



Science des Procédés Céramiques
et de Traitements de Surface

Torche plasma micro-ondes à pression atmosphérique : application au dépôt d'oxydes

Christelle Dublanche-Tixier, Yoan Gazal, Pascal Tristant, Christophe Chazelas, Cédric Jaoul, Christophe Le Niniven
SPCTS, UMR CNRS 7315, Université de Limoges

12^{èmes} Journées du Réseau Plasmas froids
20-23 octobre 2014 – La Rochelle



AP-PECVD/LP-PECVD

= Atmospheric Pressure-Plasma Enhanced Chemical
Vapour Deposition

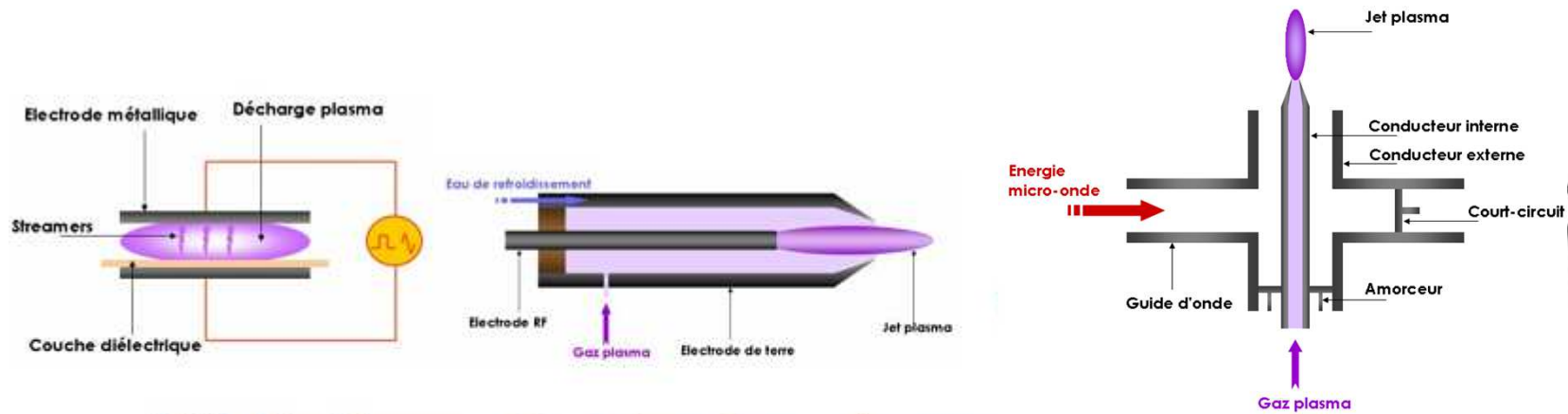
Intérêt :

- Réduction du temps et du coût
- Utilisation simple (maintenance réduite)
- Traitement localisé ou bien grandes surfaces
- Vitesse de dépôt attendue plus élevée

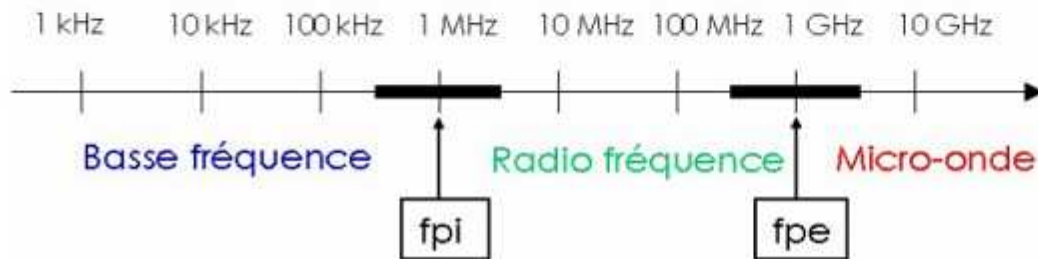
Difficultés :

- **Risque de formation de poudre**
- Mélange du précurseur dans le plasma
⇒ contrôle de l'épaisseur des films difficile
- Température du plasma plus élevée/LPPECVD
⇒ évolution de la température du substrat au cours du procédé

Introduction



DBD, Line Plasma... APPJ, AtomFlow... Cyrannus, Torche à injection axiale



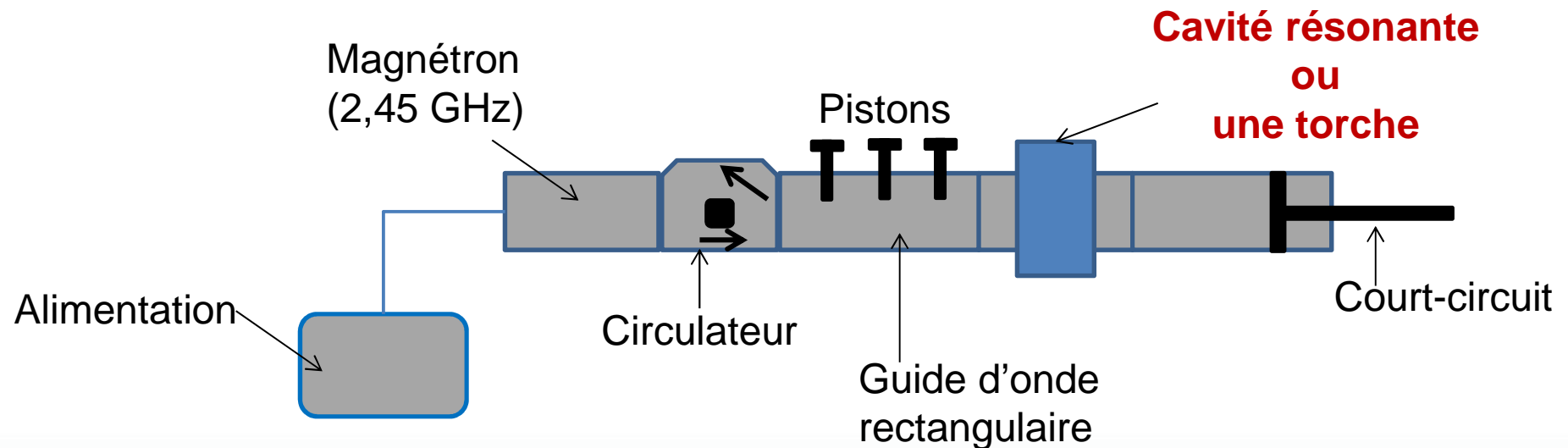
Vitesses de dépôt : 10 à 1000 nm/min

Introduction

■ Les sources micro-ondes

pas d'électrodes

micro-ondes guidées le long du dispositif pour transmettre leur énergie aux électrons du gaz plasmagène.



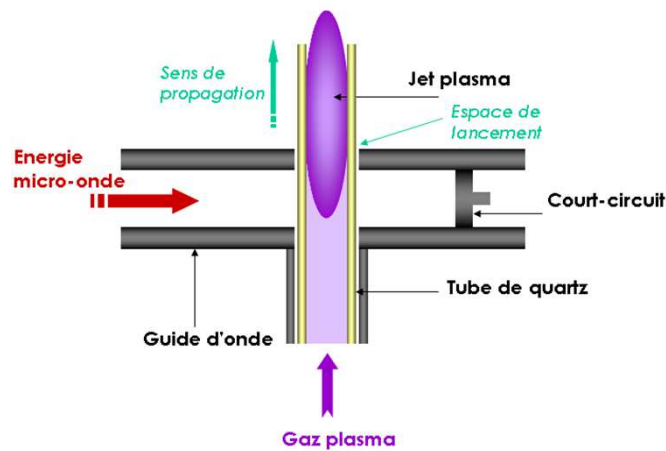
+ un système d'amorçage de la décharge



Introduction

■ Torches micro-ondes

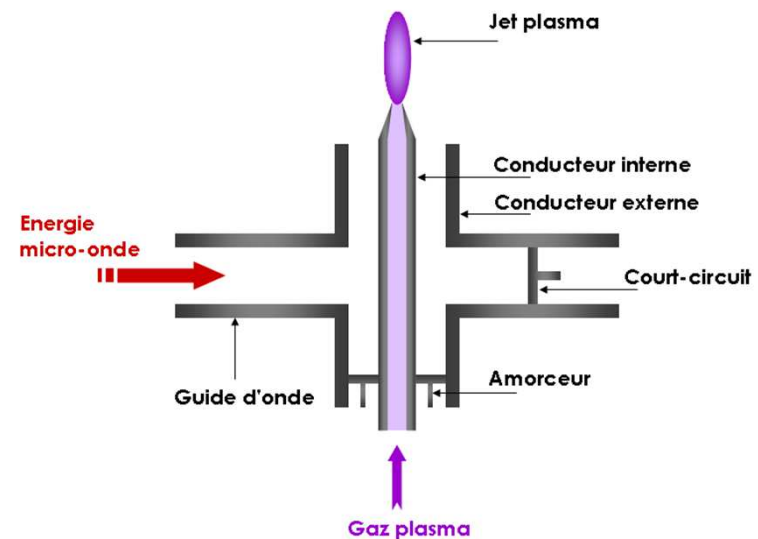
Semi-métalliques



Plasma initié à l'intersection tube de quartz /guide rectangulaire

Microwave Plasma Torch (MPT)

Métalliques



Plasma amorcé au sommet de la buse

Torche à Injection axiale (TIA)



Caractéristiques de la TIA

Dépôt de SiO_2

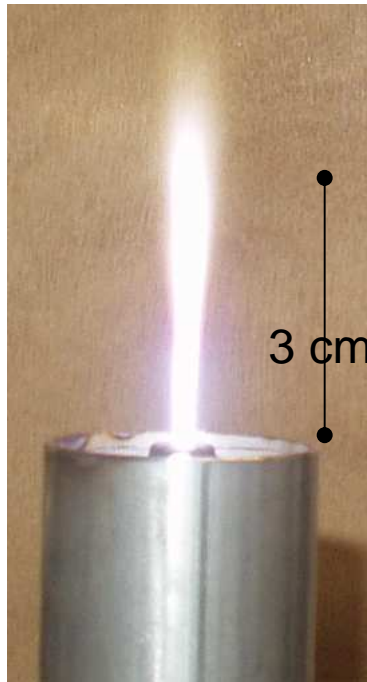
Dépôt de TiO_2

Co-dépôt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

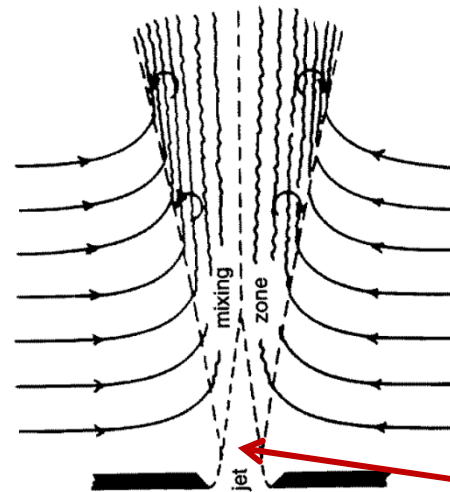
Conclusions et perspectives

Caractéristiques de la TIA

■ La TIA à l'air

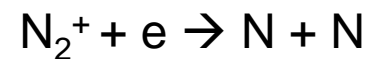
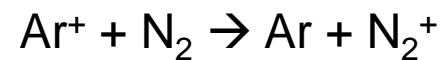


Engouffrement de l'atmosphère
environnant (N_2 , O_2 , ...)



