

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 - Équipe 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 CH_4
 - Analyse de l'interaction plasma CH_4 / surface
 - Dépôt en plasma de CH_4
 - Influence de la température de surface
 - Effet sur la structure du matériau
 - Influence de la structure du monomère
 - Cas particulier du C_2H_2
 - Mécanismes de formation de poudres
- Conclusion et Perspectives



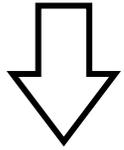
Introduction



Méthodologie

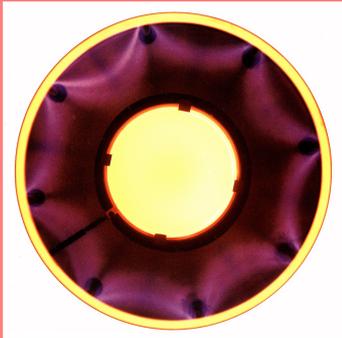
Analyse complète des différentes étapes du procédé

Paramètres



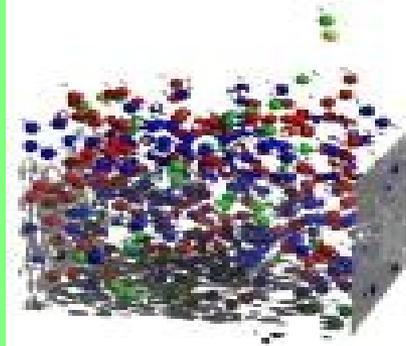
Puissance
Durée du dépôt
Température du substrat
Monomère (hybridation, rapport H/C)

Décharge



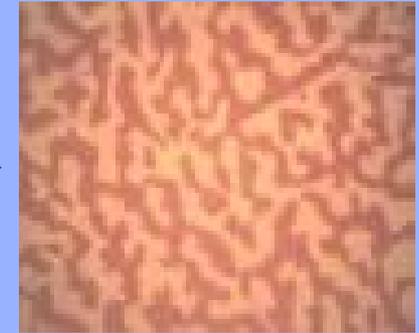
OES, FTIR, sonde Langmuir, Spectro Masse...

Interactions plasma-surface

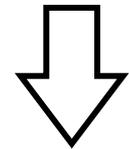


Interferométrie laser, FTIR, Ellipsométrie...

Matériau



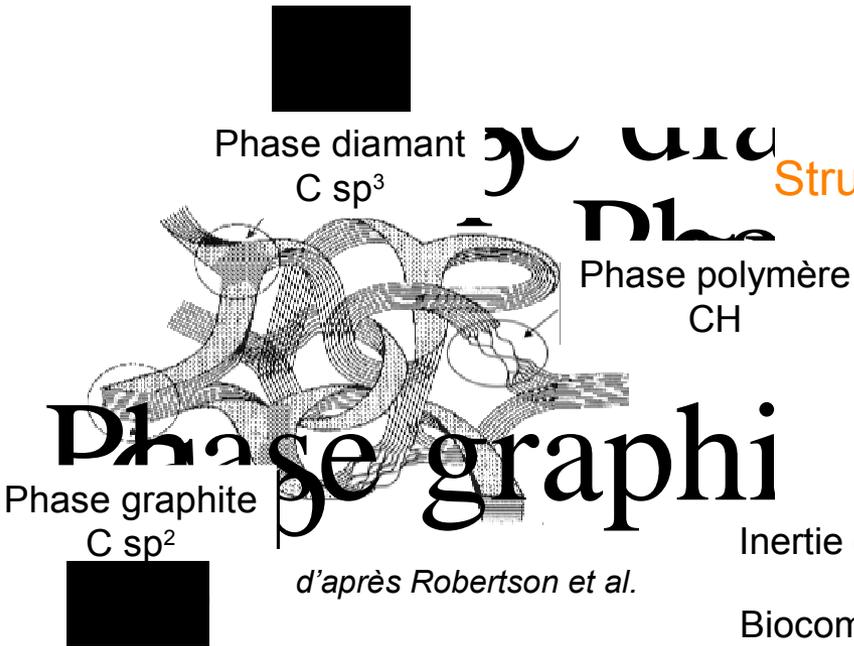
FTIR, Ellipsométrie, Raman, MEB, MET...



