



Interactions plasma-surface: Diagnostics et applications

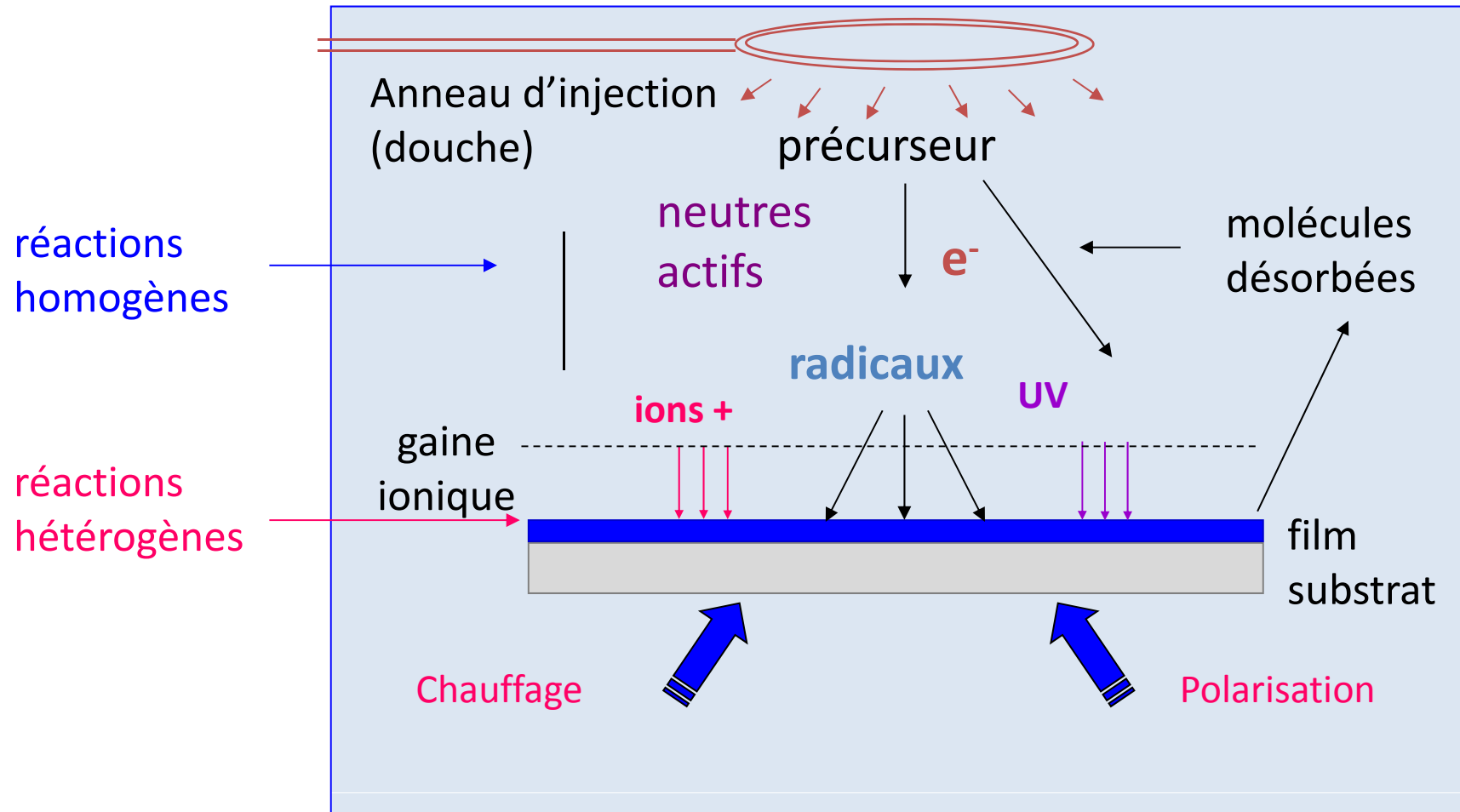
Agnès Granier

Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN

agnes.granier@cnrs-imn.fr

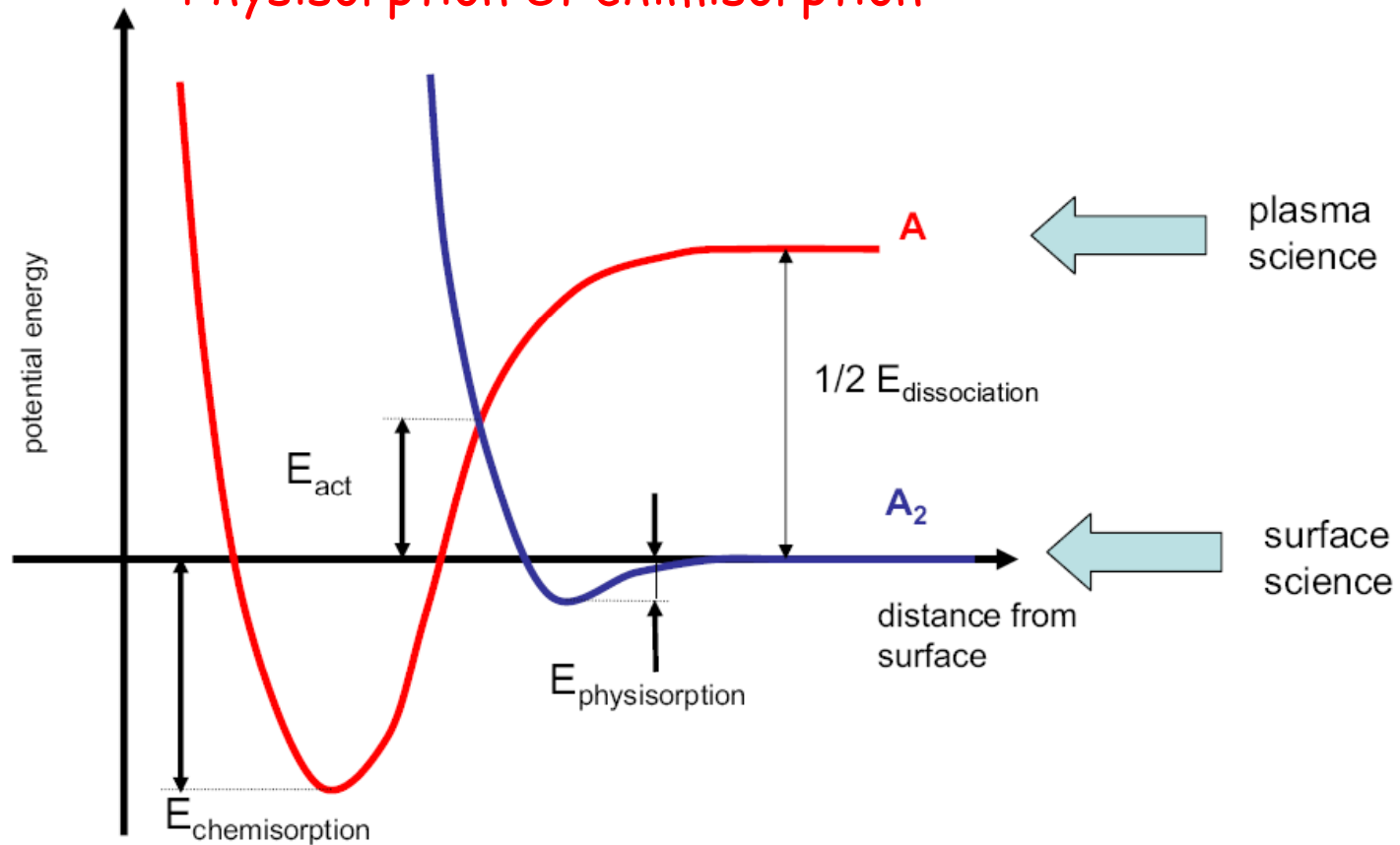
Interactions plasma-surface: Diagnostics et applications

- Mécanismes d'interactions plasma surface
 - Interaction neutre / surface
 - Interaction ion / surface
- Mesure de probabilité de recombinaison d'un atome sur une surface en plasma pulsé
- Etude de la transformation d'un film organique SiOCH en un film inorganique SiO₂ par plasma d'oxygène



Interaction entre un radical et une surface

Physisorption et chimisorption



Interaction between neutrals and surface

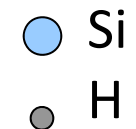
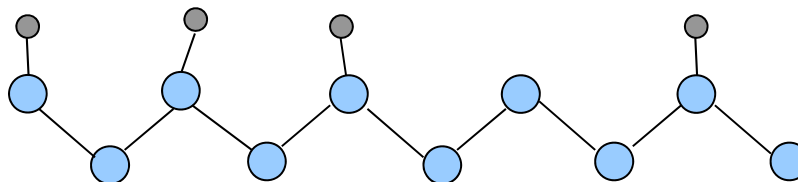
neutrals :

- Stable molecules *ex* : SiH_4 , H_2 , Si_2H_6 which do not react with the surface
- Radicals : *ex* : SiH_3 , SiH_2 , SiH , Si_2H_5 , Si , $\text{H}\dots$
 - reactive at the surface
 - "easily" adsorbed at the surface

surface :

- **dangling bonds** = active sites for chemisorption of radicals
- *ex* : $\equiv\text{Si}^\circ$

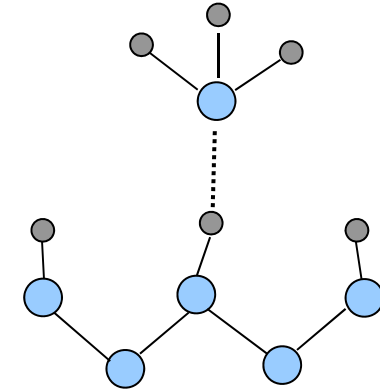
Mean surface of an active site : 10 \AA^2



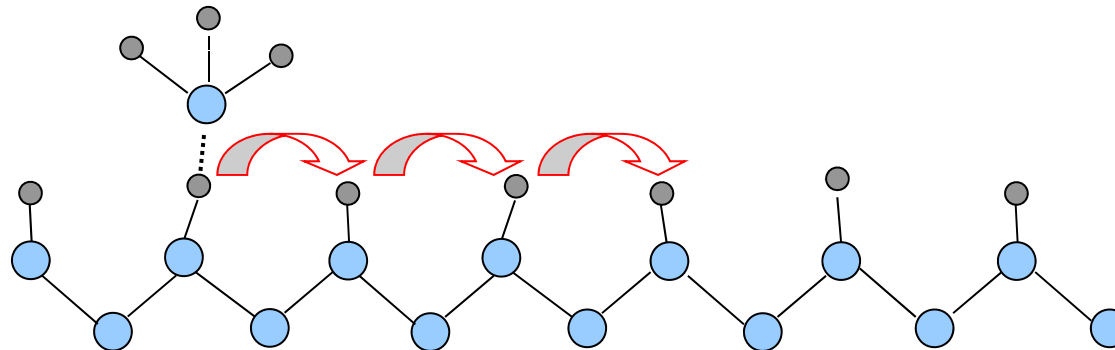
Interaction between silyl SiH_3 and $\alpha\text{-Si:H}$

top surface covered by H atoms

physisorption of SiH_3 on $\equiv\text{Si-H}$ or SiH_3 :