Nombre de Reynolds
 $Re = 6\ 400 (> Re_{crit})$

Zone non turbulente

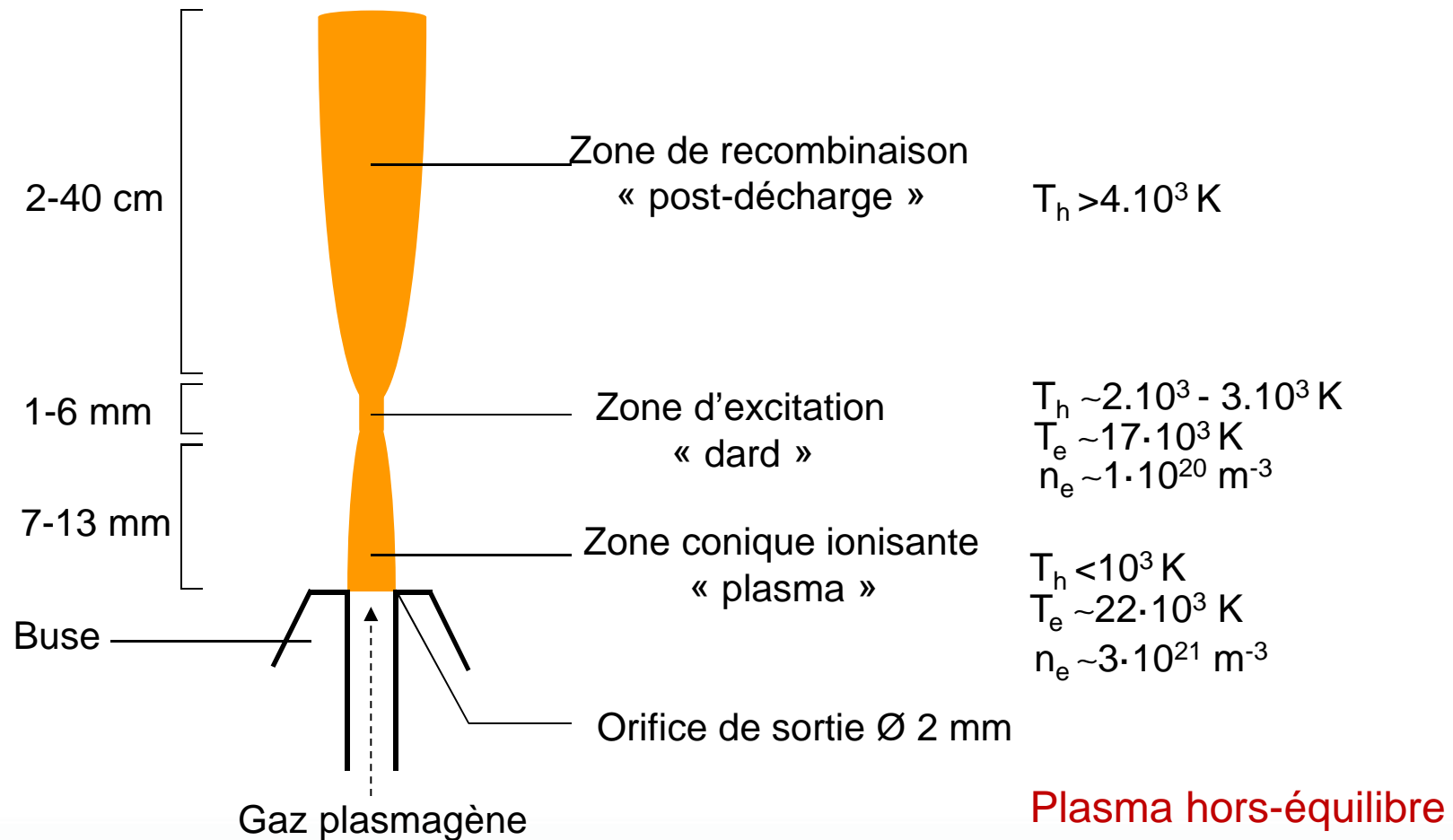


Influence sur les propriétés du
plasma



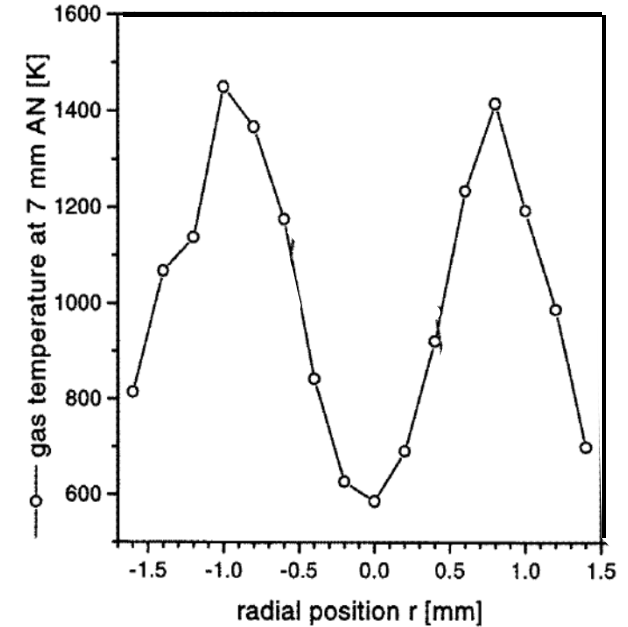
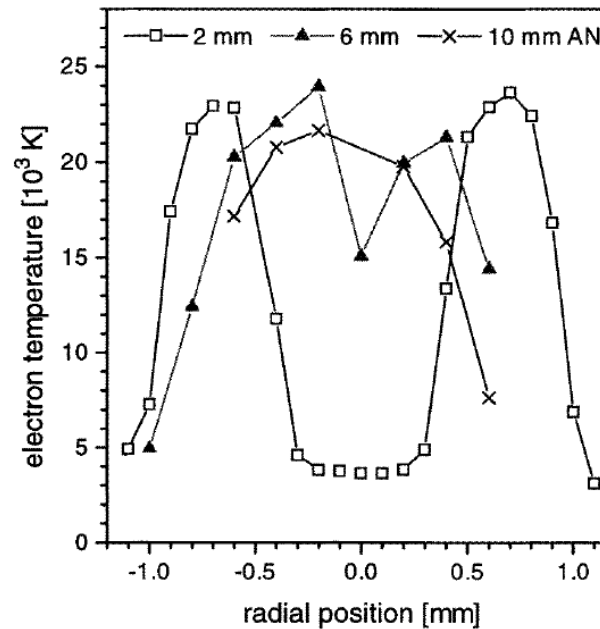
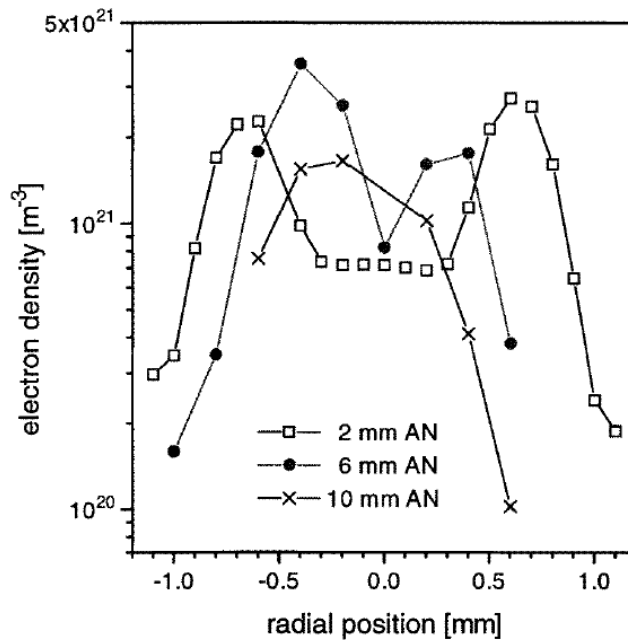
Caractéristiques de la TIA

■ Les différentes zones de la TIA



Caractéristiques de la TIA

■ Gradients de densité et de température électroniques



Plasma Ar, 1 kW, 3 slm, 2 – 10 mm



$$T_e = 5\,000 - 25\,000 \text{ K}$$

$$n_e = 2 \cdot 10^{20} - 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

$$T_n = 300 - 4\,500 \text{ K}$$

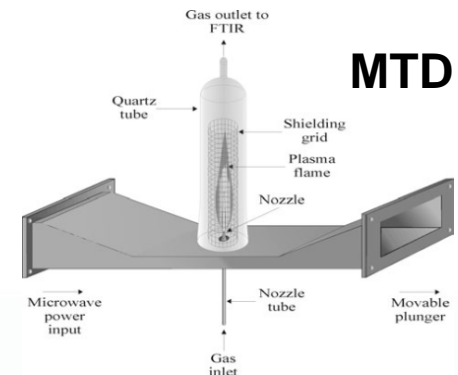
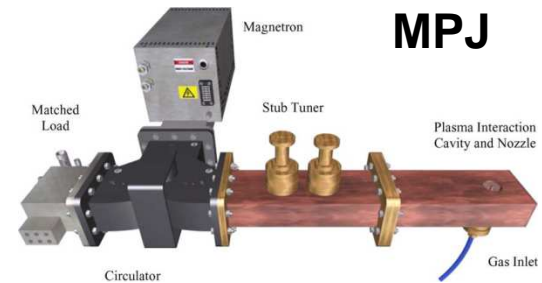
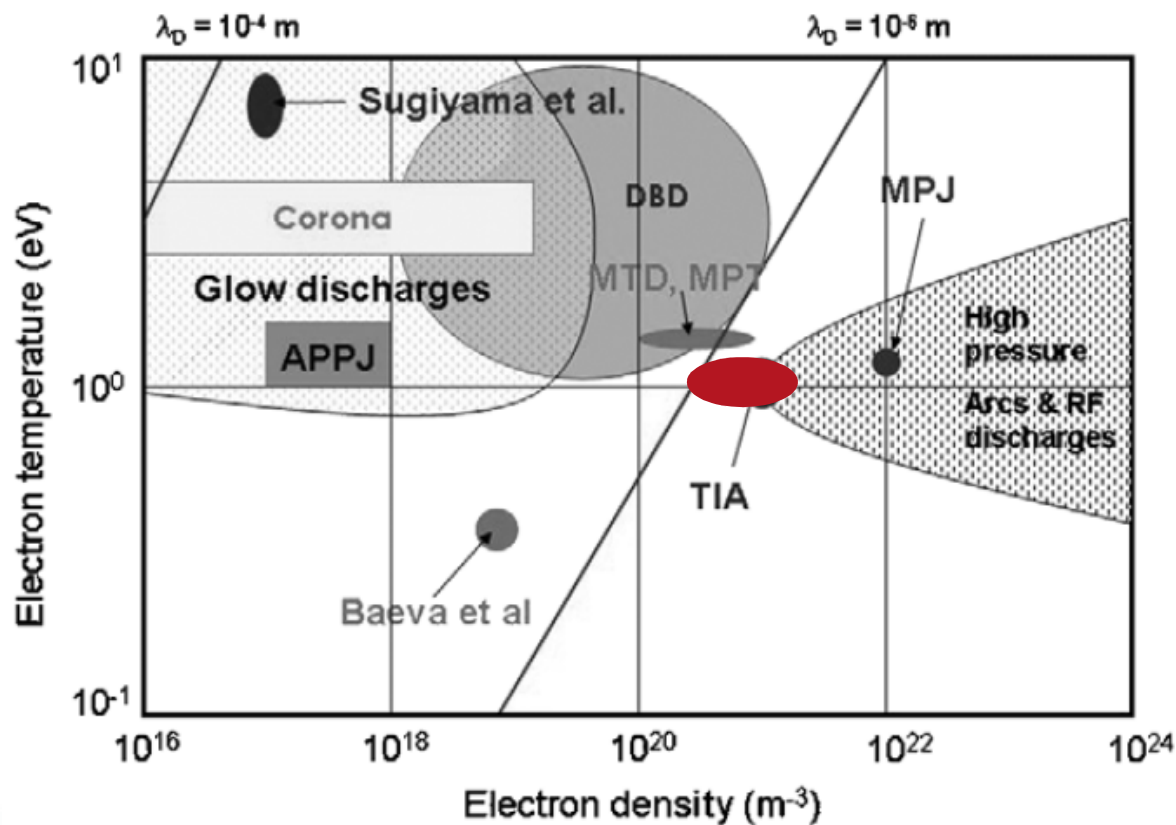
J. Jonkers *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. **6** (1997) 533-539

J. Jonkers *et al.* Plasma Sources Sci. Technol. **8** (1999) 49-57



Caractéristiques de la TIA

- La TIA parmi les autres sources à pression atmosphérique



Caractéristiques de la TIA

- **La TIA parmi les autres sources à pression atmosphérique**

Large gamme de paramètres opératoires :

Source	Gamme de puissance	Gamme de débit (slm)	Température des lourds (K)
Torches à plasma d'arc	10 - 100 kW	10 - 150	8000-14000
DBD	quelques 100 W	5 – 40	<700
RF	quelques 100 W	50 - 90	<800
Micro-ondes	100 - 5000 W	2 – 30	1000-10000
TIA	150 - 3000 W	1-15	300 - 4500

Caractéristiques de la TIA

Source	Gaz plasma.	Applications	Equipe
TIA	Ar/He	Modélisation 1D hydrodynamique et électromagnétique	O. Leroy, France
TIA	Ar/He	Modélisation électromagnétique	N. Ikhlef, Algérie
TIAGO	Ar/He	Diagnostics plasma par sonde de Langmuir	M.A. Razzak, Japon
TIA	Ar/Ar+H ₂ O	Production de H ₂ et modélisation 2D	J. Henriques, Portugal
TIAGO modifiée	N ₂ , O ₂ , CO ₂ , CH ₄	Synthèse de nanoparticules de TiO ₂	H.C. Hong, Corée du Sud
TIA	O ₂	Production/recyclage de combustibles gazeux	T.S. Kim, Corée du Sud
TIA modifiée	Ar/He	Etude hydrodynamique	S. Takamura, Japon
TIA	Ar	Synthèse de nanotubes de carbone, de nanoparticules d'oxyde de fer et modélisation	L. Zajickova, Rép. Tchèque
TIA	Ar/He/H ₂	Spectroscopie analytique	A. Gamero, Espagne
TIA	Ar/He	Modélisation hydrodynamique	L. Alves, Portugal
TIA	Ar	Etude électromagnétique et diagnostics plasma	JJAM. Van der Mullen, Pays-Bas
TIA	Ar/He	Etude hydrodynamique expérimentale	S. Kanazawa, Japon

Caractéristiques de la TIA

- TIA utilisée pour :
- de la modélisation électromagnétique et hydrodynamique
 - du diagnostic plasma
 - de la spectroscopie analytique
 - de la synthèse de nanoparticules

↳ **Et la PECVD ?**

↳ **collaboration LPGP* - SPCTS**

***C. Boisse-Laporte, P. Leprince, O. Leroy**



Caractéristiques de la TIA

Dépôt de SiO_2

Dépôt de TiO_2

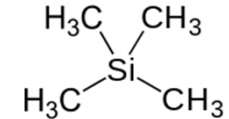
Co-dépôt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Conclusions et perspectives

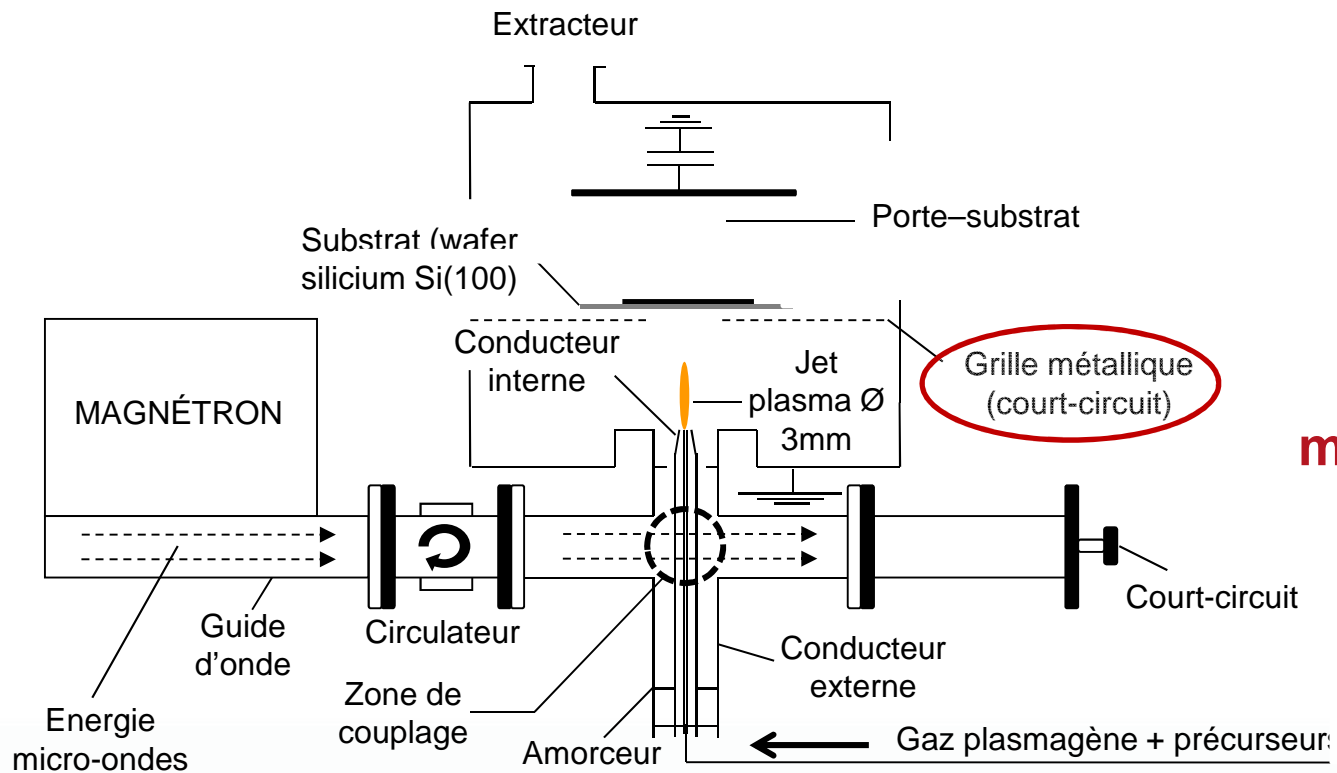
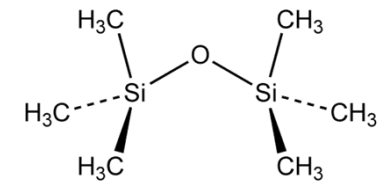
Dépôt de SiO₂ par TIA

