



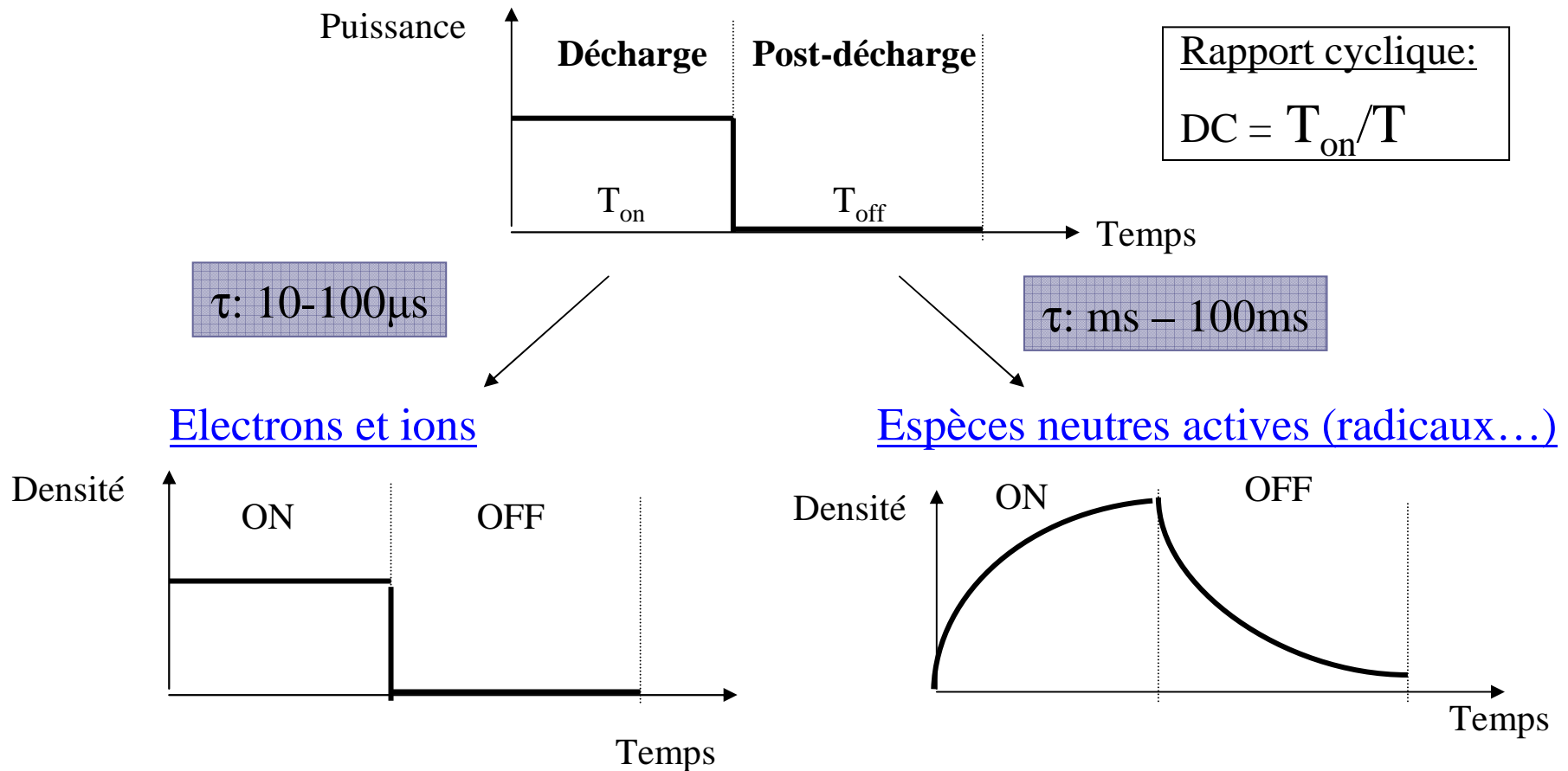
# Contrôle des propriétés des couches minces déposées par plasma pulsé

Angélique Bousquet<sup>1</sup>, Agnès Granier<sup>2</sup> et Antoine Goullet<sup>2</sup>

*1 Laboratoire de Matériaux Inorganiques, Aubière*

*2 Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes*

# Qu'est ce qu'un plasma pulsé ?



Différence de cinétique entre les espèces neutres et chargées.



# Intérêts des plasmas pulsés en PECVD

## = Nouveau paramètre de contrôle du dépôt

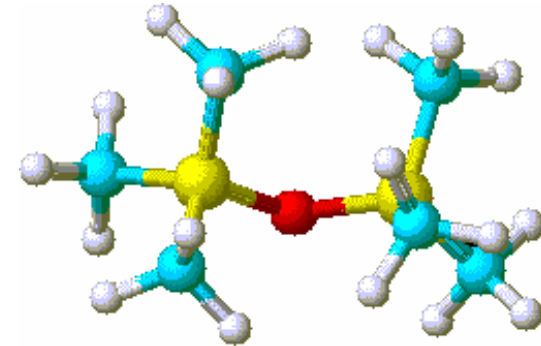
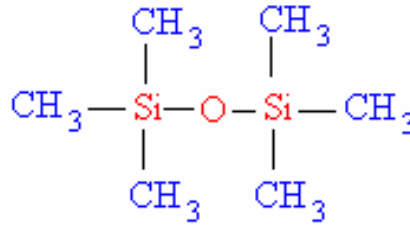
- Fréquence élevée (1-100 kHz) → Limitation de l'effet des ions
- Fréquence faible (1-500 Hz) → Modification de la chimie du plasma

## Intérêts:

- Améliorer les propriétés des films déposés.
- Étudier lien entre une espèce du plasma et la structure ou les propriétés du film.

