

# Caractérisations résolues en temps du transport des atomes pulvérisés neutres et ionisés en procédé HiPIMS : fluorescence induite par diode laser et spectrométrie de masse

Ecole technologique des plasmas froids

15<sup>e</sup> journées du réseau

Ludovic de Poucques

01/10/2020



# Plan

## Introduction

Pulvérisation cathodique magnétron, HiPIMS, transport des atomes neutres, objectifs.

## Dispositif expérimental : TR-TDLIF (Time Resolved-Tunable Diode Laser Induced Fluorescence)

Montage optique, résolution temporelle

## Déterminations des fonctions de distribution des atomes neutres W et Ti par TR-TDLIF

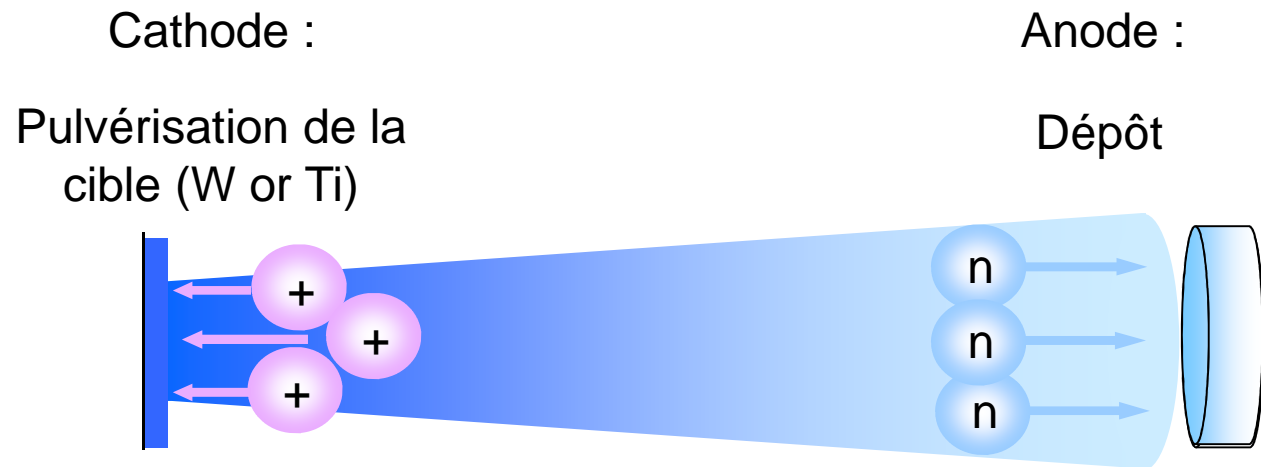
## Détermination de la fonction de distribution des ions Ti<sup>+</sup> par spectrométrie de masse

Résolution temporelle

# Introduction

## Pulvérisation cathodique

- Décharge DC de type diode :



- Limite : pression (qq  $10 \text{ Pa} < P < \sim 1000 \text{ Pa}$ )

➔ Transport très collisionnel (diffusion vers la paroi, atomes de faible énergie)

- Baisser la pression

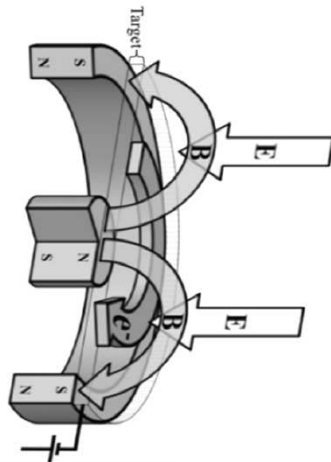
➔ grand  $I_{pm}$  des  $e^-$ , tension d'amorçage élevée,  $U_{décharge}$  élevée, instabilités

# Introduction

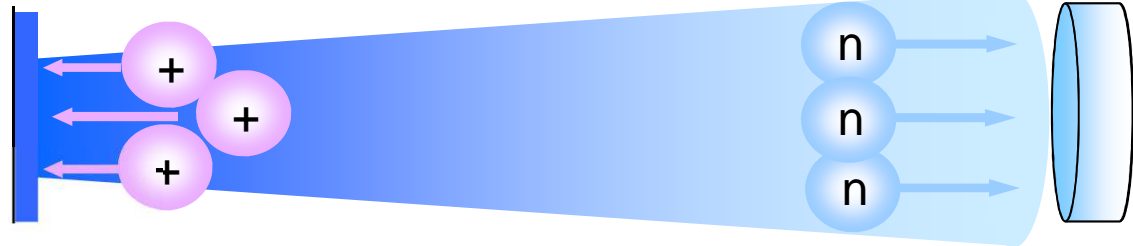
## Pulvérisation cathodique magnétron

Pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dc-MS or rf-MS) :

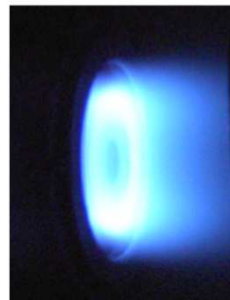
- Développée depuis les années 70 pour des applications en microélectronique
- Très largement utilisée pour le dépôt de couches minces (métaux, oxydes, nitrures, céramiques, etc)



Pulvérisation de la cible (W or Ti)



Piste de pulvérisation



→ magnétron :  $\vec{V}_d = \frac{\vec{E} \times \vec{B}}{B^2}$  Basse pression (0.1 Pa < P < 1 Pa)

# Introduction

## Pulvérisation cathodique magnétron

Pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dc-MS or rf-MS) :

- dc-MS or rf-MS : degré d'ionisation des atomes pulvérisés est très faible ( $\sim < 1\%$ ).