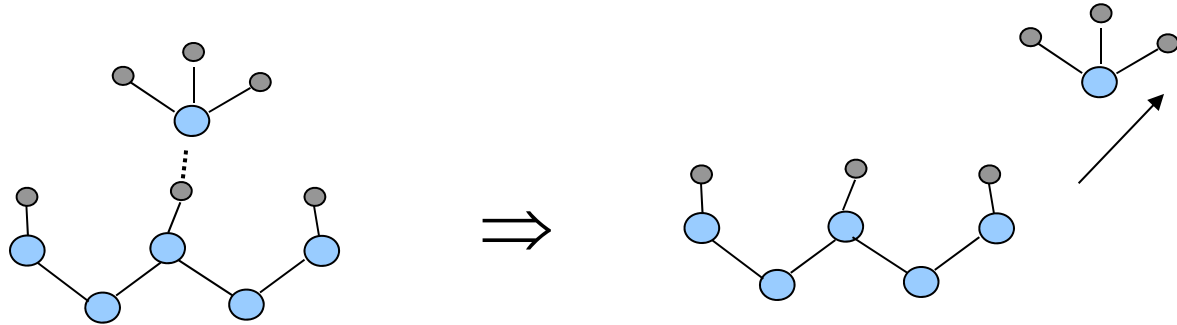


surface diffusion : physisorbed radicals can hop from site to site

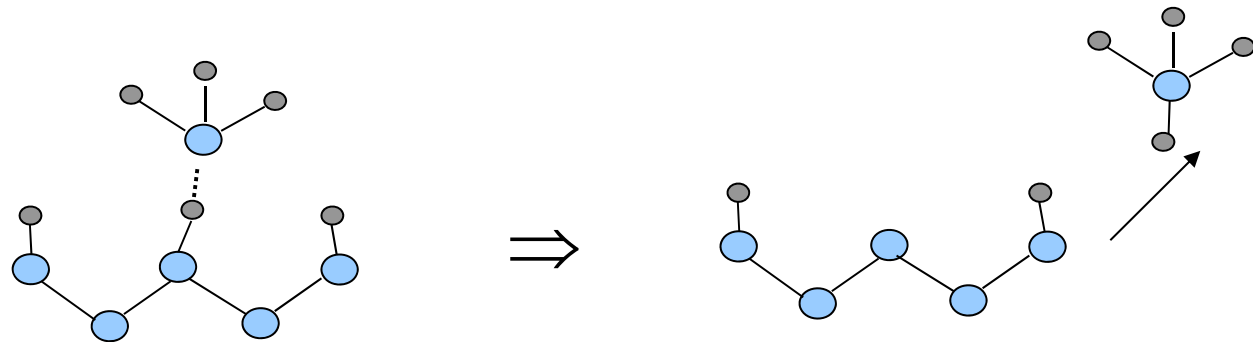


Once SiH_3 physisorbed : 3 possibilities

- desorption

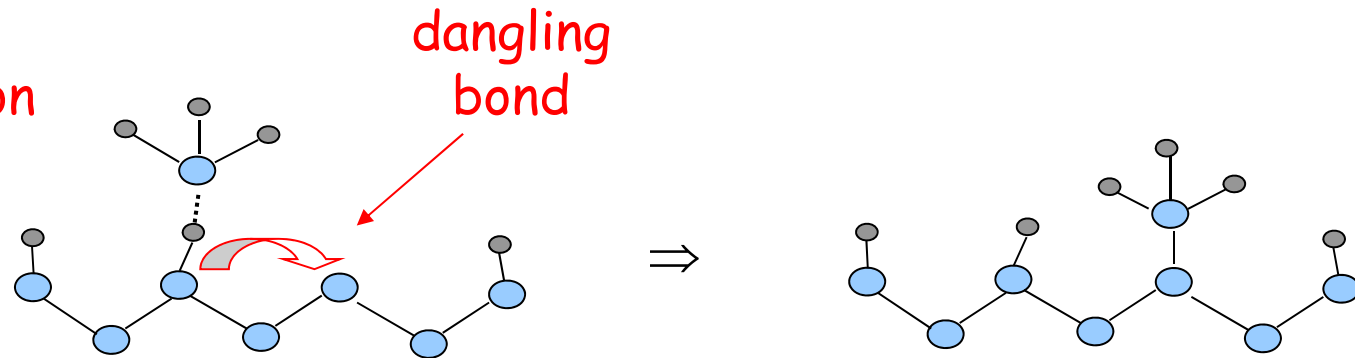


- recombination

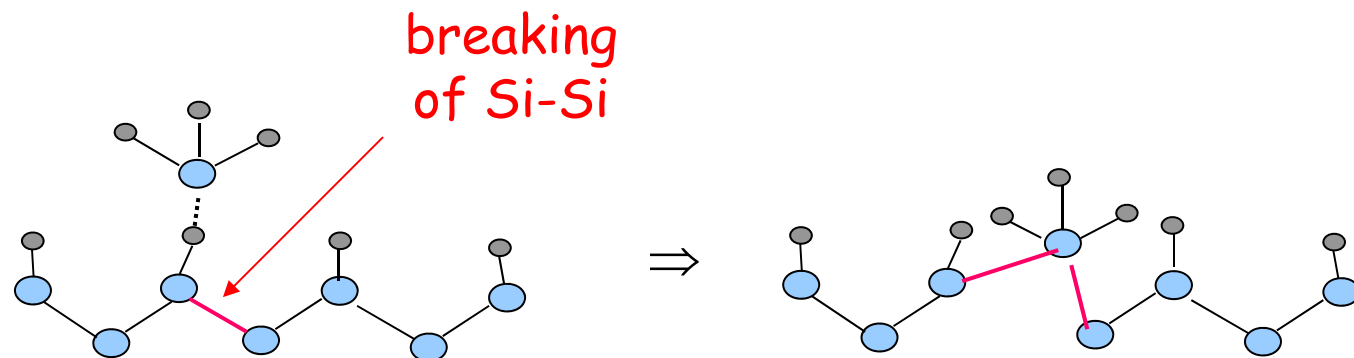


Interaction between SiH_3 and a-Si:H

- chemisorption

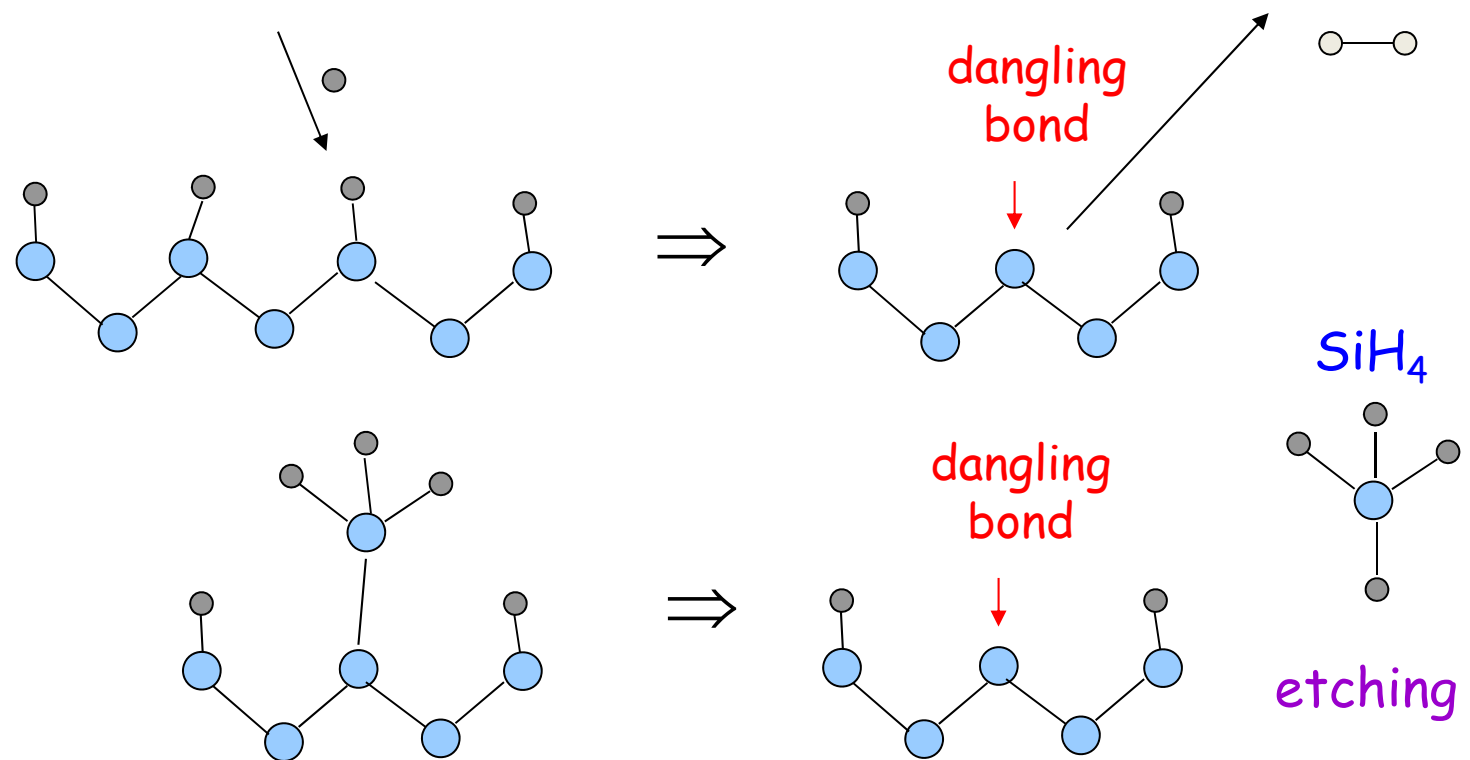


- insertion on a stressed Si-Si bond

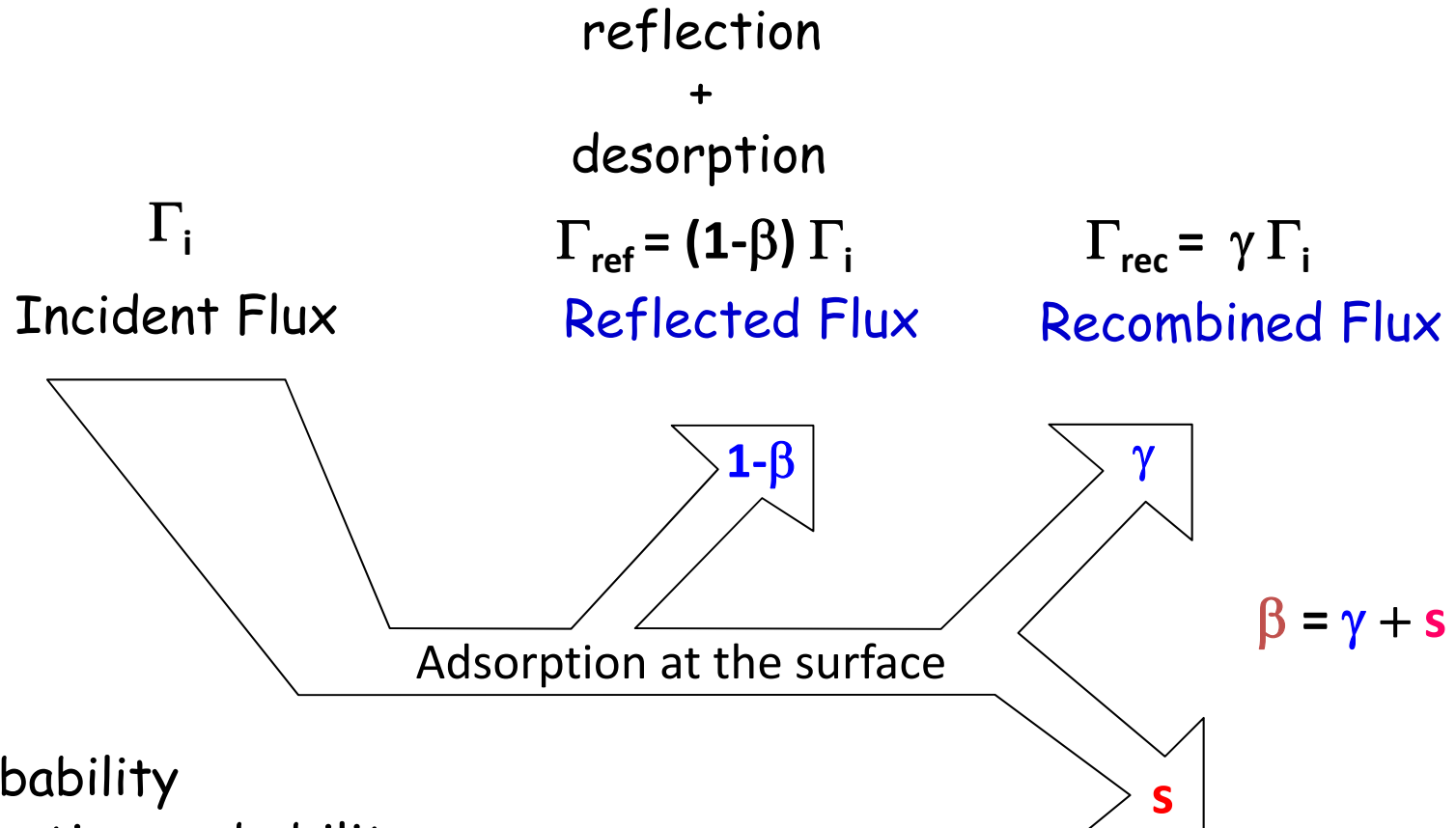


interaction between H and a:Si-H

Sticking probability ~ 0
 Recombination with H or SiH₃



General scheme of neutral /surface interaction

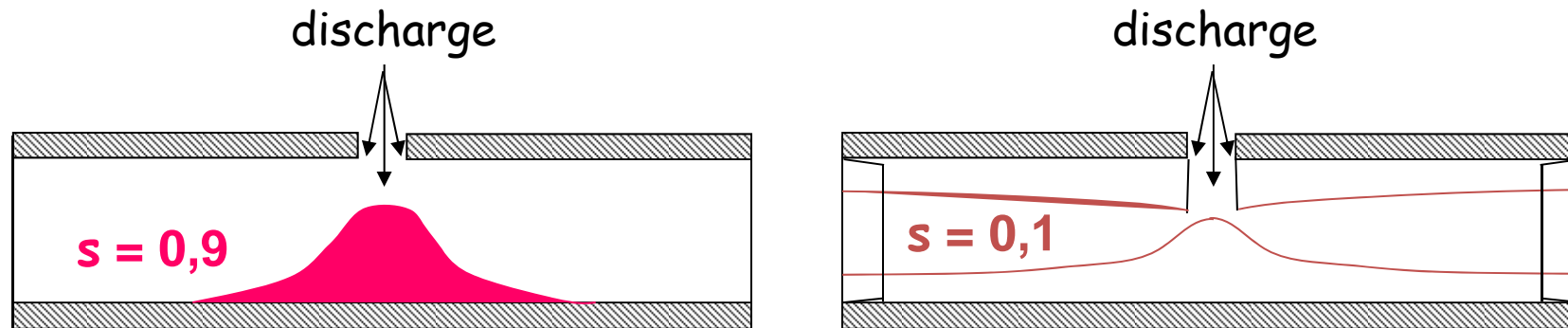


β : loss probability
 γ : recombination probability
 s : sticking coefficient

Chemisorbed Flux
 → film growth

Sticking probability, s can be measured by :

1) trench coverage, deposition on grids, in cavities ...

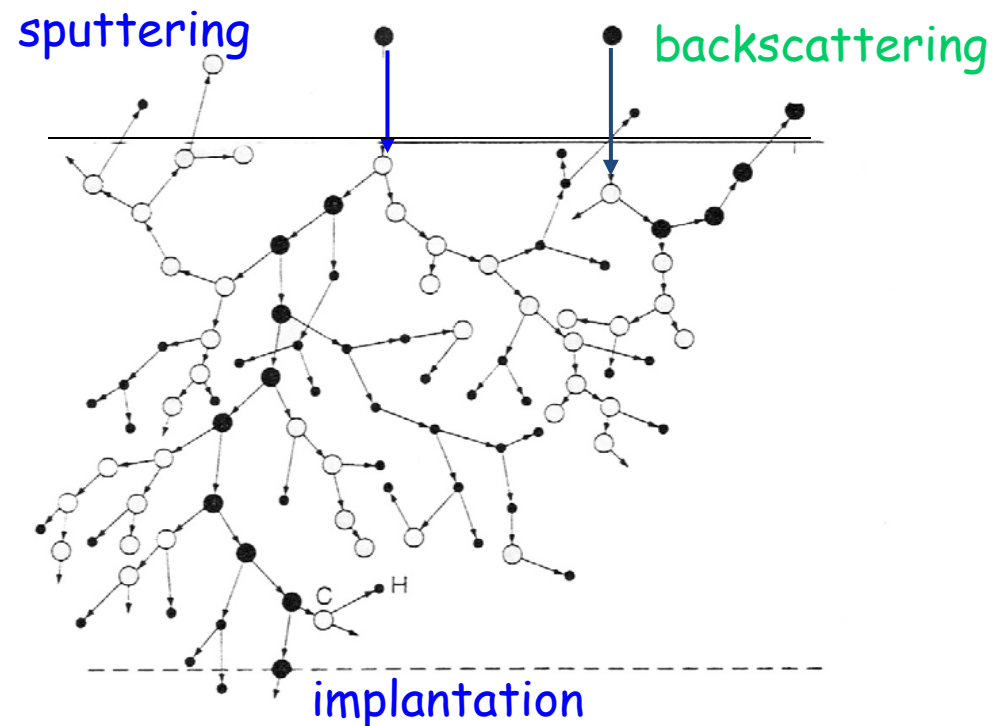


2) determination of time or spatial variations of radical density

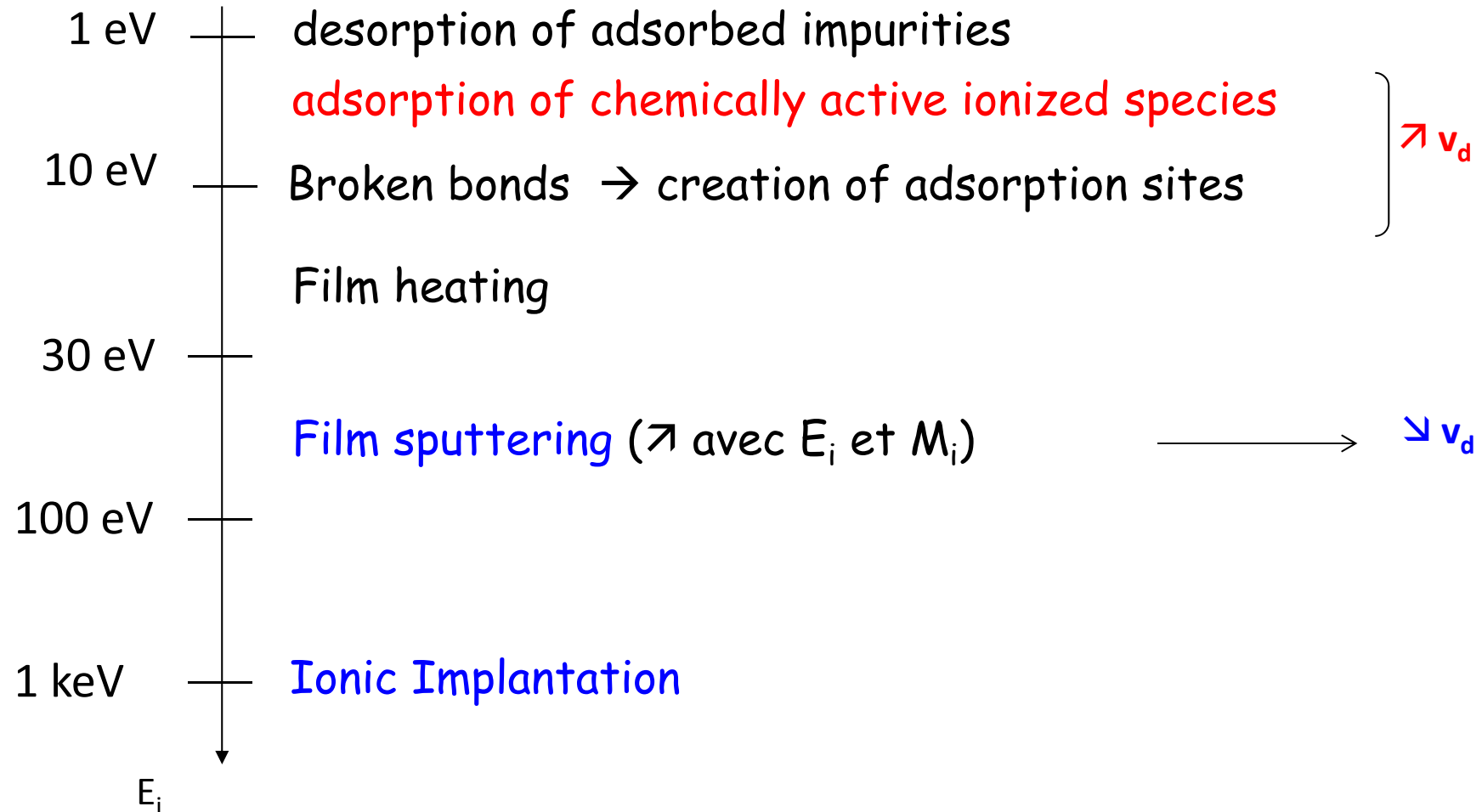
ex : time resolved measurements in post-discharge by mass spectrometry,
time resolved measurements in post-discharge by "Cavity Ringdown"

ion/surface interactions

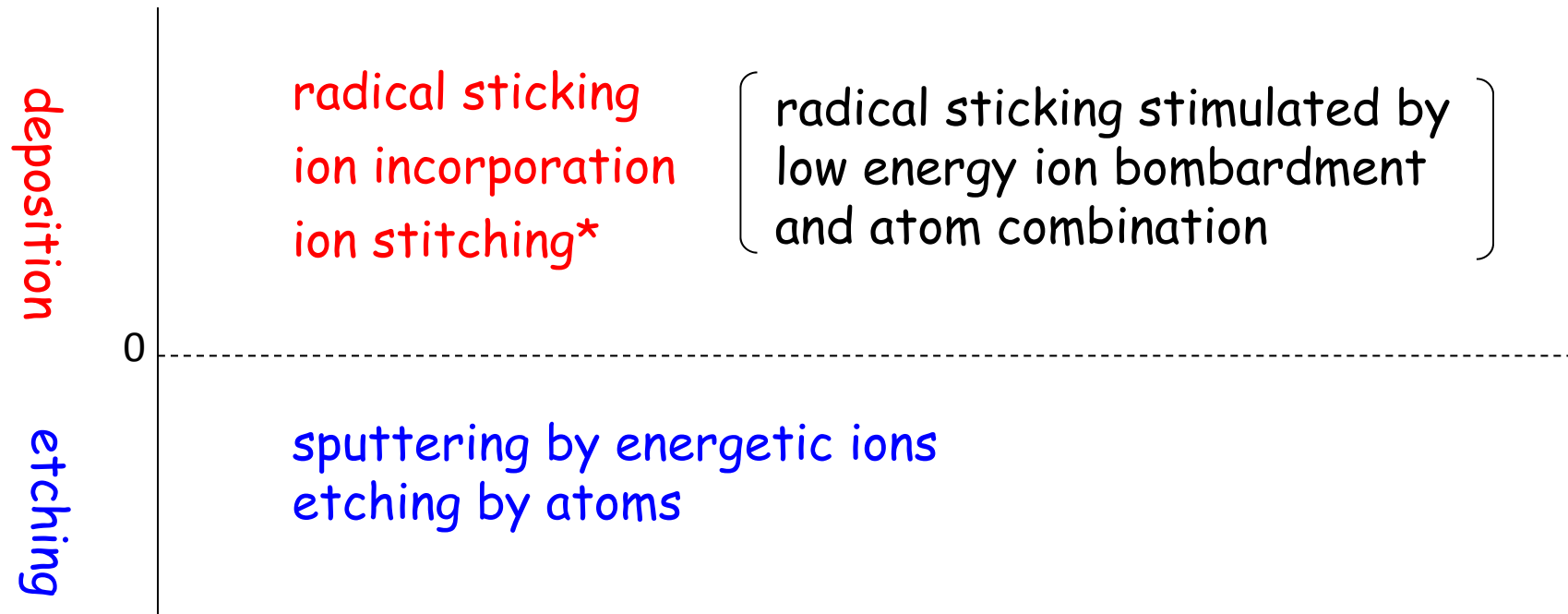
- ions are neutralized upon approaching the surface
- they transfer their kinetic energy to the atoms of the solid



ion/surface interactions



synergism between ions and radicals



α -Si:H : radical sticking very efficient, even in absence of H or ion flux

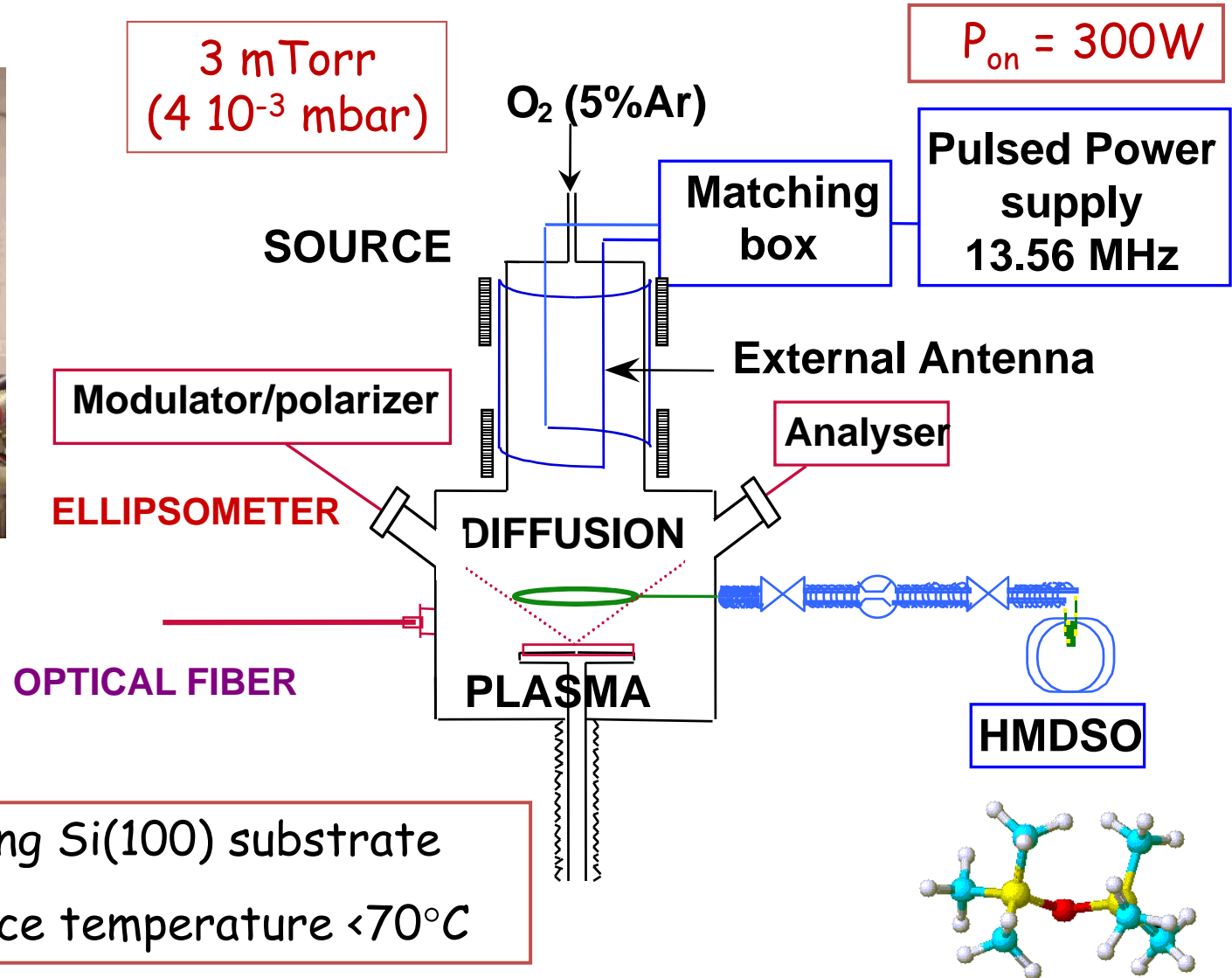
α -C:H : low sticking coefficient of CH_3
H atom or ion bombardment indispensable for the growth of a film