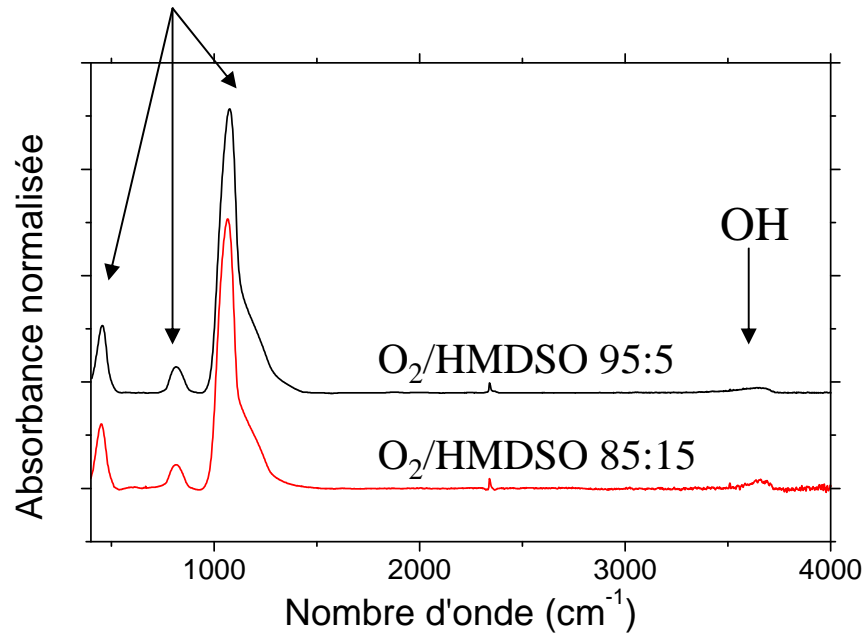
# Dépôt en mode continu

HMDSO/O<sub>2</sub>



Mélange riche en oxygène

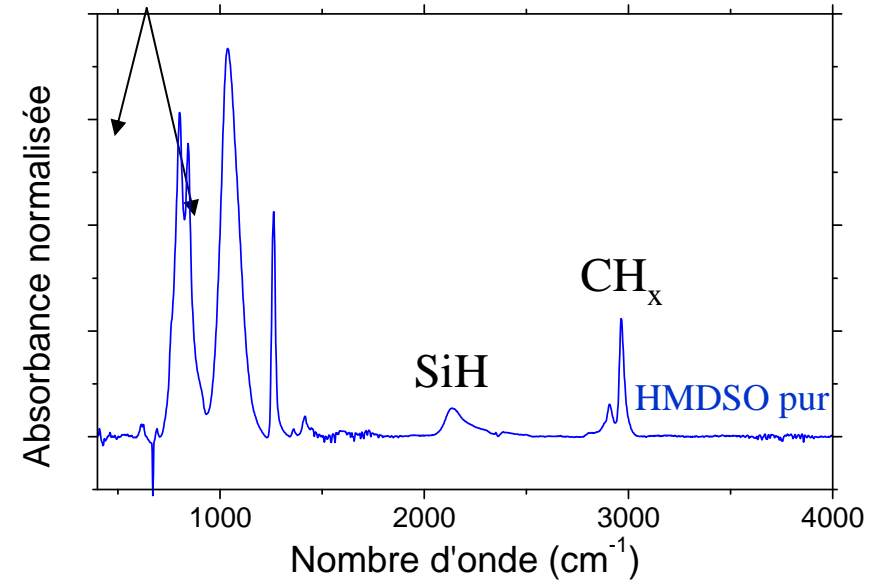
SiOSi



SiO<sub>2</sub> + ou - dense

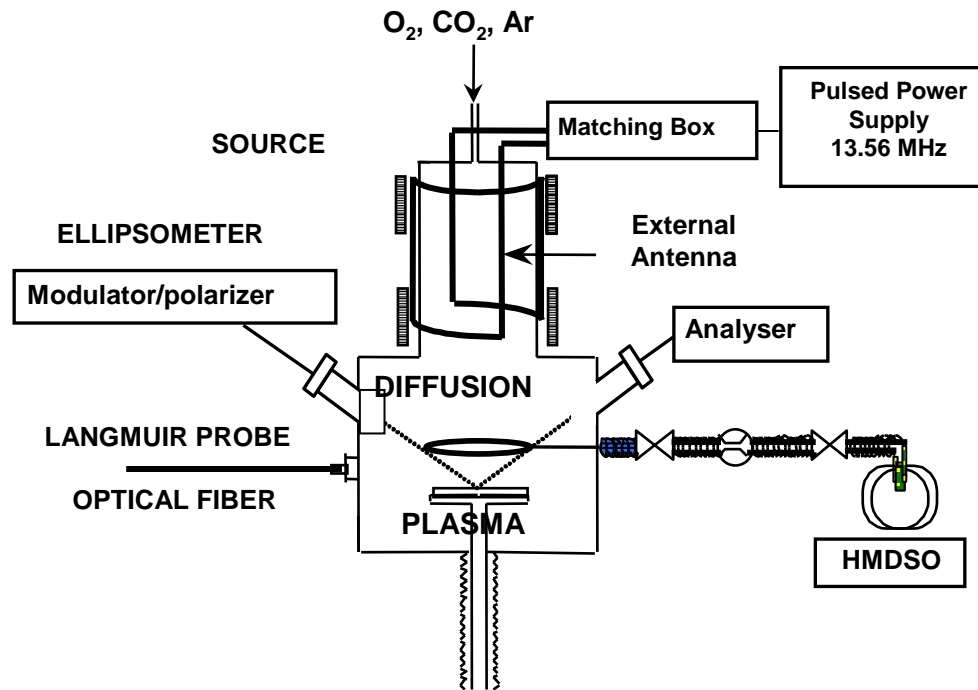
Mélange riche en organosilicié

Si(CH<sub>x</sub>)<sub>x</sub>



SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>

# Réacteur helicon



Pression: 5 mTorr

Pas de bias

$E_{ion} = 10-15 \text{ eV}$

Puissance

radiofréquence

300W

Mode inductif

Mélange gaz:

O<sub>2</sub>/HMDSO 95/5 et 85:15



# Plan

- Qu'est ce qu'un plasma pulsé ?
- Fréquence élevée: influence des ions
  - Contrôle du flux d'ions bombardant le film
  - Propriétés mécaniques et électriques des films
- Fréquence basse: chimie du plasma
  - Cinétique des espèces neutres (atome d'oxygène)
  - Structure et propriétés optiques des films
- Conclusions

# Intérêt de ces plasmas pulsés

Avec  $f = 1-100$  kHz

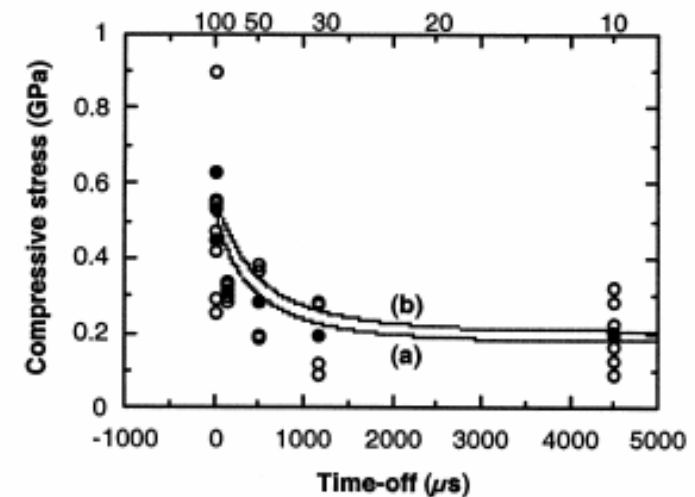
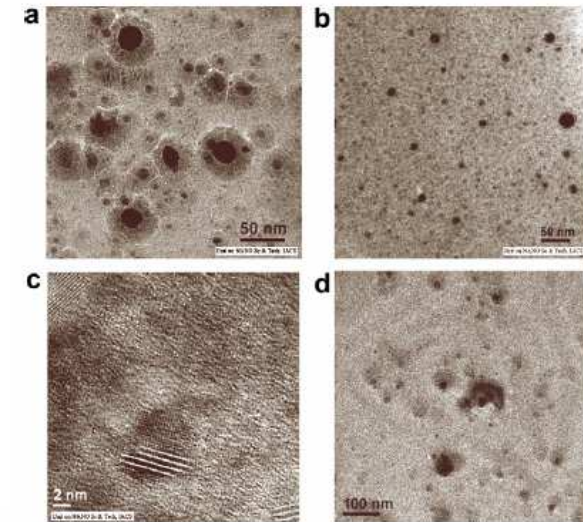
Ions perdus pendant la post-décharge.