↳ Atomes pulvérisés restent essentiellement neutres (entre la cible et le substrat)  
(ions contribuent peu au dépôt)

↳ Dans le but de développer des nouvelles applications (e. g. dépôts conformes sur des substrats complexes : 3D), il est nécessaire de ioniser les atomes neutres pulvérisés (contrôler leurs trajectoires et énergies)



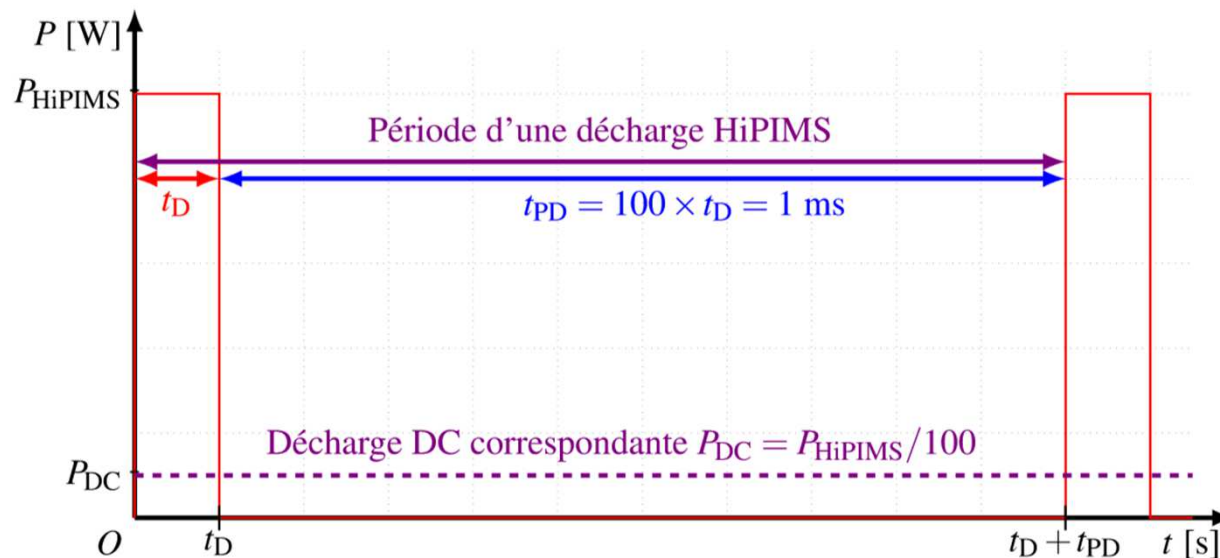
HiPIMS : High Power Impulse Magnetron Sputtering  
(Développé à la fin des années 90)

# Introduction

## Procédé HiPIMS : étudié depuis le début des années 2000

HiPIMS: high power impulse magnetron sputtering

But : ioniser directement la vapeur par un plasma magnétron très dense afin de réduire considérablement la longueur d'ionisation des atomes pulvérisés.



Décharge DC pulsée haute puissance  
(10-100 fois plus grande qu'en DCMS)

Temps de décharge ( $10 \mu\text{s} < t_D < 100 \mu\text{s}$ )  
et temps de post-décharge ( $t_{PD} \sim 1 \text{ ms}$ )

Limite les passages à l'**arc** électrique et  
l'**échauffement** de la cible

Cathode 2 pouces :

HiPIMS :  $U \sim 1 \text{ kV}$  et  $I \sim \text{qq } 10 \text{ A}$

(DCMS :  $U \sim \text{qq } 100 \text{ V}$  et  $I \sim \text{qq } 100 \text{ mA}$ )

Taux d'ionisation de l'ordre de qq 10%

# Introduction

## Procédé HiPIMS : étudié depuis le début des années 2000

HiPIMS: high power impulse magnetron sputtering

But : ioniser directement la vapeur par un plasma magnétron très dense afin de réduire considérablement la longueur d'ionisation des atomes pulvérisés.

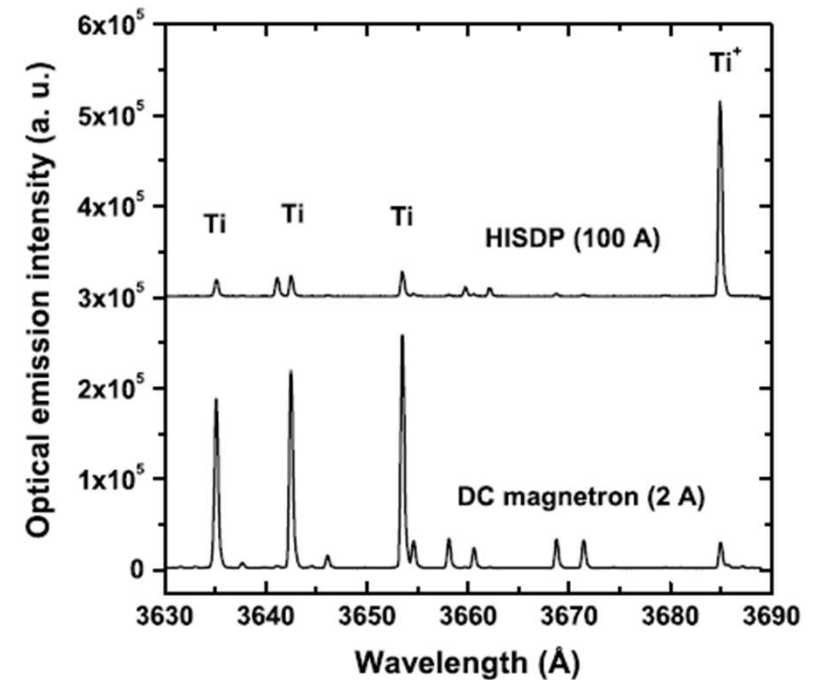
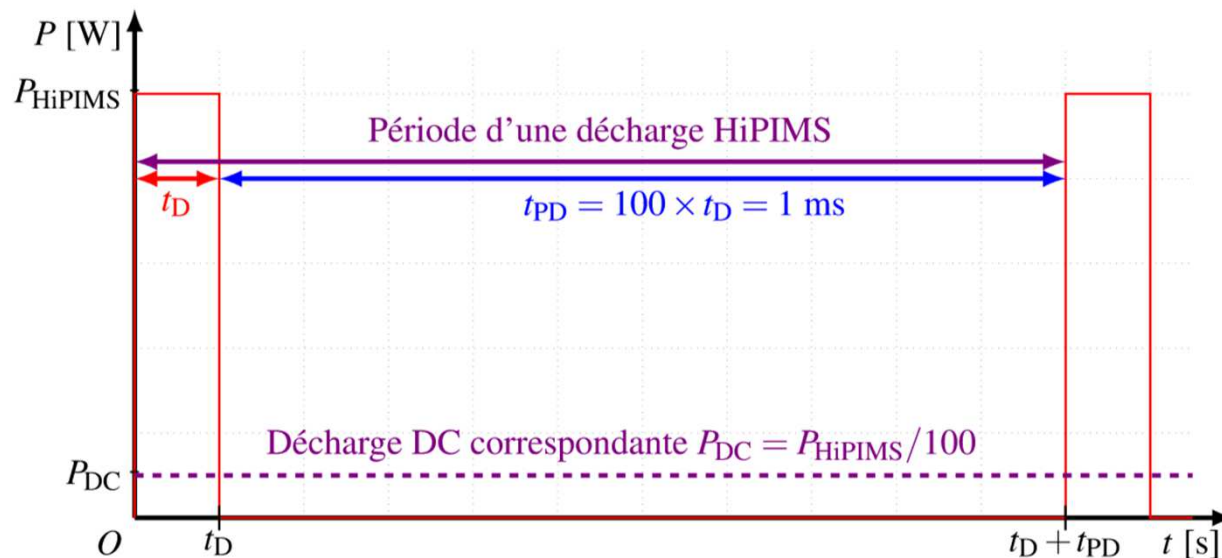