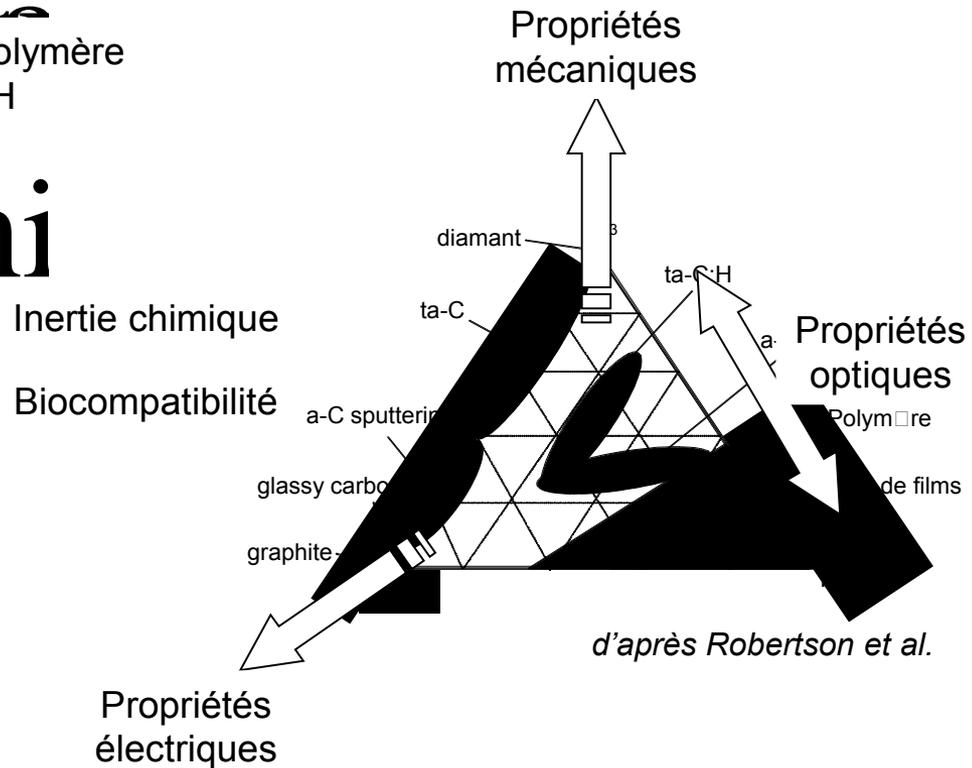
Propriétés

Matériaux hydrocarbonés

Description schématique d'un matériau hydrocarboné



Structure et propriétés des matériaux hydrocarbonés

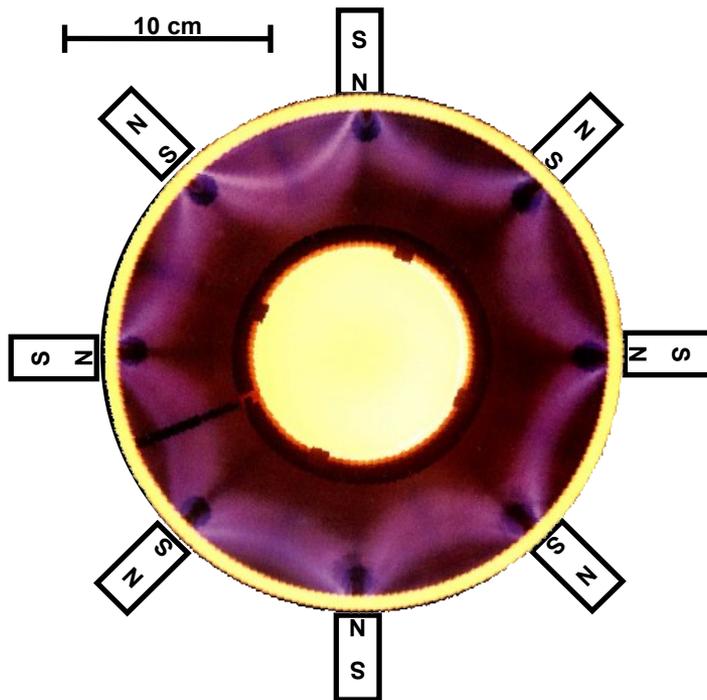


Matériel et Méthode : réacteur PMM-RCER

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

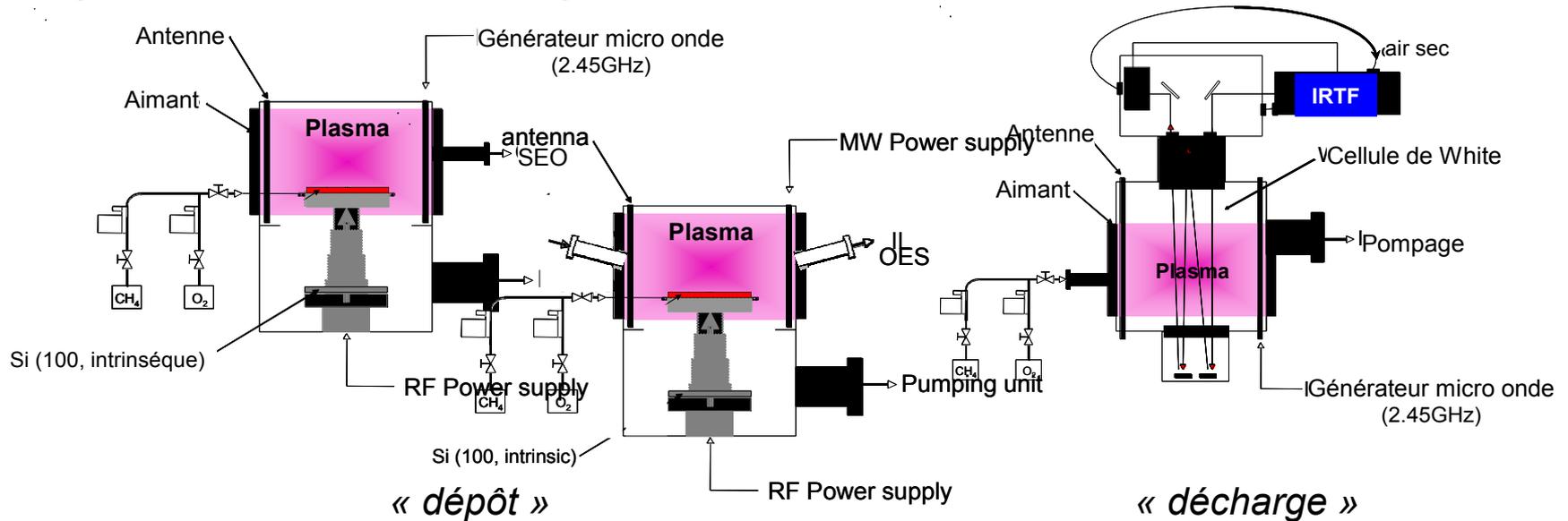
- Haute Densité Electronique ($10^{10}-10^{12} \text{cm}^{-3}$) \rightarrow largeur de gaine de l'ordre de 100 μm

Laplace

Réunion Plénière GDR ARCHES
20-23 mai 2007

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

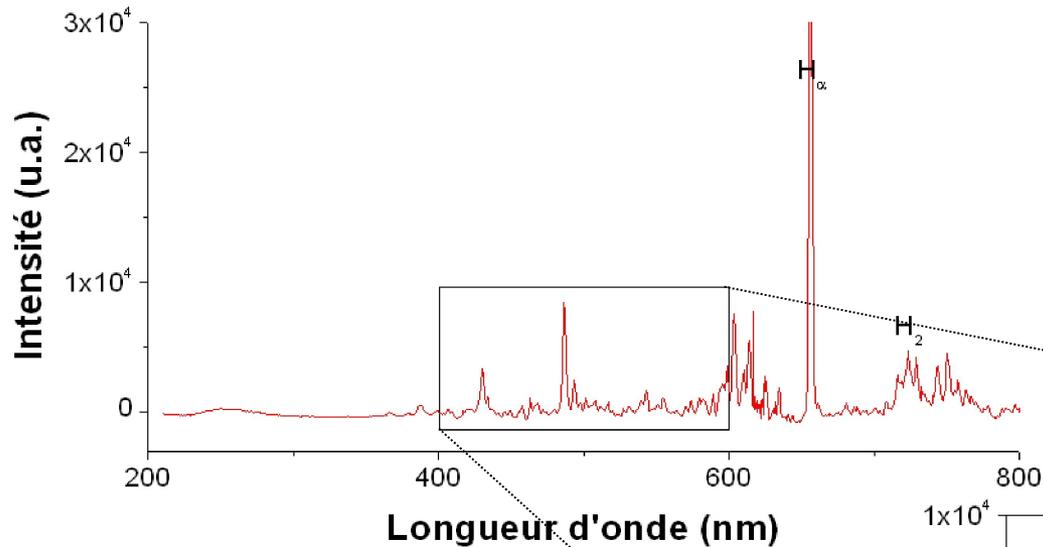
FTIR ex-situ, Raman, Ellipsométrie spectroscopique
MEB, EDX, ...