*Ion stitching : ion induced chemisorption of a physisorbed radical

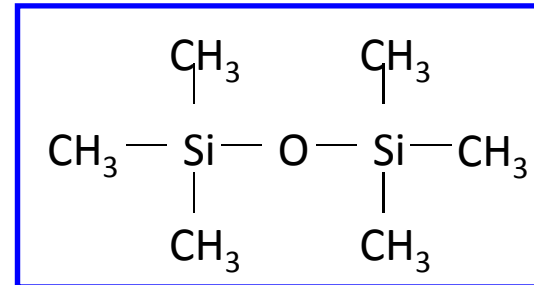
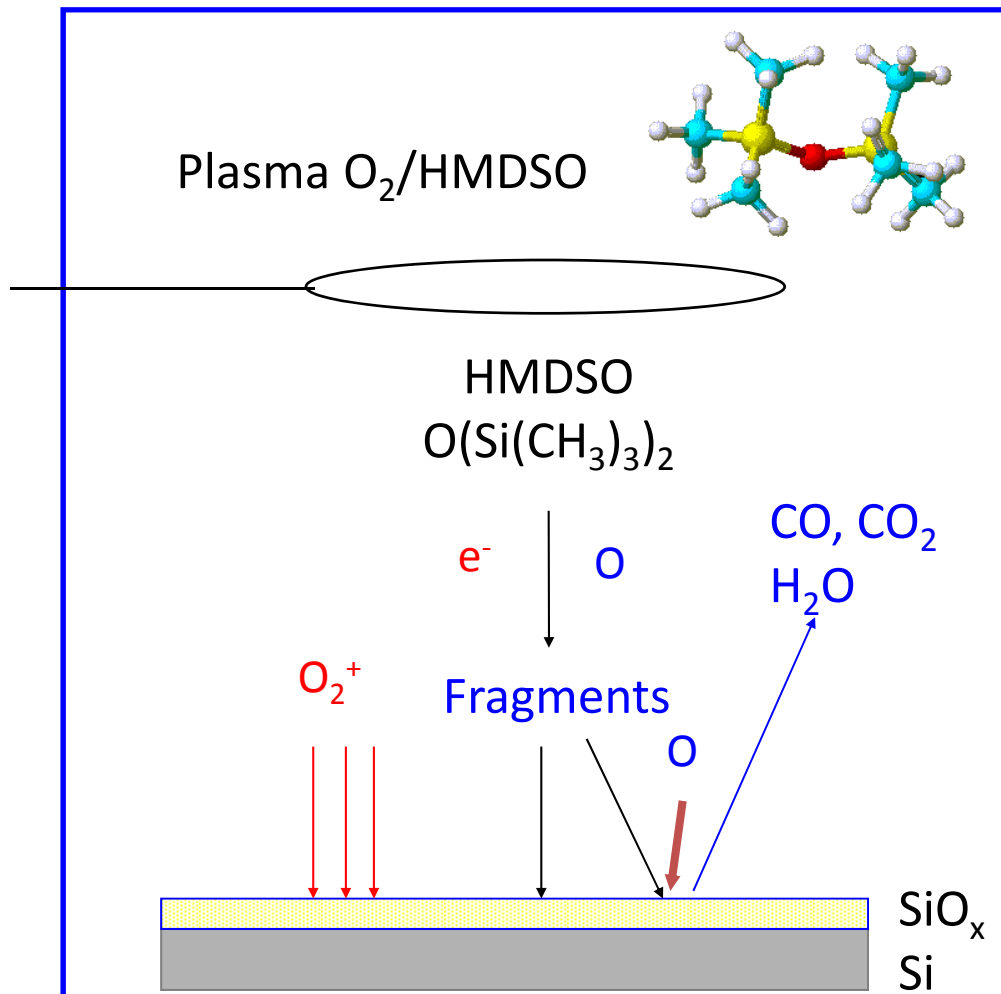
Interactions plasma-surface: Diagnostics et applications

- Mécanismes d'interactions plasma surface
 - Interaction neutre / surface
 - Interaction ion / surface
- Mesure de probabilité de recombinaison d'un atome sur une surface en plasma pulsé
- Etude de la transformation d'un film organique SiOCH en un film inorganique SiO_2 par plasma d'oxygène

Réacteur de dépôt ICP basse pression

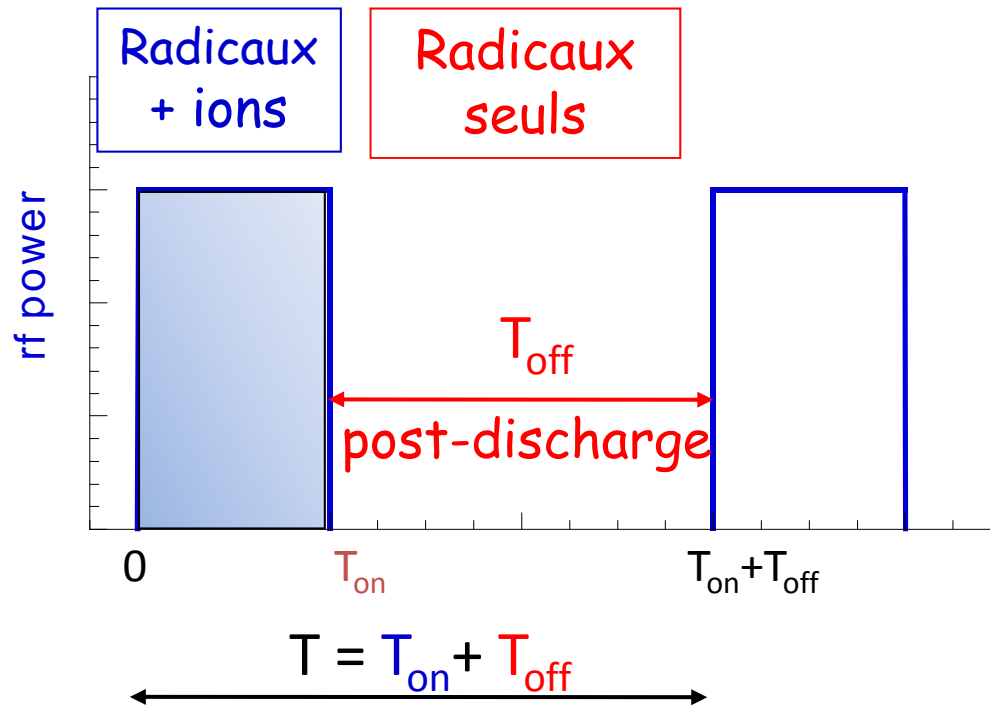


SiO₂ and SiOCH deposition in O₂/HMDSO plasma



- fragmentation of HMDSO by collisions with e⁻ and O
 - fragments adsorbed on the surface
 - surface oxidation reactions involving O, O₂⁺ ...
- ⇒ formation of volatile molecules CO, CO₂, H₂O...

Plasmas pulsés : temps caractéristiques



Fréquence de pulse :

$$f = 1/T$$

1 Hz - 100 kHz

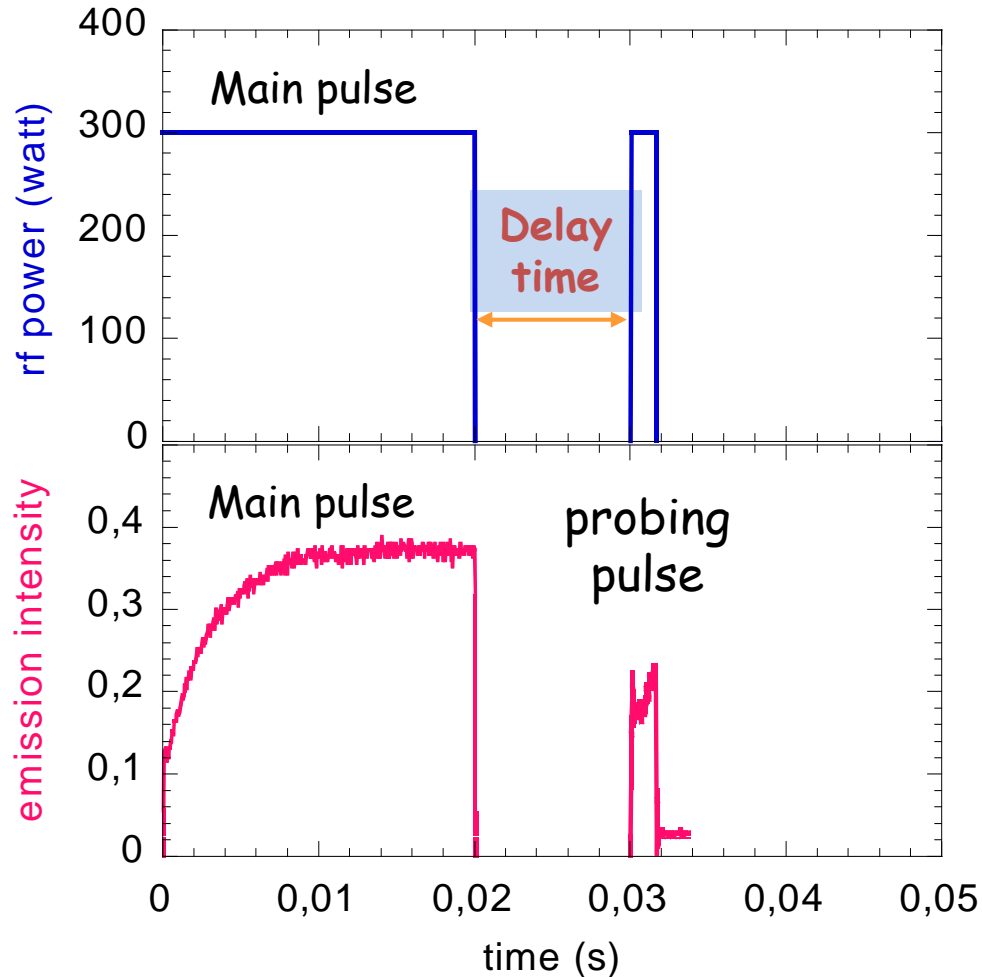
Rapport cyclique :

$$DC = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

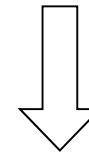
Temps caractéristiques en plasmas basse pression ($1 \text{ mTorr} < p < 1 \text{ Torr}$):

- montée et descente de la température électronique : 10-50 μs
- Durée de vie des radicaux : 1-10 ms
- Durée de vie des espèces stables : 100-1000 ms

Spectroscopie optique d'émission résolue en temps



$f = 1\text{Hz}$
 $T_{\text{on}} : 200\text{ms}$ $T_{\text{off}} : 800\text{ms}$
 $T_{\text{off}} \rightarrow$ temps de résidence
 (300ms)



Perte de toutes les espèces stables

A. Bouchoule, P. Ranson - J. Vac. Sci. Technol. A 9(2) (1991) 317.

Cinétique des atomes O dans l'état fondamental

- $O_2 + e \rightarrow O + O + e$ K_{diss}
- $O + \text{paroi} \rightarrow \frac{1}{2} O_2$ K_{paroi} = fréquence de perte de O à la paroi,
 $K_{paroi} = 1/\tau$, τ : temps caractéristique de perte

en mode continu :

$$[O] = K_{diss} \times n_e \times [O_2] / K_{paroi} = \tau \times K_{diss} \times n_e \times [O_2]$$

en mode pulsé :

$$[O]_{on}(t) = [O]_{max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{on}}\right) \right]$$

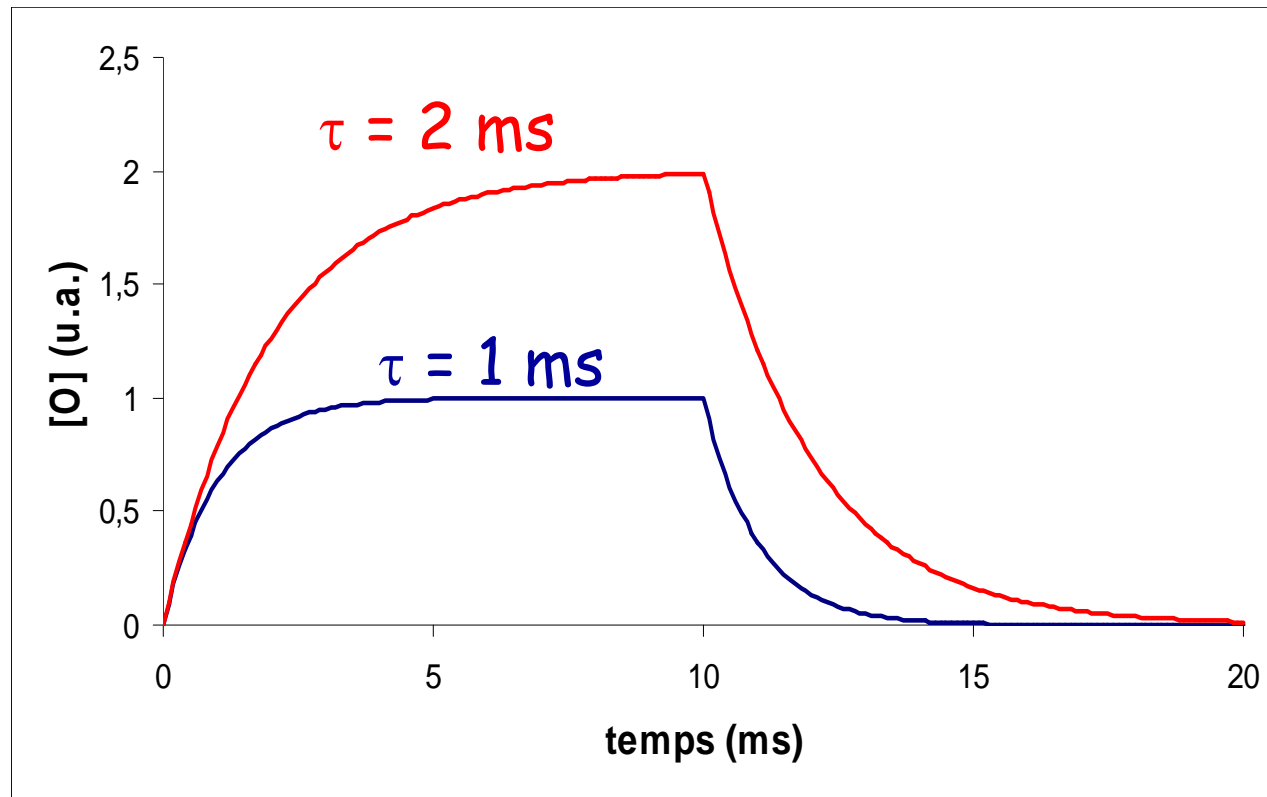
$$[O]_{off}(t) = [O]_{max} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{off}}\right)$$

Cinétique des atomes O dans l'état fondamental

Si τ multiplié par 2 (i.e. K_{paroi} divisé par 2)

→ Création de O 2 fois plus lente

→ valeur maximale de O multipliée par 2



Détermination de la densité de O à partir de I_O/I_{Ar}

O₂ (+ 5% Ar) - raies de O à 844.6 nm et de Ar à 750.4 nm

hypothèses :

- EEDF Maxwellienne, T_e mesurée en plasma de O₂ ($T_e = 3.5$ eV)
- $O + e \rightarrow O^* + e$ et $O_2 + e \rightarrow O^* + O + e$ (Walkup et al, 1986)
- $Ar + e \rightarrow Ar^* + e$ (Lawrence, 1976)
- O* and Ar* perdus par désexcitation radiative
- $C(\lambda)$ constante de réponse du système optique (mesurée)