Figure 7. OES spectra obtained in the high power pulsed regime (HPPMS: average magnetron power during the pulse = 50 kW) and in continuous magnetron mode (dc magnetron power = 500 W).  $P_{\text{Ar}} = 4 \text{ Pa}$  and  $z = 2 \text{ cm}$ .

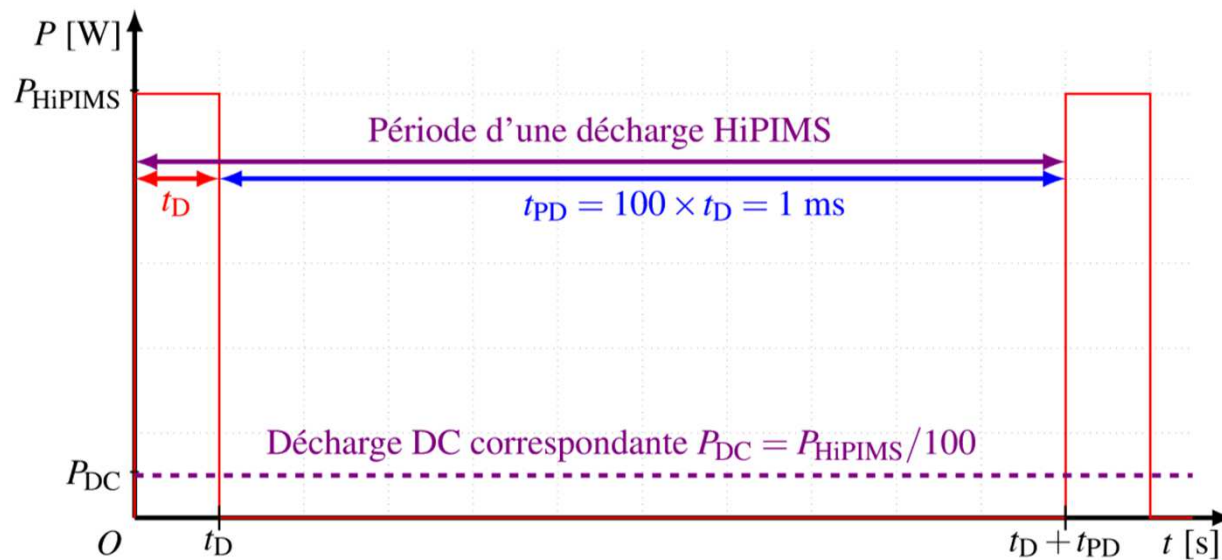


# Introduction

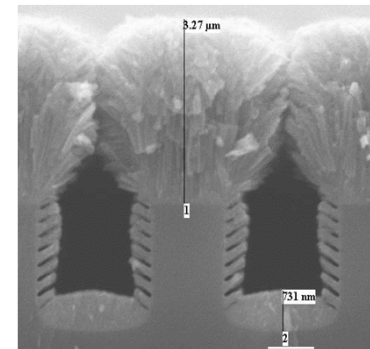
## Procédé HiPIMS : étudié depuis le début des années 2000

HiPIMS: high power impulse magnetron sputtering

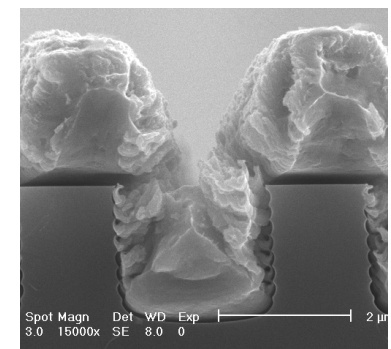
But : ioniser directement la vapeur par un plasma magnétron très dense afin de réduire considérablement la longueur d'ionisation des atomes pulvérisés.



## Dépôt sur substrat complexe



DCMS



HiPIMS

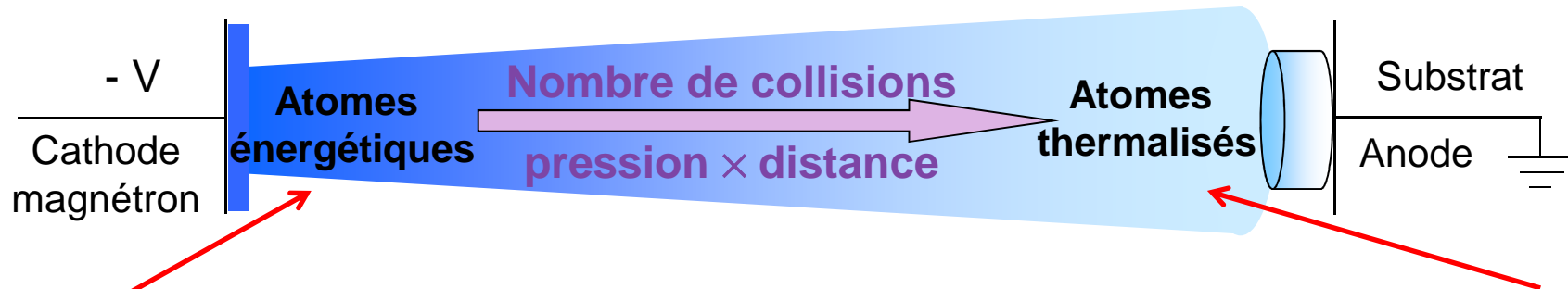
Polarisation pour contrôler les ions.

Difficile de contrôler les neutres et une fraction importante subsiste (caractérisation du transport).