Mise en œuvre du procédé de dépôt

- Dépôt à l'air mais utilisation d'un réacteur métallique
- Porte-substrat mobile pour pouvoir traiter quelques cm²



Application aux dépôts de SiO₂ à partir de TMS et HMDSO



⇒ Couplage micro-ondes/plasma*

Dépôt de SiO₂ par TIA

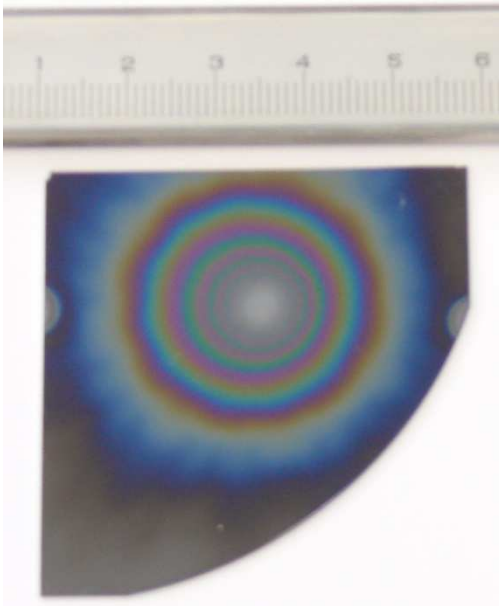
■ Procédés de dépôt de couches minces SiO_x à pression atmosphérique

Sources	Fréquences	Précurseurs	Dépôts	Références
DBD	BF	HMDSO TEOS HMDSN	SiO _x SiO _x C _y SiO _x N _y	Massines <i>et al.</i> 2005 Opalinska <i>et al.</i> 2002 Ryzmura <i>et al.</i> 2004
Couronne	BF	TMS, TEOS	SiO _x H _y	Thyne <i>et al.</i> 1998
Line Plasma	BF	HMDSO	SiO _x	Zhu <i>et al.</i> 2005
Torche capacitive	BF	HMDSO	~ SiO _x	Kuwabara <i>et al.</i> 2006
APPJ	RF	HMDSO	SiO _x H _y , SiO _x	Babayan <i>et al.</i> 2001 N.D. Boscher <i>et al.</i> 2010
AtomFlo	RF	HMDSO	SiO _x	Nowling <i>et al.</i> 2005
CYRANNUS I	MW	HMDSO TEOS	SiO _x SiO _x	Pfuch <i>et al.</i> 2004 Hopfe <i>et al.</i> 2005
Cavité résonante	MW	HMDSO	SiO _x	Belmonte <i>et al.</i> 2011

**Proportion de gaz précurseur faible :
0,0001% à 1% pour des couches inorganiques**

Dépôt de SiO₂ par TIA

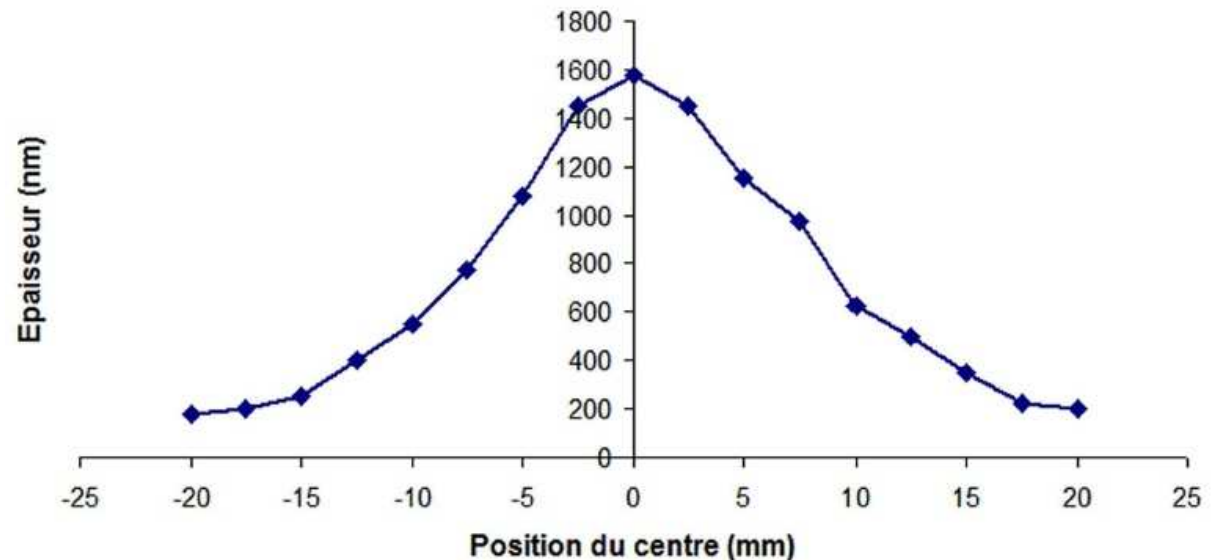
■ Dépôt obtenu sur substrat statique



Substrats:

- Silicium (100), 30 x 30 mm², épaisseur : 525 μm.
- Nettoyage acétone puis éthanol

Temps de dépôt = 15 minutes



⇒ Dépôt inhomogène en épaisseur

⇒ Etude paramétrique

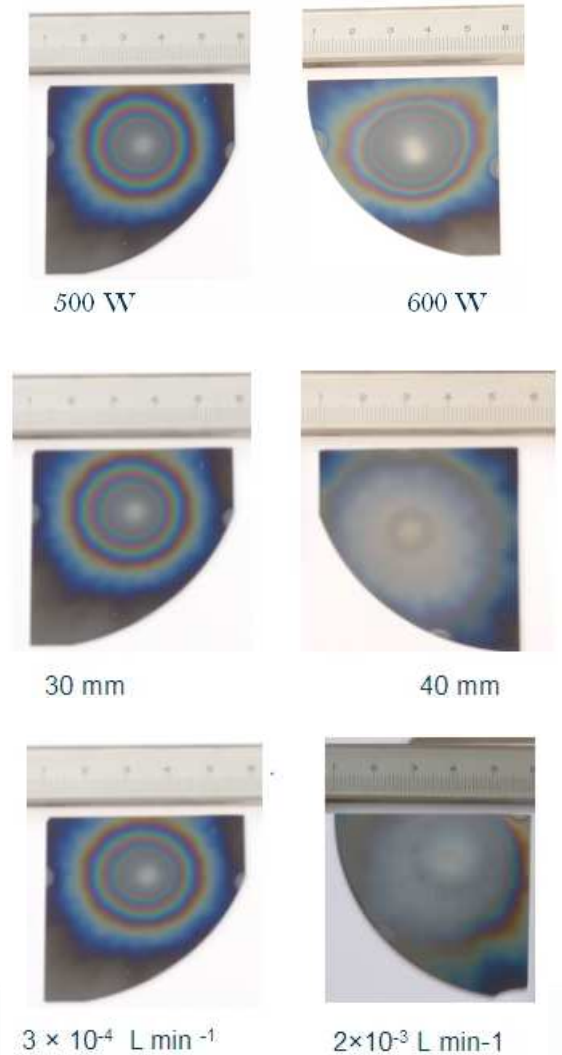


Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Etude paramétrique

Paramètres	Effet de l'augmentation de ce paramètre
Puissance micro-onde	Masse déposée ↓ Présence de poudre ↑
Distance Torche- substrat	Masse déposée = Présence de poudre ↑
Quantité de précurseur	Masse déposée ↑▲ Présence de poudre ↑

Temps de dépôt = 15 minutes
Substrat statique, Débit Ar = 16 L.min⁻¹



Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Conditions optimisées

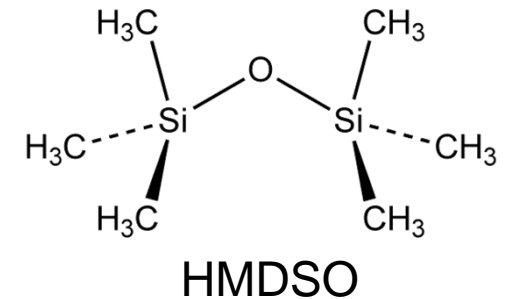
Puissance micro-ondes : 500 W



Distance torche-substrat : 30 mm

Débit de gaz plasmagène : 16 L.min⁻¹

Quantité de précurseur : 3 x 10⁻⁴ L.min⁻¹



	Composition XPS	Composition par ERDA, RBS, NRA	
		Centre	À 10 mm
Si/O	0,42	0,42	0,42
C(at.%)	1,5 ± 0,7	4,0 ± 0,1	0,3 ± 0,2
H(at.%)	x	23 ± 0,1	15,5 ± 0,1

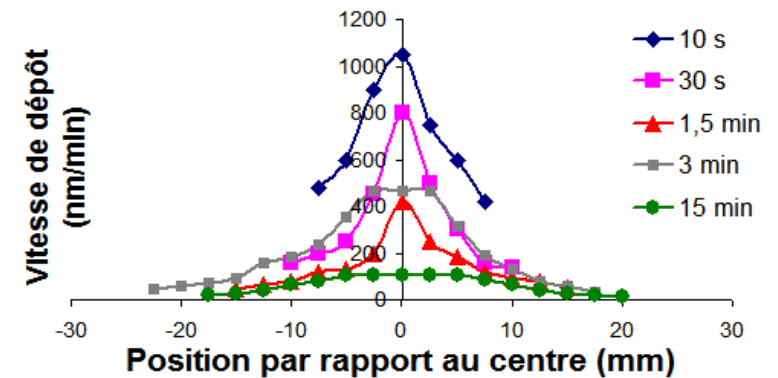
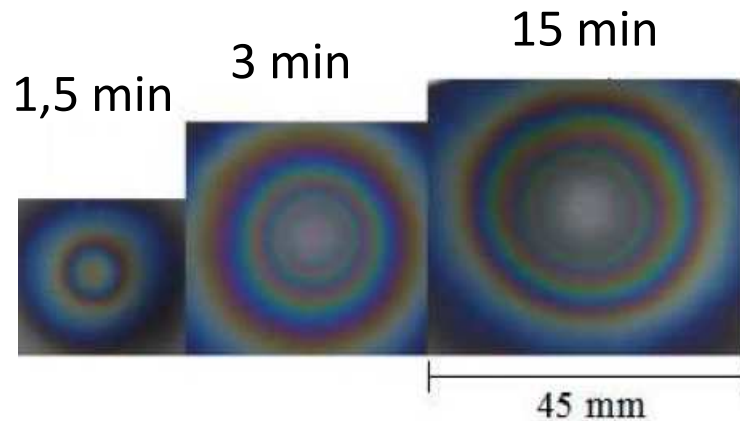
Temps de dépôt
15 min