Résultats expérimentaux

Décharge CH₄

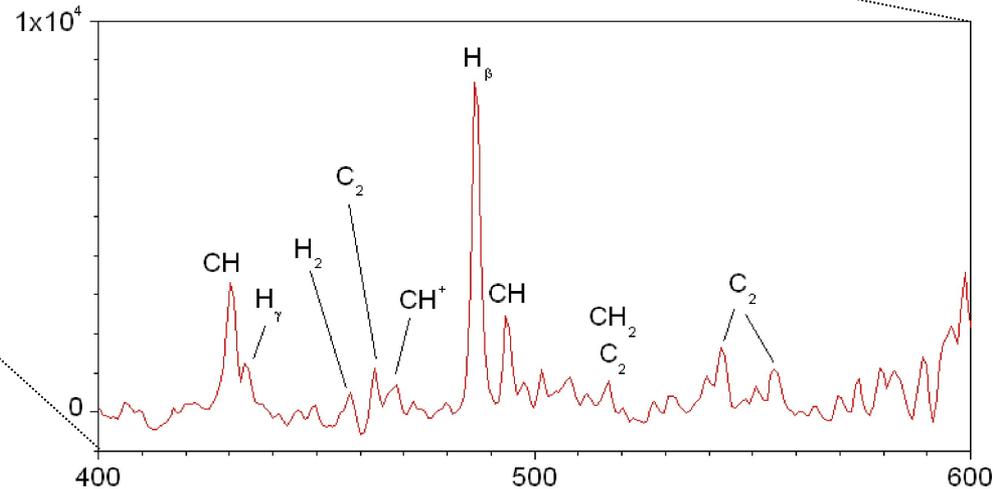
Analyse de la décharge CH₄

Spectroscopie d'émission optique



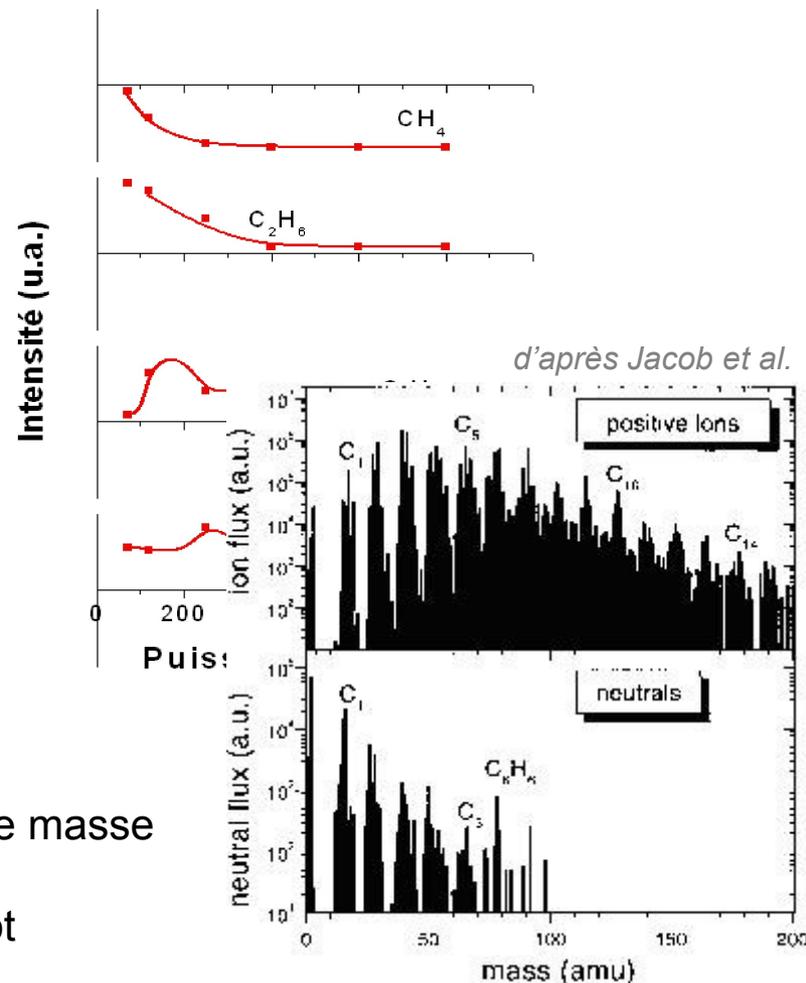
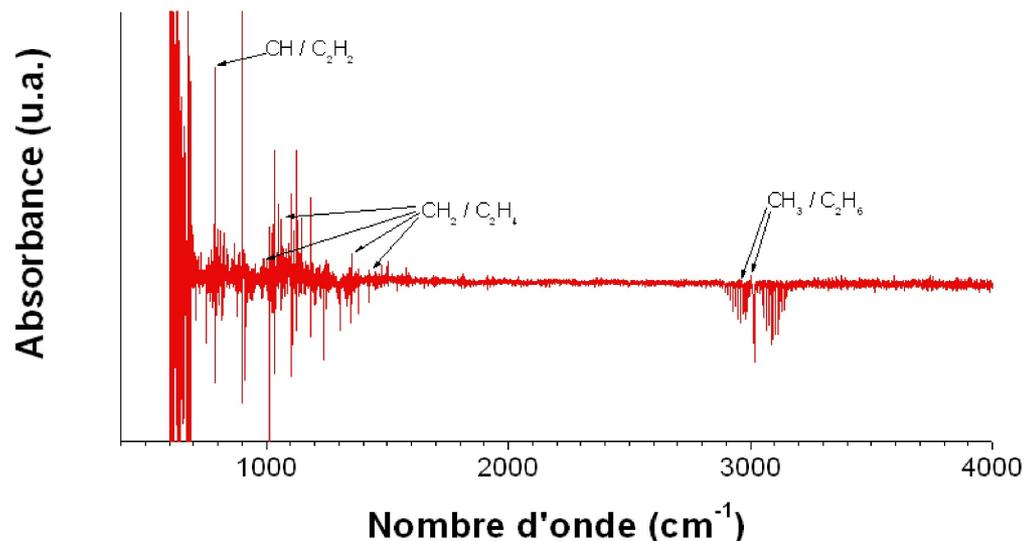
radicaux CH } dissociation
H ou H₂ }
ions CH_x⁺ } ionisation
radicaux C₂ } recombinaison
H₂ }

➔ Spectroscopie IR



Analyse de la décharge CH₄

Spectroscopie Infra Rouge



Recombinaisons → formation d'espèces volatiles

C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ observés par spectroscopie IR

concentration dépendante de la puissance M.O.

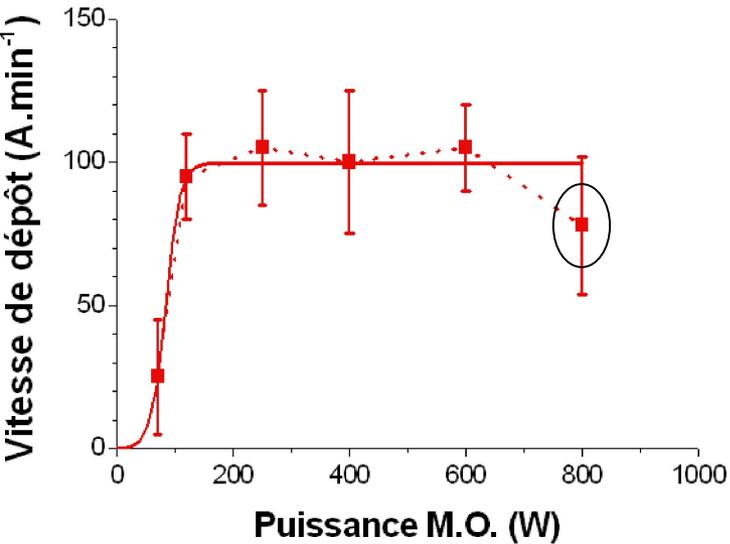
plus généralement, C_xH_y observés par spectrométrie de masse

↪ Dissociation puis participation au dépôt

Analyse de l'interaction plasma CH₄ - surface

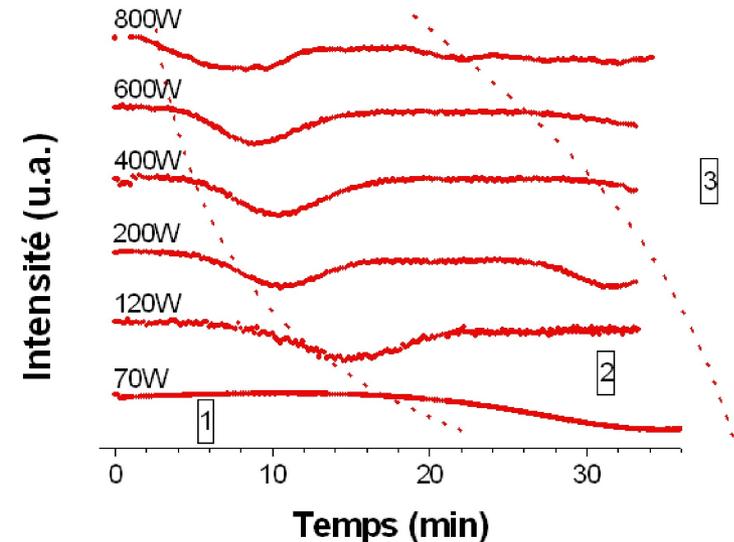
Dépôt

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 ?