## ■ Ions négatifs :

→ Contrôler ou limiter la formation de particules dans les plasmas poussiéreux

## ■ Ions positifs :

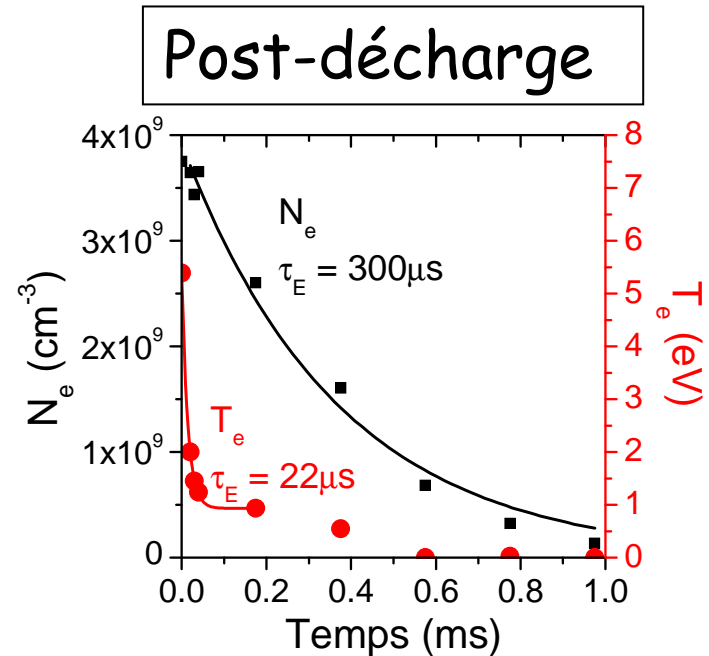
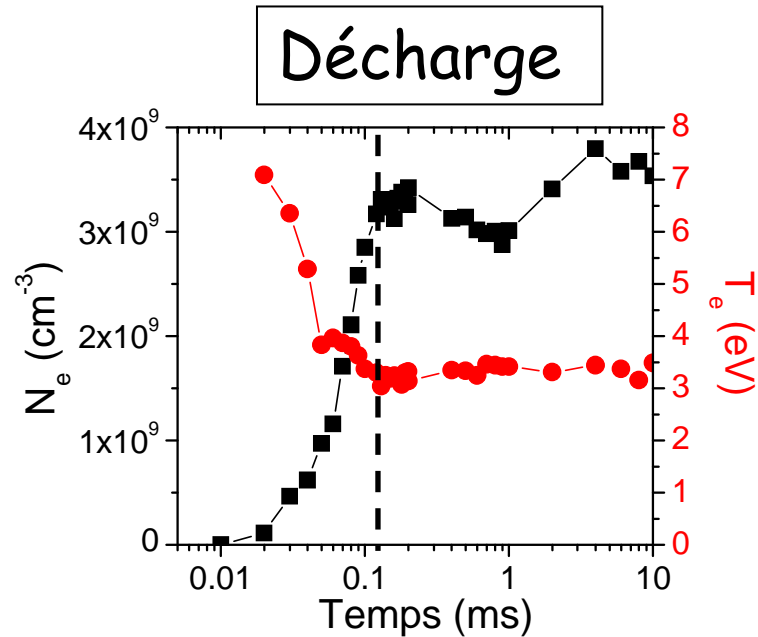
→ Réduire la contrainte compressive



P. Chaudhuri, A. Bhaduri, A. Bandyopadhyay, S. Vignoli, P. Pratim Ray, C. Longeaud, (2008), J. of Non-Cryst. Solids, 354, 2105.

C. Charles et R.W. Boswell, (1998), J. Appl. Phys., 84(1), 350.

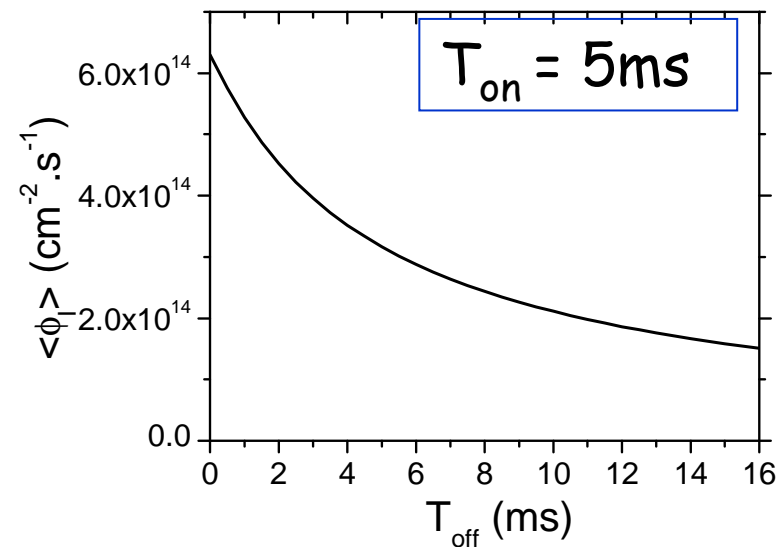
# Contrôle du flux d'ion bombardant le film