# Introduction

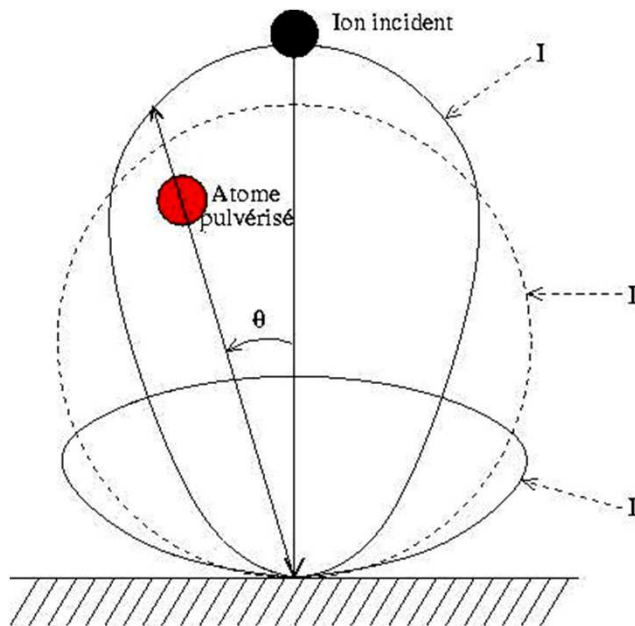
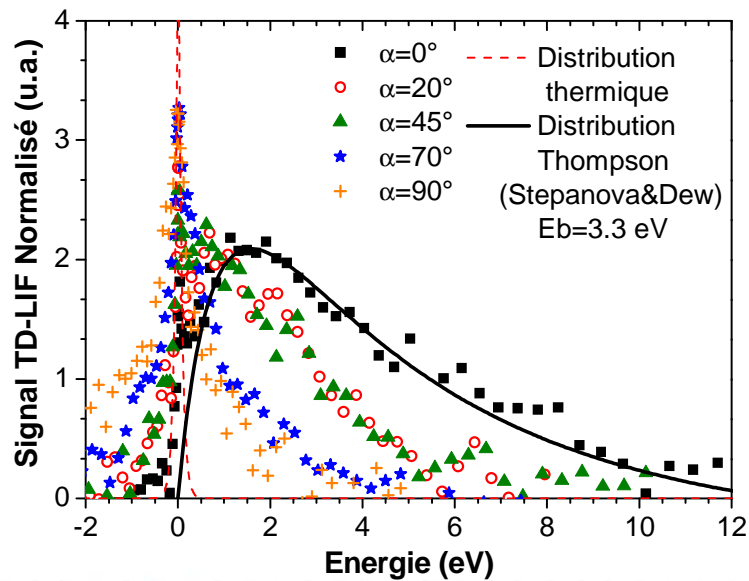
## Transport des atomes neutres pulvérisés



$\varepsilon : qq \text{ eV}$

$\varepsilon : qq \text{ 0.01 eV}$

### (Distribution de Thomson)



$\sim N(\theta) = N_0 \cos(\theta)$  (cas II: cosinus)

$N_0 = N(\theta=0)$

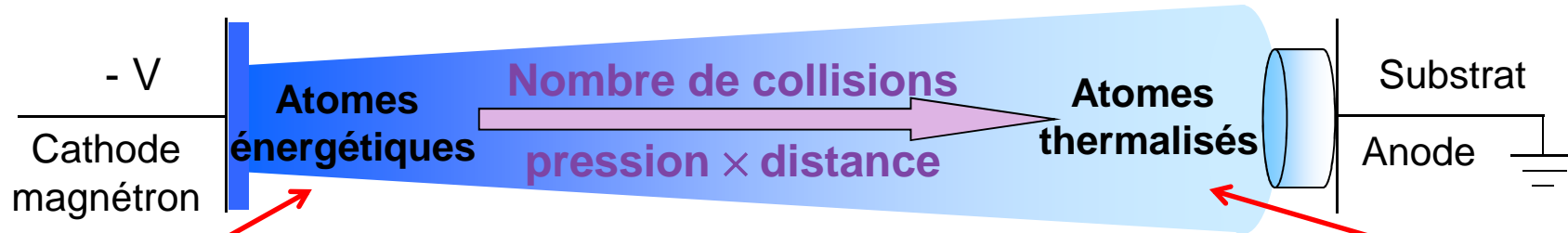
Cas I (sur-cosinus) :  $1 \text{ keV} < E_{\text{ion}}$

Cas II :  $0.3\text{-}0.4 \text{ keV} < E_{\text{ion}} < 1 \text{ keV}$

Cas III (sous-cosinus) :  $0.3 \text{ keV} > E_{\text{ion}}$

# Introduction

## Transport des atomes neutres pulvérisés



$\varepsilon : qq \text{ eV}$   
(Distribution de Thomson)

Transport : fonction de " $p \times d$ ",  
mélange gazeux,  $\sigma(\varepsilon)$

$\varepsilon : qq \text{ 0.01 eV}$

**Transport balistique:**  
Atomes énergétiques (EN)

collisions

**Transport diffusif:**  
Atomes thermalisés (TH)

La connaissance des propriétés des atomes neutres pulvérisés participant aux dépôts est importante pour une meilleure compréhension des processus (interaction plasma-surface en procédé magnétron....)

➔ caractériser finement le transport par diagnostics Laser

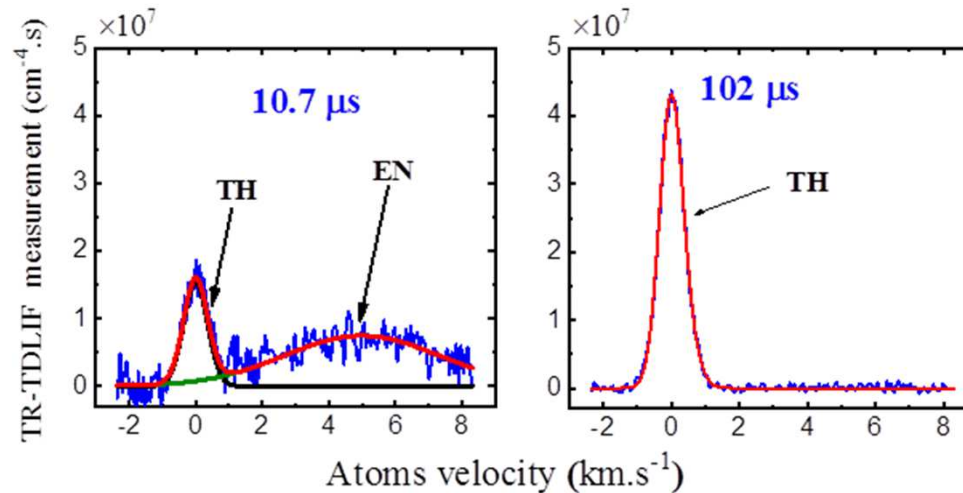
# Objectifs

lpm Ti/Ar :