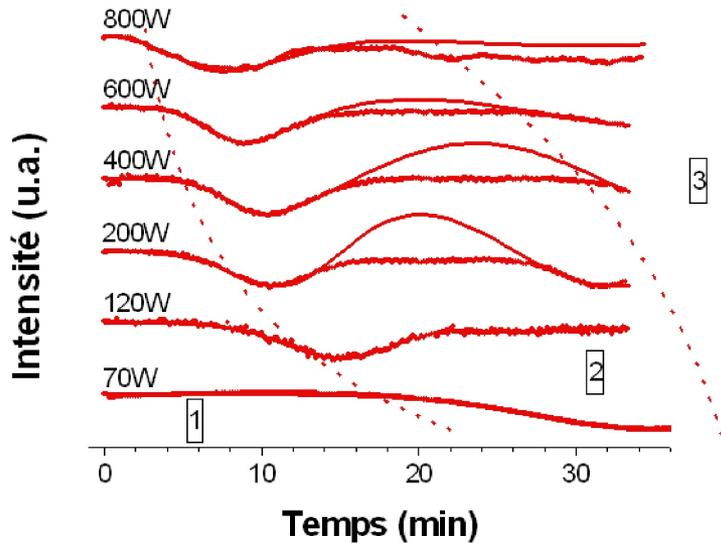


➔ Interferométrie laser
/ vitesse de dépôt instantanée



Vitesse de dépôt instantanée à partir de CH₄

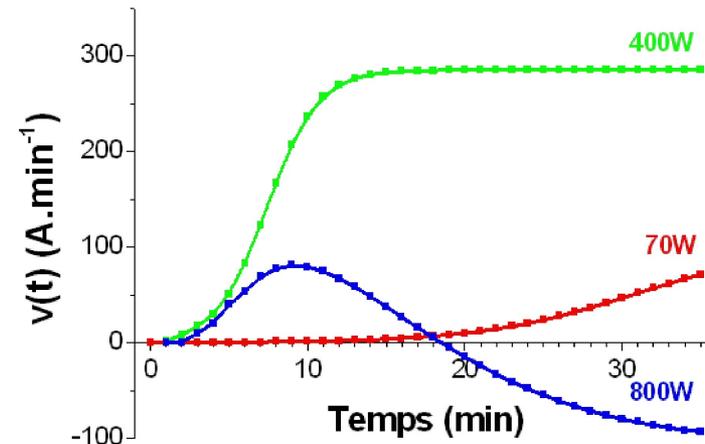
Interferométrie laser



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

2 mécanismes en compétition : dépôt X érosion

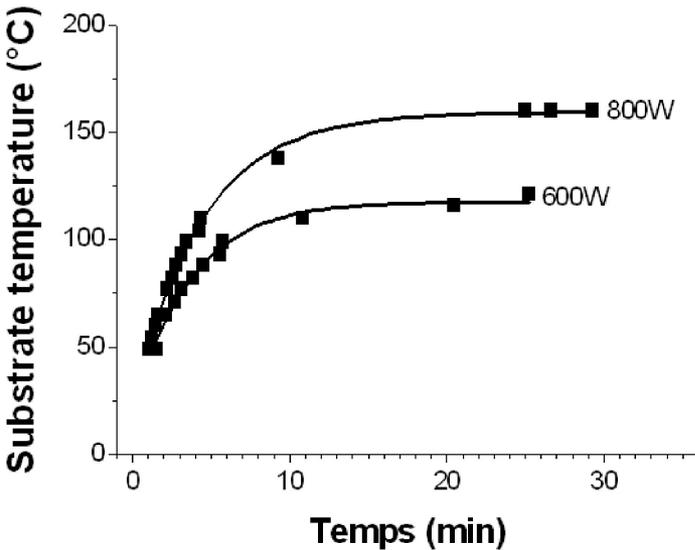
Compétition augmente avec la puissance



- 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

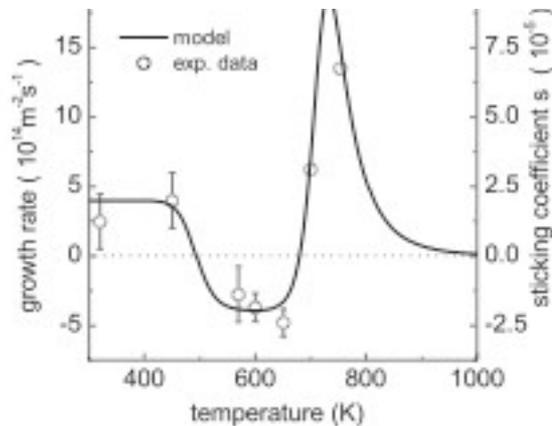


Température du substrat $> 100^{\circ}\text{C}$
 après 8 min à 600W
 après 4 min à 800W

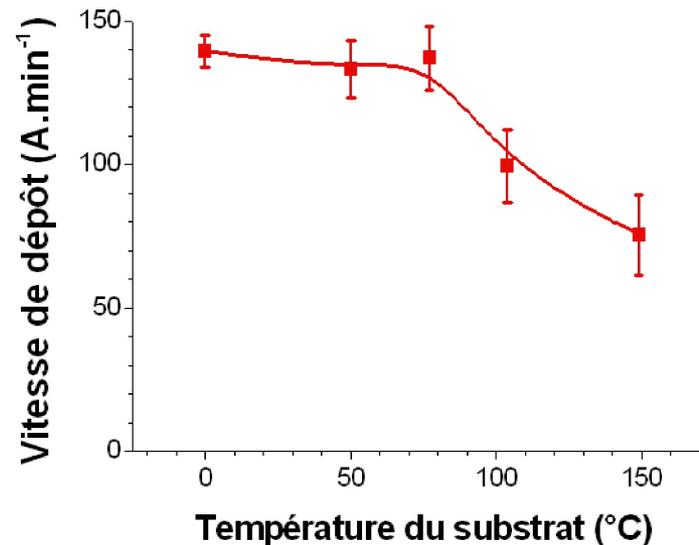
➔ Effet sur la vitesse de dépôt ?

➔ Coefficients de collage ?

➔ Erosion du film dépendant de la t°

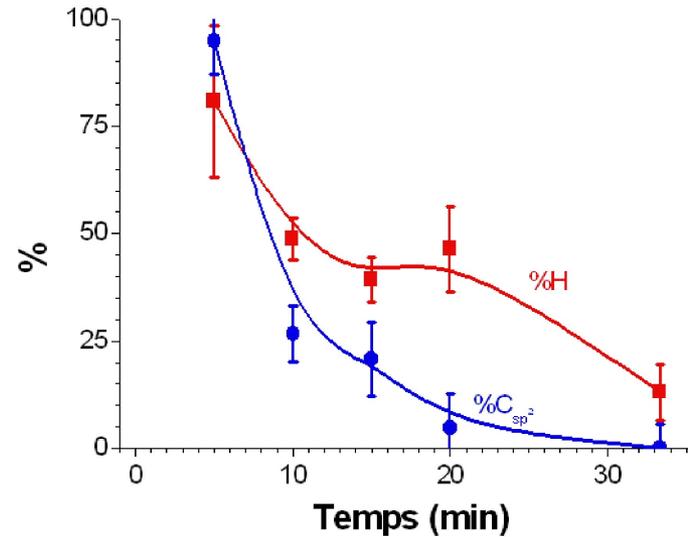
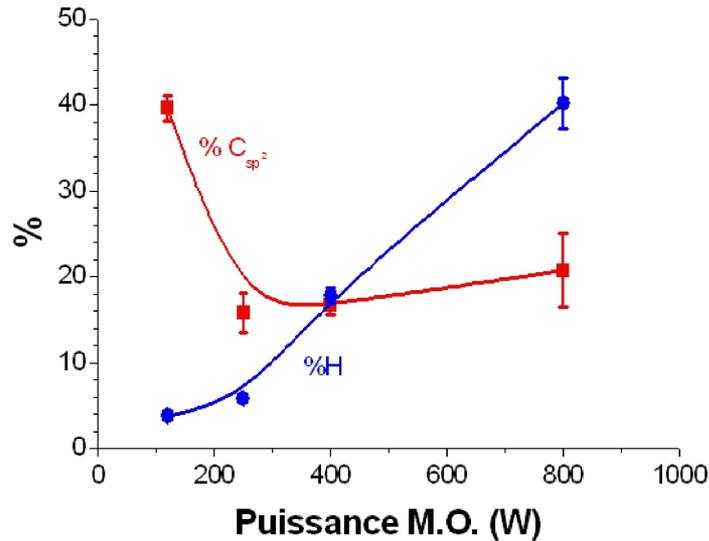


d'après Jacob et al.



Effet sur la structure du matériau

Analyses de la structure des films

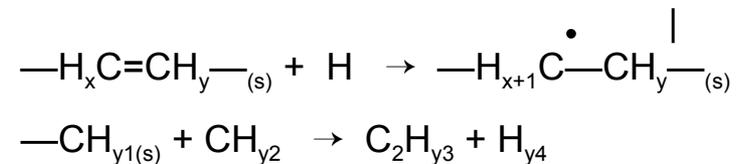


Analyse des films par
spectroscopie IR
spectroscopie ellipsométrique

Diminution de la concentration en C_{sp^2}

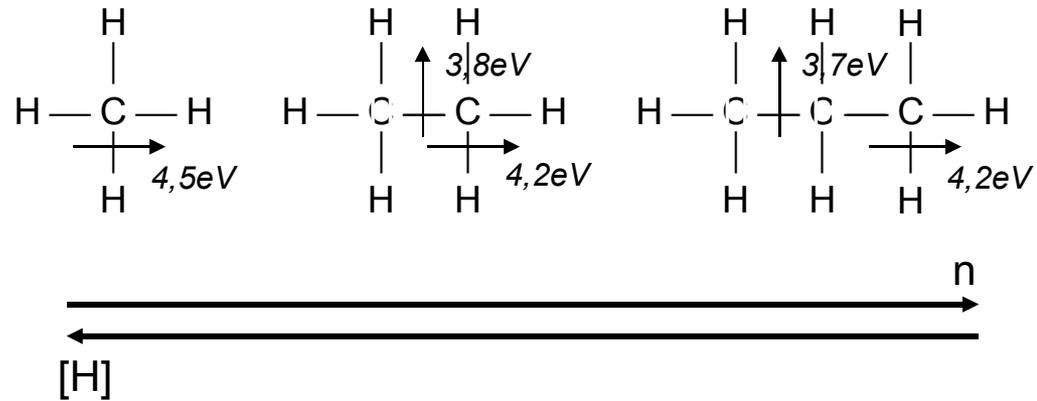
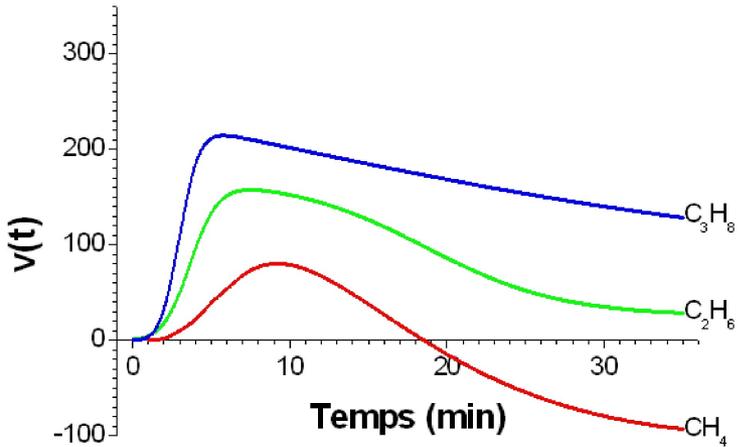
Saturation du film en H

