





Plasmas micro-onde basse pression et Procédés associés

Stéphane Béchu, Alexandre Bès, Ana Lacoste

P. Baële, C. Prahoveanu, A. Todoran, R. Maurau, M. Coste, S. Aleifeiris

LPSC - Centre de Recherche Plasmas-Matériaux-Nanostructures CNRS, Université Grenoble Alpes

> Réseau CNRS Journées Plasmas Froids La Rochelle, 2014



 Onde-Plasma (absorption d'énergie du champ E par les électrons dans le domaine basse pression ν << ω)

- Plasma infini (onde de volume)
- Plasma limité (onde de surface)

Dispositifs de production du plasma (exemples)

- Dispositifs de couplage (guide, surfatron, fentes, coax,...)

Couplage Onde-Plasma

- Mode coupleur-plasma
- Impédance
- Procédés plasma micro-onde basse pression
- Avantages / inconvénients





Onde transversale (EM)

 $k_{z}^{2} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \varepsilon_{pxx} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^{2} \left[1 + \frac{\sigma_{xx}}{-i\varepsilon_{z}\omega}\right]$

Onde longitudinale (EP)

$$\varepsilon_{pzz} = \left[1 + \frac{\sigma_{zz}}{-i\varepsilon_0 \omega}\right] = 0$$

□ <u>Plasma</u> (approche fluide ou cinétique) conductivité : **v**

□ <u>Onde-plasma</u> J = σE (Ohm) ∇ .E = ρ/ε₀ (Poisson) : v → σ → ε_p → k

nde / Plasma -- milieu infini

Grenebie





□ PROPAGATION / ATTENUATION - ABSORPTION de puissance de l'onde

- par les électrons
 - Absorption collisionnelle ($v > \omega$)

Plasma moyenne et haute pression

- Absorption résonnante (v << ω)

Plasma basse pression (p < 100 mTorr)

□ ONDE PLASMA (E // k)

\square ONDE LONGITUDINALE (E \perp k)



Onde Plasma (EP) cas v << ω - Résonance



Equation de dispersion (approche fluide) $\sigma = i \frac{\omega_p^2 \varepsilon_0}{\omega} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{v_{th}^2}{v_{th}^2} \right)$



Equation de dispersion (approche cinétique)

$$\sigma = i \frac{ne^2}{m\omega} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{v_{th}^2}{v_{\phi}^2} + i\pi \frac{\omega^2}{k^2} \frac{\partial F_0}{\partial w_{//}} \right)$$

Terme supplémentaire \rightarrow partie réelle de la conductivité \Rightarrow absorption de puissance

04/11/2014
$$P = \frac{1}{2} Re \{ \sigma E^2 \}$$

$$\omega^{2} = \omega_{p}^{2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{v_{th}^{2}}{v_{\phi}^{2}} + i\pi \left(\frac{\omega}{k} \right)^{2} \frac{\partial F_{0}}{\partial w_{//}} \Big|_{\frac{\omega}{k}} \right)$$





Domaine d'intérêt (plasma dense $n > n_c$, basse pression)

Onde Electromagnétique (EM)





Onde Electromagnétique (EM)



$$P(W/m^{3}) = n \frac{e^{2}|E|^{2}}{2m_{e}v} \frac{v^{2}}{v^{2} + \omega^{2}} = n \theta$$

θ puissance moyenne (sur une période) absorbée par un électron nécessaire au maintien d'une paire électron-ion dans le plasma



D Pour $v \ll \omega$ (basse pression) chauffage par d'autres mécanismes :

Résonances du type Landau (EP-onde plasma, EM-onde elmg.)

Onde de surface (plasma limité, cf. suite)



Domaine RF (S. Rauf et al., PSST 6 (1997)

Peu probable pour les conditions habituelles

□ T_e faible $\Rightarrow \sigma_R = \sigma_{R \text{ froids}}$ due aux électrons froids (chauffage collisionnel) □ $T_e > 1eV \Rightarrow \sigma_R = \sigma_{R \text{ froids}} (1 + W)$ où W = contribution des électrons chauds (chauffage noncollisionnel) qui est d'autant plus grande que v / ω est faible. 04/11/2014 Onde Electromagnétique / Plasma limité-

Greneble

• ONDE DE SURFACE (Mode TM: $H_z = 0$, continuité du E_{tg} à l'interface)



micro-ondes



□ Propagation si n > n_c (ω > ω_p) □ Résonance (k_{tg} → ∞) si $\frac{\omega_p}{\omega} = \sqrt{1 + \varepsilon_d}$