**Zone centrale poudrée
même pour les conditions optimisées**

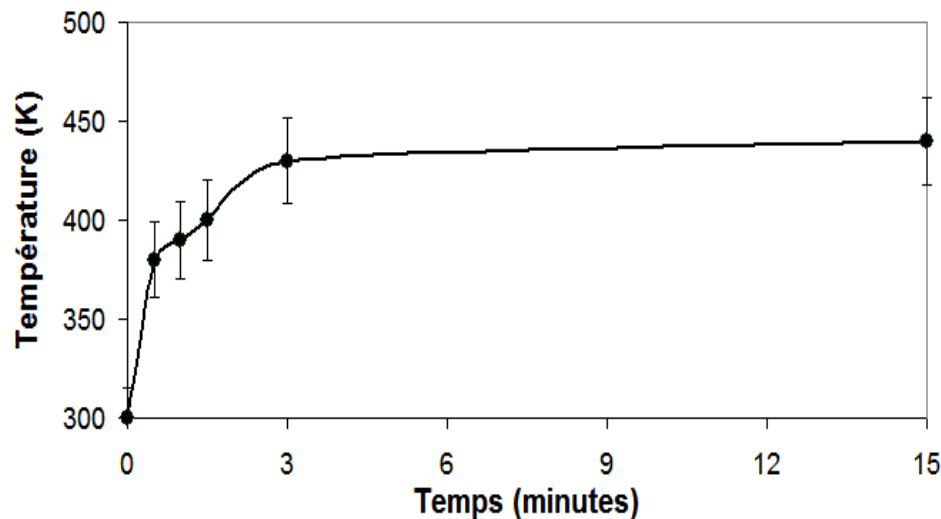


Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Influence du temps de dépôt



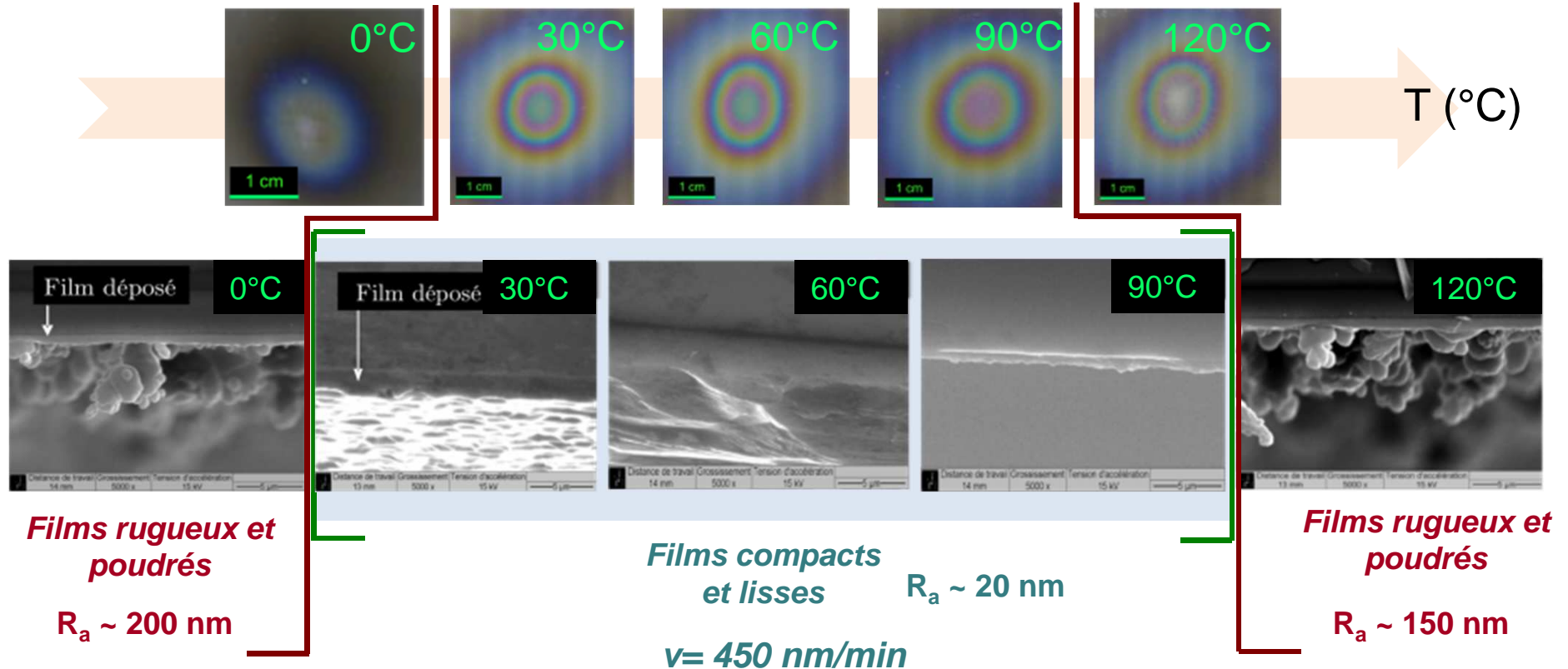
Débit total : 16 L.min⁻¹, Puissance : 500 W,
Distance torche-substrat : 30 mm,
Débit précurseur : 3. 10⁻⁴ L.min⁻¹



↪ Effet de la température du substrat ?

Dépôt de SiO₂ par TIA

Rôle de la température de substrat



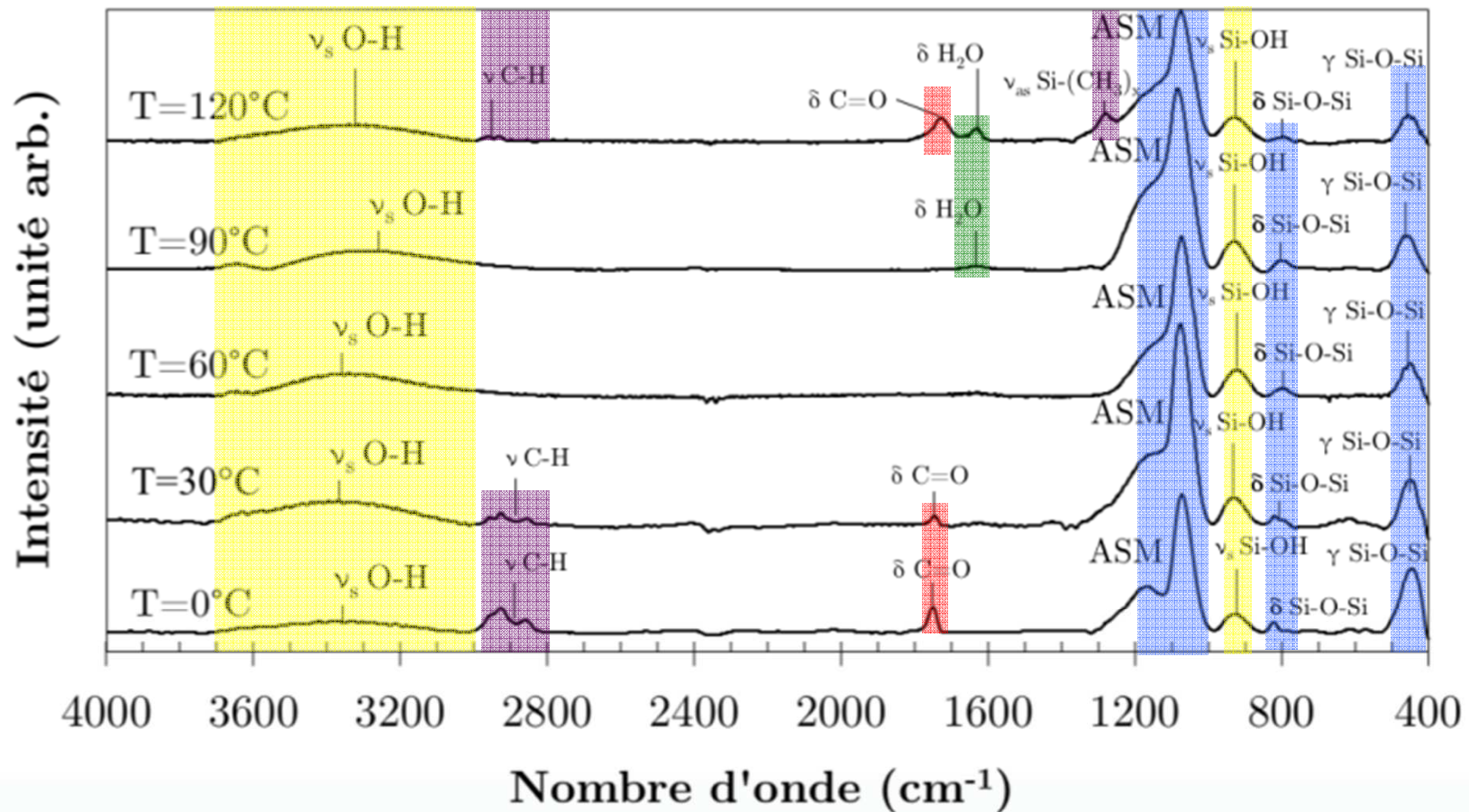
Si at.% = 26
H at.% = 13
O at.% = 61

$\Rightarrow \text{Si/O} = 0,43$

Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Effet de la température de substrat

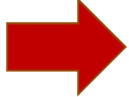
Identification des vibrateurs par FTIR



Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Effet de la température de substrat

[60°C-90°C]  - Films compacts, sans carbone et non poudrés

[0°C-30°C]
&
[90°C-120°C]  - Germination de surface/nucléation homogène
- Similitudes structurales (FTIR) mais aussi des différences (vibrateurs Si-(CH₃)_x et H₂O aux hautes températures)



Mécanismes de dépôt différents

Modification des processus de diffusion atomique ou/et hydrodynamiques

⇒ Augmentation locale de la concentration des espèces radicalaires dans la zone de transition sur 0-30°C & 90-120°C

Effet de la température sur les premiers stades de la croissance ?

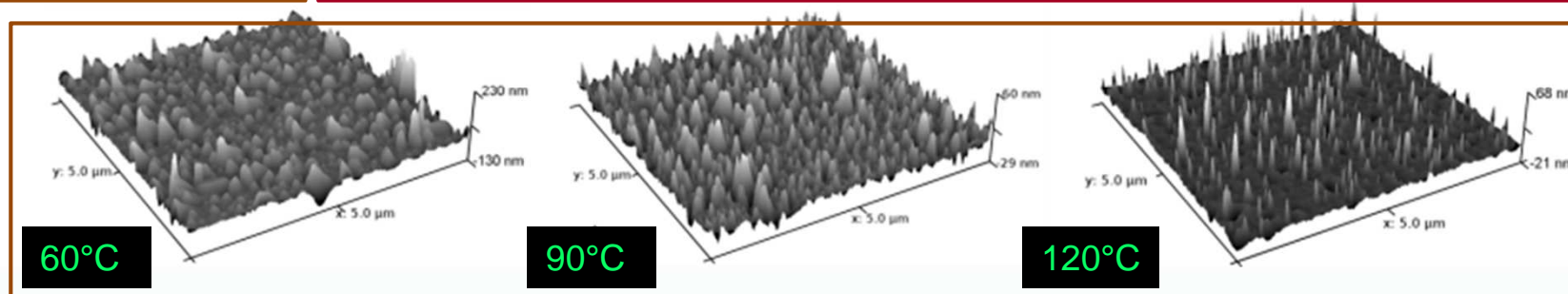
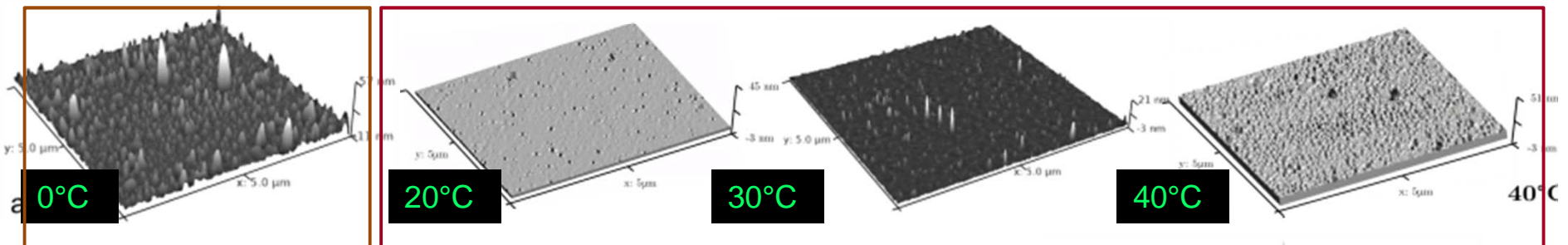


Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Analyse de films d'épaisseurs nanométriques

↪ Conditions de dépôt identiques à celles utilisées pour les films micrométriques mais **temps plus court (5 s)**

Mécanisme de type Frank Van Der Merwe



Mécanisme de type Stranski-Krastanov ou Volmer-Weber



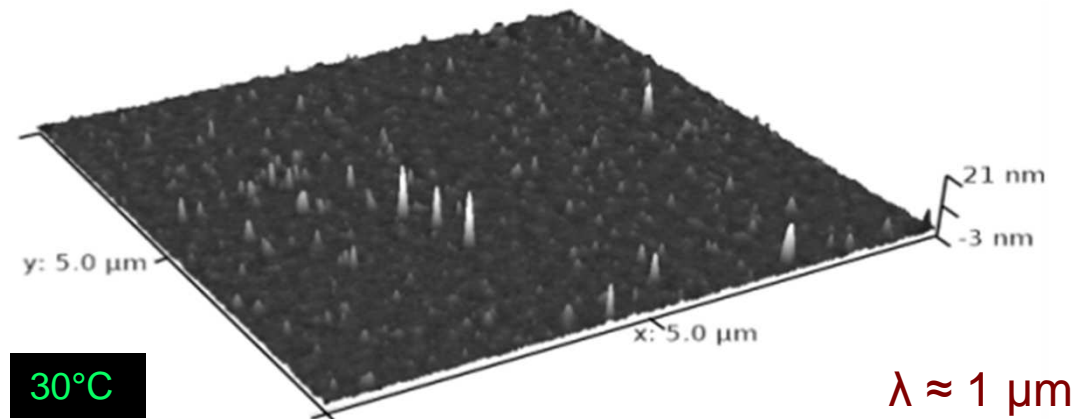
Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Analyse de films d'épaisseurs nanométriques

- [20°C - 40°C] ⇒ croissance bidimensionnelle

↳ Longueur de diffusion de surface relativement élevée

↳ estimée à partir de la moitié de la distance inter-îlots



↳ Possibilité d'élaborer des objets nanométriques organisés ?