Formation d'espèces volatiles

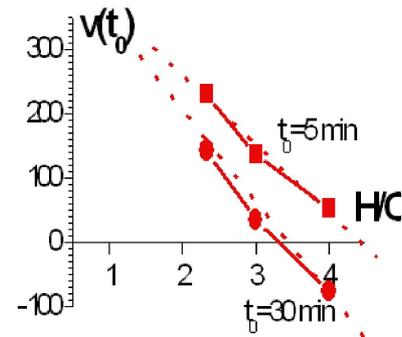


Influence de la structure du monomère

Vitesse instantanée pour les alcanes

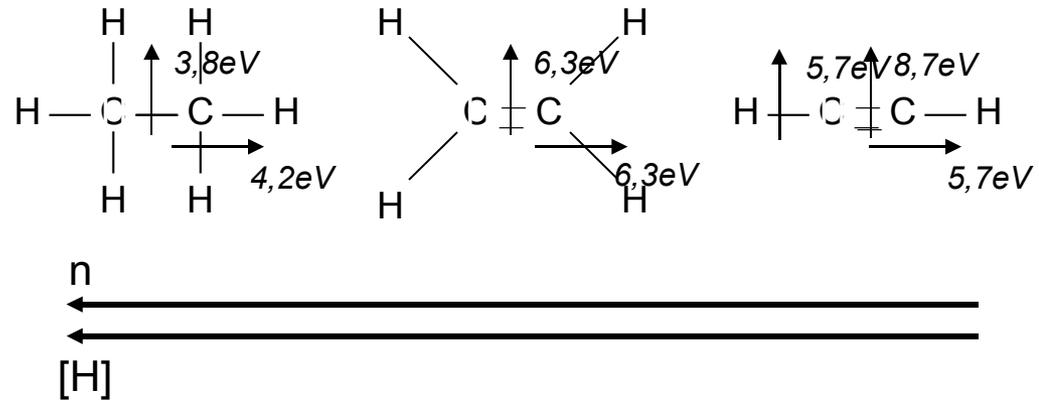
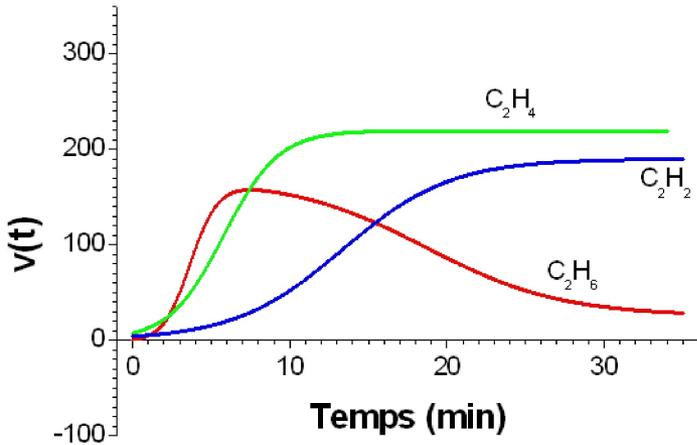


Érosion dépendante de $[H]$

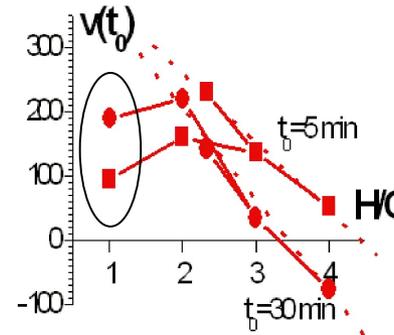


Influence de la structure du monomère

Vitesse instantanée pour les C_2H_{2n}



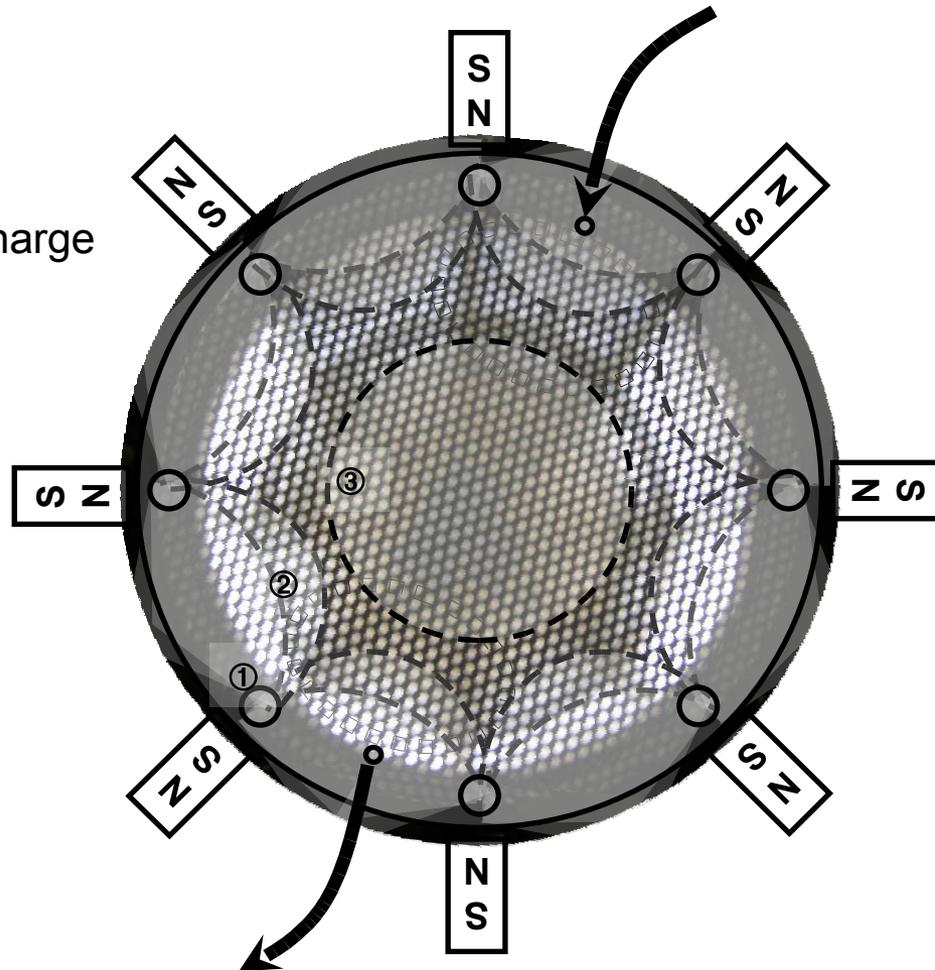
Érosion dépendante de [H]
+ autre mécanisme pour C_2H_2



