :
  - à partir des ions négatifs
  - dans le cas de  $C_2H_2$

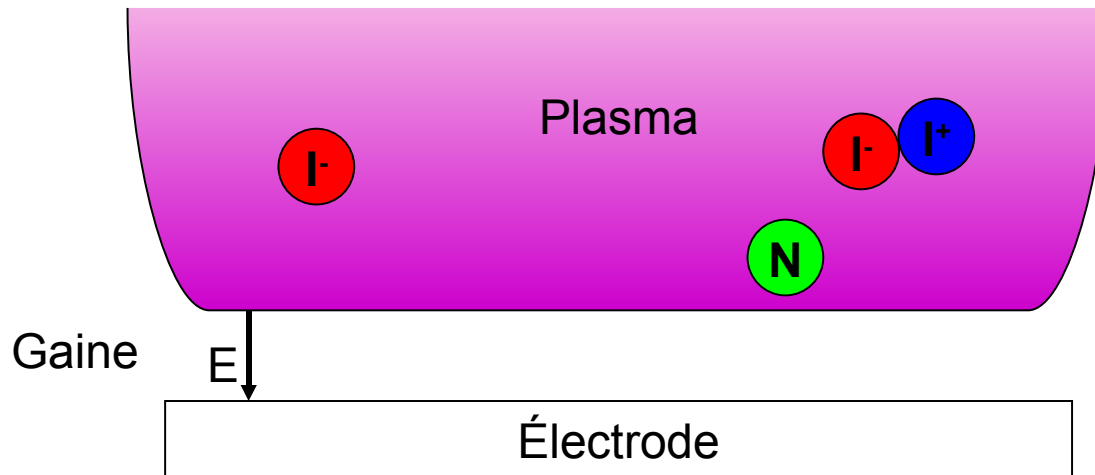


- Or :
  - recombinaisons en volume à priori minoritaires en PMM-RCER

# Mécanismes de formation de poudres

## Cas de la RF

1. Gaine  $\gg$  car  $n_e \ll$   
repousse les ions négatifs
2. Libre parcours moyen  $\ll$  car pression  $\gg$   
augmente la probabilité de recombinaison



Formation de poudres

# Mécanismes de formation de poudres

## Cas du PMM-RCER

### 1. Gaine $\ll$ car $n_e \gg$

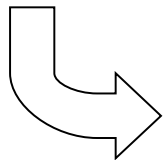
1.1 Si énergie des ions négatifs  $\gg$   
traversent la gaine

1.2 Si énergie des ions négatifs  $\ll$   
sont repoussés par la gaine

### 2. Libre parcours moyen $\gg$ car pression $\ll$

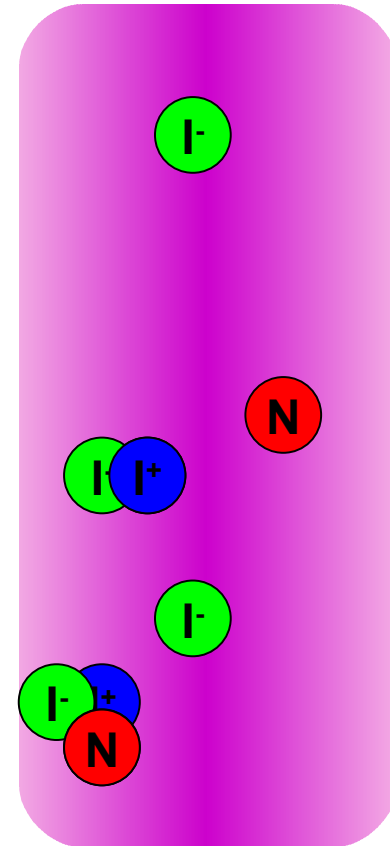
2.1 Confinement par B dans les festons  
augmente la probabilité de recombinaison