Dépôt de SiO₂ par TIA

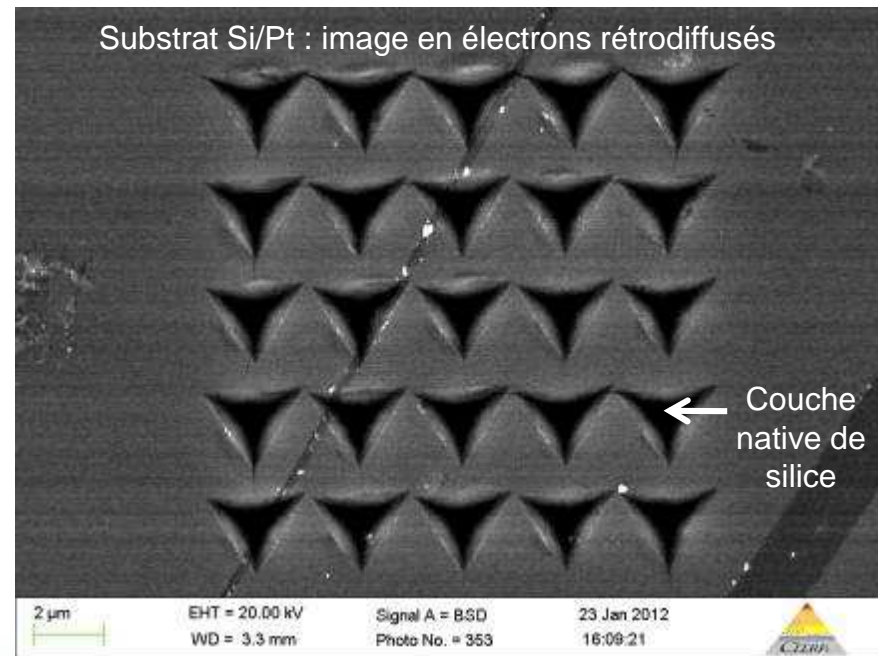
■ Organisation d'objets nanométriques

Auto-organisation par patterning

- ↳ Matrices de nano-indentés jouant le rôle de pièges énergétiques pour les adatoms diffusant au voisinage

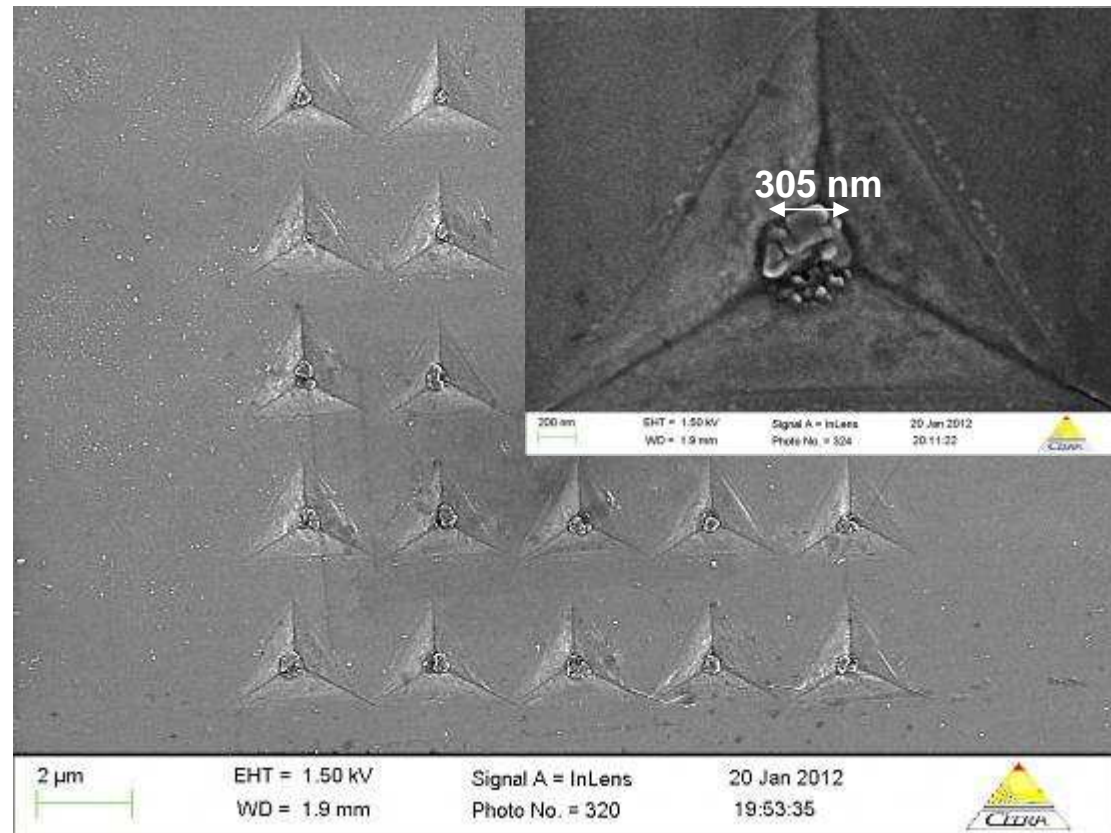
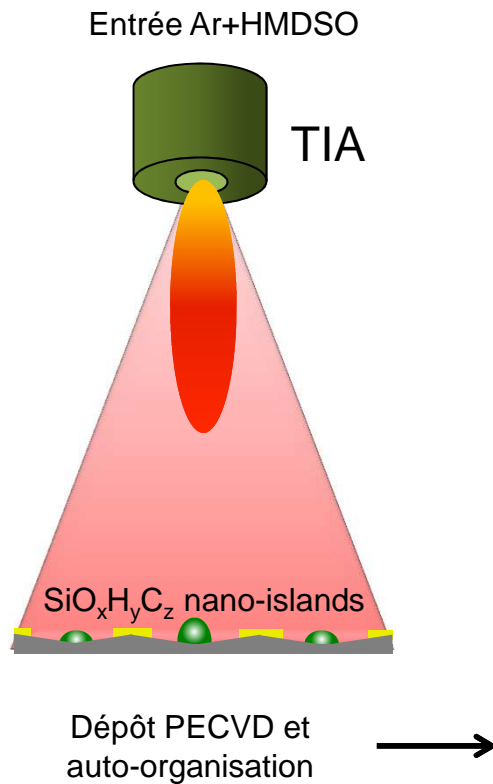
Caractéristiques géométriques optimales

- Substrat Si(100)/Pt (2 nm)
- Profondeur d'indentés résiduelle ~250 nm & \varnothing ~1500 nm
- Distance inter-centres = 2 μ m



Dépôt de SiO₂ par TIA

■ Organisation d'objets nanométriques



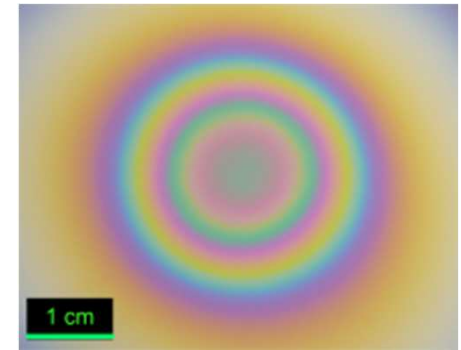
➤ Croissance préférentielle au centre des indents

Dépôt de SiO₂ par TIA

■ BILAN

Films transparents, sous atmosphère non contrôlée, sans ajout d'oxygène et à faible température de substrat

Films inorganiques, légèrement sur-stoechiométriques en oxygène et contenant de l'hydrogène



↳ espèces carbonées efficacement éliminées par les espèces azotées et oxygénées du plasma provenant de l'air ambiant

Procédé reproductible

Vitesse de dépôt de 450 nm/min

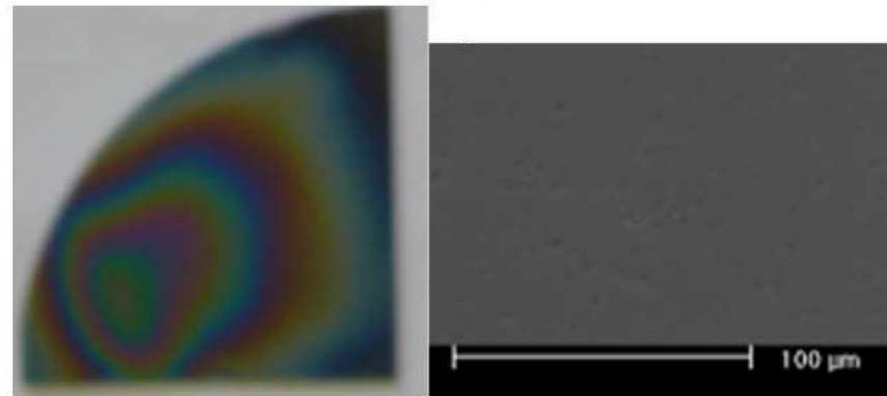
Films de qualité équivalente à ceux obtenus par LPPECVD

Dépôt de SiO₂ par TIA

■ BILAN

Formation de poudre évitée par :

- **un contrôle de la température du substrat** qui agit très probablement sur la concentration en espèces radicalaires à l'origine du dépôt à proximité du substrat



Débit total : 15 L.min⁻¹, Puissance : 500 W,
Distance torche-substrat : 30 mm, Débit précurseur : 3. 10⁻⁴ L.min⁻¹

- **une mise en mouvement du porte-substrat**

⇒ dépôt d'épaisseur ~ 1 μm sur 400 mm², sans poudre



Caractéristiques de la TIA
Dépôt de SiO_2

Dépôt de TiO_2

Co-dépôt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

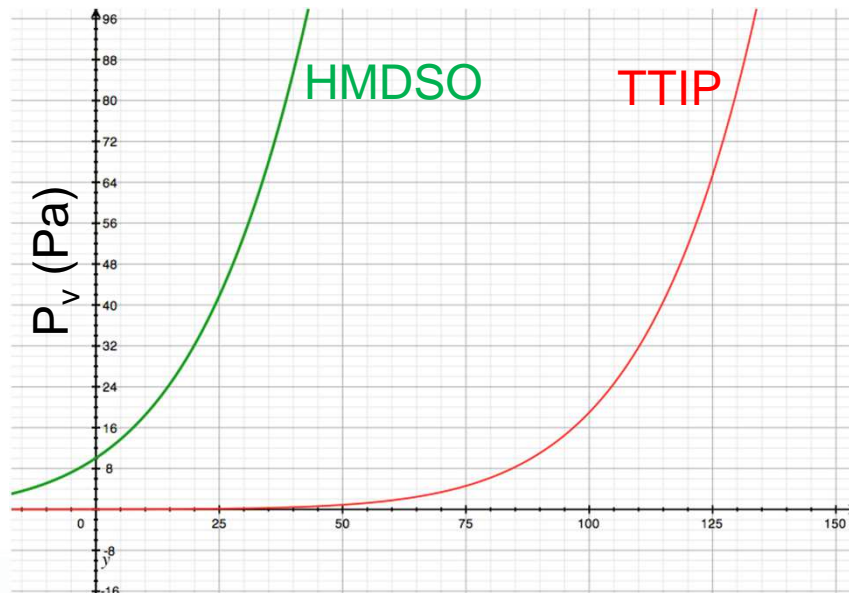
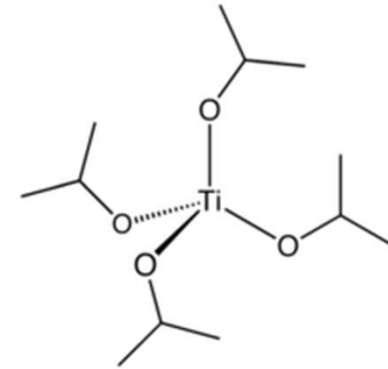
Conclusions et perspectives

Dépôt de TiO_2 par TIA

■ Choix du précurseur

Tetraisopropoxyde de titane (**TTIP**)

Réactivité importante \Rightarrow Manipulation en boîte à gants



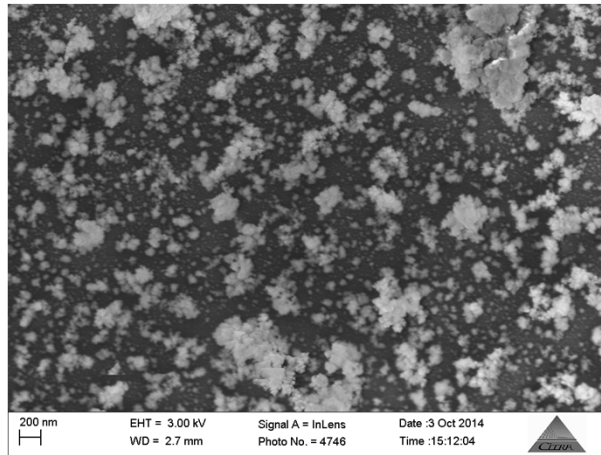
Courbe pression de vapeur = $f(T^{\circ}\text{C})$

Conteneur et ligne de TTIP
chauffés à 35°C

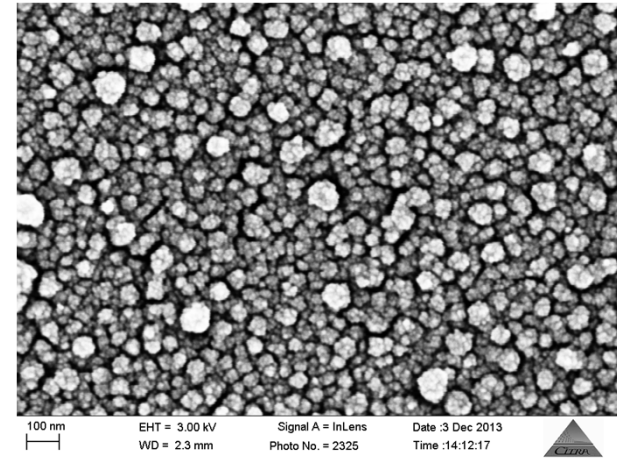
Dépôt de TiO_2 par TIA

- **Optimisation des paramètres de dépôt**
Influence de la distance torche-substrat

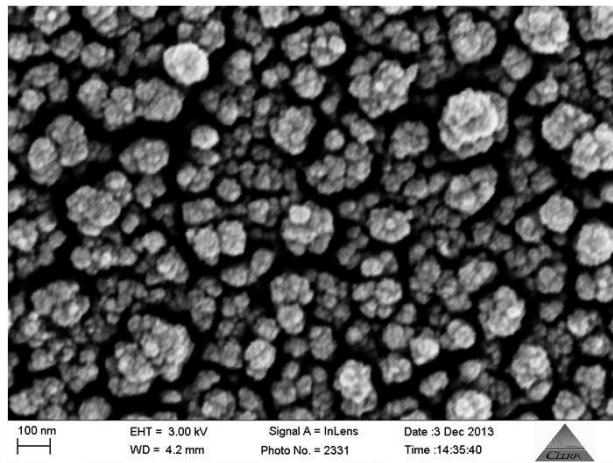
30 mm



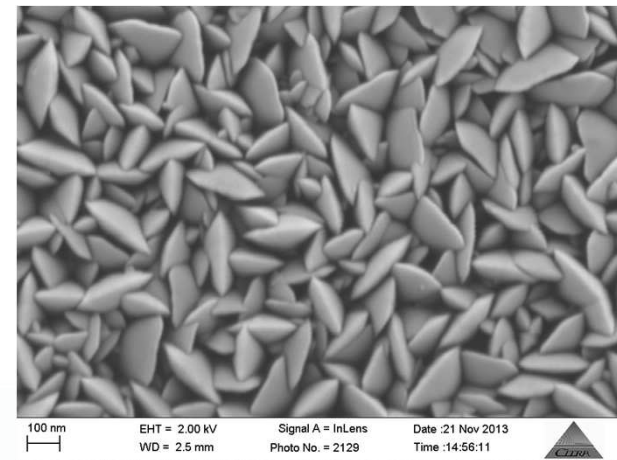
15 mm



20 mm



10 mm



(370 W, 18 slpm, 1slpm)