Cas particulier : C₂H₂

Observations dans la décharge

Inhomogénéité de la décharge
dans les zones froides



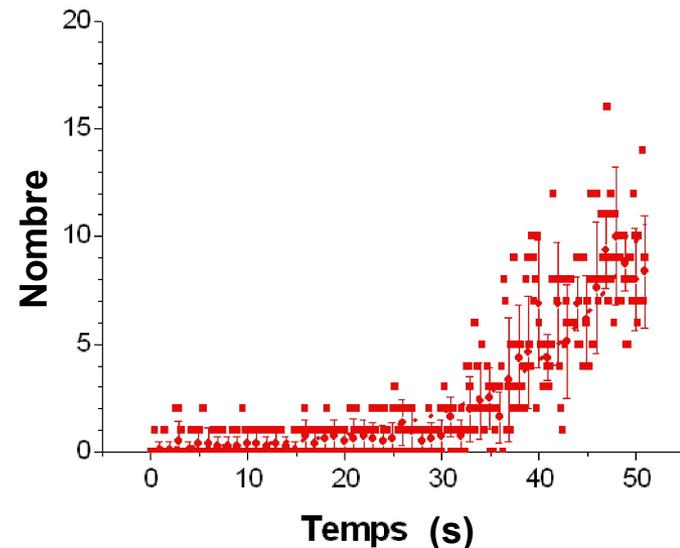
Cas particulier : C₂H₂

Observations dans la décharge

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

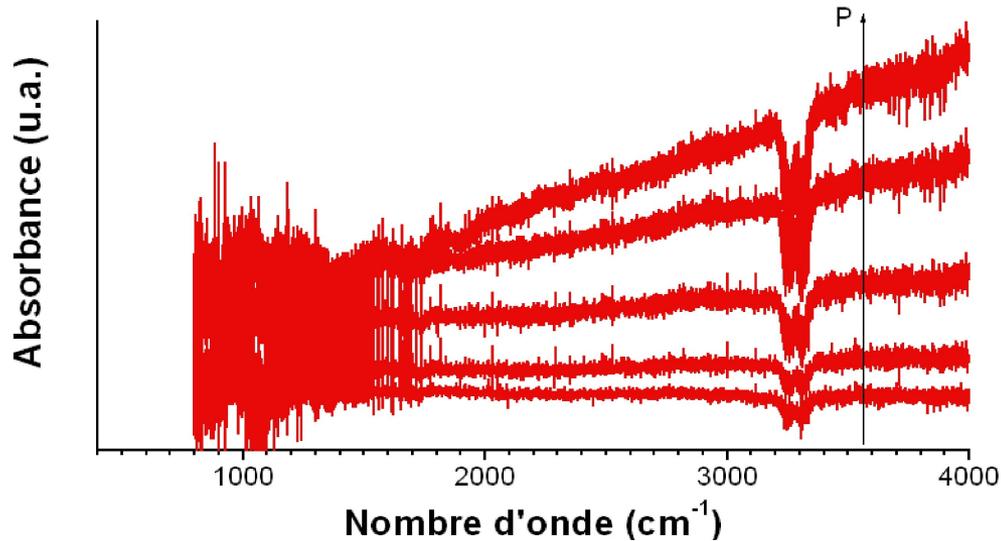
Observations de trajectoires hélicoïdales
dans chaque festons

Augmentation de la densité au cours du
temps



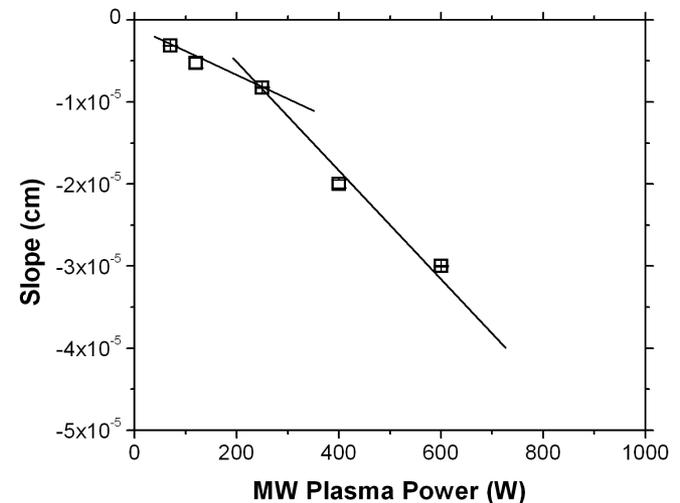
Cas particulier : C₂H₂

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 \Rightarrow particules chargées
- Diffusion laser \Rightarrow 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

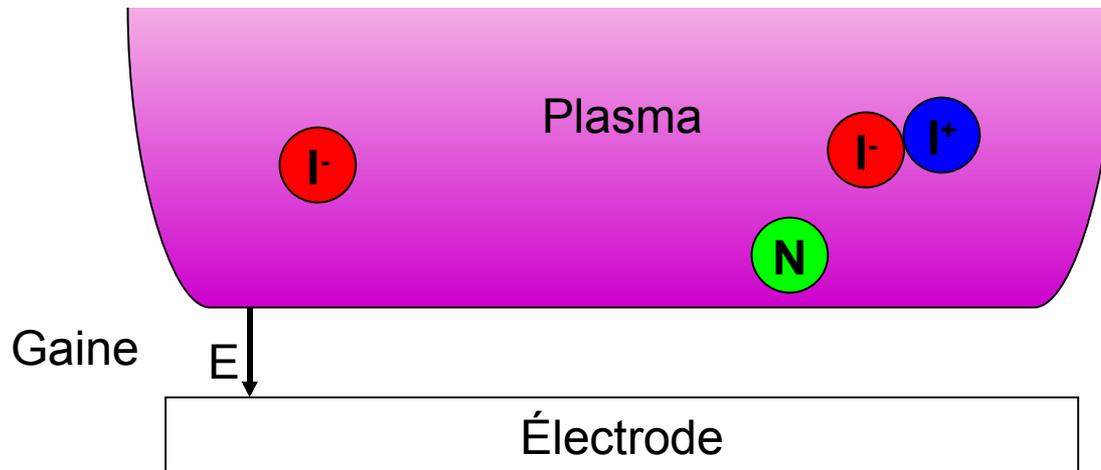


- Or :
 - recombinaisons en volume à priori minoritaires en PMM-RCER

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

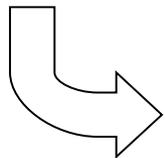
1. Gaine \ll car $n_e \gg$

- 1.1 Si énergie des ions négatifs \gg traversent la gaine
- 1.2 Si énergie des ions négatifs \ll sont repoussés par la gaine

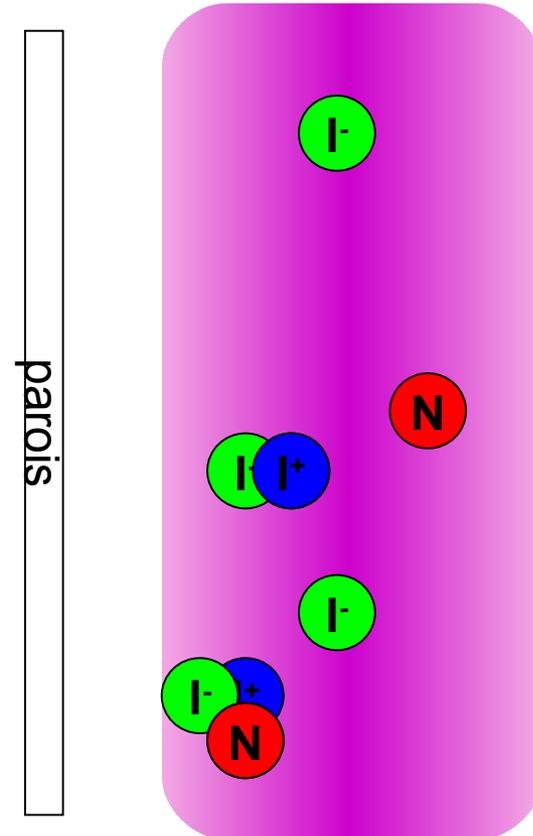
2. Libre parcours moyen \gg car pression \ll