> 0.5 cm à 4 Pa

> 1 cm à 2 Pa

> 5 cm à 0.4 Pa



**Mettre au point des diagnostics résolus en temps (et l'espace)  
pour caractériser le transport des espèces neutres**

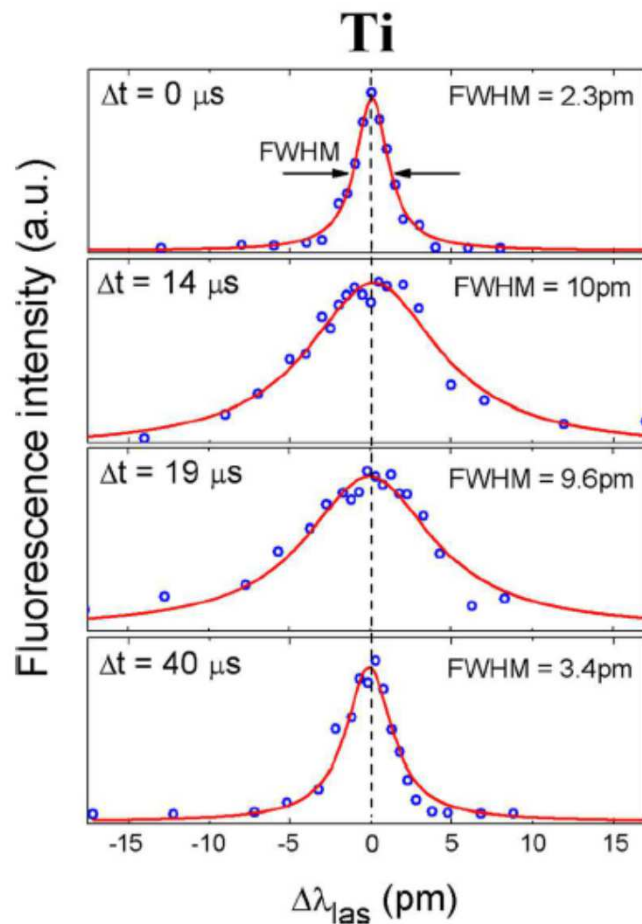
## Procédé HiPIMS

- Dimension temporelle : **cinétique** de transport.
- Bien connaître les **distributions** des espèces (**Δt** pour bien séparer les populations).
- Prise en compte dans les **modèles** (données d'entrée, benchmark, affiner les sections efficaces à relativement basse énergie (<10 eV)).

# Objectifs

Literature : some TR laser measurements on neutral sputtered atoms in HiPIMS

Ex. 1 : Palmucci M. et al., JAP 114, 113302 (2013)



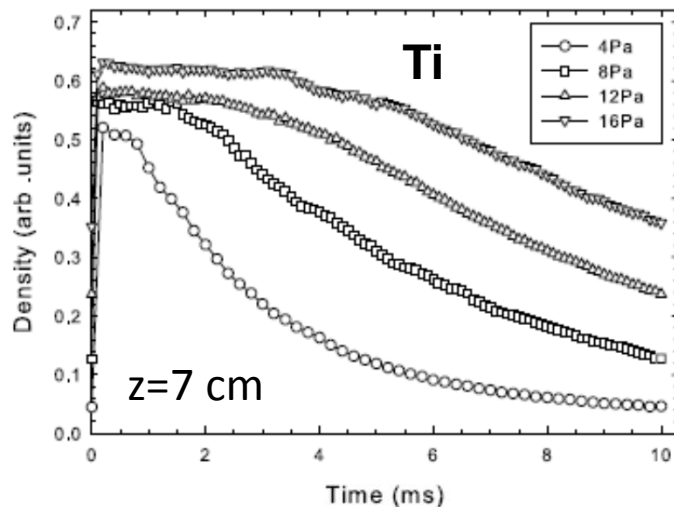
TR-LIF measurements with a dye laser  
(pumped by Nd:YAG laser at 532 nm) :  
 $305 \leq \lambda \leq 330$  nm (DCM dye)

LIF : space-resolved measurements

In this work : distribution of  $v_{//}$  is considered  
And the laser linewidth is  $\sim 0.8$  pm ( $\sim$  Doppler broadening)

# Objectifs

Literature : some TR laser measurements on neutral sputtered atoms in HiPIMS



Ex. 2 : Sushkov V. et al., PSST 22, 015002 (2013)