Dépôt de TiO₂ par TIA

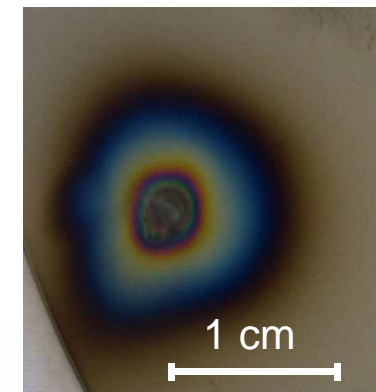
■ Optimisation des paramètres de dépôt

↳ Paramètres « standards » de dépôt :

- Distance torche - substrat : **10 mm**
- Puissance MW : **370 W**
- Débit d'argon principal (plasmagène) : **18 slpm**
- Débit d'argon porteur de TTIP : **1 slpm**
- Temps de dépôt : **2 min**

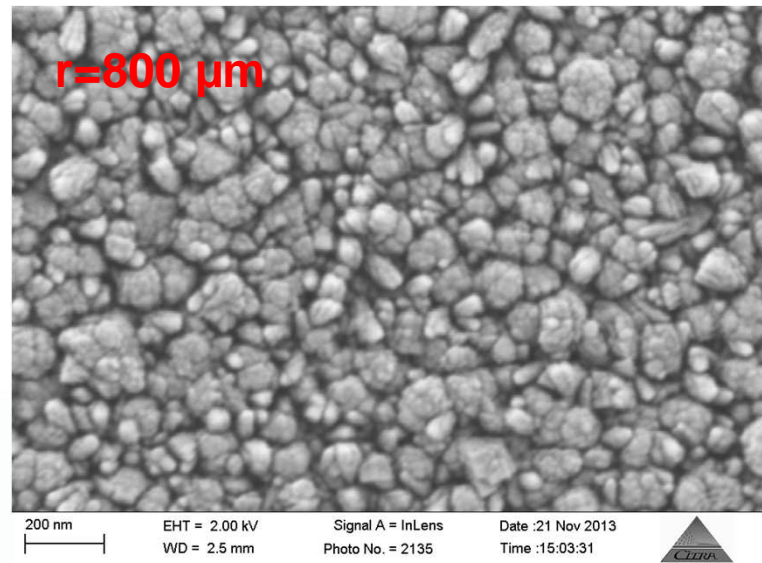
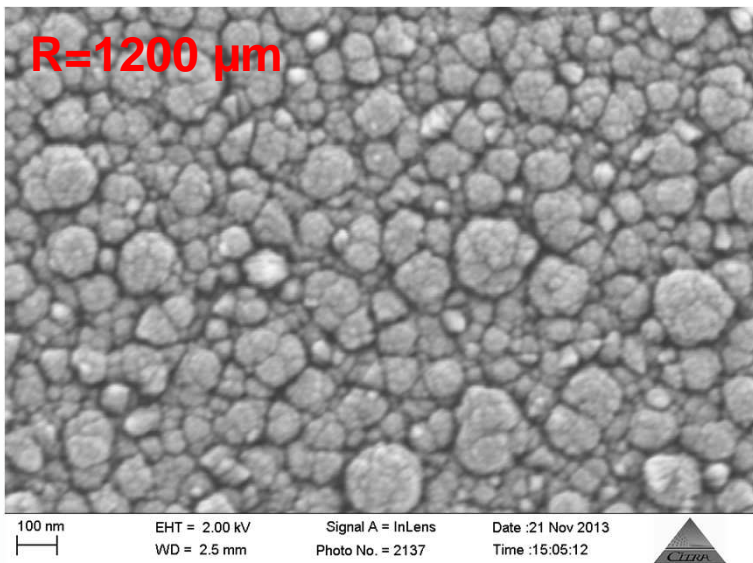
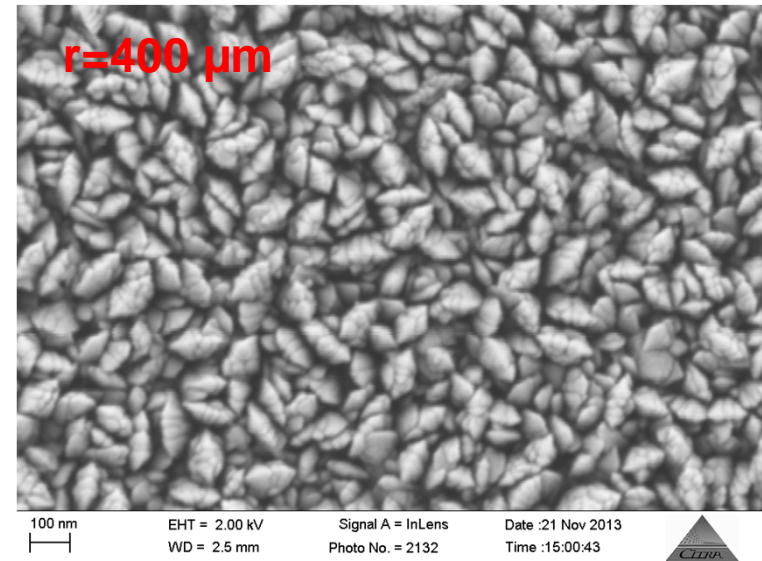
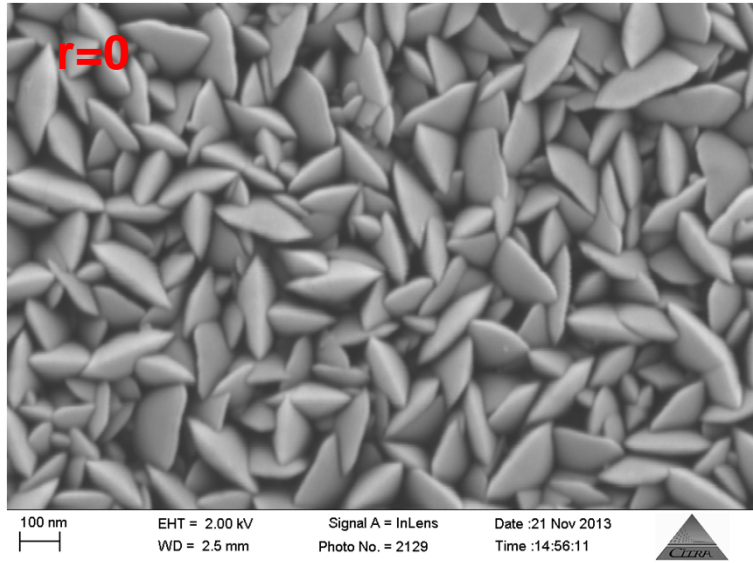
Vitesse de dépôt : 225 nm/min

	Composition XPS	Composition par ERDA, RBS, NRA	
		Centre	À 10 mm
Ti/O	0,47	0,46	0,47
C(at.%)	4	3,5± 0,5	3,5± 0,5
H(at.%)	x	4± 1	15± 2



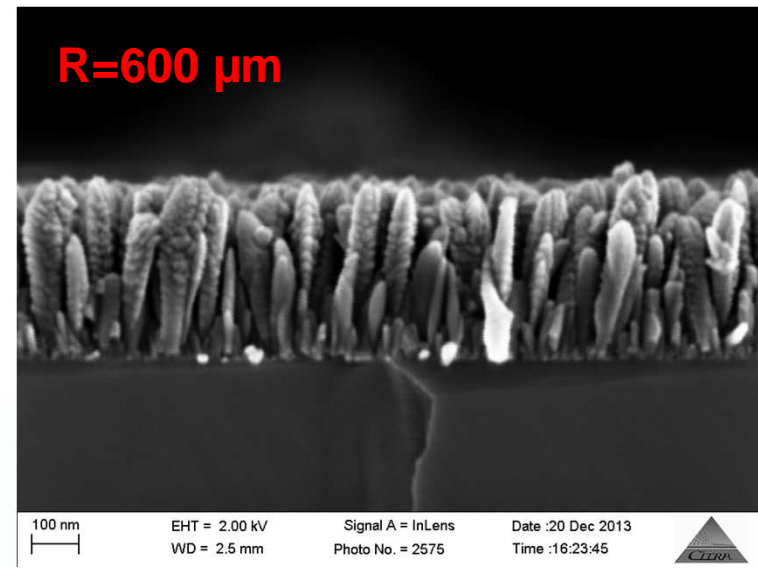
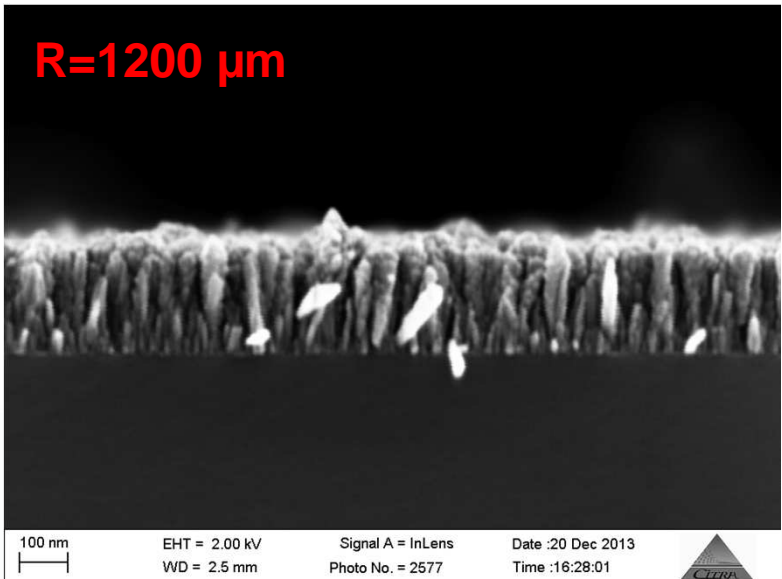
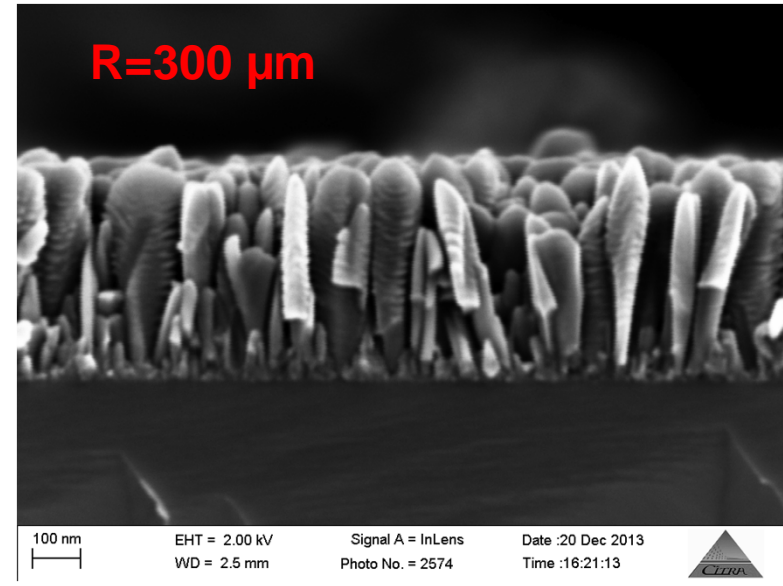
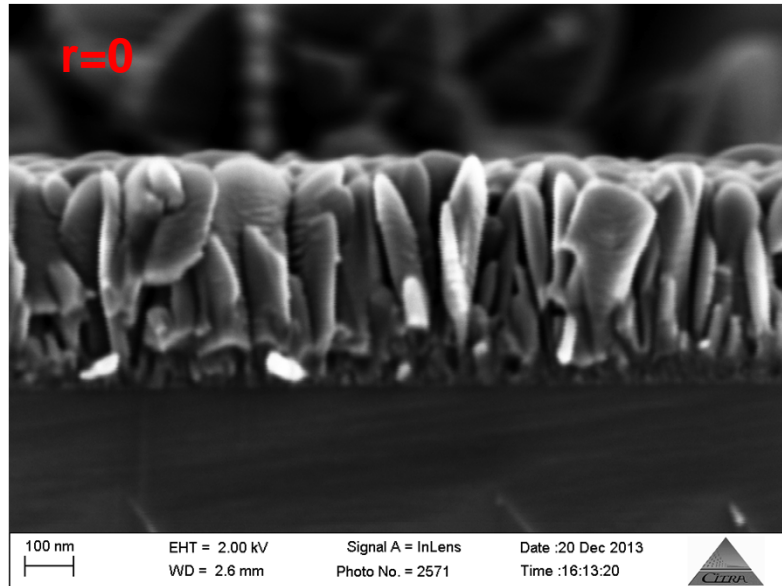
Dépôt de TiO_2 par TIA