 \Box Si n > n_c \rightarrow E_r évanescente dans la direction k₁

E_z (**r**) – propagation sur la surface séparatrice (onde de surface)



 $\mathbf{E}_{\mathbf{r}}(\mathbf{z})$ –atténuation sur δ = c/ ω_{p}

Onde Electromagnétique / Plasma limité



\Box Si n > n_c \rightarrow onde EM de surface

 \Box Si n < n_c \rightarrow onde EM en volume





Onde Electromagnétique / Plasma limité-



ONDE DE SURFACE : mécanismes de chauffage



H. Sugai et al. PSST 7 (1998) (3 mTorr, n= 10¹² cm-3)

 $\label{eq:solution} \begin{gathered} \Box \ \varpi \approx \varpi_{\rm p} \ ({\rm résonance}) \rightarrow {\rm Pic} \ {\rm du} \\ {\rm champ} \ {\rm E}_{\rm z} \ ({\rm onde} \ {\rm de} \ {\rm surface}) \ {\rm dans} \ {\rm une} \\ {\rm zone} \ {\rm de} \ {\rm résonance} \ \Delta << \delta \ \rightarrow {\rm les} \\ {\rm \acute{e}lectrons} \ {\rm acquièrent} \ {\rm de} \ {\rm l'énergie} \ {\rm si} \\ {\rm temps} \ {\rm de} \ {\rm transit} \ \tau \ \sim 2\pi/ \omega \\ {\rm d}/{\rm v_{th}} \ \sim (4 \times 10^{-10}) \rightarrow {\rm v_{th}} \ {\rm T_e} \approx 1 \ {\rm eV} \\ {\rm \Delta}/{\rm v_{th}} \ \sim (4 \times 10^{-10}) \rightarrow {\rm v_{th}} \ {\rm T_e} \approx {\rm mV} \end{gathered}$

*L. Alves et al, Phys. Rev. E 79, 2009 ** Terebessy et al. Appl. Phys 77 (18) 2000

□ Conversion de l'onde EM en onde EP (n < n_c , $\nabla n \neq 0$), et absorption par effet résonant (Landau)

*Y.M. Aliev et al, Phys. Scr. 48, 1993 **H. Sugai et al. PSST 7 (1998)

***O. Boudreault et al. Phys. Rev. E 86 2012

USIO



□ Onde PLASMA ($E_{//}$ // k) – (volume) Propagation pour n < n_c

- > Absorption d'énergie résonnante (Landau) par les électrons *chauds* ($v_{th} \approx \omega/k$)
- □ Onde ELECTROMAGNETIQUE ($E_{\perp} // k$) (volume) Propagation pour n < n_c
 - > Absorption résonante possible par les électrons $v_{th //} \approx \omega / k$ de l'onde (v_{\perp}), mais peu probable pour 2.45 GHz et n ~ 10^{12} 10^{13} cm⁻³
- □ Onde ELECTROMAGNETIQUE ($E_{\perp} // k$)–(surface) Propagation pour n > n_c
 - > Absorption lors de la traversée de la zone de résonance si τ ~ 2π/ω.
 Renforcement du champ de l'onde de surface (pics de champ E résultant de l'inhomogénéité du plasma) dans une zone Δ << δ près de surfaces où ω ≈ ω_p.
 > Absorption résonnante d'énergie de l'onde EP après conversion EM → EP (∇p≠0)





\Box Structures à onde de surface (absorption sur L > λ)

Excitation par le haut

- Guides d'onde avec ouvertures (fentes ou antennes) distribuées

sur une longueur ou une surface

- Excitation latérale
 - Surfaguide ou Surfatron
 - SLAN (excitation par fentes dans un guide)

 \Box Structures à absorption d'onde localisée (absorption sur L > λ)

□ Excitation par antennes individuelles (applicateurs micro-onde)



Onde de surface planaire - champ rayonné par fentes

Excitation par le haut



H. Sugai et al. PSST 7 (1998)

Accord entre la distribution axiale du champ radial et le profil du courant ionique prouve la production des ondes plasma dans la gaine.

04/11/2014

Onde de surface planaire - champ rayonné par fentes suivant un anneau



Excitation par le haut

** Terebessy et al. Appl. Phys 77 (18) 2000



FIG. 6. Axial plasma parameter and probe current ($V_p = -50$ V) profiles measured on the chamber axis in argon discharge at 2.5 mTorr and 1380 W.

Chauffage local lors du passage des électrons dans la zone de résonance.