$$\Phi_i(t) = 0,6 \cdot N_i(t) \sqrt{\frac{kT_e(t)}{m_i}}$$

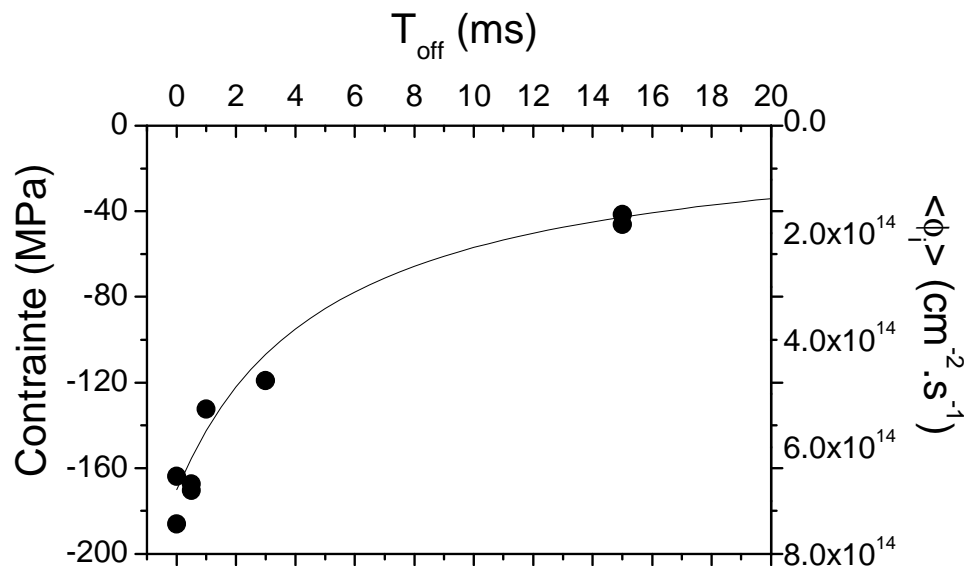


Contrôle de  $\langle \Phi_i \rangle$  suivant les paramètres de pulse





# Contraintes internes - $O_2/HMDSO$ 95:5 ( $T_{on} = 5$ ms)

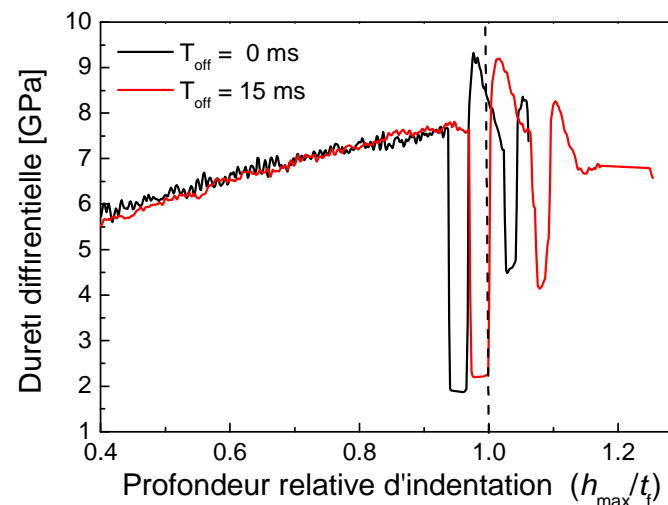
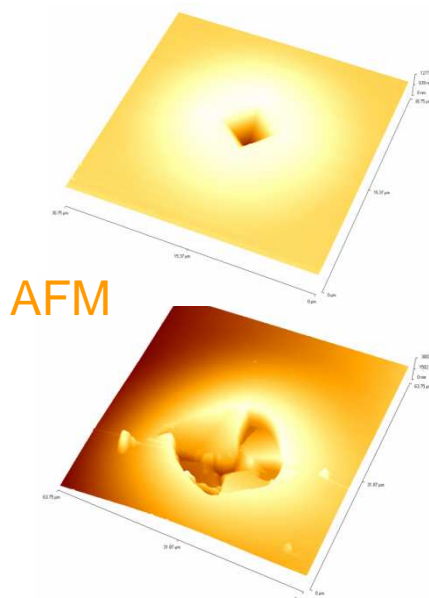
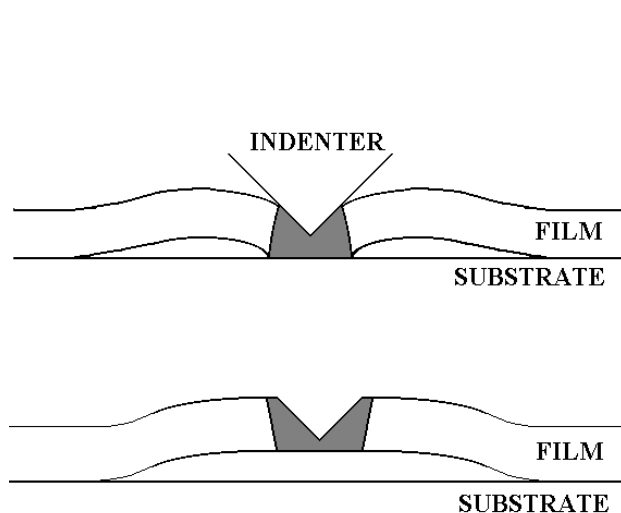


$HU_{pl} = 13,5 - 15,5$  GPa

HU pour  $SiO_{2th} = 12$  GPa

→ Forte réduction des contraintes internes

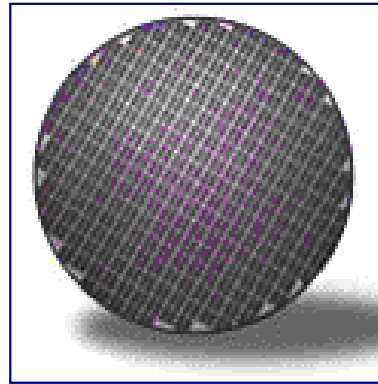
→ Meilleure résistance à la délamination



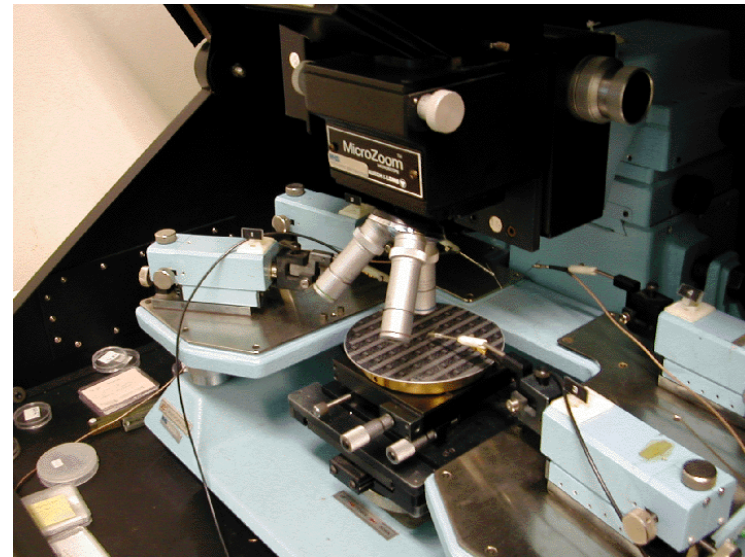
# Propriétés électriques de $\text{SiO}_2$

Aluminium
Film
Silicium dopé n

Structure MOS



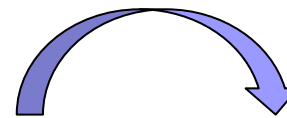
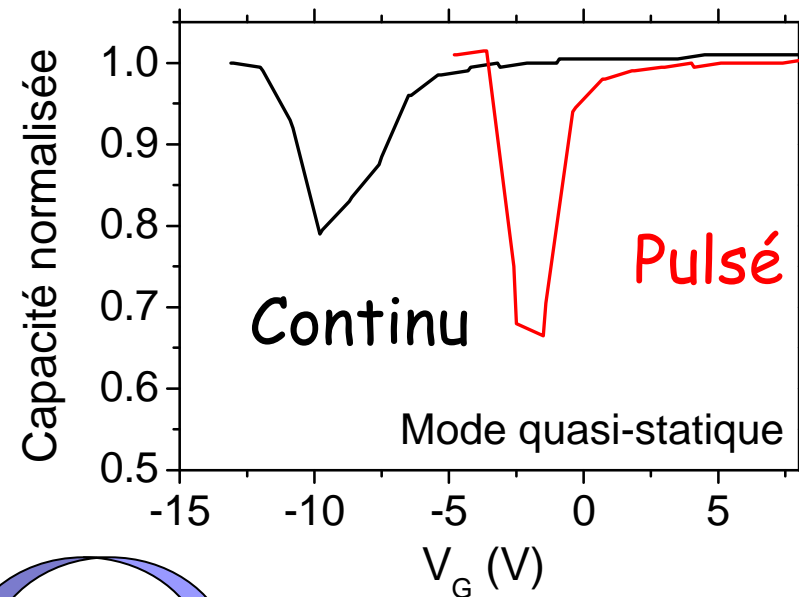
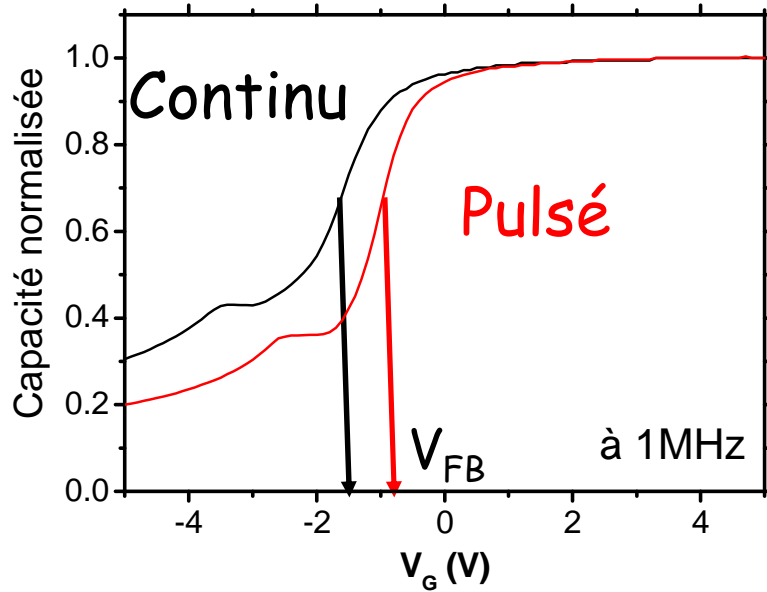
Wafer 2 pouces