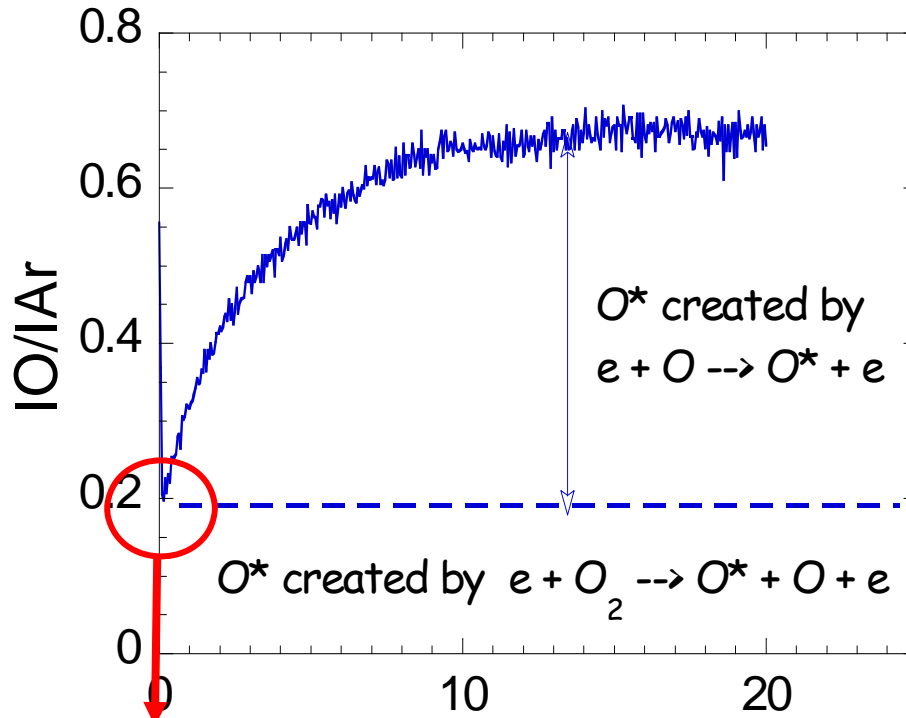
$$\Rightarrow \frac{I_O}{I_{Ar}} = \frac{C(\lambda_O)}{C(\lambda_{Ar})} \times \frac{\nu_O}{\nu_{Ar}} \times \frac{k_{exc}^O [O] + k_{diss}^{O_2} [O_2]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}$$

A. Granier et al, J. Appl. Phys 75, 101 (1994)

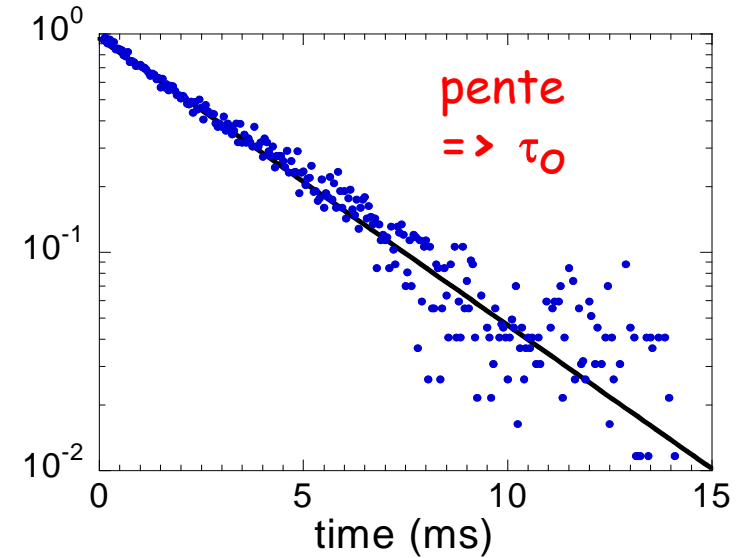
A. Granier et al, Plasma Sources Sci. Technol. 97, 147 (1997)

Mesure de τ et de la probabilité de perte à la paroi γ

$$\frac{I_o}{I_{Ar}} = \frac{C(\lambda_o)}{C(\lambda_{Ar})} \times \frac{v_o}{v_{Ar}} \times \frac{k_{exc}^O [O] + k_{diss}^{O_2} [O_2]}{k_{exc}^{Ar} [Ar]}$$



$(I_O/I_{Ar})_{t=0}$ dû à
 $O_2 + e \rightarrow O^* + O + e$



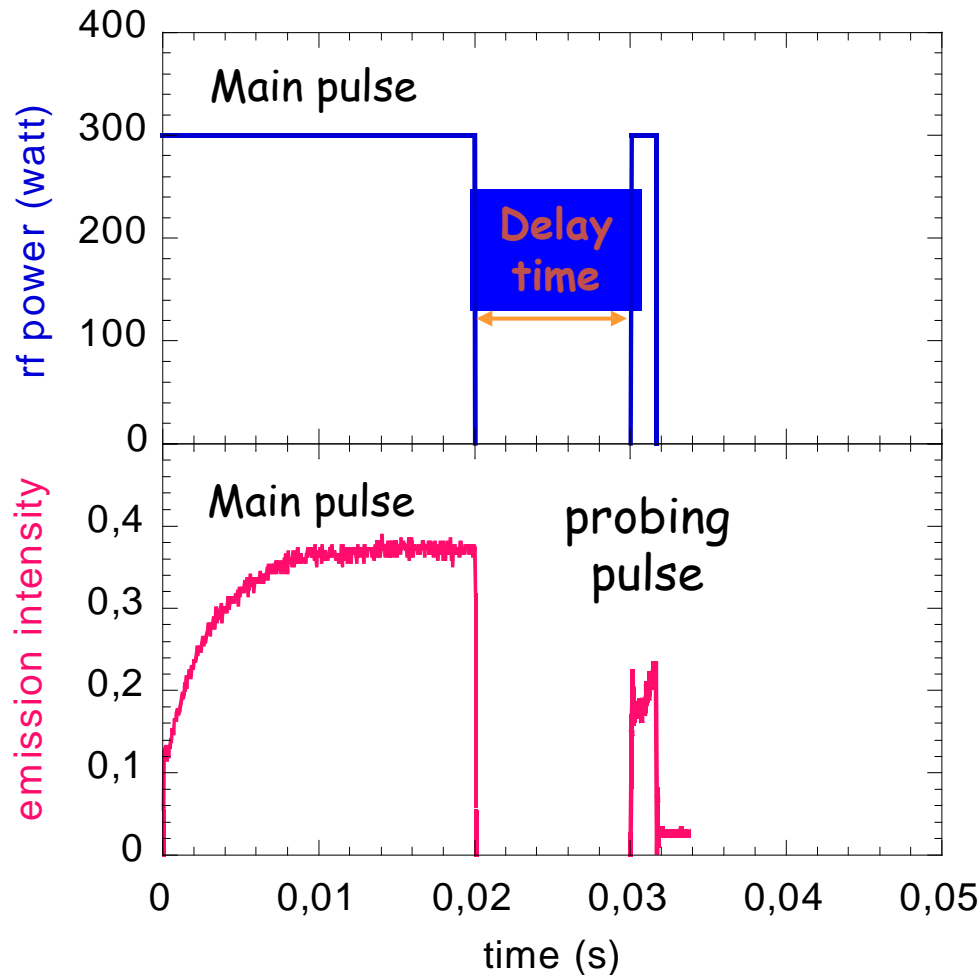
$$\tau_{on} = \tau_{diff} + \tau_{loss}$$

$$\tau_{on} = \frac{\Lambda_0^2}{D} + \frac{V}{A} \cdot \frac{2(2 - \gamma_{on})}{\bar{v} \cdot \gamma_{on}}$$

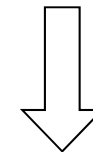
$\rightarrow \gamma_0$

Chantry et al J. Appl. Phys. 62, 1141 (1987)

Spectroscopie optique d'émission résolue en temps



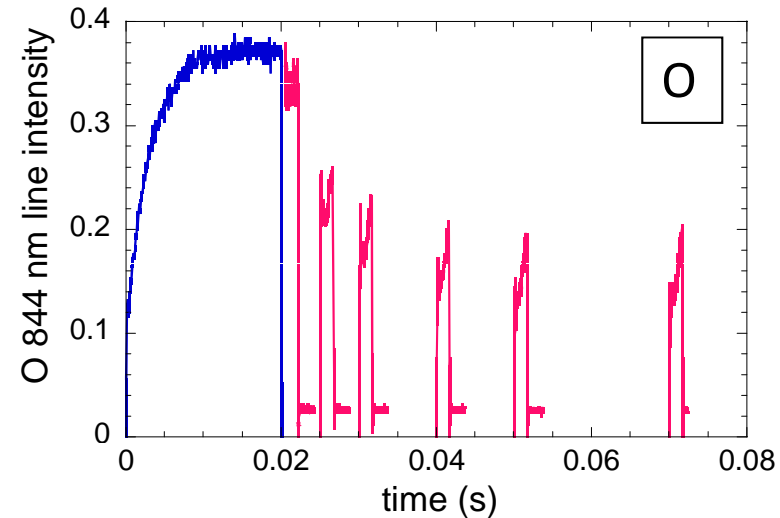
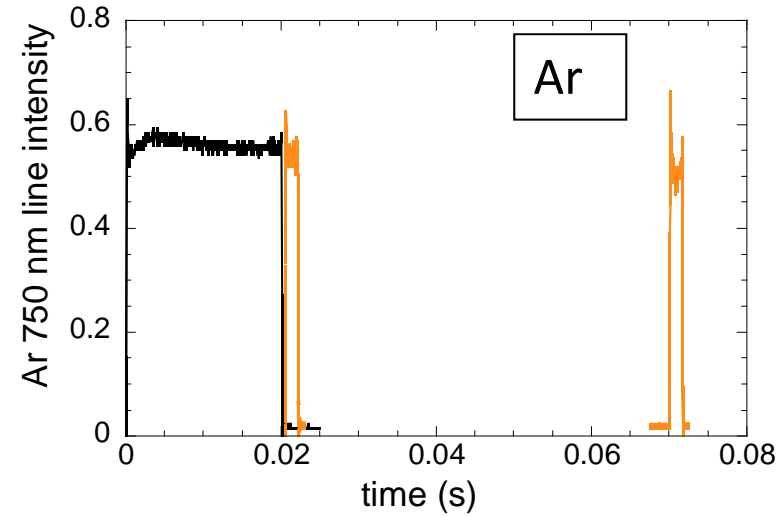
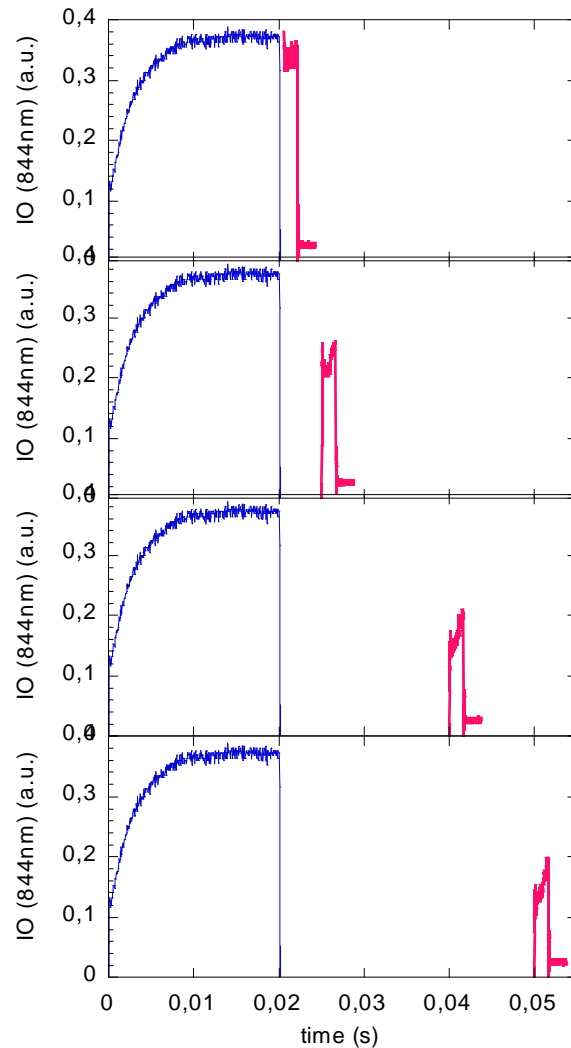
$f = 1\text{Hz}$
 $T_{\text{on}} : 200\text{ms}$ $T_{\text{off}} : 800\text{ms}$
 $T_{\text{off}} \rightarrow$ temps de résidence
 (300ms)

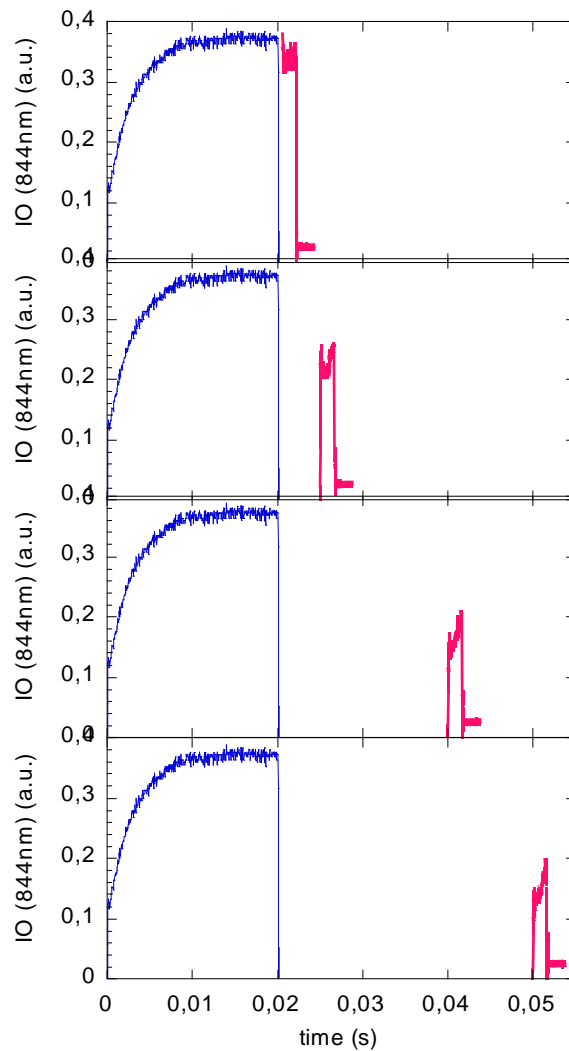


Perte de toutes les espèces stables

A. Bouchoule, P. Ranson - J. Vac. Sci. Technol. A 9(2) (1991) 317.

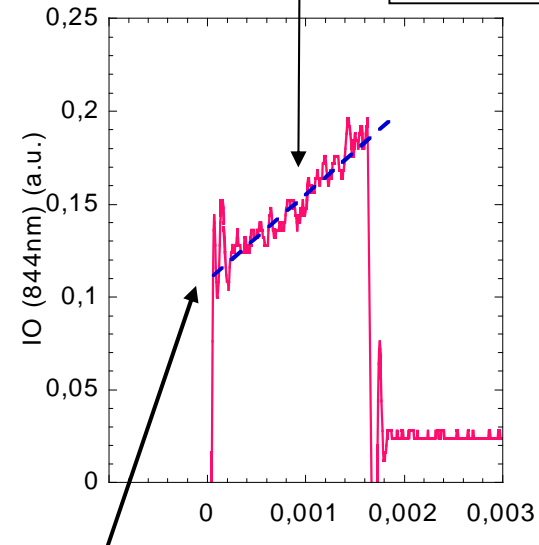
Spectroscopie optique d'émission résolue en temps





Création de l'espèce pendant le pulse

IO/I_{Ar}



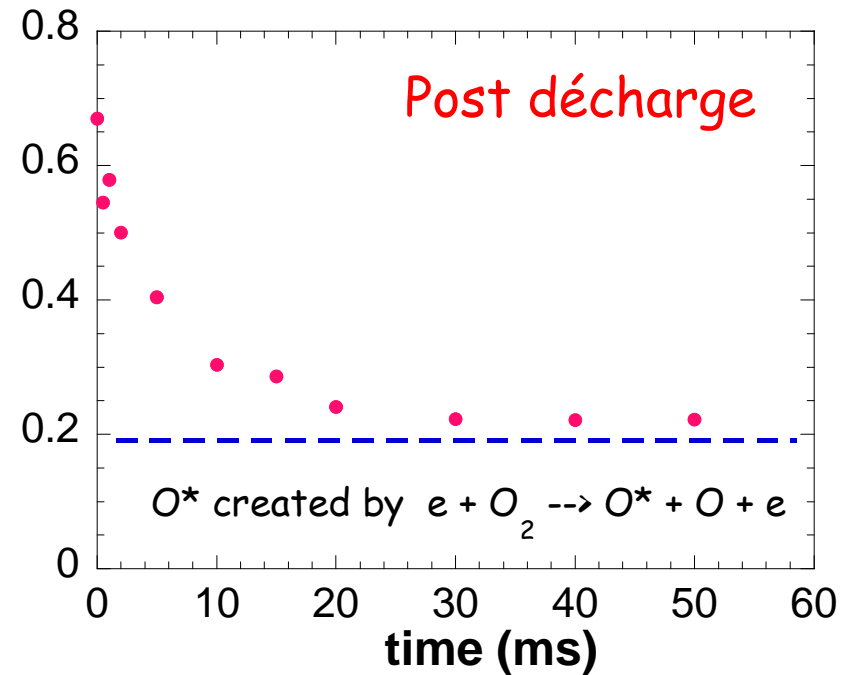
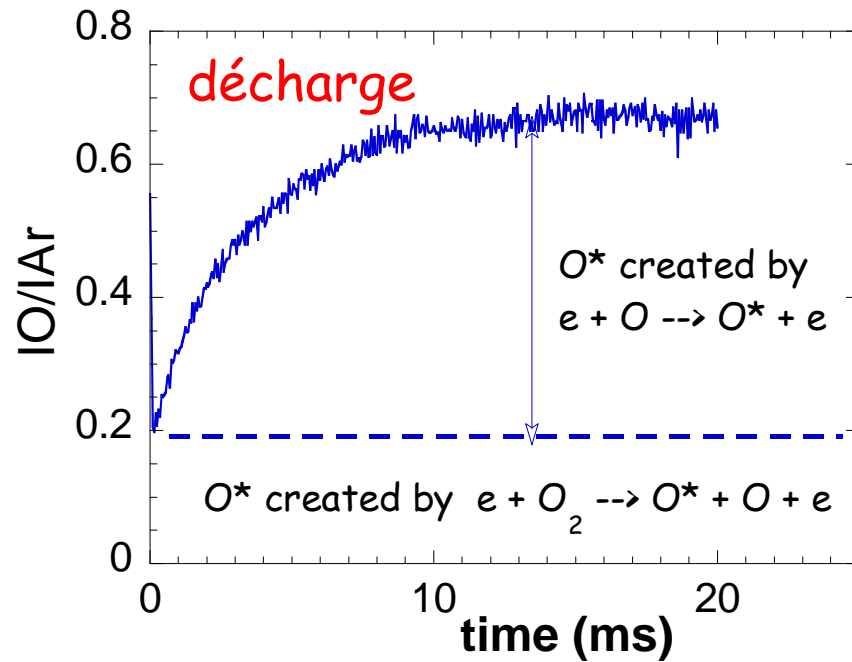
Intensité liée à [O] dans la post-décharge