Pression  $\ll$  compensée par la présence de B



Formation de poudres

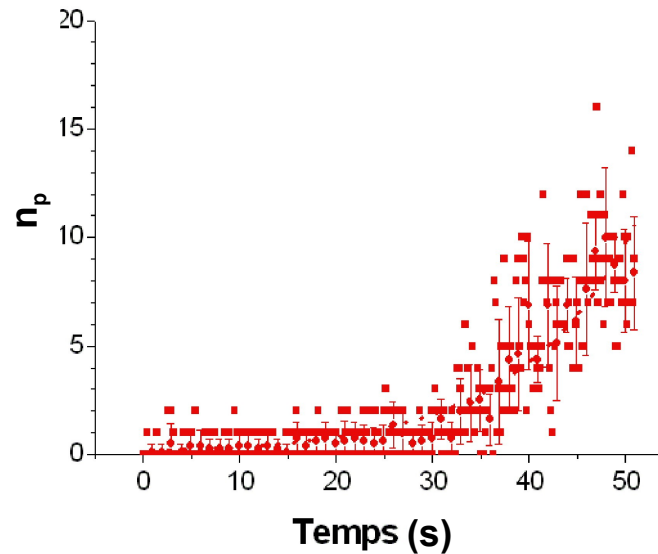
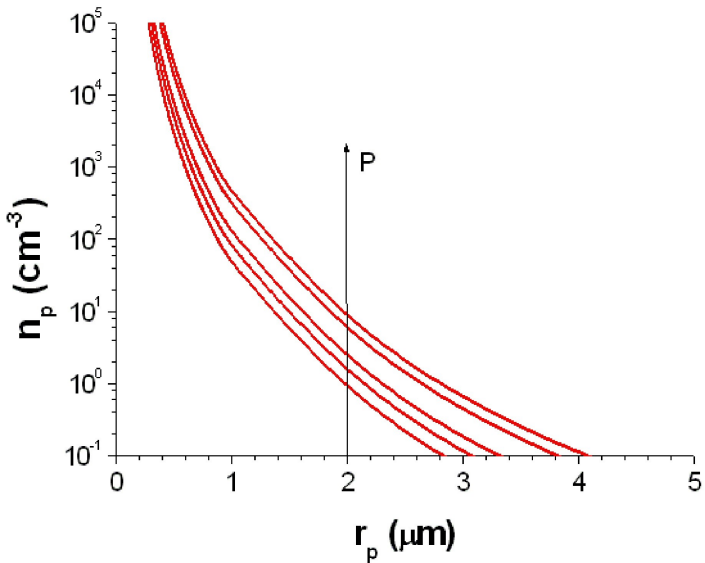
parois





# Caractérisation in-situ

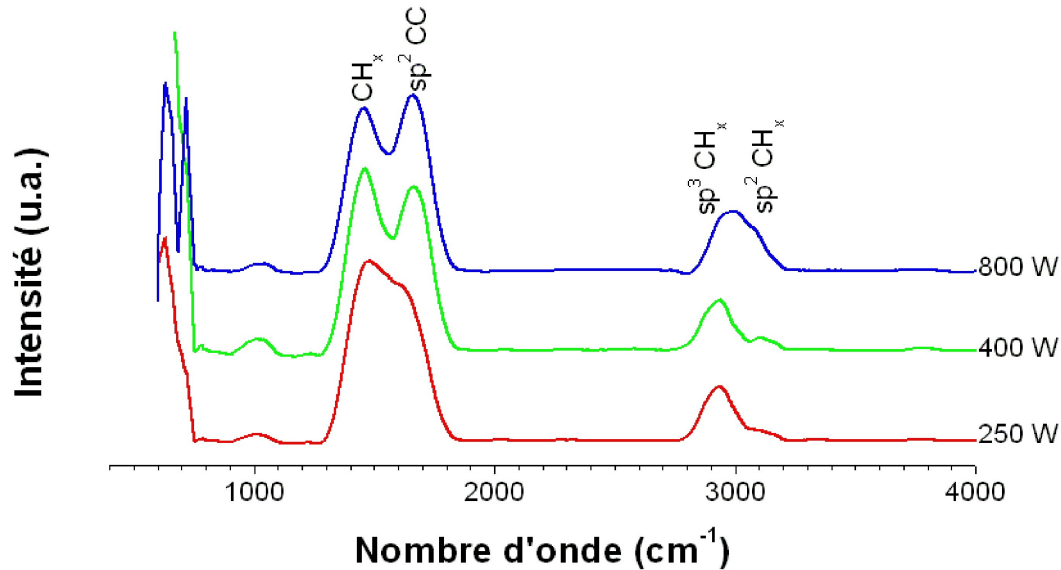
## Diffusion du faisceau IR + dénombrement



Mécanisme dépendant  
de la puissance M.O.  
de la durée du traitement (alimentation par érosion des parois ?)