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

Pression \ll compensée par la présence de B

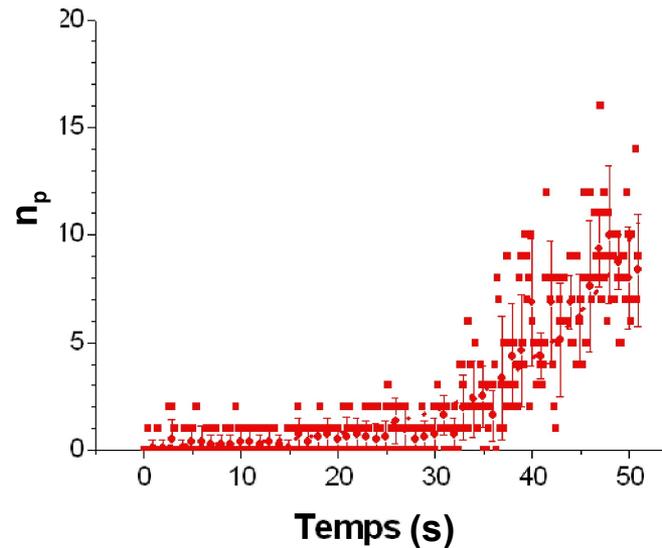
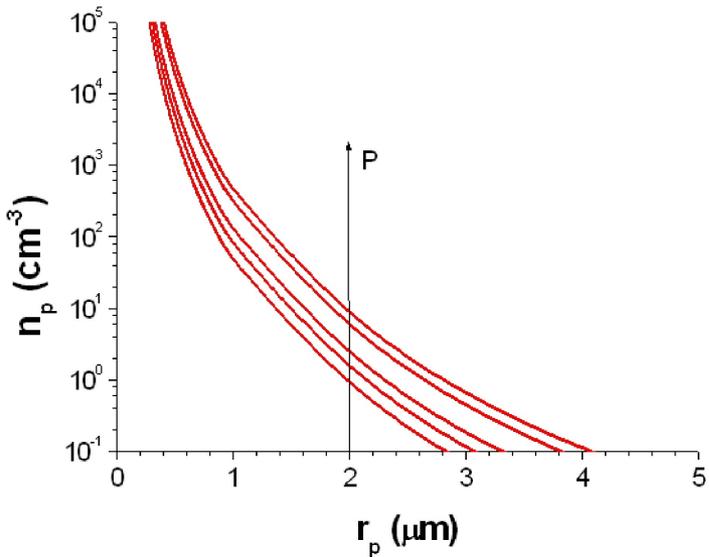


Formation de poudres



Caractérisation in-situ

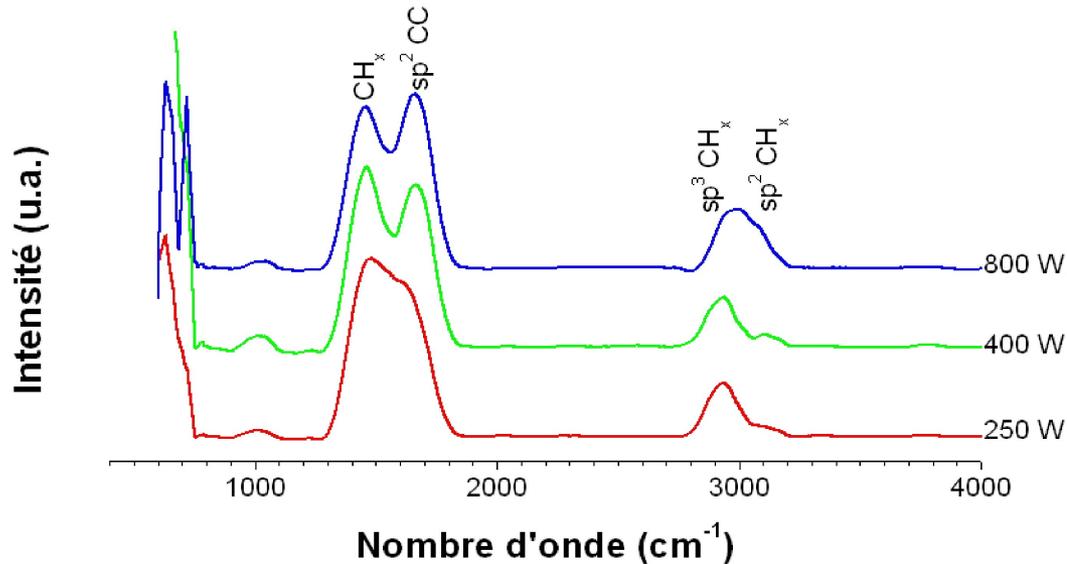
Diffusion du faisceau IR + dénombrement



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 sp² + aromatique

Bombardement

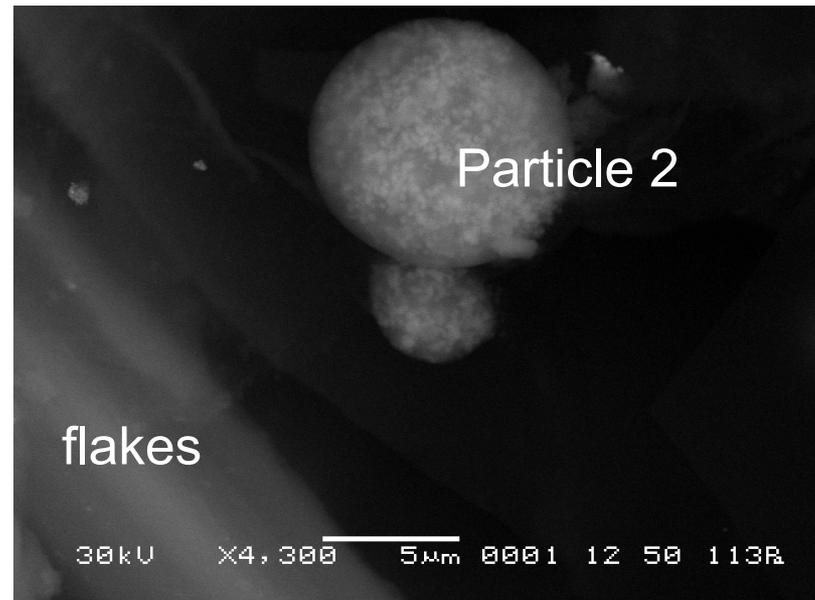
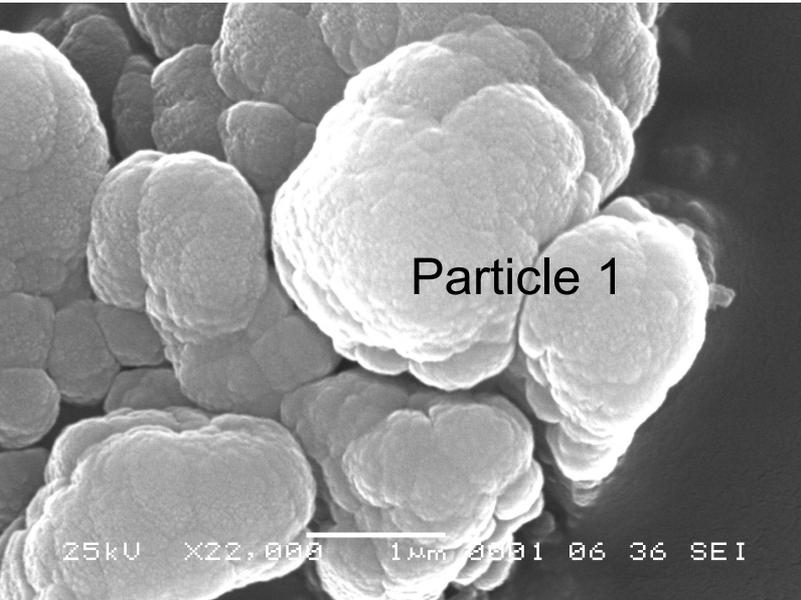
-> augmentation de la température de la poudre (incandescence)

-> formation d'espèces aromatiques

-> mécanismes similaires à la combustion / modèle HACA ?