A. Rousseau et al - J. Appl. Phys. 89(4) (2001) 2074.

Atelier Réseau Plasmas Froids 12-14 juin 2013

Temps caractéristiques pour O en plasma de O₂ - 1Hz

Parois de SiO₂



➤ $\tau_{on} \approx 3.5 \text{ ms}$



$\gamma_0 = 0.1 \pm 0.05$ (sur SiO₂)

➤ $\tau_{off} : 4-6 \text{ ms}$

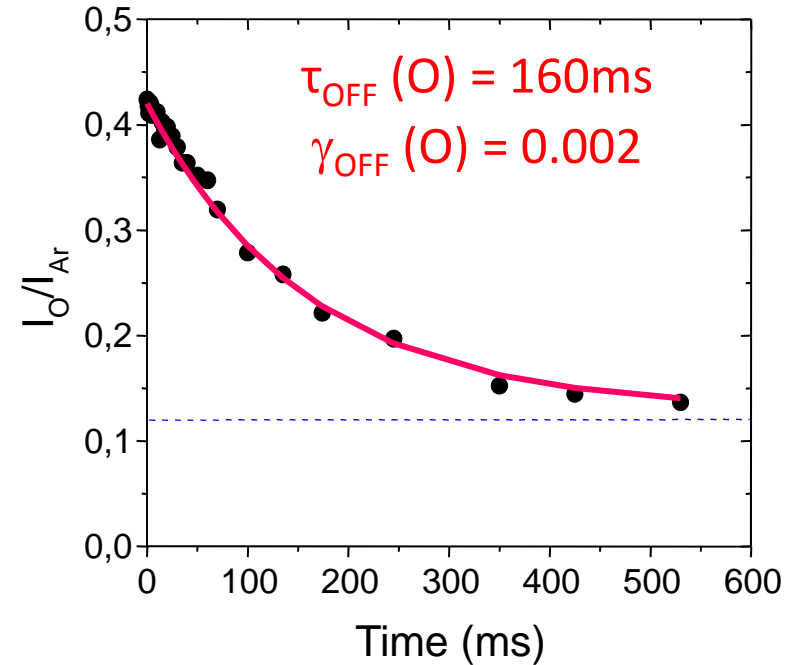
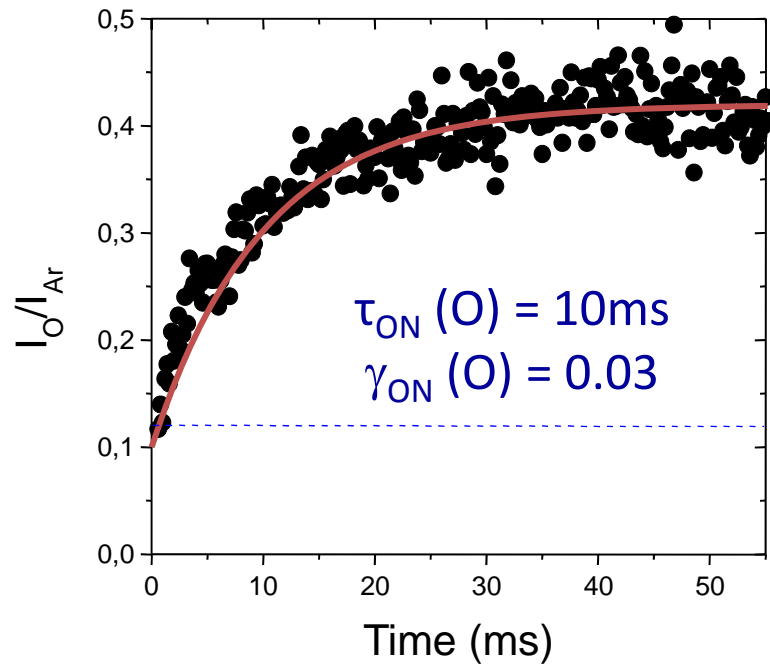
en accord avec la littérature

J.P. Booth, N. Sadeghi, J: Appl. Phys. 70 (1991) 611

Parois de SiO₂

Décharge

Post-décharge



- γ_O : 50 fois plus faible en plasma de O₂/HMDSO qu'en plasma de O₂
- explication ?

Cinétique de O en plasmas de O_2 , CO_2 and H_2O

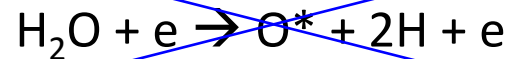
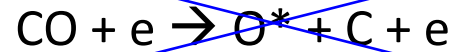
- principales espèces stables en plasma de O_2 /HMDSO :

O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 (CH_4 , C_2H_2)

(analyses du plasma par spectrométrie de masse en mode continu)

→ TROES en plasmas pulsés de CO_2 et H_2O (3 mTorr-300W)

Resultats sur la cinétique de O



Plasma	τ_{ON} (ms)	τ_{OFF} (ms)	γ_{ON}	γ_{OFF}
O_2	3	5	≈ 0.09	≈ 0.09
CO_2	12	16	≈ 0.02	≈ 0.02
H_2O	24	63	≈ 0.01	≈ 0.005
O_2/HMDSO	10	160	≈ 0.03	≈ 0.002

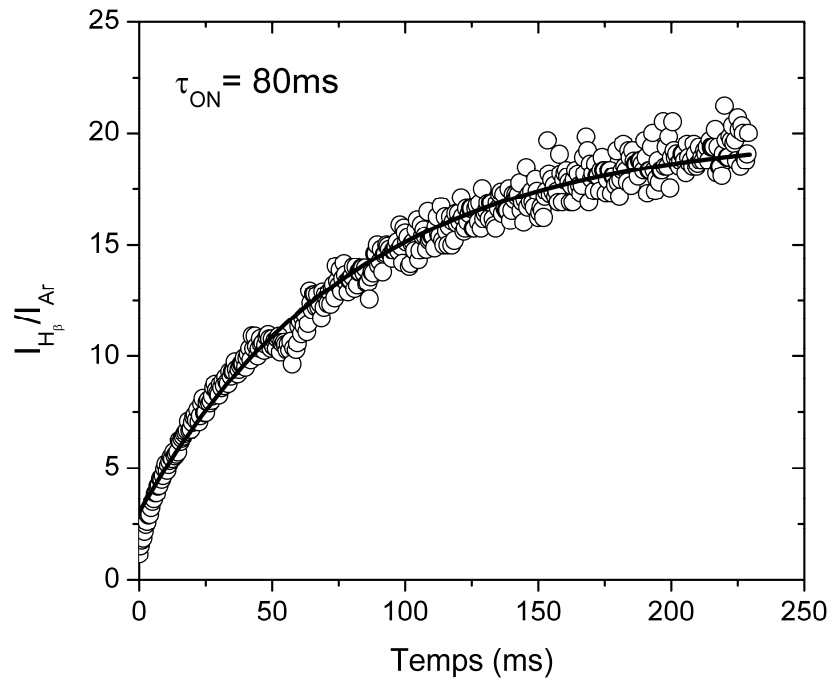
- forte réduction de γ_{O} en plasmas de O_2/HMDSO attribuée à l'adsorption de H_2O sur les parois de SiO_2
- $\gamma_{\text{off}} < \gamma_{\text{on}}$ attribué aux réactions de recombinaison assistées par le bombardement ionique

A. Bousquet et al Plasma Sources Science and Technology 16, 597 (2007)

Cinétique des atomes de H en plasma de O₂/HMDSO

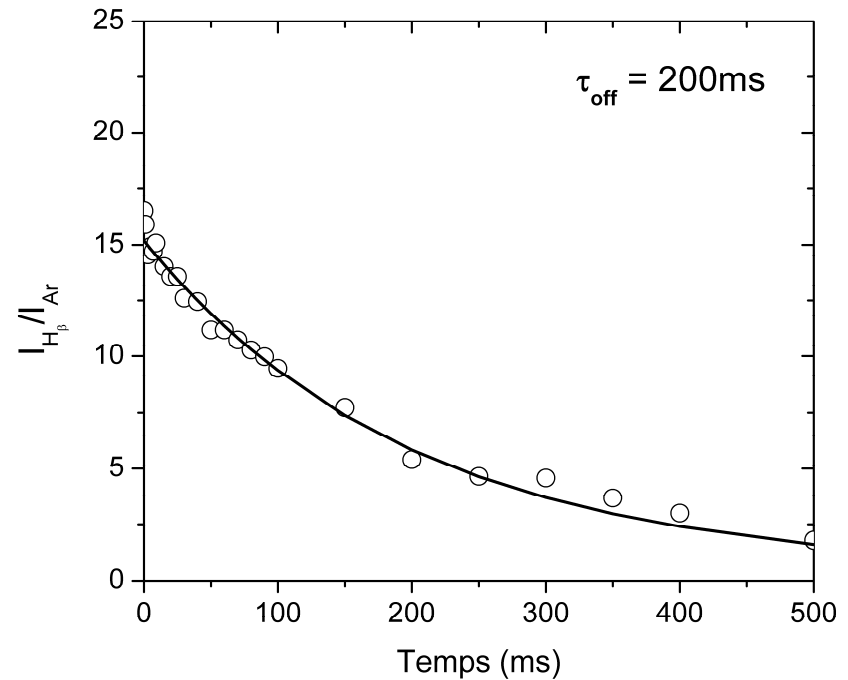
Parois de SiO₂

Décharge (T_{on})



$$\gamma_H = 10^{-3}$$

Post-décharge

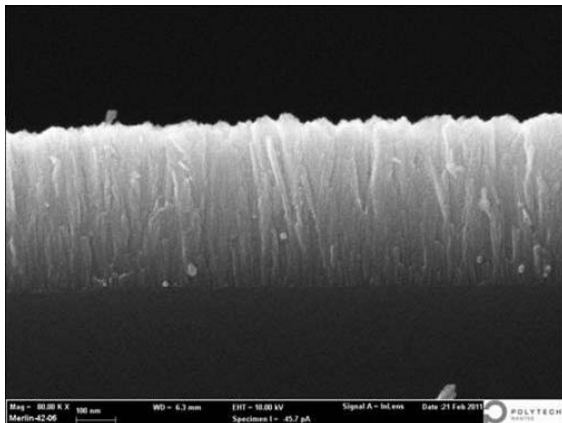


$$\gamma_H = 4 \cdot 10^{-4}$$

Structure des films de TiO_2 déposés par PECVD-ICP

Potentiel flottant

- film amorphe (DRX)
- Structure colonnaire
- TiO_2 (EDX, XPS)
- Taux de carbone < 10 at. %
- $n = 2.14$ @ 633 nm
- $E_g = 3.4$ eV



polarisation RF ($T < 150$ °C)

cristallites d'anatase et/ou rutile dans une matrice amorphe de TiO_2 (DRX, TEM)

V_{bias} varié de -10 V à -75 V :

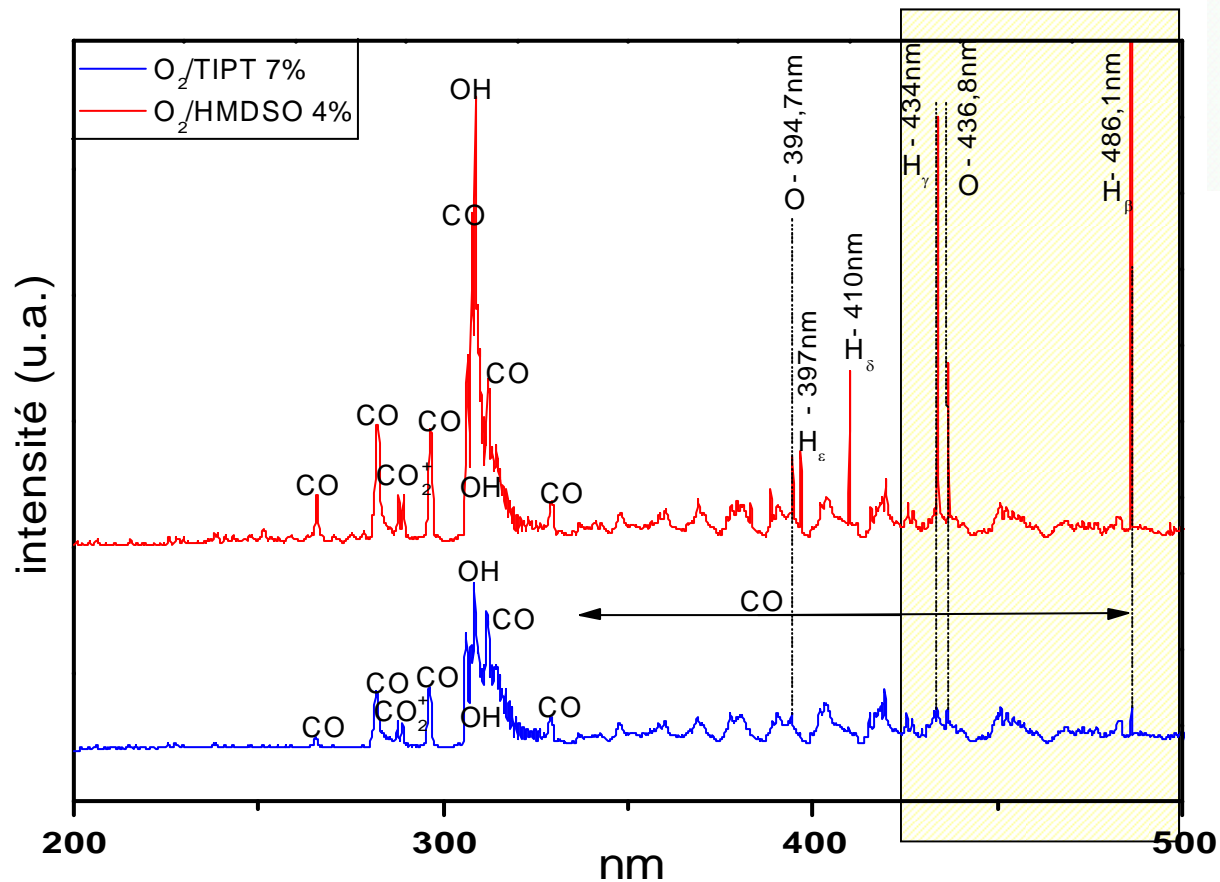
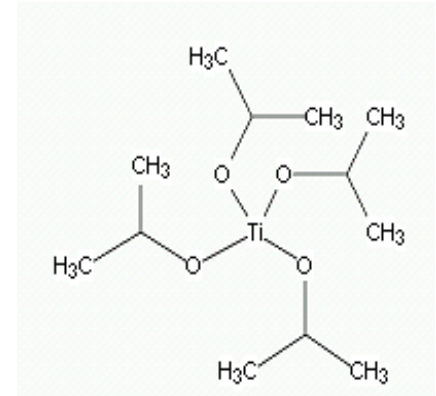
- anatase \rightarrow cristallites rutile
- Structure colonnaire plus dense
- Diminution du taux de C à 5 at. %
- Croissance de n de 2.2 à 2.4
- $E_g \sim 3.2 - 3.4$ eV

Film déposé sur les parois du réacteur au potentiel flottant

A. Granier et al , Plasma Processes Polymers 7, 1 (2010)

Spectre d'émission optique de plasmas riches en O₂

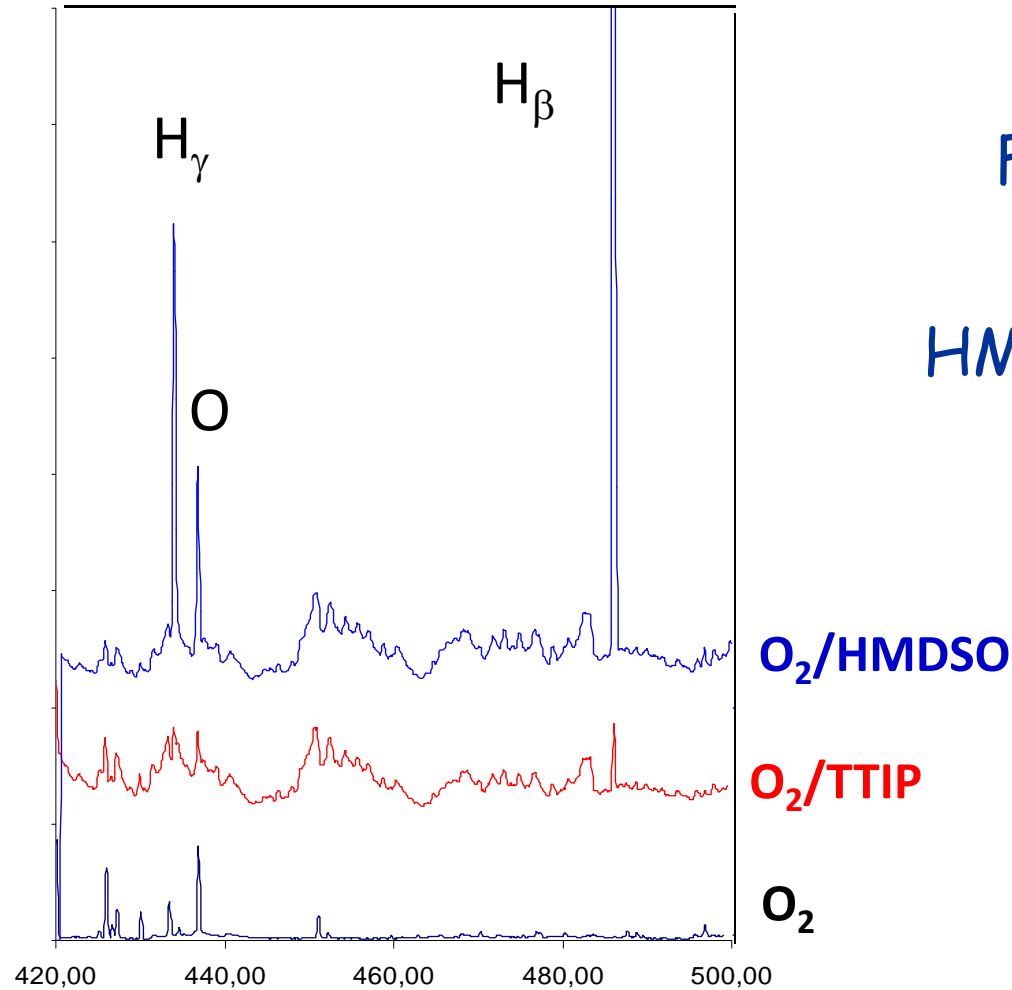
- émissions de CO, CO₂⁺, O, H, OH
- aucune émission de Ti ou TiO (Si ou SiO)