# Caractérisation in-situ

## Spectroscopie IR des poudres



Poudres fortement  $\text{sp}^2$  + aromatique

Bombardement

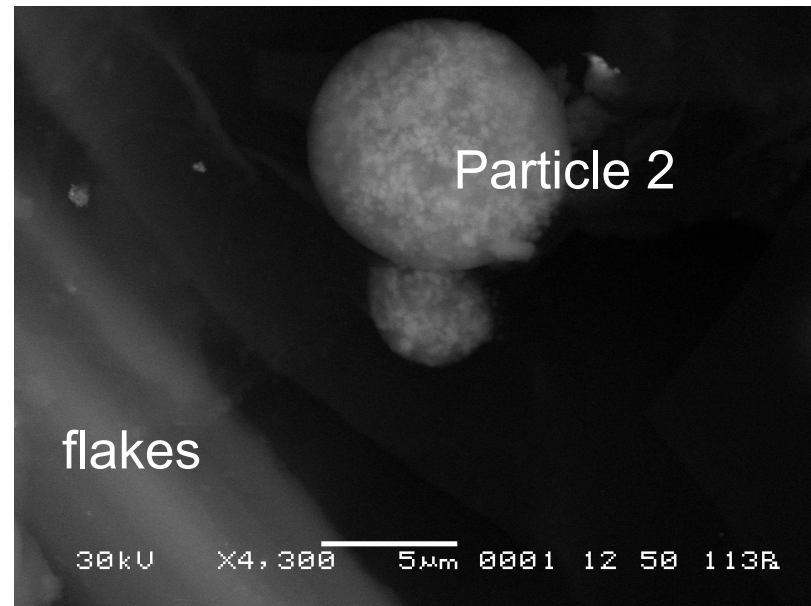
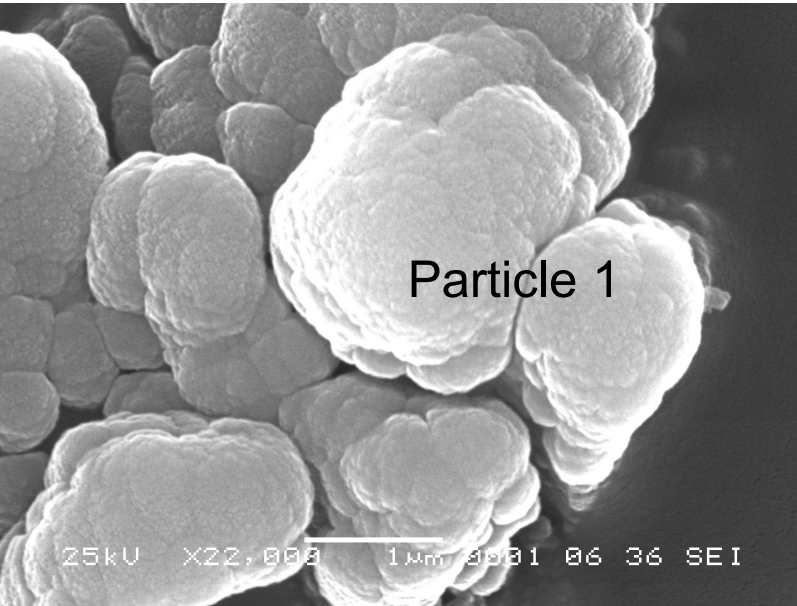
-> augmentation de la température de la poudre (incandescence)

-> formation d'espèces aromatiques

-> mécanismes similaires à la combustion / modèle HACA ?

# Caractérisation ex-situ

## Prélèvements dans les hublots



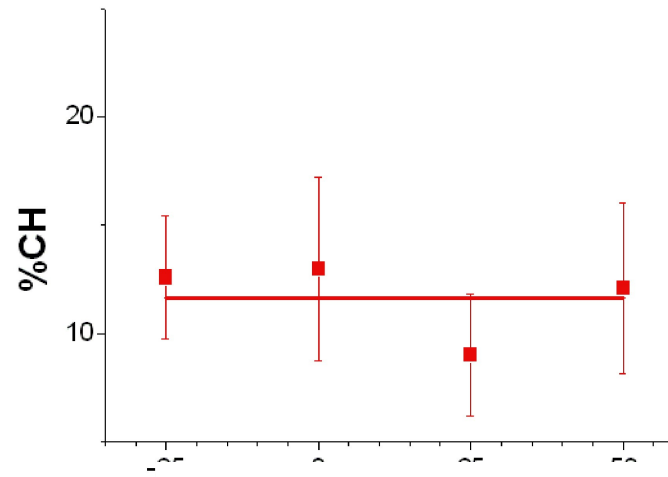
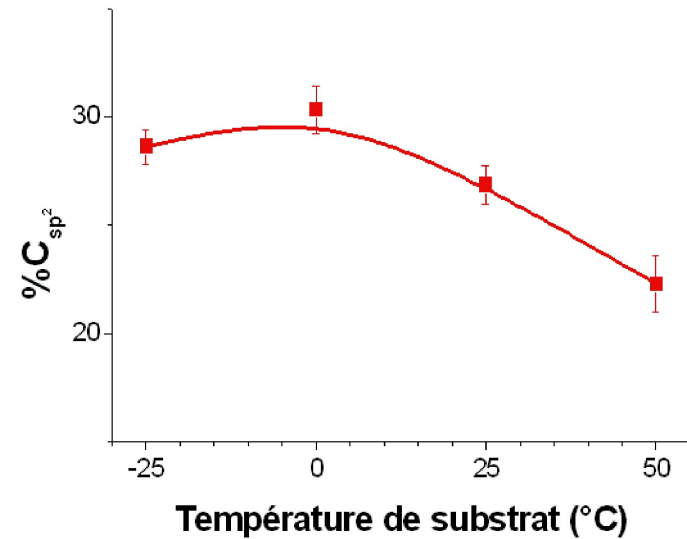
Poudres carbonées  
très structurées et agglomérées  
diamètres  $0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$