Banc de mesure sous  
pointe

Intérêt de  $\text{SiO}_2$  en tant que diélectrique

# Propriétés électriques de SiO<sub>2</sub>



**<  $\Phi_i$  > divisé par 4**

	Continu	Pulsé
Constante diélectrique	4,8	4,9
Densité totale de charge (cm <sup>-2</sup> )	<b>2.10<sup>12</sup></b>	<b>4.10<sup>11</sup></b>
Densité d'états d'interface (eV <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	<b>2.10<sup>12</sup></b>	<b>3.10<sup>11</sup></b>

Défauts dans le film

Défauts à l'interface

→ Forte réduction de la densité de défauts électriques en mode pulsé



## Plan

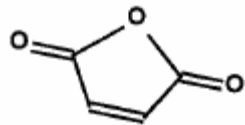
- Qu'est ce qu'un plasma pulsé ?
- Fréquence élevée: influence des ions
  - Contrôle du flux d'ions bombardant le film
  - Propriétés mécaniques et électriques des films
- Fréquence basse: chimie du plasma
  - Cinétique des espèces neutres (atome d'oxygène)
  - Structure et propriétés optiques des films
- Conclusions

# Intérêt de ces plasmas pulsés

Avec  $f = 1-500$  Hz

## ■ Réduction de la dissociation du précurseur :

Biomatériaux

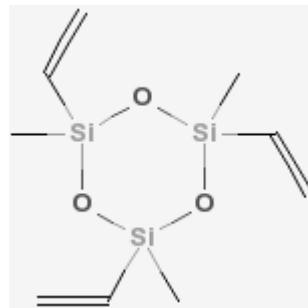


Anhydride maléique

→ Biocompatible, catalyse...

[Shiller02] S. Shiller, J. Hu, A.T.A. Jenkins, R.B. Timmons, F.S. Sanchez-Estrada, W. Knoll, R. Foerch - Chem. Mater. **14** (2002) p235.

Low k



→ Film poreux

1,3,5-triméthyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane

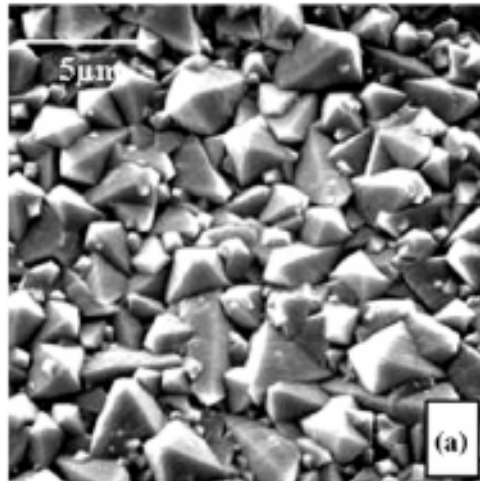
[Burkey03] D.D. Burkey, K.K. Gleason - J. Appl. Phys. **93(9)** (2003) p5143.

# Intérêt de ces plasmas pulsés

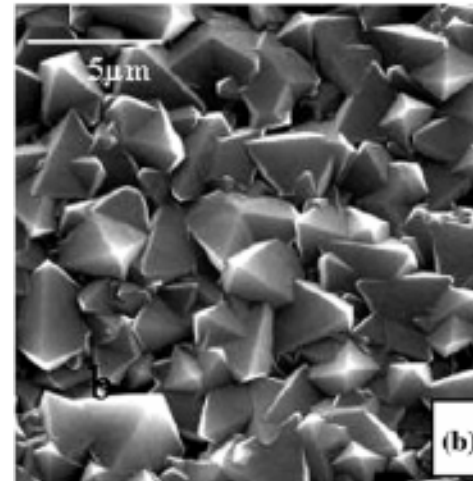
Avec  $f = 1-500$  Hz

- Réduction de la dissociation du précurseur :
- Modifier la chimie du plasma :
  - Films de diamant de meilleur qualité - Plasma à base de  $\text{CH}_4$

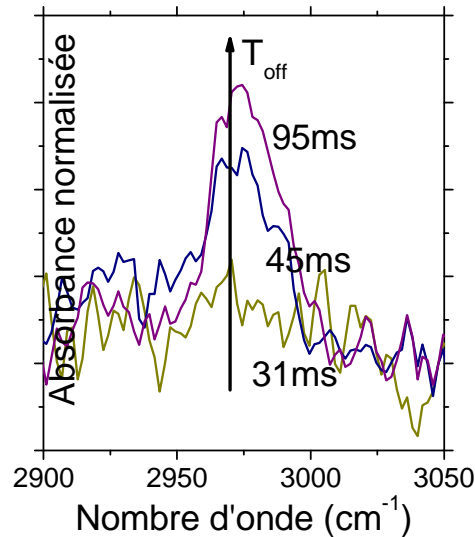
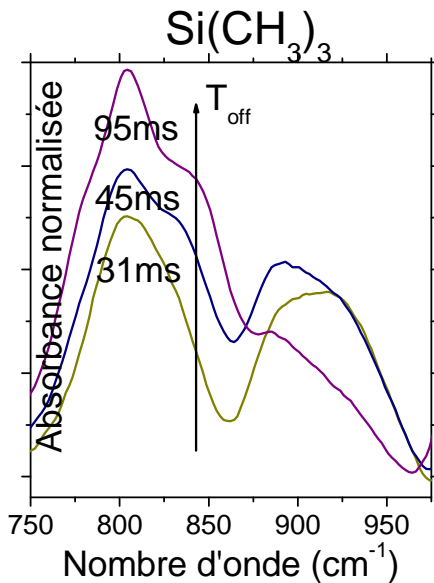
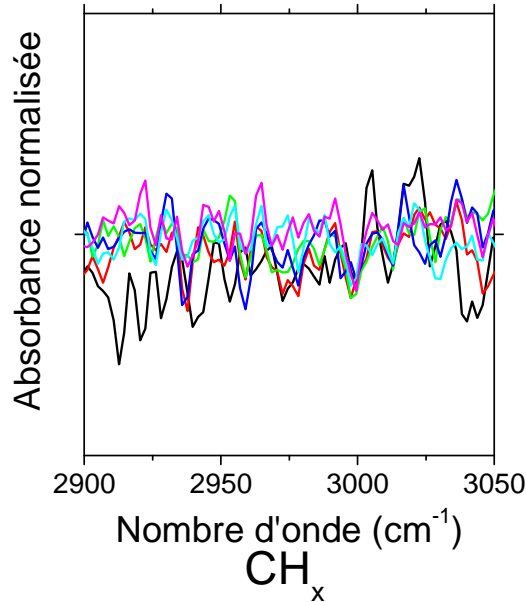
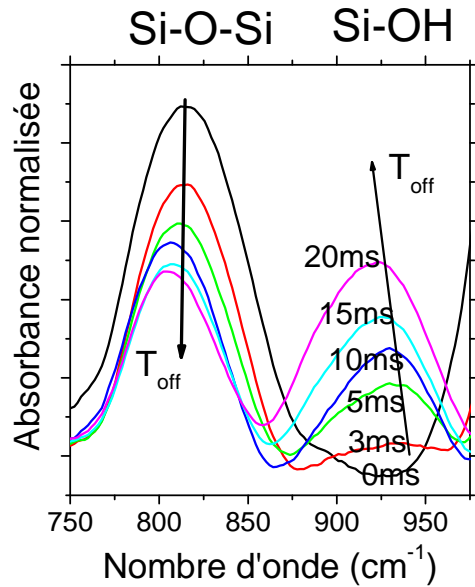
Non pulsé