O₂/HMDSO

O₂/TTIP

Emission de O et H en plasmas riches en O₂



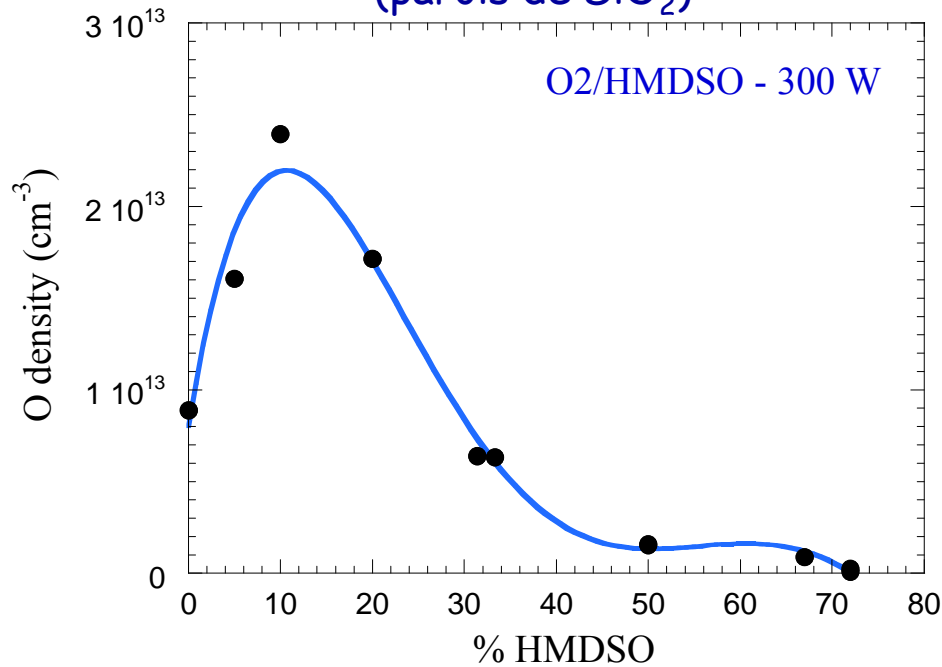
Forte décroissance de I_O et I_H quand HMDSO remplacé par **TTIP**



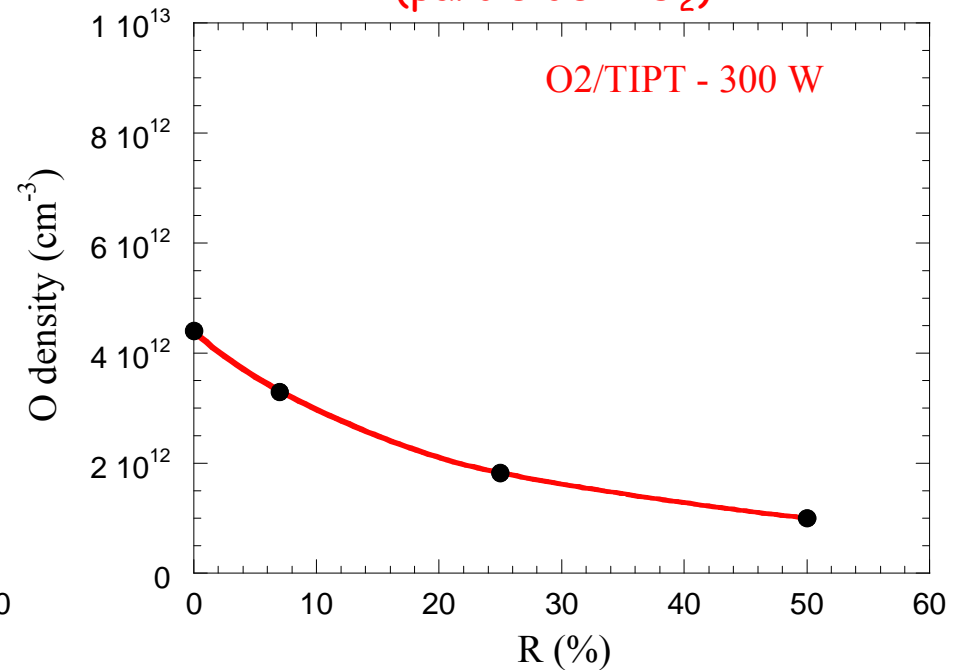
Modifications de la cinétique de perte de O et H sur les parois ?

Densités de O en plasmas ICP O₂/HMDSO et O₂/TTIP

[O] en plasma de O₂/HMDSO
(parois de SiO₂)



[O] en plasma de O₂/TTIP
(parois de TiO₂)



→ [O] nettement plus faible en plasma de O₂/TTIP

→ variations de [O] avec % HMDSO et TTIP totalement différentes

2 paramètres différents dans ces expériences :

- la nature du précurseur organométallique (HMDSO ou TTIP)
- la nature des parois : SiO_2 or TiO_2

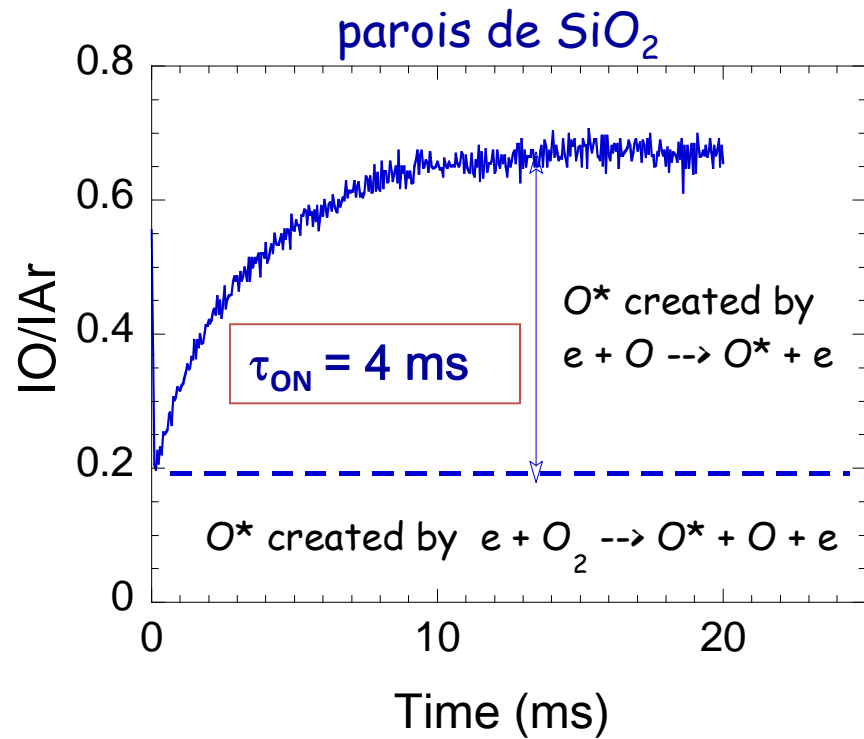


Utilisation des plasmas pulsés pour déterminer les probabilités de perte de O et H sur les parois

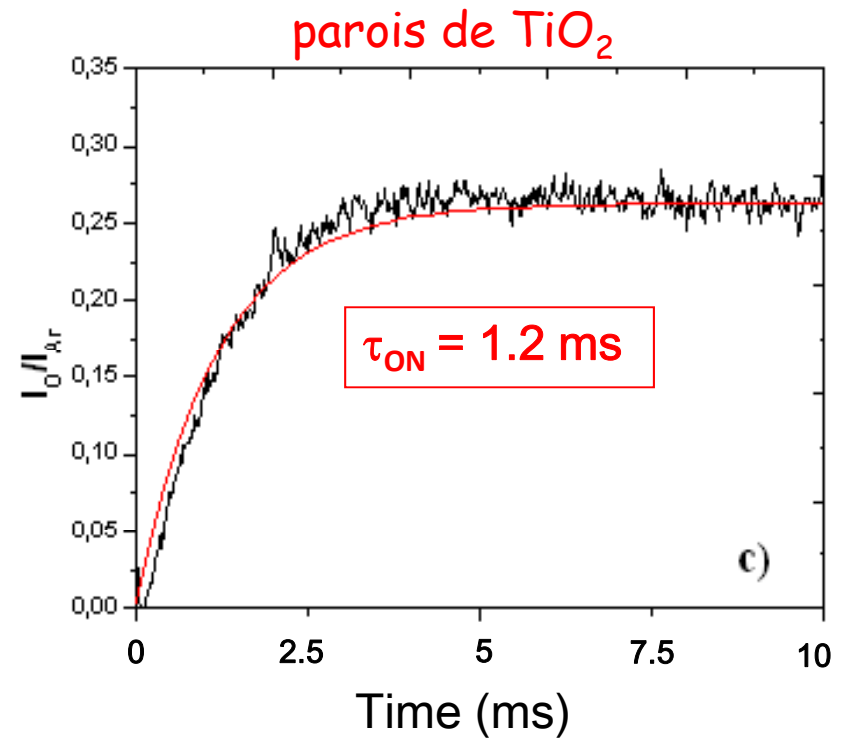
- Plasma de O_2 pour étudier l'effet de la nature de la paroi
- Plasmas de O_2 /HMDSO et O_2 /TTIP pour étudier l'effet combiné de la nature de la paroi et du mélange gazeux

Cinétique de O en plasma ICP de O₂ pur

$f = 5 \text{ Hz} : T_{\text{ON}} = 20 \text{ ms}, T_{\text{OFF}} = 180 \text{ ms}$

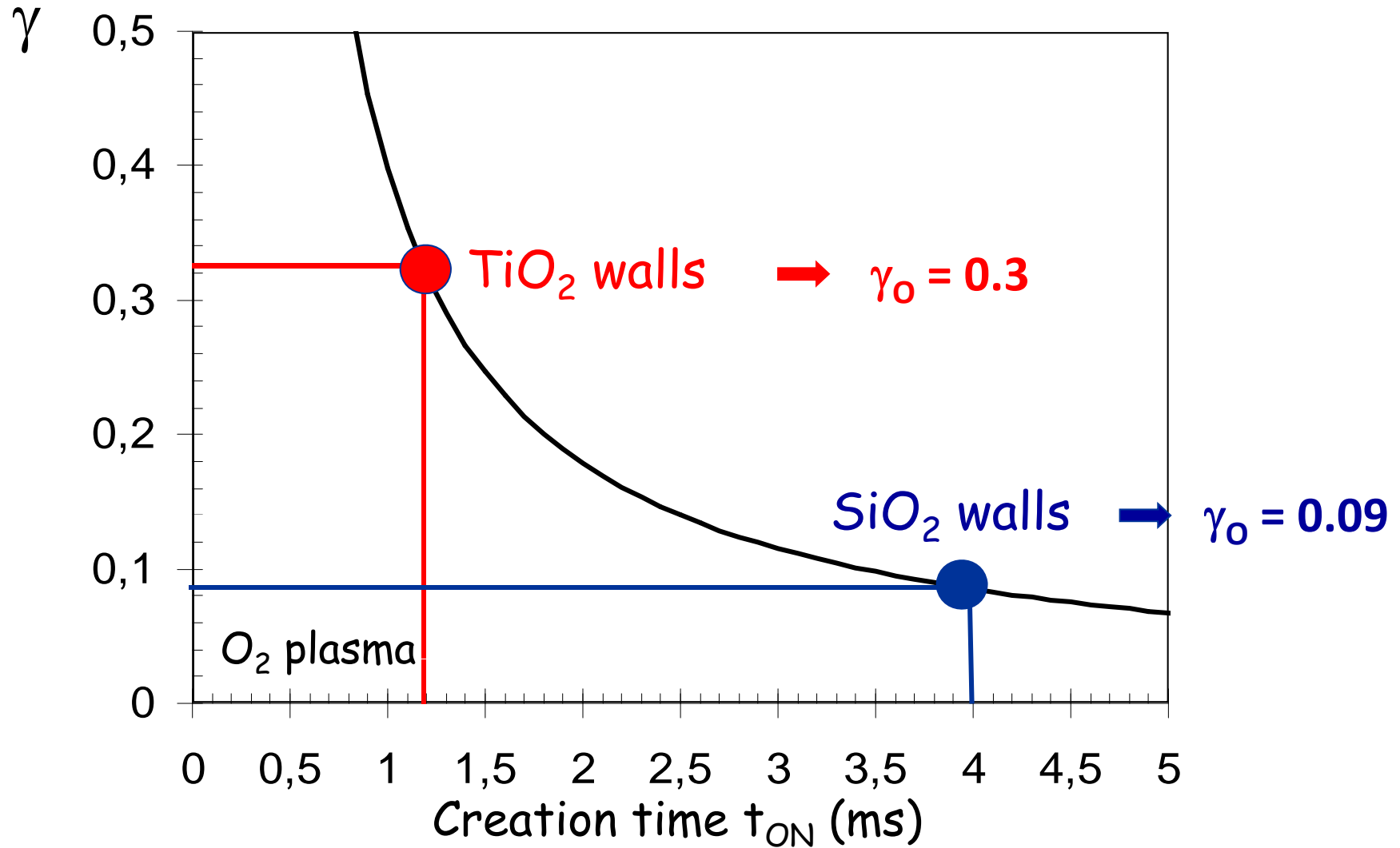


Valeurs plus élevées
de $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$ et τ_{ON}



Valeurs plus petites
de $I_{\text{O}}/I_{\text{Ar}}$ et τ_{ON}

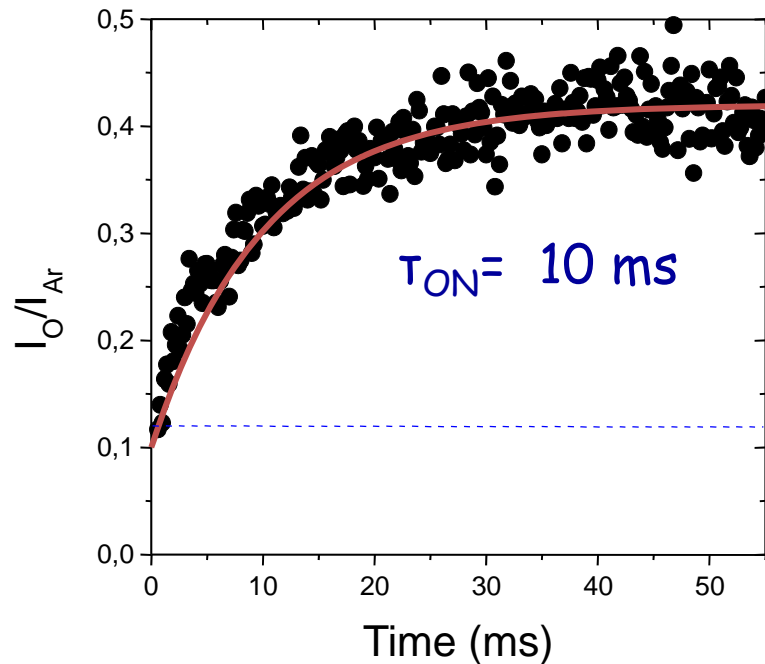
Valeur de γ_0 selon la nature des parois



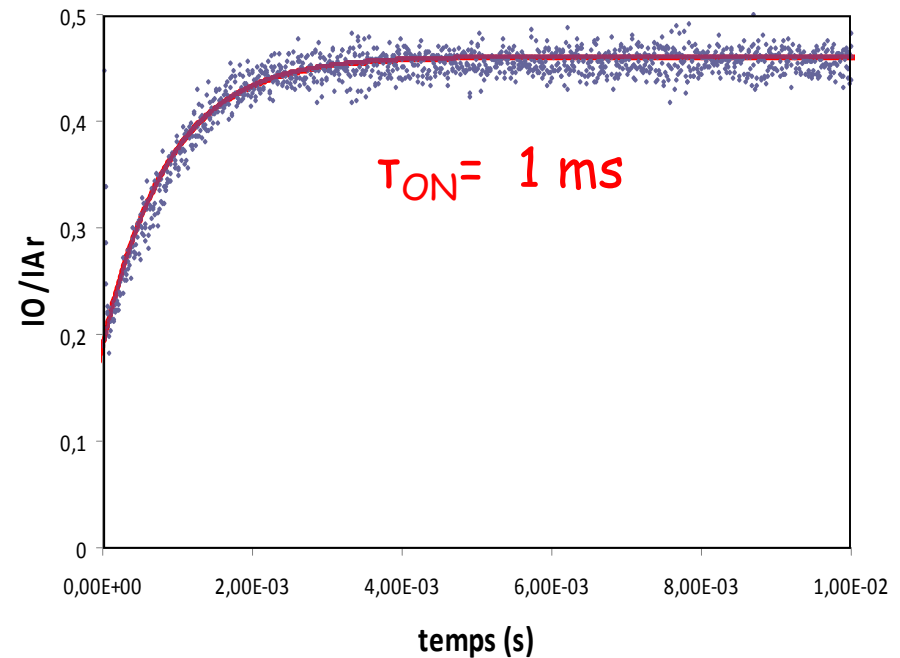
Cinétique de O en plasma O₂/organométallique

O en plasma de O₂/HMDSO
(parois de SiO₂)