Onde de surface planaire - champ rayonné par fentes distribuées sur grande surface



Excitation par le haut





Gren

bıe



Onde de surface planaire - champ rayonné par fentes ou antennes





Excitation latérale (SLAN - SLot ANtenna) - plasma grand volume (p < 800 mTorr)

Excitation latérale



Slot-antenna SW excited cylindrical plasma source (F. Werner & al. Plasma Sources Sci. Technol. 3, 1994, 743)

20

Excitation latérale





Configurations de l'excitateur

Excitation latérale





Gr

TO PUMP

Lе

Configurations pour traitement de surface





Excitation par antennes découplées



Sources plasma micro-onde à absorption localisée de puissance (absorption sur longueurs L < λ)

Configurations d'applicateurs (MWA)



Excitation par antennes découplées



Chaque applicateur est alimenté individuellement via un guide diviseur de puissance

Chaque type d'applicateur est constitué d'une structure coaxiale

Different end-configurations according to operating parameters (power, pressure)





Excitation par antennes découplées Réacteurs plasma micro-onde



2D network distribution







Elementary plasma source (design depending on the application) Elementary plasma sources distributed over multi-dimensional networks (0D to 3D)

Plasma set-up implemented according to the intended application





□ Mode de propagation coupleur \neq Mode dans le plasma

- Composantes des champs différentes
- Rupture d'impédance

Objectifs pour avoir un « fort couplage »

Avoir au moins une composante du champ dans le coupleur (guide, coax) égale à celle dans le plasma

Dans le plan de couplage onde-plasma, l'impédance du coupleur égale à l'impédance du plasma

Fort couplage : Puissance incidente (générateur) = Puissance injectée dans le plasma (exceptée les pertes d'insertion)

- Diminuer le nombre d'éléments de la ligne de transmission
- Eviter la formation d'ondes stationnaires dans les adaptateurs d'impédance

Puissance injectée dans le plasma = puissance ohmique



04/11/2014

ouplage onde - plasma





Chen et al., J. Appl. Phys. 106, 013314 2009

Objectif

➤Transformer le mode TE₁₀ guide en un seul mode TM₁₁₀

Obtenir le même champ E_z à
 l'interface chambre résonnante /
 diélectrique (adapter l'impédance)

Optimisation du coupleur

Chambre (5 cavités résonnantes)
 entre le guide et la chambre plasma

Réseau de diffraction entre la chambre net le diélectrique

Résultat

Fort couplage entre ondes incidente - diffractée - onde de surface

▶ p = 200 - 500 mTorr





Amplitude of the reflection coefficient *S11, varying* along with the frequency of incident waves in different collision frequency.

29

Couplage onde - plasma



30



Distribution of ion saturate current and electron temperature at z-axis of 3.5 cm under the quartz plate: (a) along y-direction with fixed x=-12 cm and (b) along x-direction with fixed y=0.

Chen et al., J. Appl. Phys. 106, 013314 2009

Couplage onde - plasma





Distribution of plasma density varying along with (a) the incident power and (b) the gas pressure, at a position of probe: x = -12 cm, y=0, and z-axis of 3.5 cm under the quartz plate.

Chen et al., J. Appl. Phys. 106, 013314 2009



ouplage onde - plasma (impédance)

Plasma column acts as a transmission line: <u>calculated</u> characteristic impedance value Z_p ≈ 140-160 Ω

Ω Reduced-height characteristic impedance: $Z_0 = 536 \Omega \rightarrow Z'_0 = 186 \Omega$



□ n > $n_{critical}$ (sustaining condition of the surface wave) \Rightarrow little sensitivity on Z_p at plasma density variation (only small adjustments required)

Couplage onde - plasma (impédance)



Little sensitivity on operating conditions: gas nature, pressure and flow rate, MW power density



Couplage onde - plasma (impédance)



Impedance transformer

 Succession of several coaxial segments







□ MWA designed to be adapted for $Z_{out} = (17 + j0) \Omega$ in the out plane ⇒ Progressive wave ⇒ Maximum in power transfer (no reflection, no more need of the tuner) □ Z_p (p, P, gas, geometry) plasma impedance measurements are mandatory □ The knowledge of the plasma impedance allows re-designing new applicators over operating conditions range (p, P, gas)

Couplage onde - plasma (impédance)