Pulsé



# Structure - $O_2/HMDSO$ 85:15



$$T_{on} = 5 \text{ ms}$$

$$T_{off} \leq 20 \text{ ms}$$

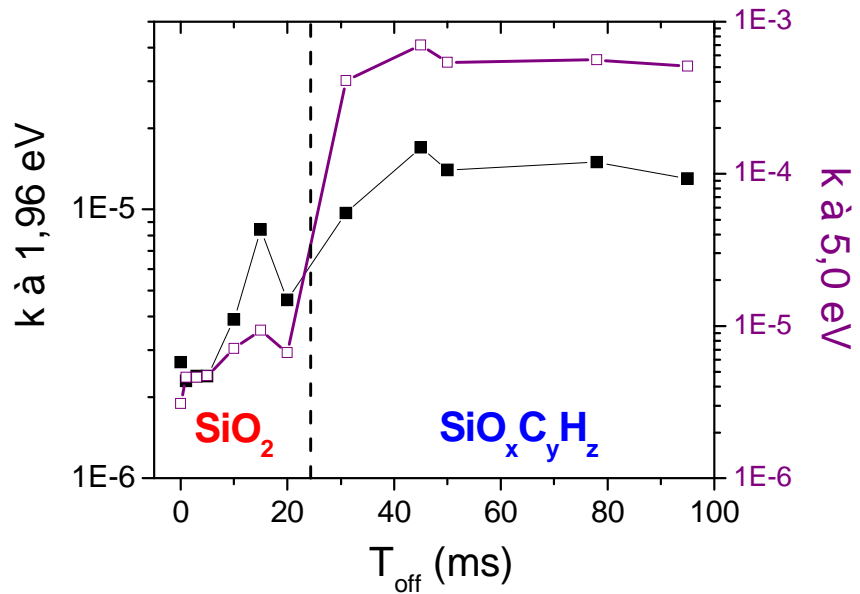
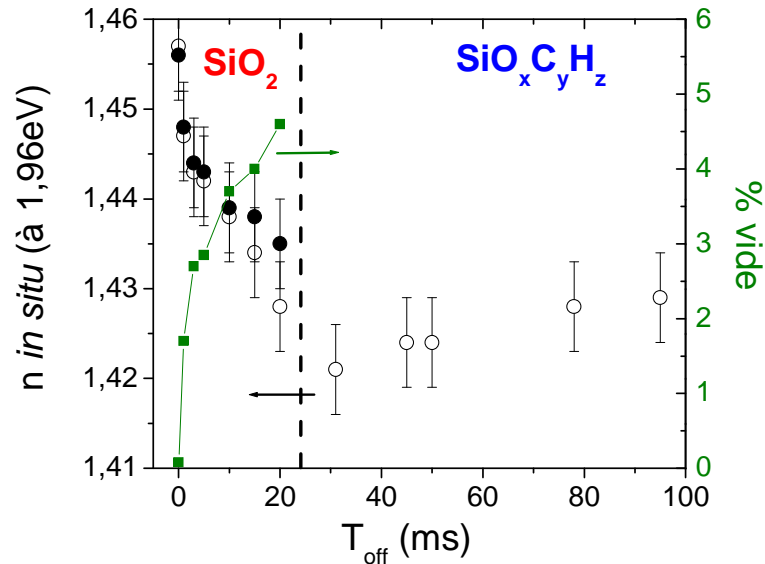