O en plasma de O₂/TTIP
(parois de TiO₂)



$$\gamma_o = 0.03$$



$$\gamma_o = 0.3$$

A. Bousquet, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16, 597 (2007)

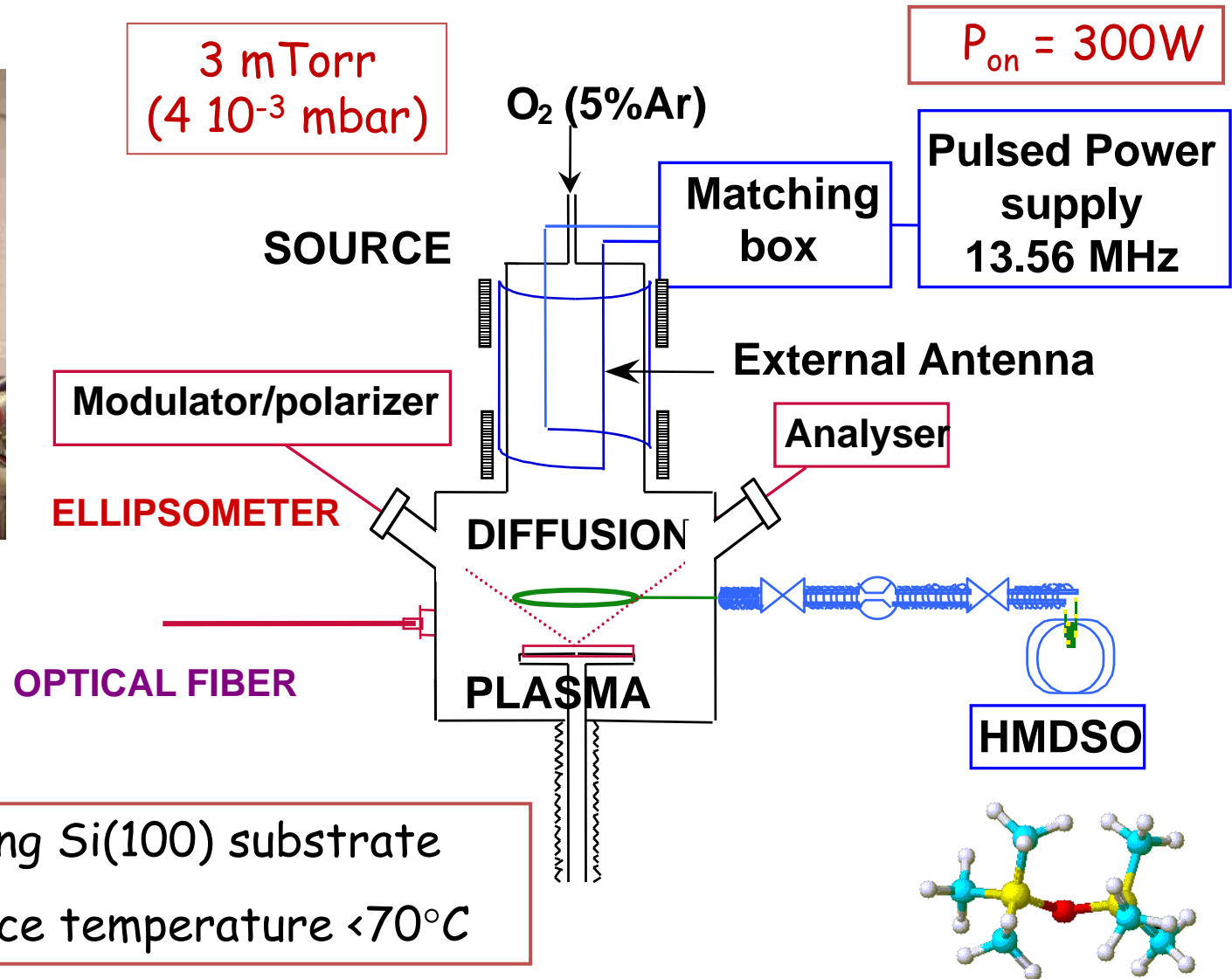
Atelier Réseau Plasmas Froids 12-14 juin 2013

Conclusion

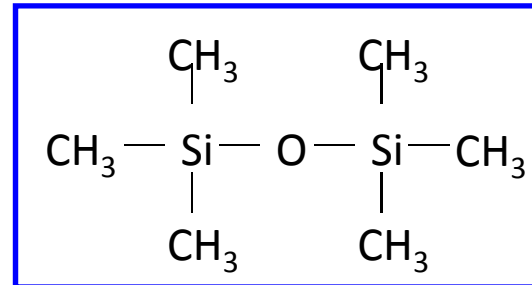
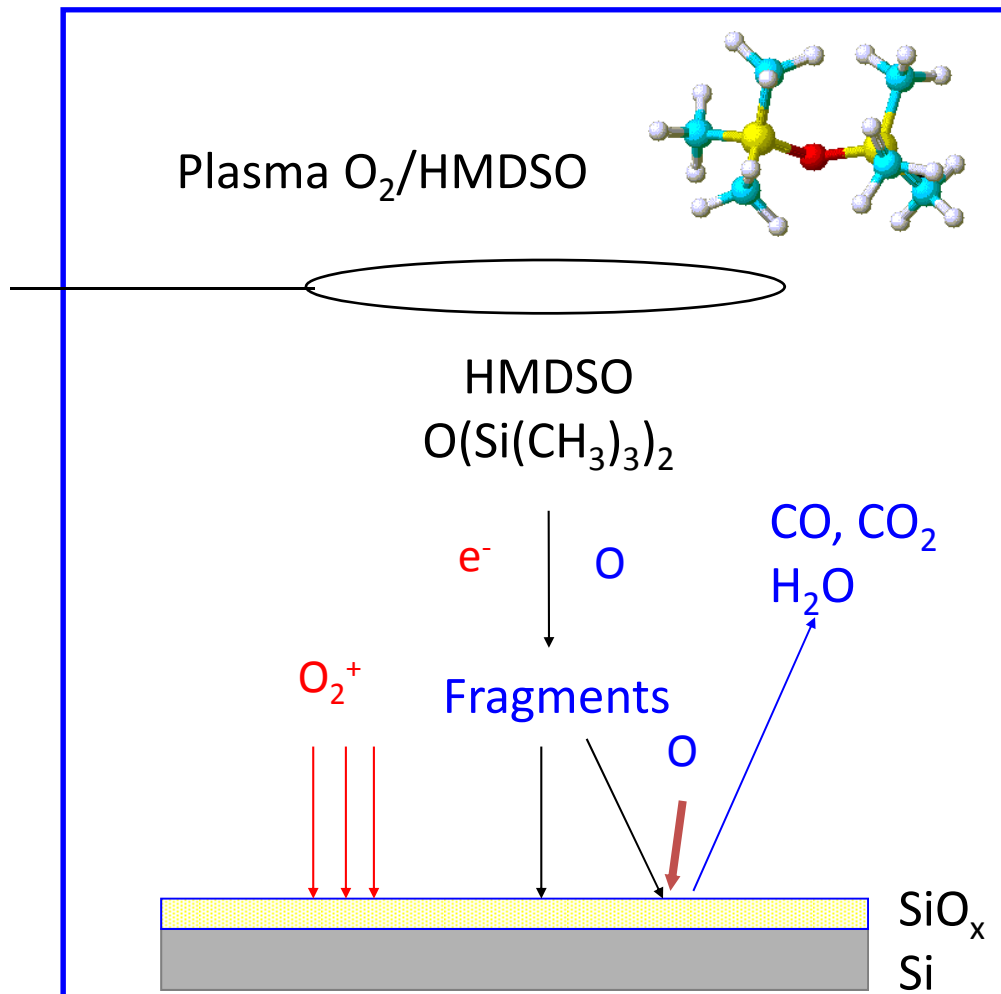
- Spectroscopie optique d'émission résolue en temps dans des plasmas pulsés
 - informations sur la cinétique de création et perte des espèces radicalaires
 - détermination des probabilités de perte en plasma et en post-décharge dans des conditions réelles de plasma
- Dans un même réacteur : mise en évidence directe de l'influence de la nature des parois sur les probabilités de perte des atomes d'oxygène et d'hydrogène sur une paroi

Interactions plasma-surface: Diagnostics et applications

- Mécanismes d'interactions plasma surface
 - Interactions neutre / surface
 - Interactions ion / surface
- Mesure de la probabilité de recombinaison d'un atome sur une surface en plasma pulsé
- Etude de la transformation d'un film organique SiOCH en un film inorganique SiO_2 par plasma d'oxygène



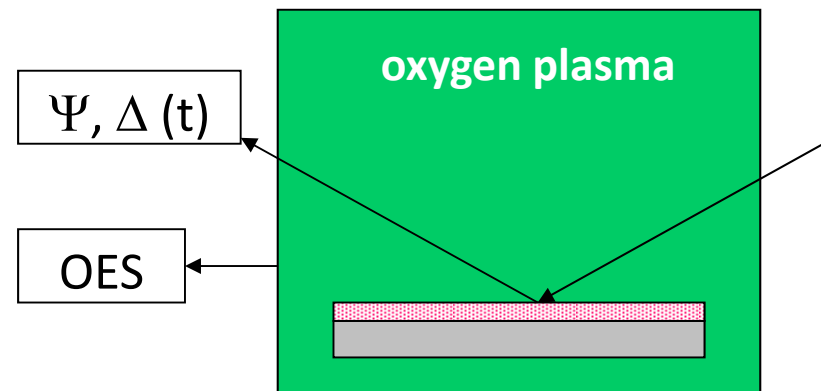
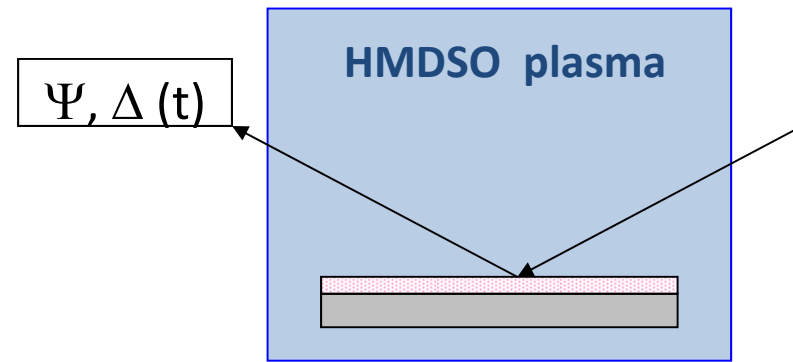
SiO₂ and SiOCH deposition in O₂/HMDSO plasma



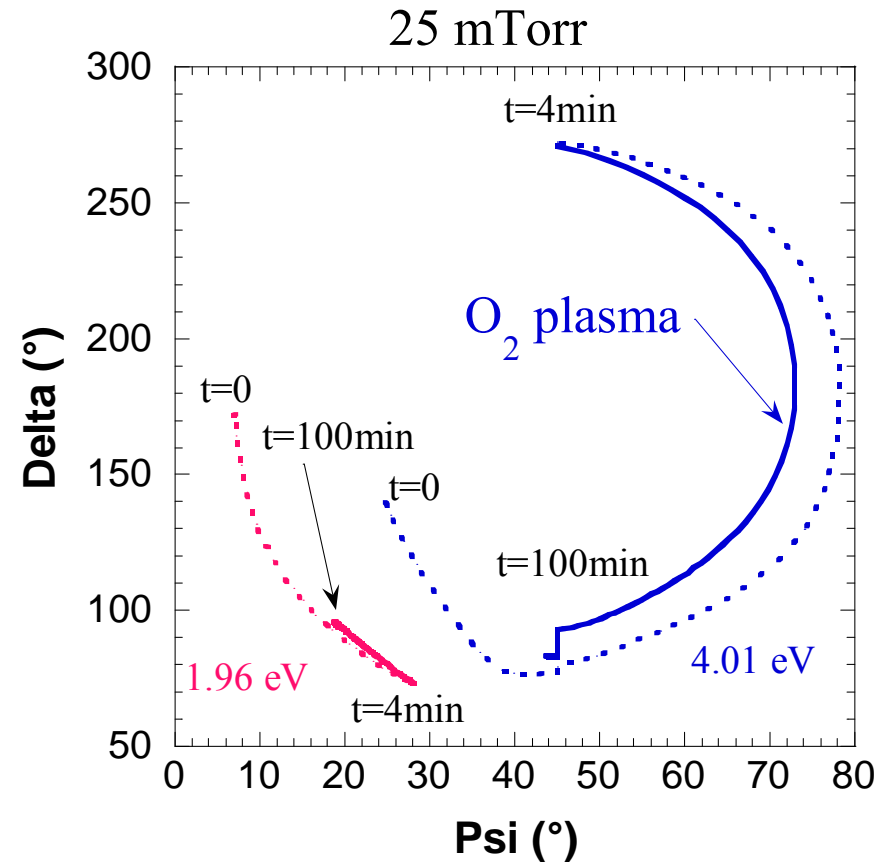
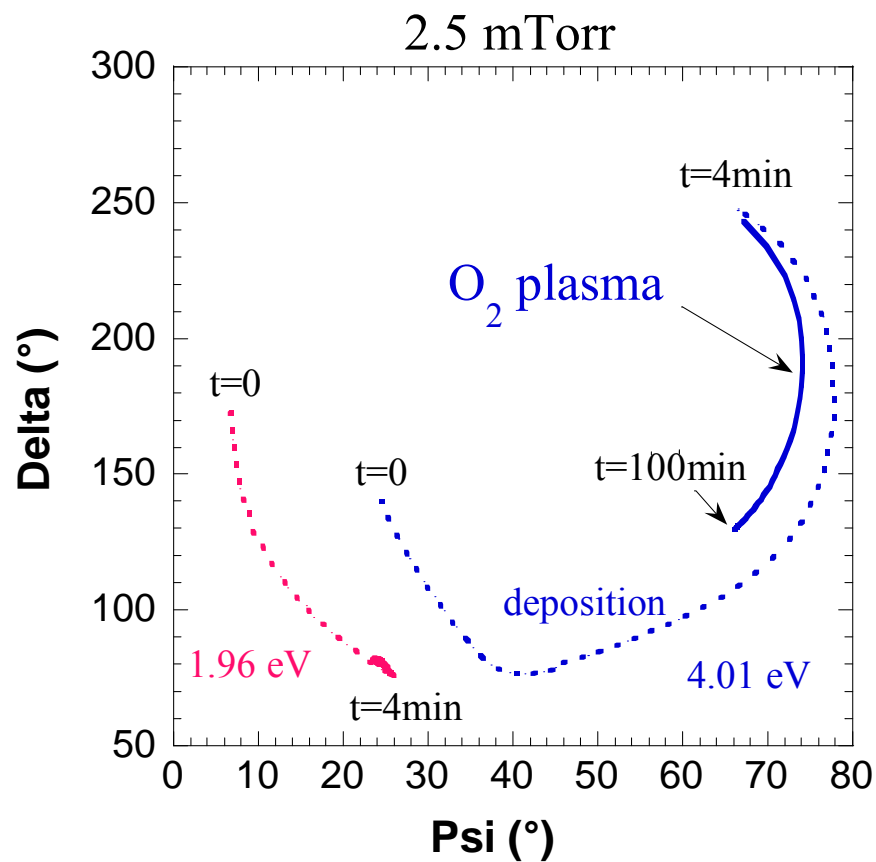
- fragmentation of HMDSO by collisions with e⁻ and O
 - fragments adsorbed on the surface
 - surface oxidation reactions involving O, O₂⁺ ...
- ⇒ formation of volatile molecules CO, CO₂, H₂O...

In situ plasma and film analysis by ellipsometry

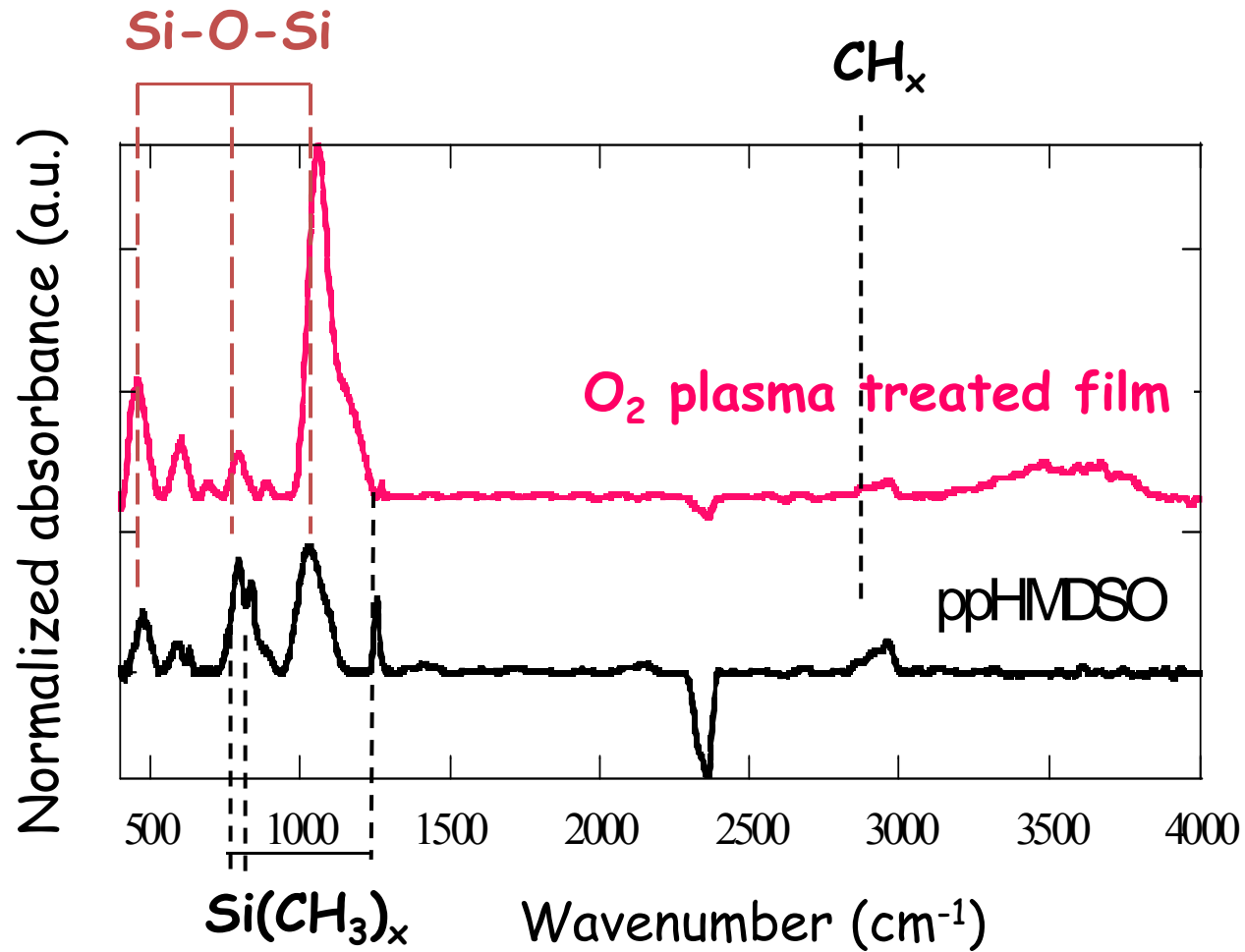
- 1 deposition of a 80 nm-thick $\text{SiO}_{0.8}\text{C}_{1.8}\text{H}_4$ film (HMDSO plasma at 2.5 mTorr)
- 2 Spectroscopic ellipsometry on the deposited film
- 3 post exposition of this film to an oxygen plasma during 1 hour
P= 2.5, 10, 25 mTorr
- 4 Spectroscopic ellipsometry on the deposited film