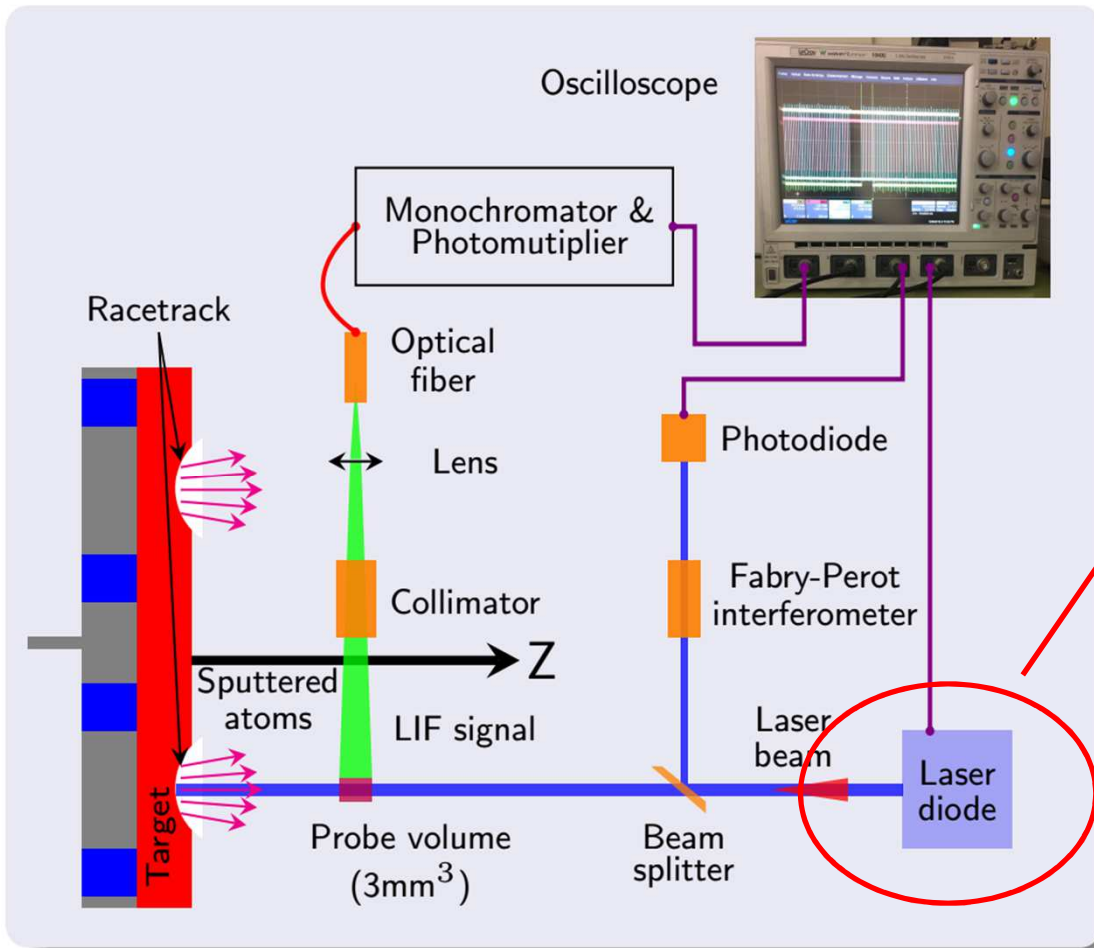
TR-TDLAS measurements with a single mode DL (Toptica Photonics DL 100) :  
 $\lambda = 398.18$  nm

LAS : information is averaged along laser beam which is not suitable to probe an inhomogeneous plasma like in magnetron discharge (close to the target and/or at very low pressure)

Most of laser experiments : distribution of  $v_{//}$  is considered ( $v_r$ )

# Dispositif expérimental

## Montage optique



$$T = \left( \frac{\Delta\lambda_{FWHM}}{\lambda_{0i}} \cdot \frac{1}{7.16 \cdot 10^{-7}} \right)^2 \cdot M$$

Elargissement Doppler à 300 K et 400 nm

**~0.5 pm (W) & 1 pm (Ti)**

**Mesure en variant  $\lambda_{laser}(t)$**

(YAG ~0.5 pm      OPO~2 pm)

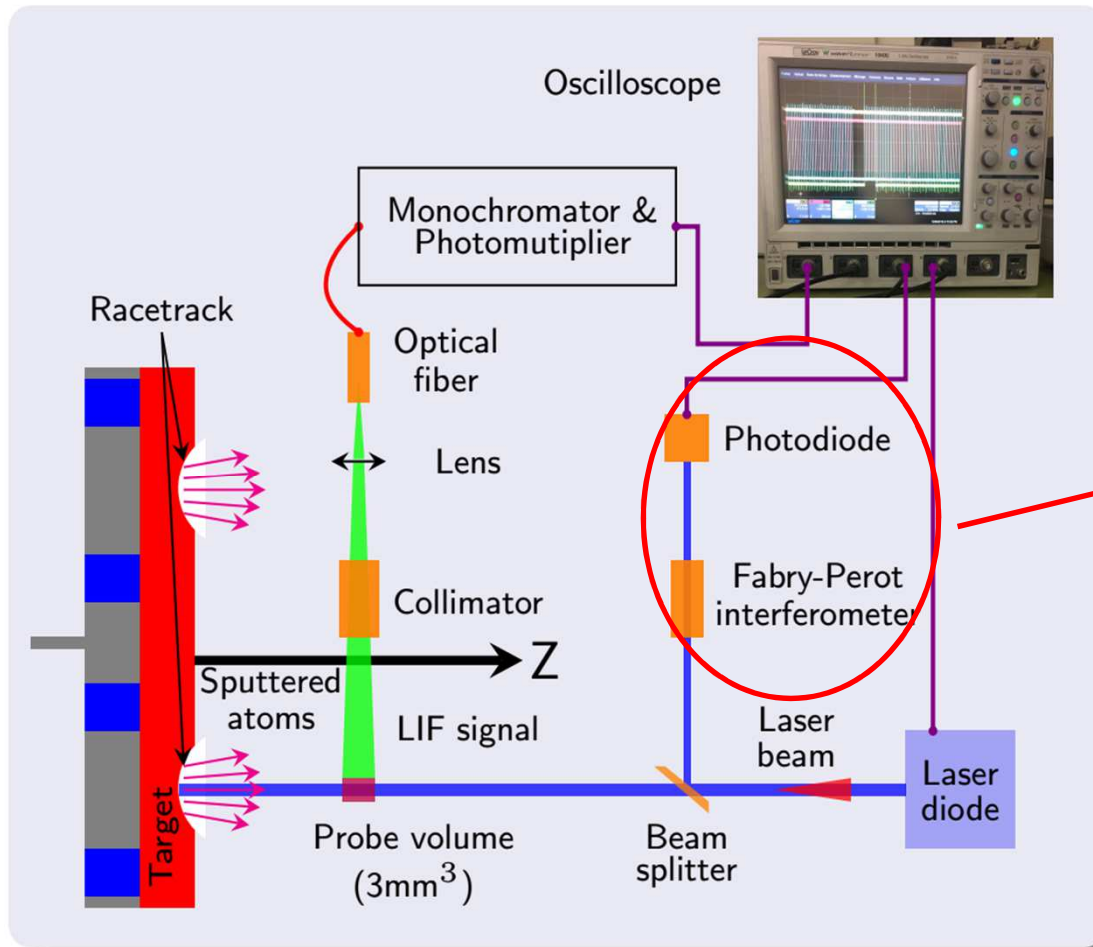
**Diode Laser : haute résolution spectrale  
(~0.005 pm)**