$$T_{off} \geq 31 \text{ ms}$$



# Propriétés optiques - O<sub>2</sub>/HMDSO 85:15

## Ellipsométrie



Pour  $T_{off} \leq 20\text{ms}$ ,

Densité  $\approx 2.2\text{g.cm}^{-3}$

$n \searrow$  et % vide  $\nearrow$

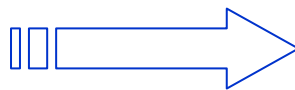


**SiO<sub>2</sub> : Contrôle de  $n = 1,43-1,46$   
Transparent UV-Visible**

Pour  $T_{off} \geq 31\text{ms}$ ,

Densité  $\searrow$

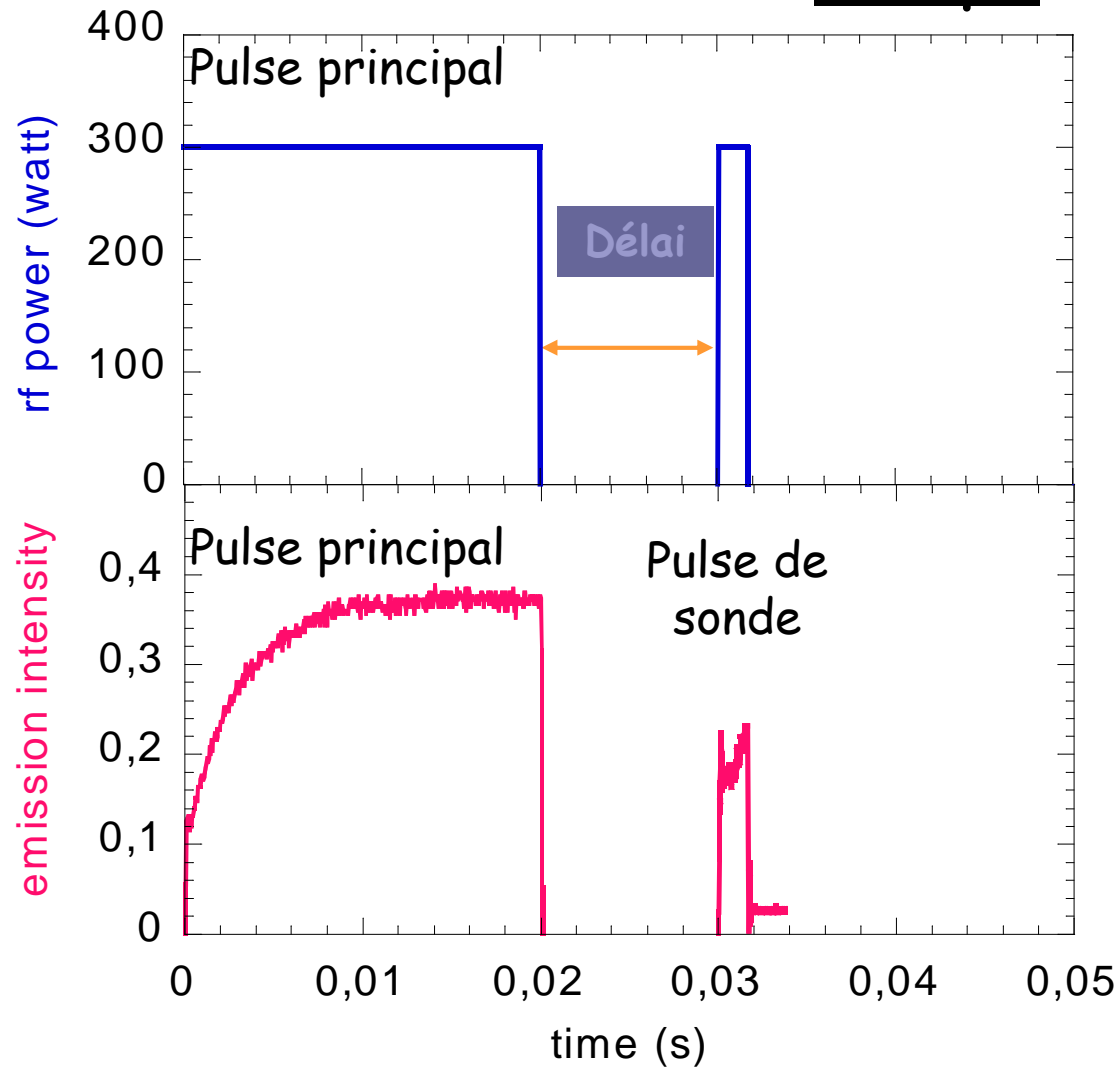
$k \nearrow$



**SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub> : Contrôle de  $n = 1,42-1,43$   
Absorbant UV-Visible**



# Spectroscopie optique d'émission résolue en temps

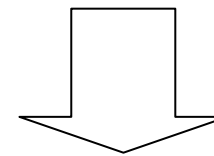


Fréquence = 1Hz

Décharge : 200ms

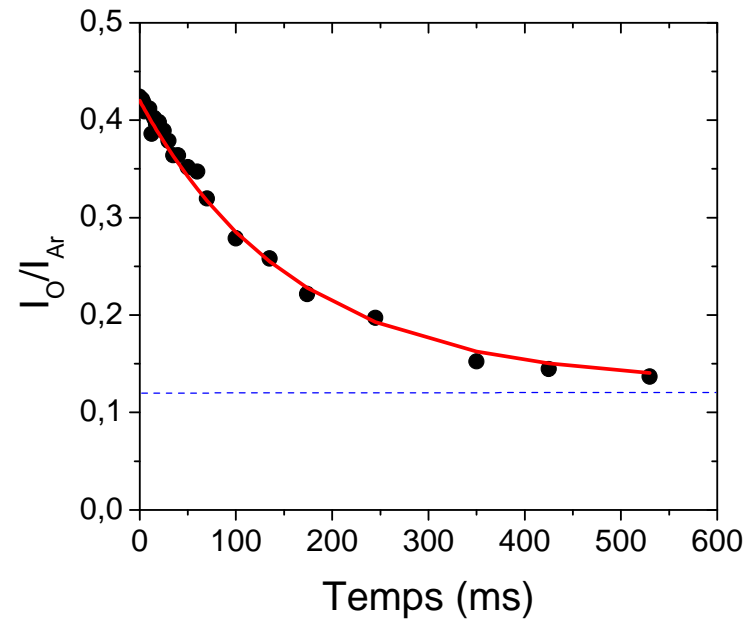
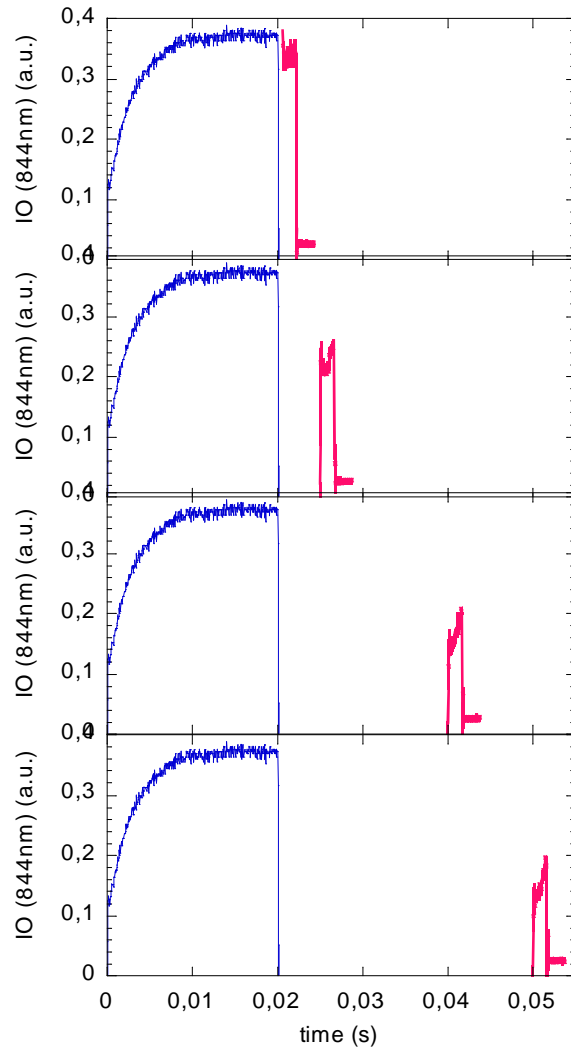
Post-décharge : 800ms

> Temps de résidence  
(=300ms)