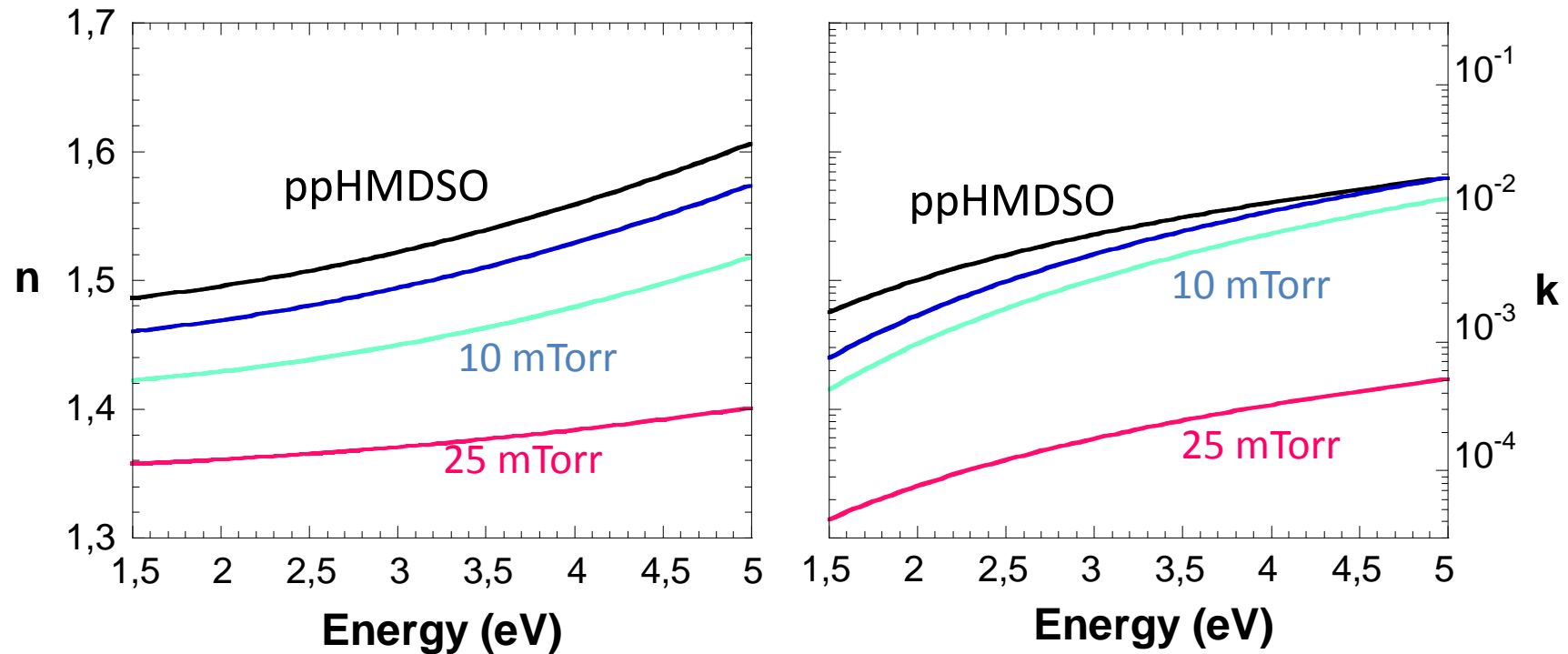
In situ plasma monitoring by ellipsometry



Infrared spectra of as-deposited and treated films

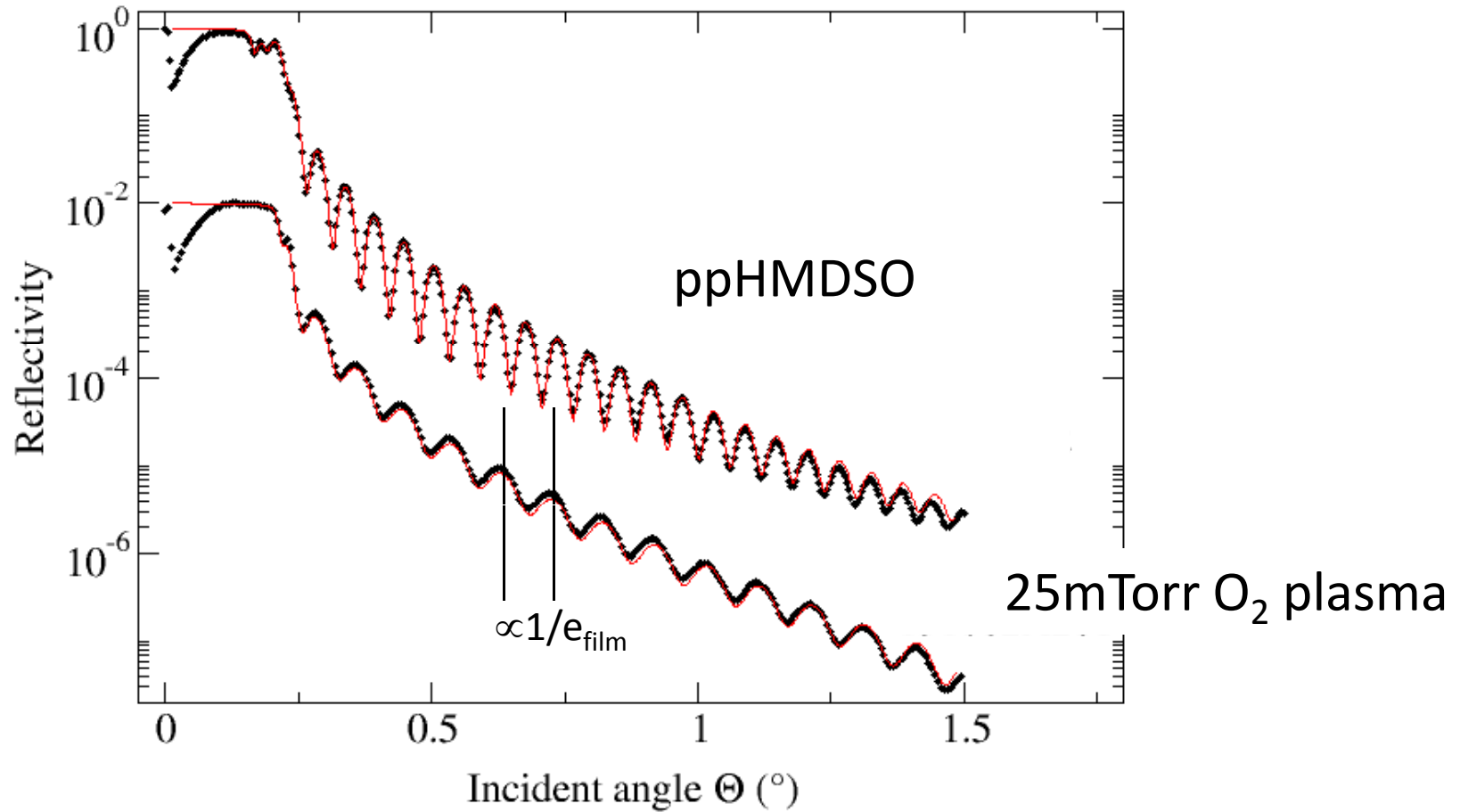


Optical properties of as-deposited and treated films



- O_2 plasma treatment => decrease in n and k
- evolution from an organosilicon to a SiO_2 -like film

X-Ray reflectivity measurements (XRR)



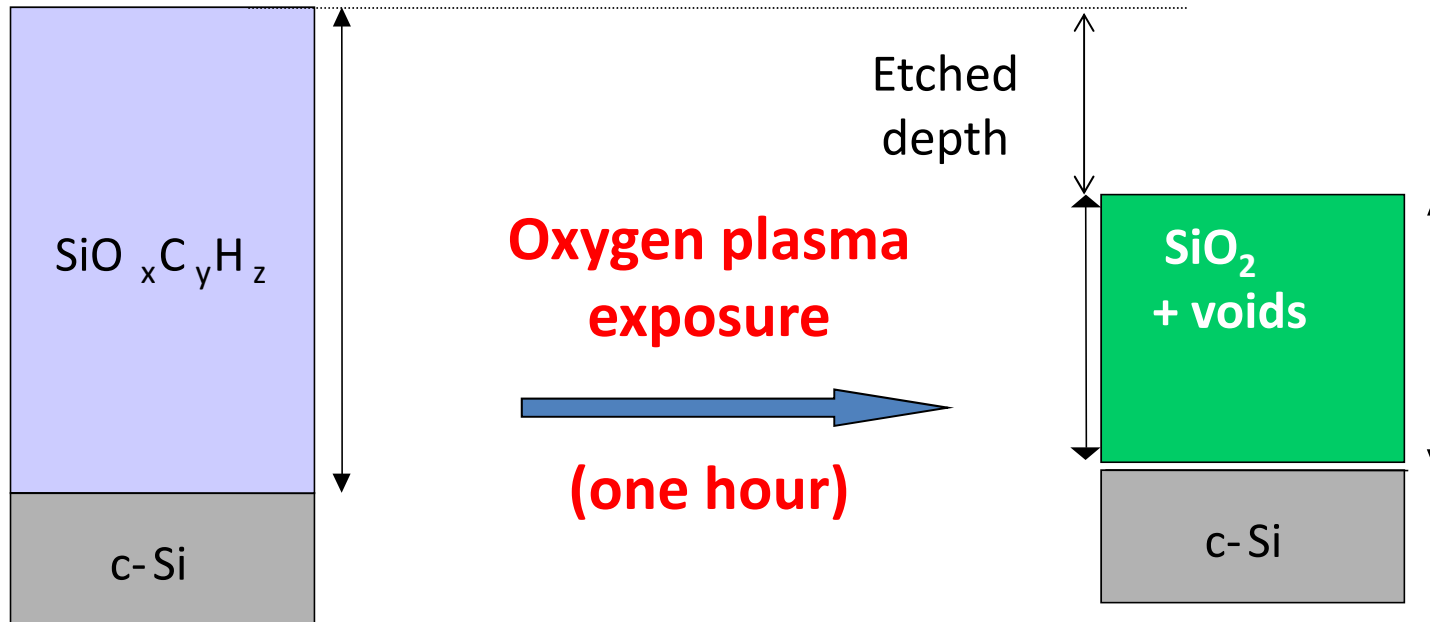
Film modification upon the O₂ plasma treatment

	oxygen plasma pressure	2,5 mTorr	10 mTorr	25 mTorr
as deposited	density (g.cm ⁻³) (XRR)	1.14	1.14	1.14
	thickness (nm) (ellipsometry)	68.2	67.4	77.5
after O ₂ plasma treatment	density (g.cm ⁻³) (XRR)	1.66	1.50	1.90
	thickness (XRR)	62.3	56.2	44.2
	thickness (nm) (ellipsometry)	60.2	56.5	47.8
	Thickness decrease (nm) (ellipsometry)	8.6	10.9	29.7

Film thickness and density

- Film thickness, before and after O_2 plasma treatment
 - perfect agreement with the values measured by ellipsometry
 - confirmation of the film thickness reduction
- **Increase in film density** upon O_2 plasma treatment, due to the decrease in the carbon content in the film
- **SiO_2 -like film** obtained when the ppHMDSO film is treated during one hour at **25 mTorr**
 - carbon free film (infrared analysis)
 - « dense » film ($d=1.9$, XRR), void fraction : 21 %
 - transparent film in the UV-visible range (ellipsometry)

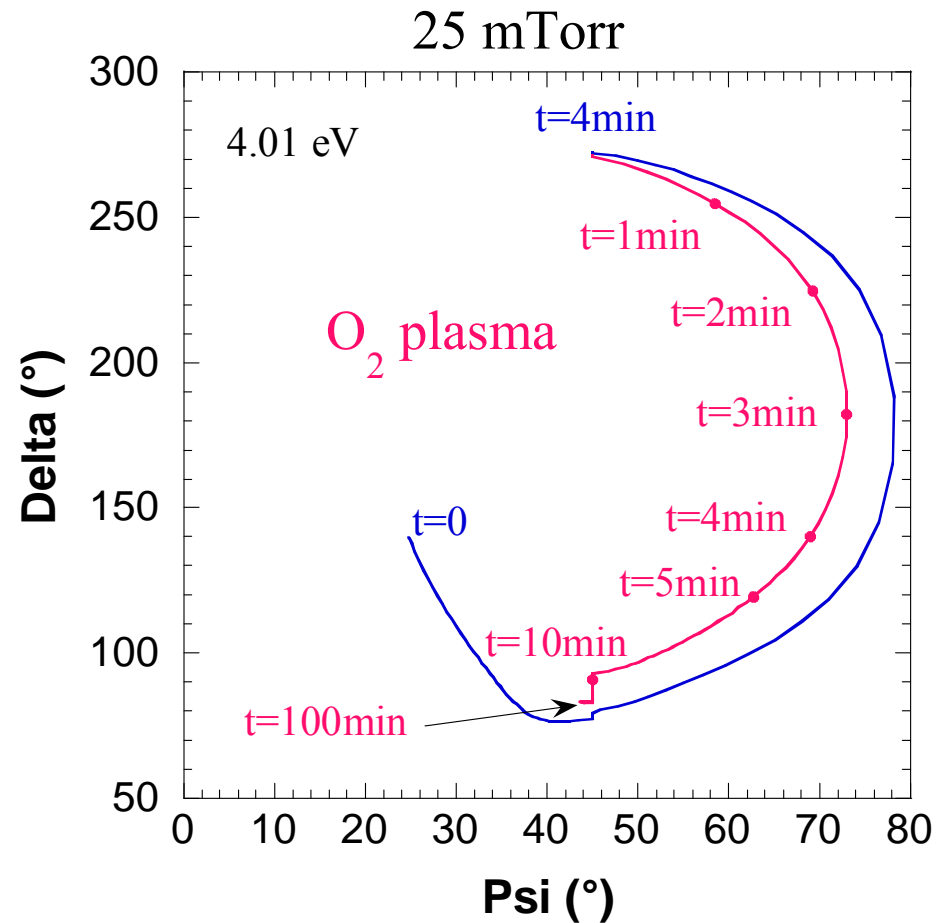
Schematic view of the film modification



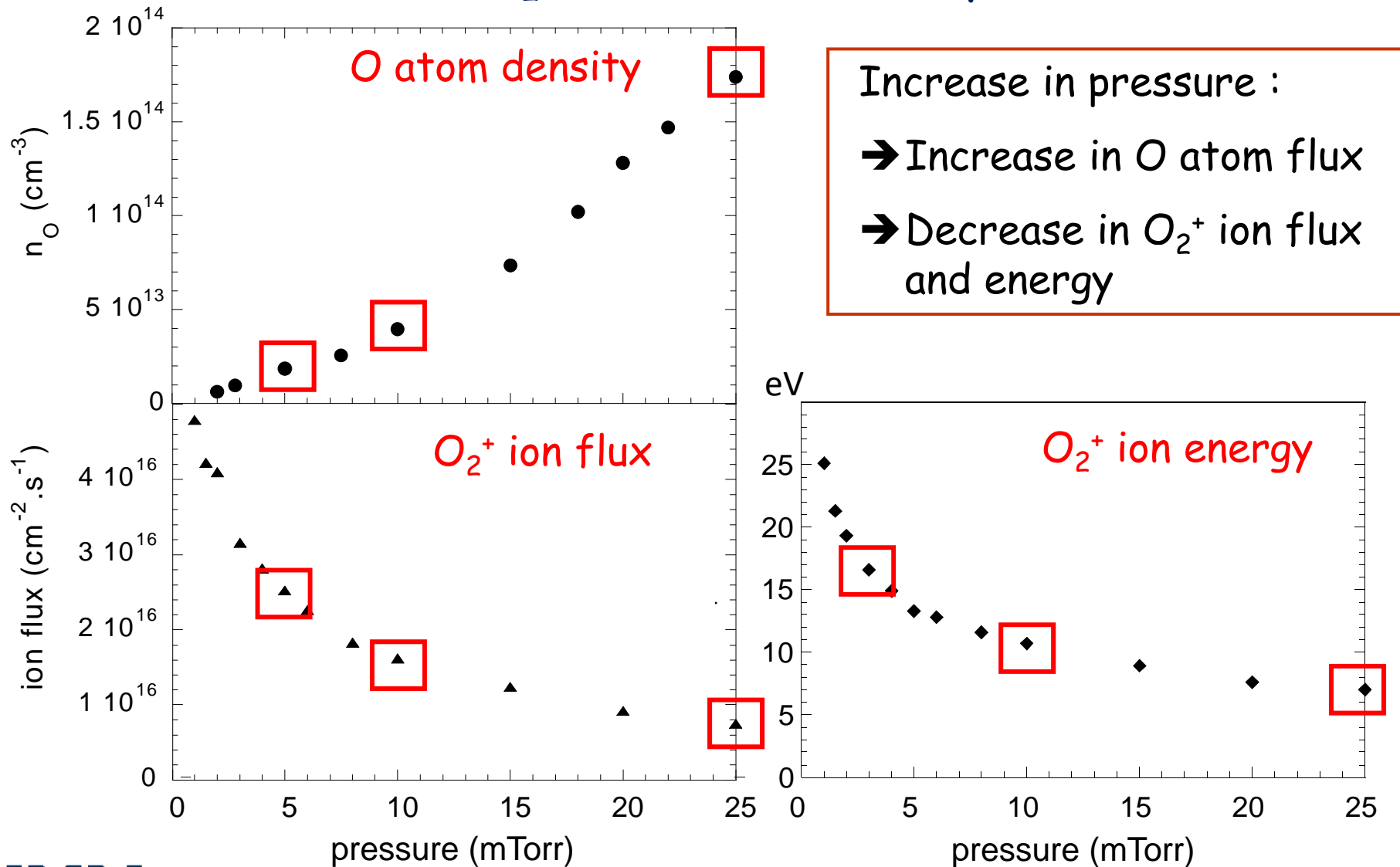
- chemical etching of the organic part of the film
- creation of a thick SiO_2 /void layer

Mechanisms responsible for the SiOC film transformation under O₂ plasma

- Key role of O atoms which density is almost proportional to the oxygen plasma pressure
 $\Phi_O(25\text{mTorr}) = 10 \times \Phi_O(2.5\text{mTorr})$
- But the difference observed can not be simply explained by differences in Φ_O
- Additional effect of the ion bombardment ?



O and O₂⁺ as a function of pressure



Conclusion

- ppHMDSO film deposited by PECVD can be efficiently transformed into a « dense » SiO_2 -like film upon oxygen plasma exposure (10 minutes at 25 mTorr)
- O atoms responsible for the film transformation (oxidation of the organic parts) - demonstration of heterogeneous oxidation reactions at the surface,
- but ion bombardment (2.5 mTorr) \rightarrow formation of a dense SiO_2 layer on the top of the film which can act as a barrier for O diffusion and limits the transformed depth,
- In case of a low ion bombardment (25 mTorr) \Rightarrow films can be totally transformed into a « porous » SiO_2 -like film



Institut des Matériaux Jean Rouxel - UMR 6502



Atelier Réseau Plasmas Froids 12-14 juin 2013



Institut des Matériaux Jean Rouxel - UMR 6502



Atelier Réseau Plasmas Froids 12-14 juin 2013



Institut des Matériaux Jean Rouxel - UMR 6502



Atelier Réseau Plasmas Froids 12-14 juin 2013