**pas d'élargissement d'appareillage**



# Dispositif expérimental

## Montage optique

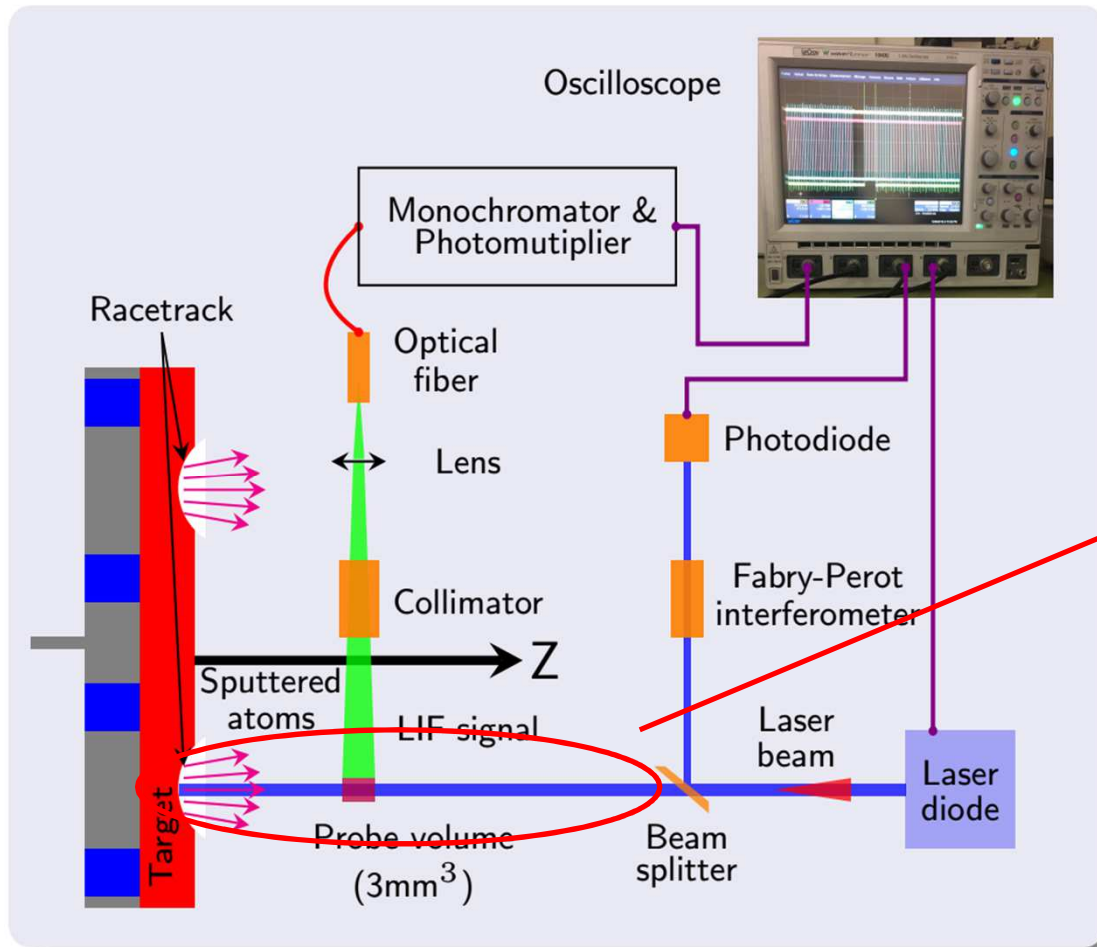


1<sup>er</sup> faisceau (20 %=4 mW) :  
interféromètre Fabry-Pérot ( $\Delta\nu=c/2nL=1$   
GHz : intervalle spectral libre) pour  
calibrer la variation temporelle de la  
longueur d'onde laser ( $\Delta\lambda_{\text{laser}}(t)$ ).



# Dispositif expérimental

## Montage optique

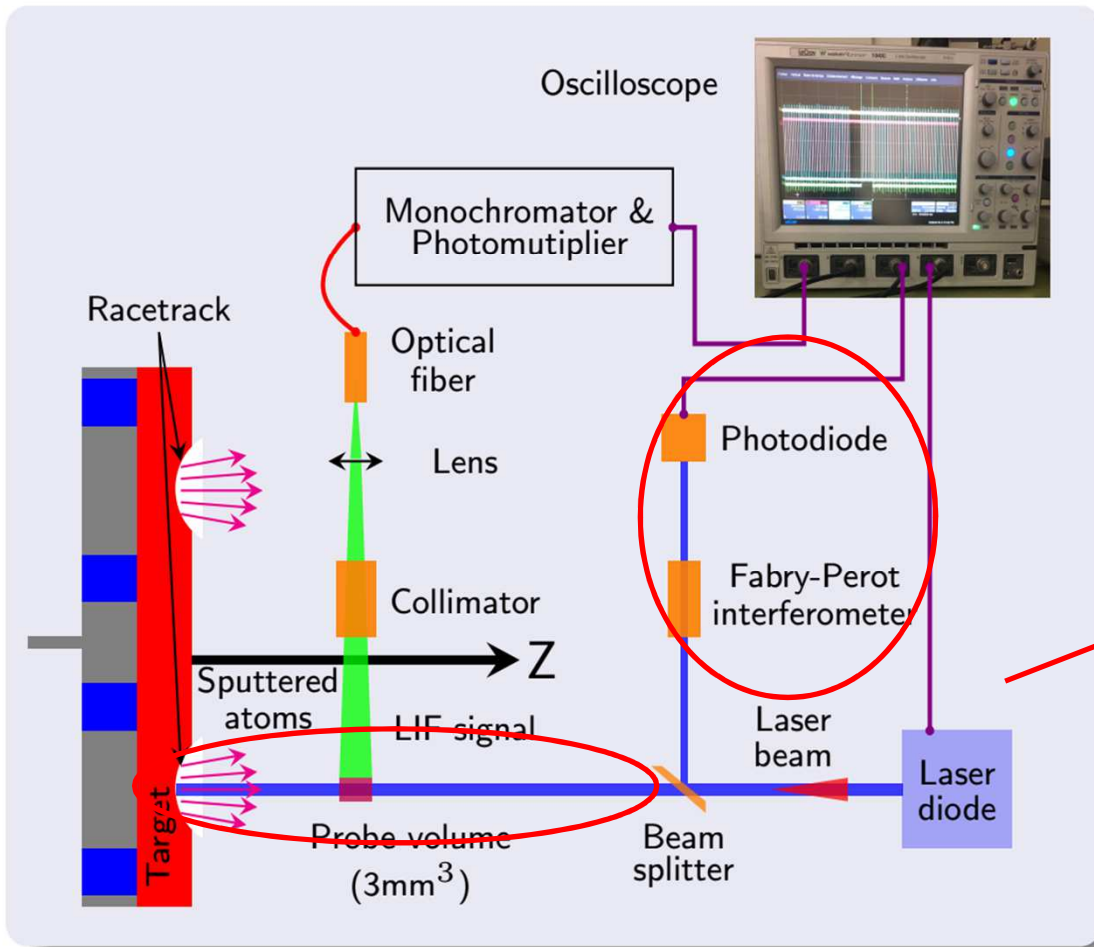


2<sup>ème</sup> faisceau (80 %=16 mW) :