Caractérisation ex-situ

Prélèvements dans les hublots



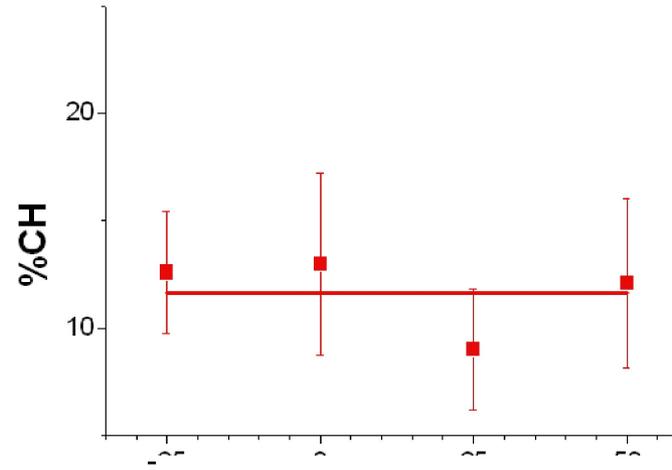
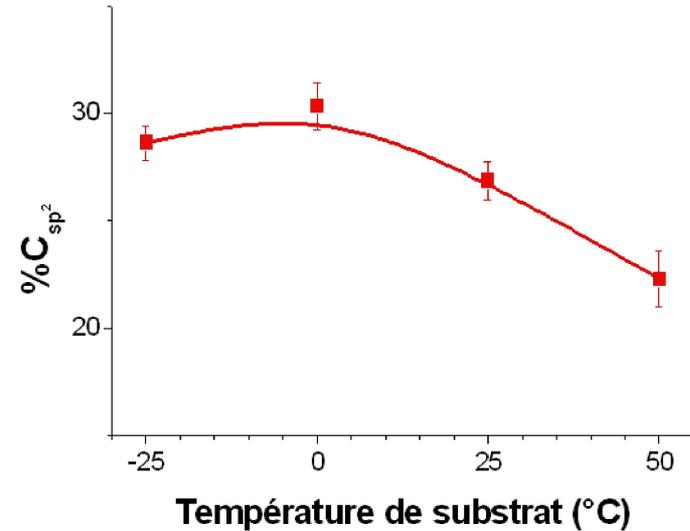
Poudres carbonées
très structurées et agglomérées
diamètres $0,7 \pm 0,4 \mu\text{m}$

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

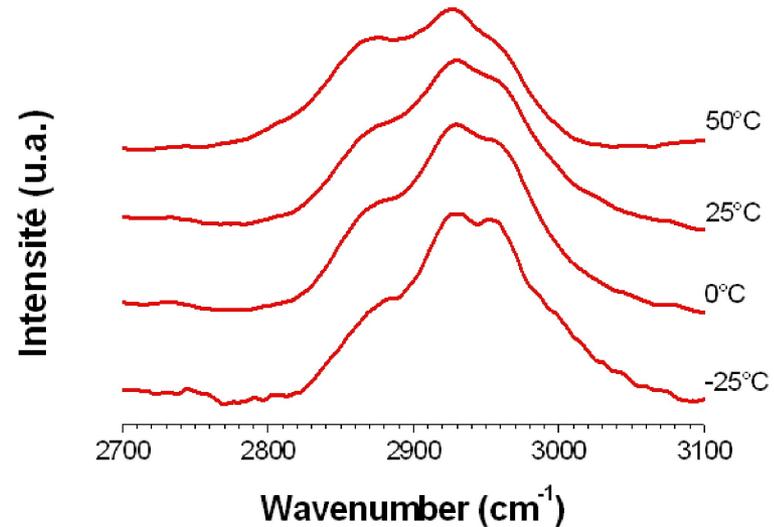
-> pulvérisation des parois

Caractérisation en film

Dépôt par thermophorèse sur substrats

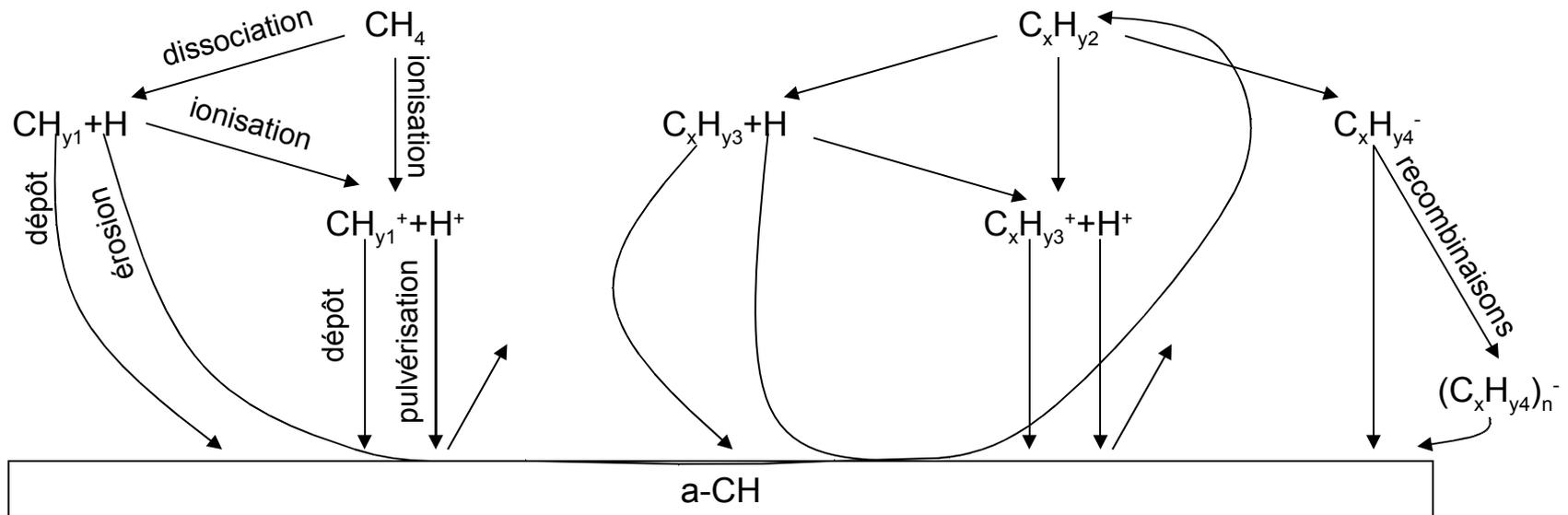


Poudres fortement sp^2 + aromatique
Inclusion dans film dès 0°C



Conclusion et perspectives

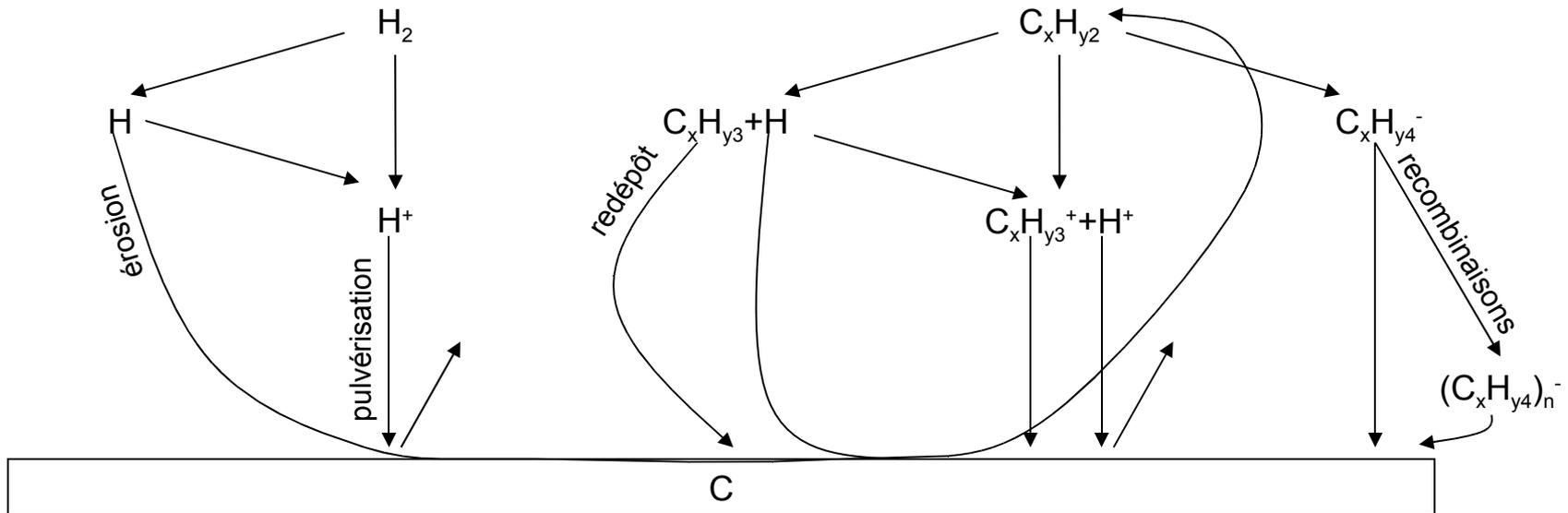
Mécanisme dans une décharge CH₄



4 mécanismes

- dépôt par collage des espèces C_xH_y
- érosion par H selon la température du substrat
- sputtering ou dépôt par ions positifs
- formation de poudres

Mécanismes dans une décharge H₂ ?



mêmes mécanismes en plasma H₂ ?

- 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