Plasma impedance Z_p / Methodology

- Z_{in}: measurements by VNA (Vector Network Analyser)
- Z_{out} : = $f(Z_{in}, Z_{pq}), Z_{pq}$ impedance matrix (intrinsic) elements by CST-software
- Validation simulation / experiment ($Z_{out} = Z_{short}$ and Z_{air})
- **Coupling (transmission) efficiency** $\eta = (P_i P_r)/P_i$
- **U** Heating (ohmic absorption) efficiency $\eta_a = P_a/(P_i P_r) = f(Z_{out})$



Domains explored

- f = 2.45 GHz, Argon, p = 0.3 to 5000 mTorr, P_i = few to 200 W

SPPT - 2014 June 15-19, Prague, Czech Republic



Plasma impedance & Energy efficiency





Real (R_p) and imaginary (X_p) of plasma Z_p as a function of transmitted power ($P = P_i - P_r$)

Reactive part of plasma impedance

- Capacitive \rightarrow Inductive Transitions (shift to PN when p7)
- P \Im : Capacitive behavior governed by vacuum impedance $Z_{plasma} \approx Z_{air} = (0 j 26) \Omega$

Real part of plasma impedance

- R_p peaks correlated with X_p jumps
- Except peaks, normal behavior of $R_p = f(P, p)$

□ Jumps related to the changes in the propagation conditions ($\omega = \omega_{p'}, \omega^2 = \omega_{p'}^2 + \omega_{c}^2$)

EM mode \rightarrow EP mode (attenuated within few millimeters in Landau damping)

SPPT - 2014 June 15-19, Prague, Czech Republic

Plasma impedance & Energy efficiency



- Reactance jumps accompanied by
 - Jumps in ion current and plasma densities
 - Dimensional contraction of the plasma



Ion current density J_i (50 mm away from source) as a function of transmitted power $P = P_i - P_r$



Plasma impedance & Energy efficiency





- □ Transmission efficiency $P/P_i \approx 100 \%$
 - Reached for several sets of pressure and power (p,P)
 - 15 Ω < Z_p < 20 Ω (MWA designed to be matched for Z_{out} = 17 Ω)
- □ Heating efficiency $P_a/P \cong 100 \%$
 - $Z_p \rightarrow R_p + j0$ (resistive plasma behavior)

SPPT - 2014 June 15-19, Prague, Czech Republic





Power efficiencies greater than 90% - Plasma performance maximized for at least one order of magnitude of pressure (1-20 mTorr)



efficiencies as a function of Ar pressure ($P_i = 100 W$)

Ion current density as a function of Ar pressure (@ 50 mm away from source)

10⁻¹

 $-\bullet - P_i = 100 \text{ W}$

 $---P_{i} = 140 \text{ W}$

 10°

10¹



SPPT - 2014 June 15-19, Prague, Czech Republic





Gravure

□ Traitement de surface (nettoyage)

Dépôt PECVD

Dépôt par pulvérisation cathodique assistée par plasma micro-onde

□ Production d'espèces actives (« remote plasma »)



Microwave plasma / 3D configuration High Density / Uniformity





Microwave plasma / 3D configuration Application to plasma processes (etching)

Grenebi

Fundamental study of steric effects : Halide (F,CI, Br, I) / 4st column (C, Si, Ge, Sn)

Iodine plasma (0.5 mTorr, 50 W/source)

Gravure polymères (O, autre gaz)



Gravure diamant monocristallin (O+Ar) 11 μm / h

Microwave plasmas Application to surface cleaning



□ Thin films deposition by Plasma PVD on running stainless steel wire

- Deposition chamber (cylindrical AC magnetron)
- Cleaning chamber (4 elementary MW plasma sources)



nonwetting

wetting



Deposition without cleaning



Deposition with cleaning



Plasma cleaning chamber Ar, 20 mTorr, 200 W/source



Contact angle variation $\Delta \theta = \theta_{in} - \theta_{fin}$ as a function of time processing (200 W)

Measurements in ambient atmosphere $(2-5 \text{ minutes}) \Rightarrow \text{Recontamination}$



Microwave plasma / 2D- matrix configuration Applications to PECVD deposition



- Application to surface processes with high processing rates
 - High plasma density (> 10¹² cm⁻³) over 0.1 Torr few Torr pressure range



Localized plasma (500 W, 41.7 W/S)





 New application to large area polycrystalline diamond deposition (LSPM - CNRS - University Paris 13)
 Photo : H₂, 0.2 and 1 Torr, 100 W/source



Microwave plasma / 2D- matrix configuration Applications to PECVD deposition



- Application to surface processes with high processing rates
 - High plasma density (> 10¹² cm⁻³) over 0.1 Torr few Torr pressure range