■ Microstructures en fonction du rayon



Dépôt de TiO_2 par TIA

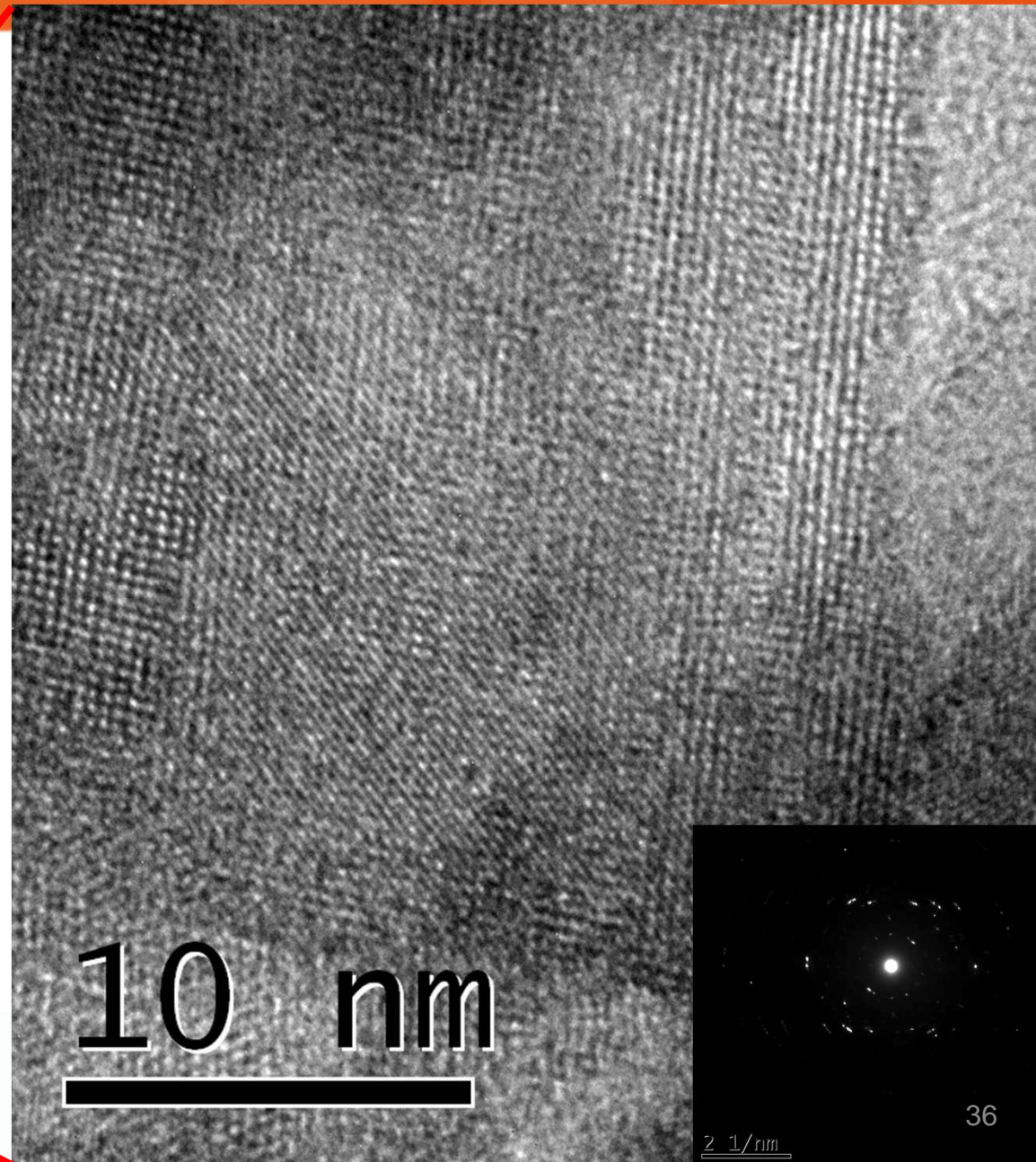
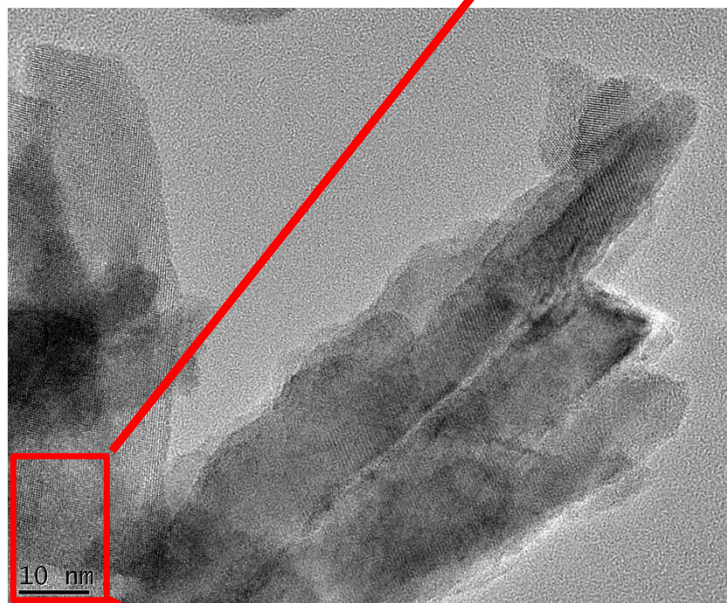
■ Microstructures en fonction du rayon



Dépôt de TiO_2 par TIA

- **Structure**

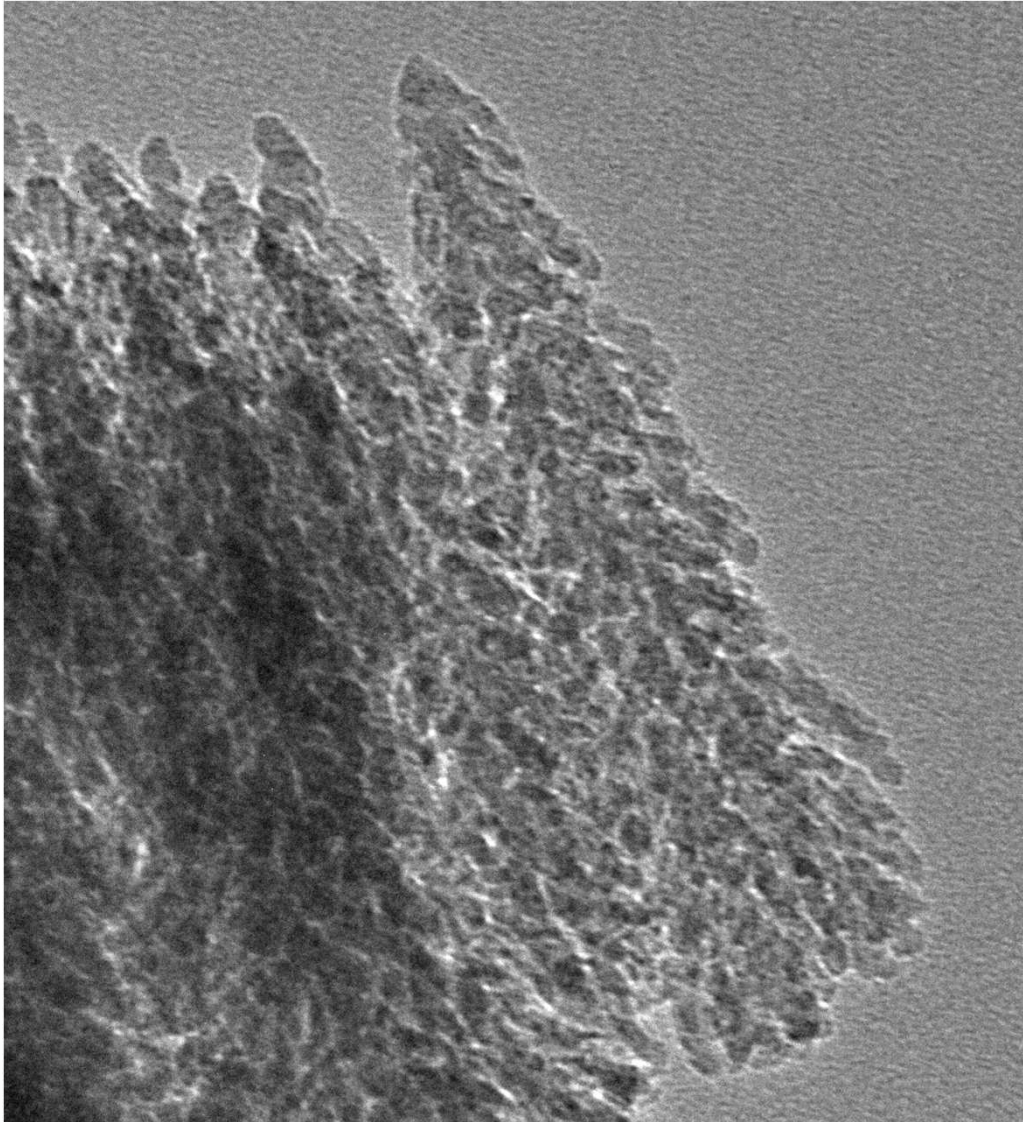
Population 1



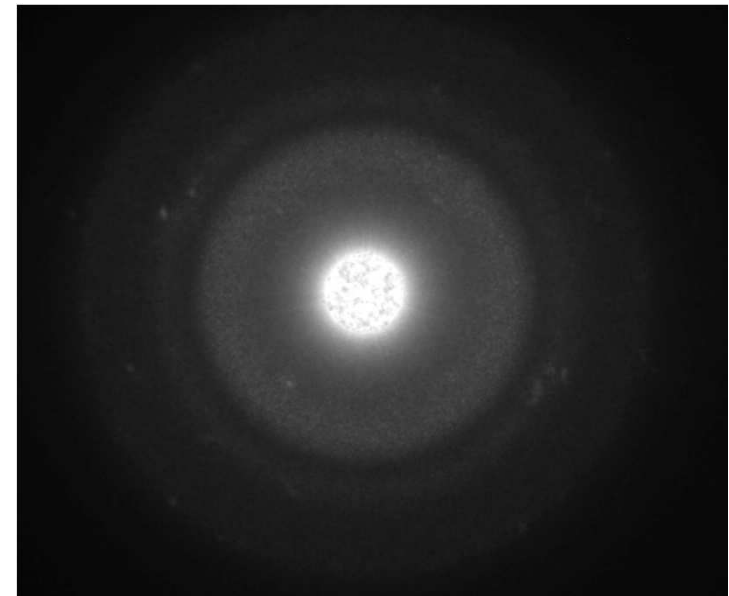
→ Cristallites d'anatase

Dépôt de TiO_2 par TIA

Population 2 : « Epis »



■ Structure



→ amorphe

Dépôt de TiO_2 par TIA

■ BILAN

- Films de TiO_2 adhérents et cristallisés à l'aide de la TIA
 - Fenêtre de paramètres relativement restreinte pour éviter la formation de poudres
 - De forts gradients de microstructure et de structure selon le rayon :
 - à cause de gradients de température ?
 - à cause de gradients d'énergie cinétique des espèces incidentes ?
 - quel est le rôle de l'écoulement des gaz ?
- ↳ la mise en mouvement du substrat permettra t-elle d'éviter ces forts gradients ?



Caractéristiques de la TIA

Dépôt de SiO_2

Dépôt de TiO_2

Co-dépôt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Conclusions et perspectives

Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

■ Pourquoi $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$?

TiO_2 (sous sa forme d'anatase) possède des propriétés photocatalytiques

Ces propriétés peuvent être améliorées par ajout de SiO_2 :

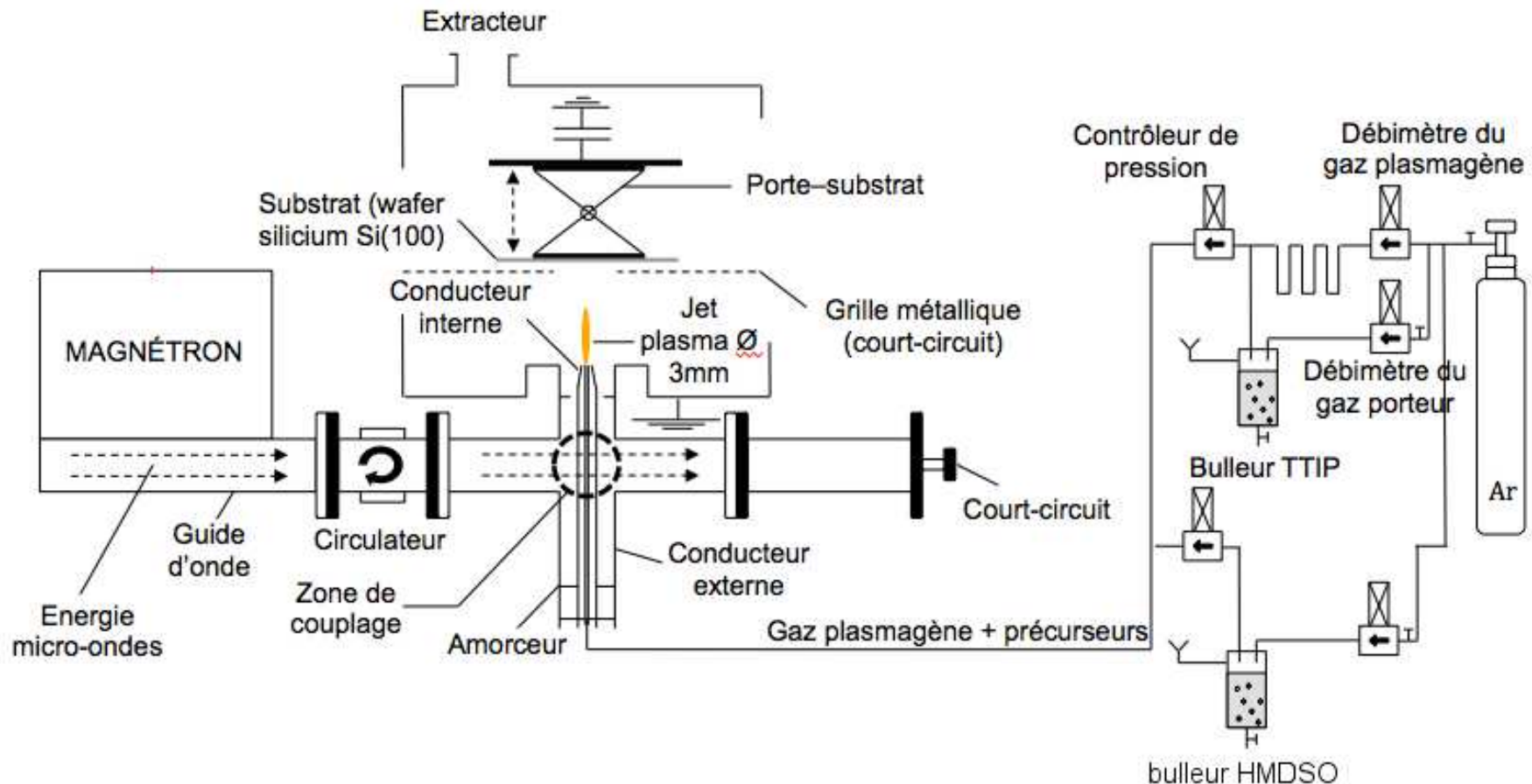
- qui favoriserait la croissance de TiO_2 sous forme de nanoparticules \Rightarrow surface spécifique plus importante,
- qui, par la présence de liaisons Si-O-Ti, offrent des sites d'adsorption plus favorables pour des groupements $-\text{OH}$.

Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

■ Variation des débits pour le co-dépôt

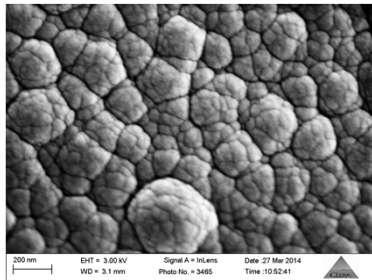
Injection axiale des **deux précurseurs**

- *TTIP* thermostaté à 35°C
- *HMDSO* thermostaté à 7°C

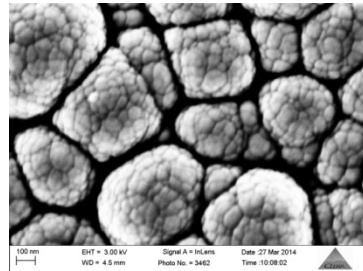


Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

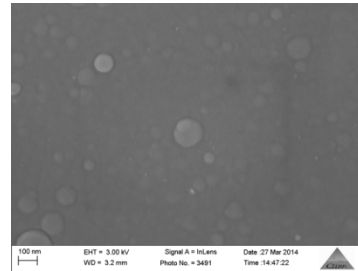
■ Microstructures (370 W, 18 slpm, 2 min)



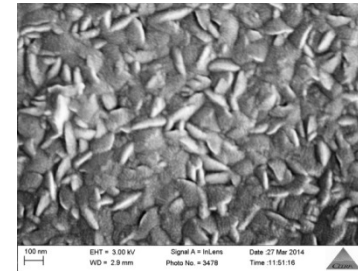
$R_{\text{Ti}}\% = 0$



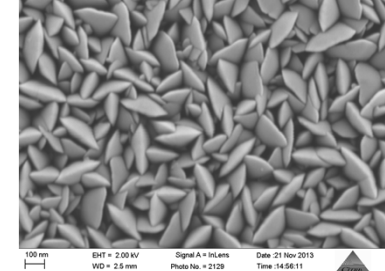
$R_{\text{Ti}}\% = 15$



$R_{\text{Ti}}\% = 35$

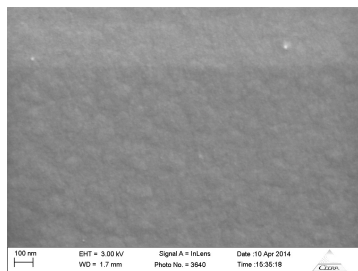


$R_{\text{Ti}}\% = 60$

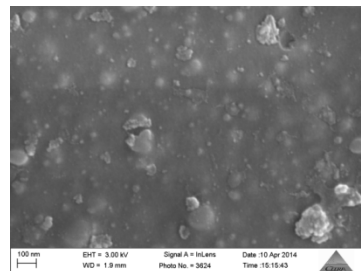


$R_{\text{Ti}}\% = 100$

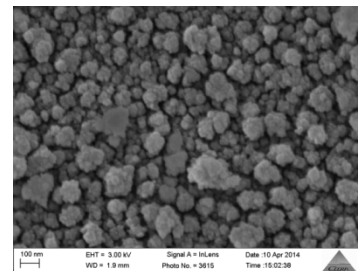
10 mm \Rightarrow films cristallisés (Raman, DRX)



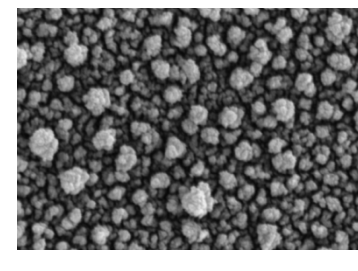
$R_{\text{Ti}}\% = 0$



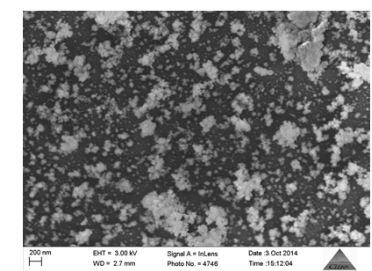
$R_{\text{Ti}}\% = 15$



$R_{\text{Ti}}\% = 35$



$R_{\text{Ti}}\% = 60$



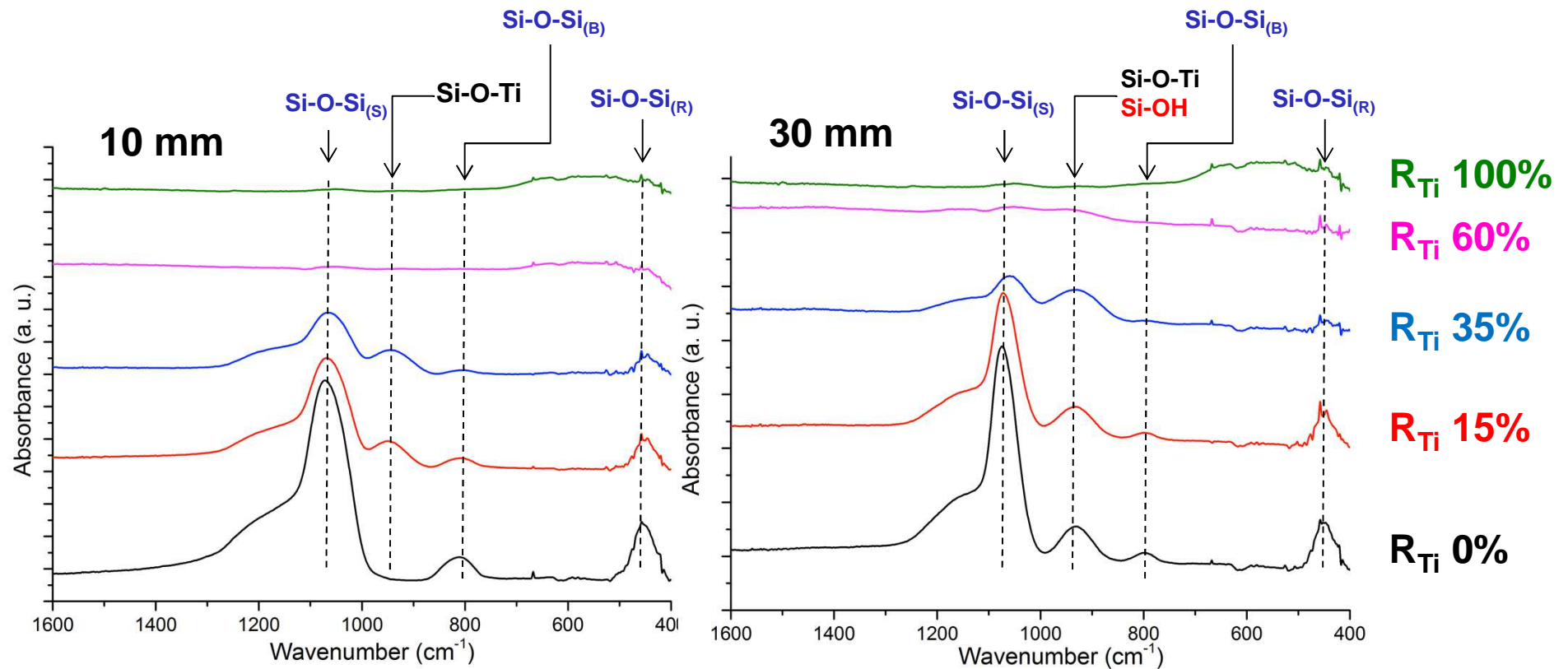
$R_{\text{Ti}}\% = 100$

30 mm \Rightarrow films amorphes (Raman, DRX)



Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

■ Composition des films (FTIR)



Présence de liaisons Si-O-Ti quel que soit le co-dépôt

Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

■ Composition des films (XPS, NRA, ERDA, RBS)

À 10 mm

%Ti/(Ti+Si) gaz	%Ti/(Ti+Si) film
100	100
60	93
35	14
15	3
0	0

Dosage des autres éléments :

O : 63 at.%
C : 1- 4 at.%
H : 4 - 8 at.%

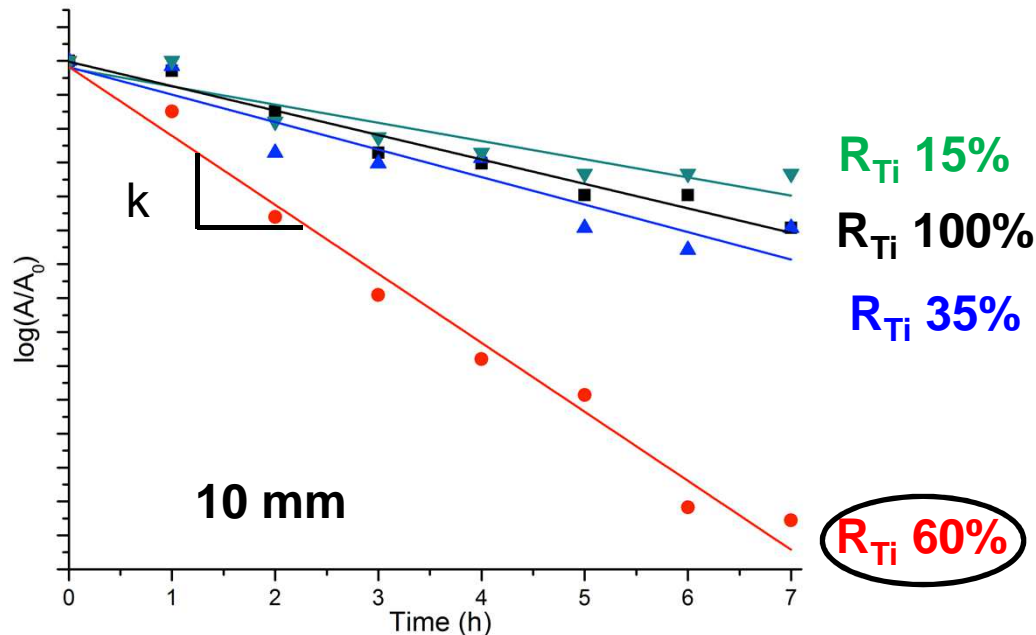
⇒ **Décalage important entre les teneurs en Ti et Si injectées dans le plasma et celles mesurées dans les films**

- ↪ - est-ce lié à l'injection des précurseurs ?
- est-ce lié aux réactions au sein du plasma ?

Co-dépôt TiO₂ / SiO₂ par TIA

■ Activité photocatalytique des films

Suivi cinétique de la décomposition d'un colorant azoïque (orange II) en solution (10 ppm) sous UV (700 W/m²) par spectrophotométrie (suivi de la bande à 484 nm)



10 mm

R_{Ti} %	k (10 ⁻³ h ⁻¹)
100	14 ± 2
60	41 ± 4
35	16 ± 2
15	11 ± 2

à 30 mm : $k \sim 0$

Co-dépôt TiO_2 / SiO_2 par TIA

■ BILAN

- Réalisation de co-dépôts $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ adhérents, de compositions, structures et de morphologies très différentes
- Des films cristallisés ont été obtenus à 10 mm de la torche, sans post-traitement
- Le rapport $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Si})$ des films est très différent de la composition du mélange gazeux
 - ↳ Comment maîtriser finement la composition du film via l'injection du précurseur ?
- Pour certaines compositions, les propriétés photocatalytiques et d'hydrophilie sont supérieures à celles des dépôts TiO_2



Caractéristiques de la TIA

Dépôt de SiO_2

Dépôt de TiO_2

Co-dépôt $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Conclusions et perspectives

Conclusion et perspectives

■ Récapitulatif

Réalisation de dépôts d'oxyde de bonne qualité, non poudrés avec la TIA

Dans le cas de SiO_2 :

- la température de substrat est le paramètre prépondérant pour s'affranchir du phénomène de nucléation homogène

Dans le cas de TiO_2 :

- à faible distance torche-substrat, des films adhérents et cristallisés sont obtenus **sans chauffer le substrat et sans post-traitement**
- radialement, de forts gradients de morphologie sont observés

Le dispositif permet, par une injection simultanée de deux précurseurs, de réaliser **des co-dépôts** très différents selon les conditions de dépôt

Conclusion et perspectives

■ Avantages de la TIA pour le dépôt

- Simplicité d'utilisation : un seul mode d'injection des gaz, travail à l'air
- Selon la zone de travail (distance torche-substrat), il est possible d'obtenir une grande variété de dépôt (amorphes, cristallisés)
- Des dépôts cristallisés, dans le cas de TiO_2 , peuvent être obtenus sans chauffer le substrat et sans post-traitement
- Temps de procédé courts

Conclusion et perspectives

■ Inconvénients de la TIA pour le dépôt

- Fenêtre de paramètres relativement restreinte pour s'affranchir des poudres
- De forts gradients dans un plasma de petite taille
 - ↳ gradients importants de morphologie et structure aux faibles distances de travail
- Nécessité de mise en mouvement du substrat pour revêtir des surfaces relativement importantes
- Procédé réservé au dépôt d'oxydes, à moins d'un confinement de l'atmosphère ou d'un gainage efficace du plasma

Conclusion et perspectives

■ Perspectives

- Poursuivre l'exploration des co-dépôts pour obtenir la maîtrise de leur composition et de leurs propriétés
- Nécessité d'avoir une meilleure connaissance de la décomposition des précurseurs en phase plasma :
 - Quelle est la répartition de ce précurseur dans le volume plasma ?
 - Quels sont les mécanismes réactionnels ?
 - Où se forme la poudre ? Dans le volume plasma ? A proximité de la surface du substrat ?
- Quelle est la température de surface du substrat ? Quels sont les gradients de température sur cette surface ?
- Quel est le rôle de l'écoulement hydrodynamique ?
- Quel est l'influence du déplacement du substrat sur tous ces facteurs ?

Remerciements

Les anciens doctorants :

- Claire Tendero, Salman Syed Asad, Xavier Landreau

Les collègues du LPGP :

- Caroline Boisse-Laporte, Philippe Leprince, Olivier Leroy

Les collègues du laboratoire :

- Nicolas Lory, Gilles Mariaux, Michel Vardelle

Les collègues de l'ENSIL :

- Olivier Baptiste, Porfirio Costa, Luc Couturaud, Yvan Quevreur, Frank Romeuf

Des questions ?