Poudres métalliques (Fe,Co, Mg = inox)  
sphériques et isolées  
diamètres  $1,9 \pm 1 \mu\text{m}$

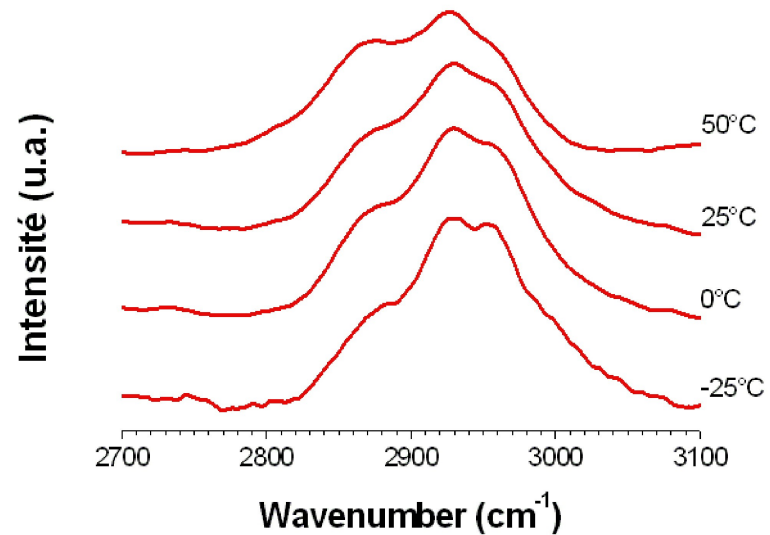
-> pulvérisation des parois

# Caractérisation en film

## Dépôt par thermophorèse sur substrats

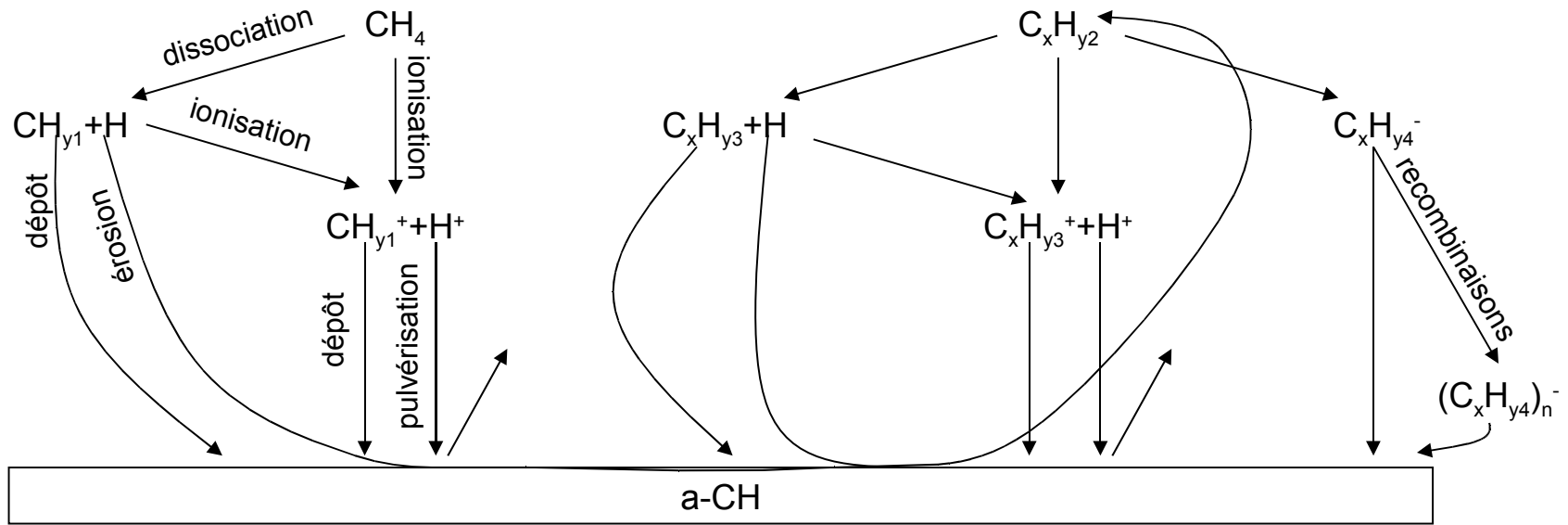


Poudres fortement  $\text{sp}^2$  + aromatique  
Inclusion dans film dès  $0^{\circ}\text{C}$



# *Conclusion et perspectives*

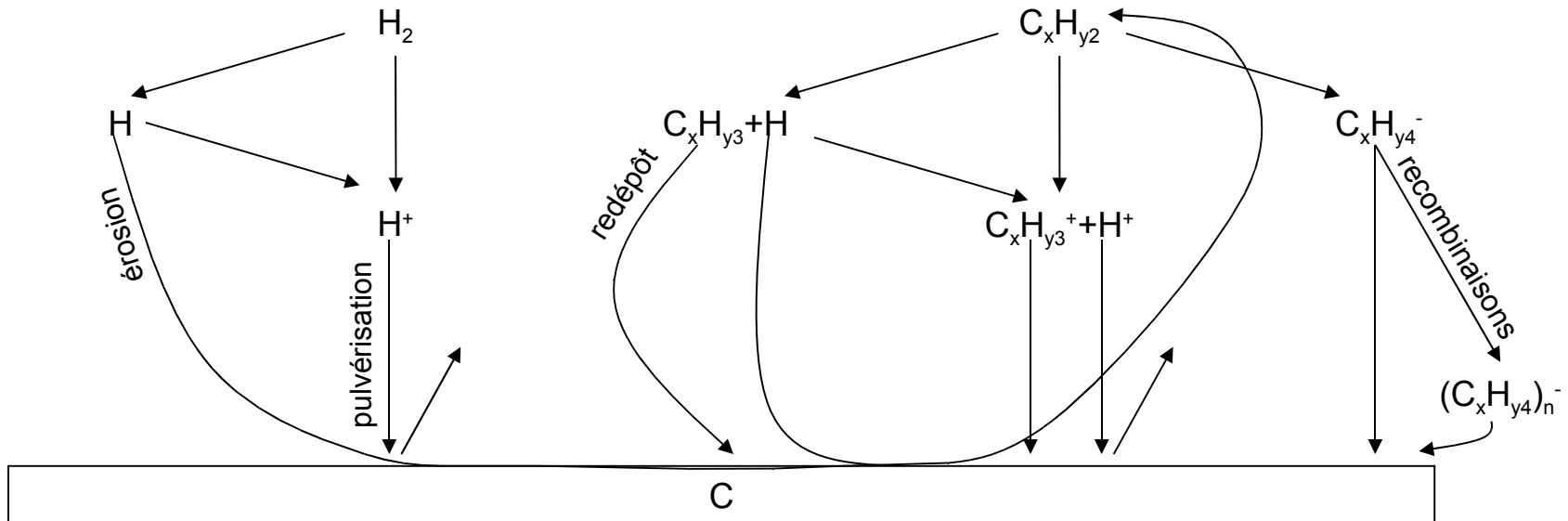
# Mécanisme dans une décharge CH<sub>4</sub>



## 4 mécanismes

- dépôt par collage des espèces C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>
- érosion par H selon la température du substrat
- sputtering ou dépôt par ions positifs
- formation de poudres

# Mécanismes dans une décharge H<sub>2</sub> ?



mêmes mécanismes en plasma H<sub>2</sub> ?

- influence de la structure du matériau
- effet sur la structure du matériau
- influence de la température du substrat

# Perspectives

- Étude de la formation de poudres en PMM-RCER
- Étude des procédés de dépôt en plasma RF
  - Modélisation de la cinétique chimique
  - Transfert des modèles vers le PMM-RCER
- Étude de plasmas d'hydrogène sur des surfaces carbonées à structure donnée et à température de substrat contrôlée
  - Étude de la décharge
    - Formation d'espèces volatiles
    - Recombinaisons en volume
  - Étude de l'interaction plasma/surface
    - Érosion spécifique
    - Pulvérisation des parois
  - Étude de l'interaction H atomique / surface
  - Étude du matériau
    - Vitesse d'érosion
    - Modification du matériau