Plasma expansion (P \uparrow)





 New application to large area polycrystalline diamond deposition (LSPM - CNRS - University Paris 13)
 Photo : H₂, 0.2 and 1 Torr, 100 W/source



Microwave plasma / 2D- matrix configuration Applications to PECVD deposition



- Application to surface processes with high processing rates
 - High plasma density (> 10¹² cm⁻³) over 0.1 Torr few Torr pressure range



Uniform plasma (1500 W, 125 W/S)





 New application to large area polycrystalline diamond deposition (LSPM - CNRS - University Paris 13)
 Photo : H₂, 0.2 and 1 Torr, 100 W/source





Température électronique en fonction de la distance par rapport au plan de source



➤ T_e constante dans le corps du plasma à partir de x ≥ δ (épaisseur de peau)



High deposition rate as a function of microwave power (O_2 /TMS plasma)

Thickness uniformity of SiOCH films better than 5 % $(O_2 / TMS \text{ plasmas}, \text{ wafer } 2R = 75 \text{ mm})$











Features of the process

- Quasi-<u>Independent</u> control of process parameters
 - -Particle flux (←microwave power)
 - -Energy flux (← independent & individual bias)
 - -Selective pulsed microwave power (plasma excitation mode)
- In-situ processing (sequential steps in the
 - same plasma chamber)
 - -Substrate cleaning
 - -Cleaning and conditioning of targets
 - -Deposition process
- 24 MW Applicators No magnetic field behind targets
 - -Reliability / No drift of process parameters
 - -Sputtering of magnetic materials

Thin film materials

- Complex compounds (co-sputtering)
- Fully controlled composition



Ternary films grown - Mg₂(Si,Sn) - Thermoelectric material

Process parameters : 2 kW, 1 mTorr, 350 /420/220 V (Mg/Si/Sn), $V_S = V_f$, 2h, d = 12 cm

Fully controlled stoichiometry

Controlled doping content



X-ray diffraction pattern for Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} solid-solution



Variation of charge concentration with Sb doping



□ Magnesium hydride $MgH_2 \rightarrow Mg_7TMH_x$ hydrides (TM - transition metal)

- Lower desorption temperature (~160°C) than MgH₂ (360°C)
- High storage capacity (i.e. $\sim 5.5 \text{ wt.\%}$ for Mg₇TiH_x) comparable to MgH₂ (i.e. $\sim 7 \text{ wt.\%}$)

Methods for MgH₂ thin films synthesis

- Ex-situ process
 - Mg deposition + High Pressure hydrogenation
- <u>In-situ process</u> (direct synthesis)
 - RF reactive sputtering (mTorr Ar/H₂)
 - Activated RE (0.2 mTorr H)

Main issues

- MgTM no stable phase → in-situ hydrogenation is mandatory
- <u>In-situ process</u>: incomplete hydrogenation (%MgH₂ ~40-80 mol%)



SEM fracture cross-sectional image (a) and XRD pattern (b) of film deposited in pulsed mode (see hereafter)

Microwave plasma / Process flexibility

- Higher control of the process leading to the optimization of the MgH₂ content





Magnesium hydride MgH₂ deposited by reactive sputtering

□ Hybrid excitation mode: control of the <u>Flux</u> & <u>Energy flux</u> of the most particles providing energy on the deposition surface



Energy flux reduced of 80% - T_{off}



Energy flux for different sets of T_{on} - T_{off} (normalized to the energy flux of the entirely continuous mode CW-CW)

MgH₂ content as a function of excitation mode for different substrate temperatures [≥ 98 mol% for 1-2 (ms) cycle]

Optimization of the MgH₂ content by the management of the energy through substrate temperature (thermal energy) and pulsed excitation mode (local and transient energy)



Avantages

- Configurations très variées (compactes ou étendues) pour l'obtention des plasmas homogènes sur grandes dimensions
- Absence d'électrodes contamination limitée, pas de bombardement des surfaces (gaines)
- Polarisation indépendante des surfaces sans incidence sur l'impédance du plasma (contrairement aux décharges RF capacitives)
- Plasma pulsé sans problèmes d'accord d'impédance
- Large domaine opératoire
 - Haute densités (procédés grande vitesse) ou basses densités (fiable température de gaz)
 - Pression de 10⁻¹ mTorr jusqu'à la pression atmosphérique
 - Puissance de 100 mW à 6 kW
 - Possibilité ECR (hautes densités à très basse pression)

Inconvénients

Fenêtre diélectrique (injection des micro-ondes, passage sous vide)