Perte de toutes les  
espèces stables

# Spectroscopie optique d'émission résolue en temps

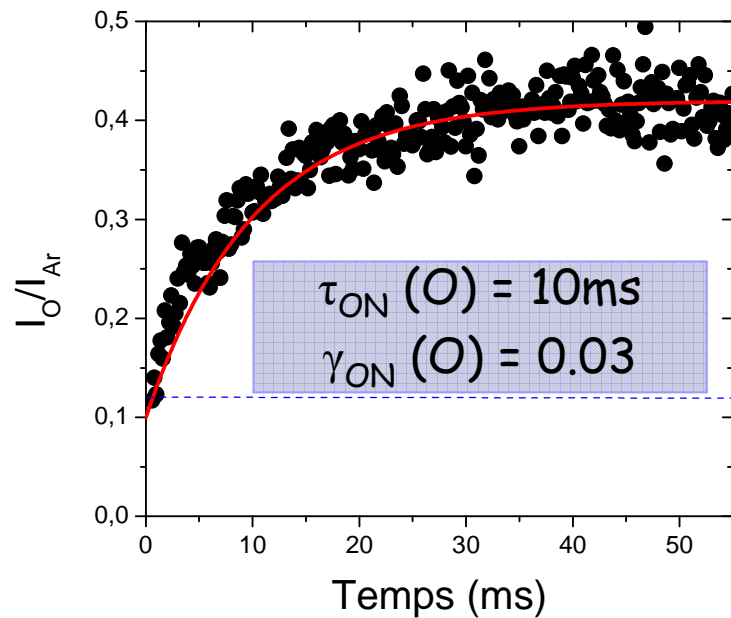


IO/IAr

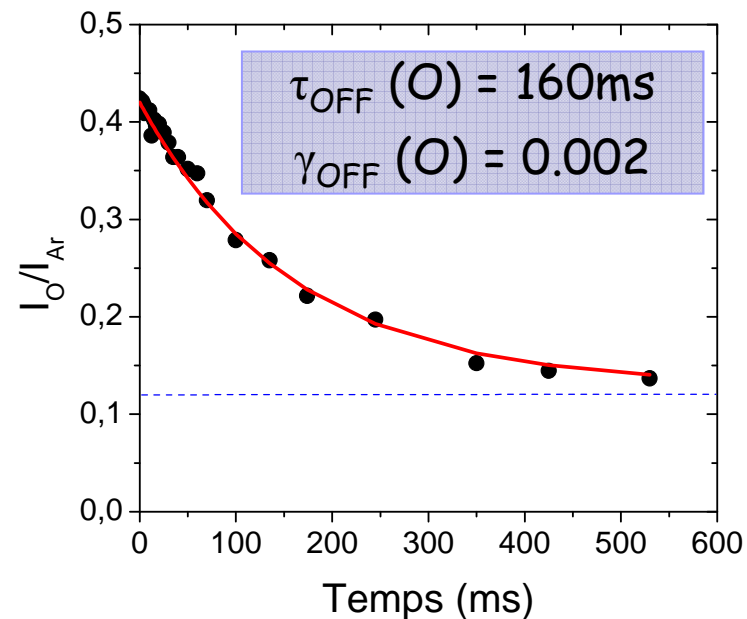
O\* à 844 nm  
Ar\* à 750 nm

# Cinétique de O en O<sub>2</sub>/HMDSO

## Décharge



## Post-décharge



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

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

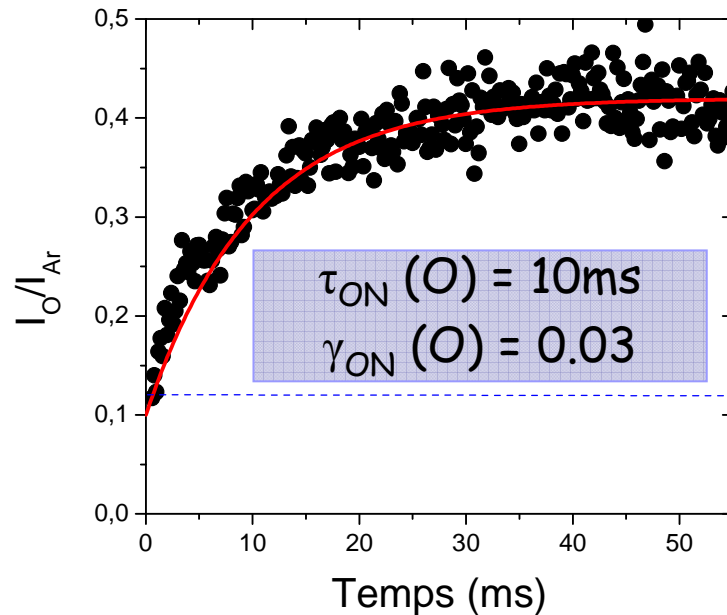
O créé par dissociation de O<sub>2</sub> par impact électronique

O perdu par réaction aux parois

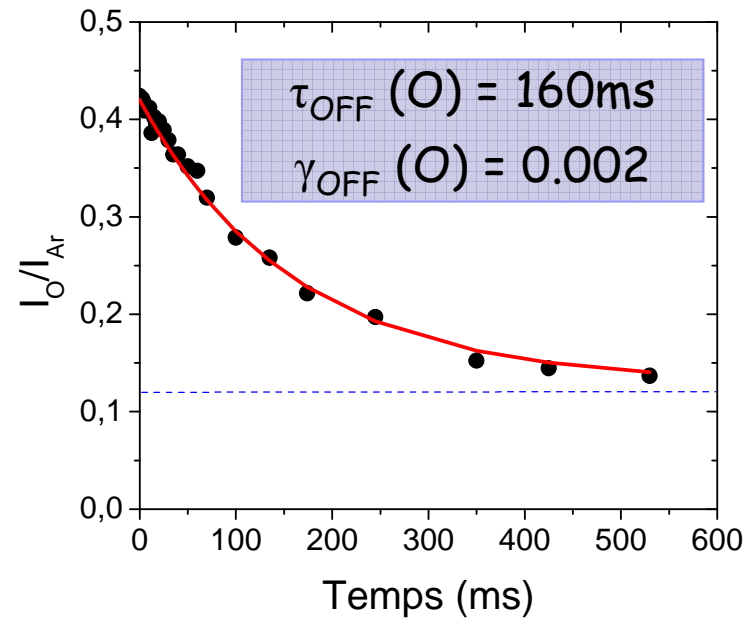
Temps caractéristique de la cinétique → coefficient de collage

# Cinétique de O en O<sub>2</sub>/HMDSO

Décharge



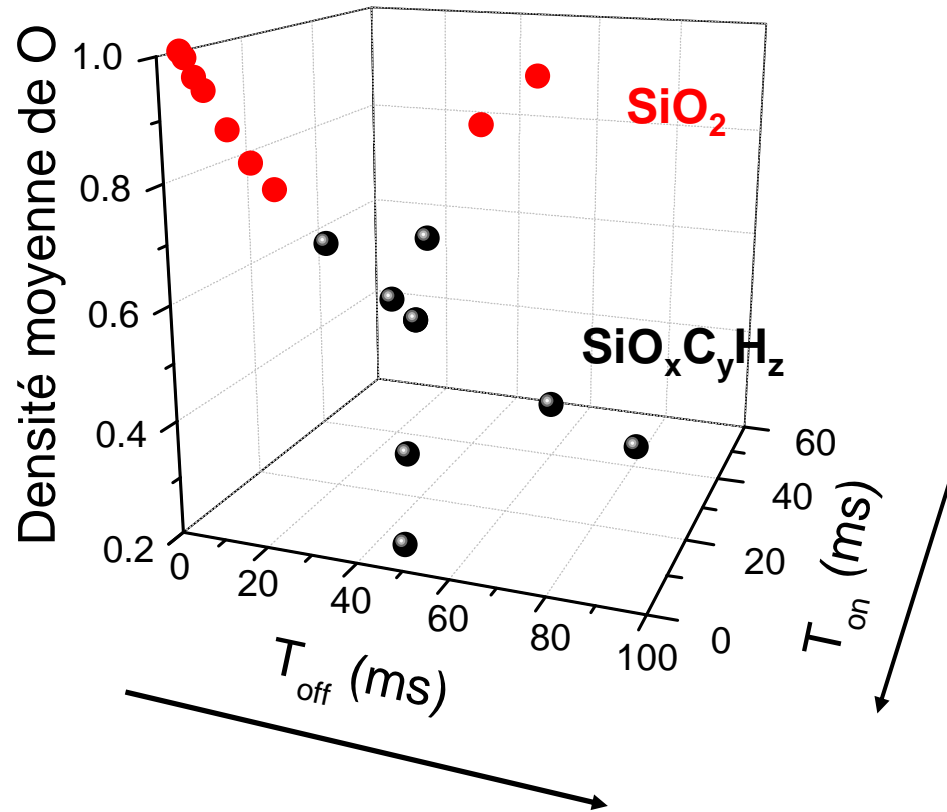
Post-décharge



Cinétique lente comme en plasma pulsé de H<sub>2</sub>O

- Temps de création de O pendant la décharge  $\approx 10\text{ms}$
- Durée de vie de O pendant la post-décharge  $\approx 160\text{ms}$

# Lien [O] - Structure



Mélange fixe de gaz:  
 $O_2/HMDSO$  85:15

Pendant la décharge, création lente de O

→ Pour  $T_{on}$  courts, pas assez de O créés.

O perdus pendant la post-décharge

→ rapport  $[O]/[espèces\ qui\ déposent] \searrow$

Couches à gradient  
de composition



# Conclusions

## Plasmas pulsés à fréquence élevée (1-100 kHz)

= Réduction du bombardement ionique

→ Réduction de la contrainte compressive

→ Réduction des défauts électriques dans le film et à l'interface avec le substrat.

## Plasmas pulsés à fréquence basse (1-500 Hz)

= Modification de la chimie du plasma

→ Modification de la structure et des propriétés des films déposés

## Meilleure compréhension du dépôt

→ Lien flux d'ion / contrainte compressive

→ Lien [O] et la structure des films

 Intérêt des plasmas pulsés pour de nombreux dépôts