- Réacteur
- Perpendiculairement à la surface de la cible pour mesurer  $v_z$
- Centre de la piste de pulvérisation ( $R_0=1,3$  cm)

# Dispositif expérimental

## Montage optique



Mesure de la projection des vitesses :

**mesures axiales :  $V_z(t)$**

Effet Doppler :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda_{\text{laser}} - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{v_z}{c}$$



$$V_z=0 : \lambda_{\text{laser}} = \lambda_0 = \lambda_{\text{transition}}$$

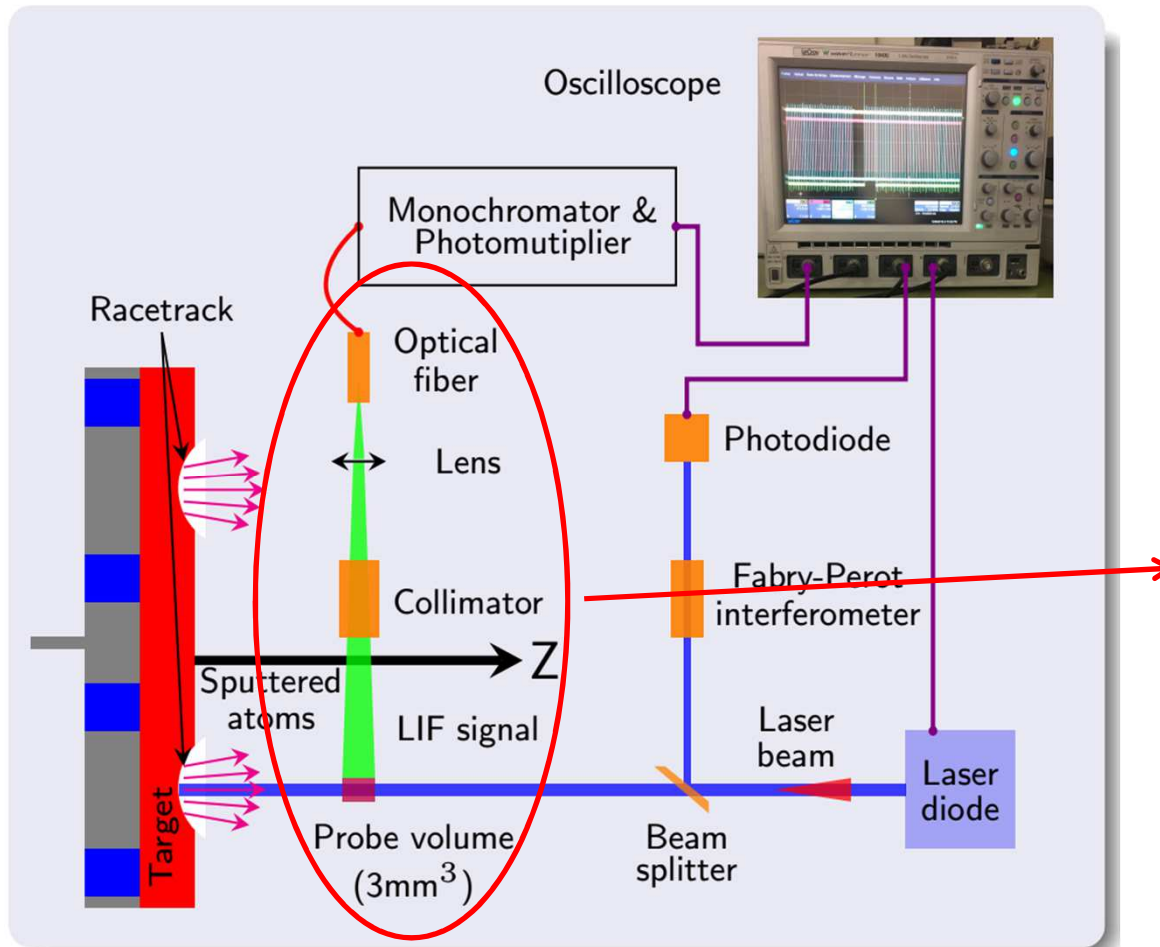
$$V_z>0 : \lambda_{\text{laser}} > \lambda_0$$

$$V_z<0 : \lambda_{\text{laser}} < \lambda_0$$

# Dispositif expérimental

## Montage optique

Systeme de detection + section faisceau DL

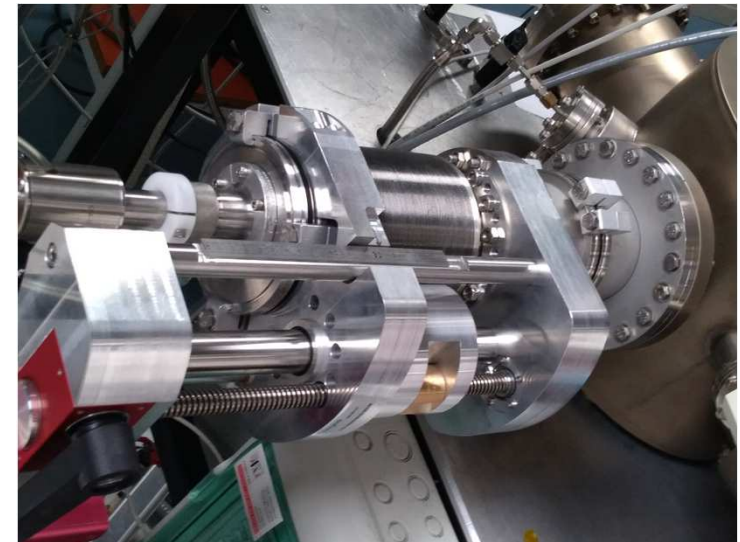


**Volume sondé  $\approx 3 \text{ mm}^3$**

**Résolution spatiale : VDF(z)**

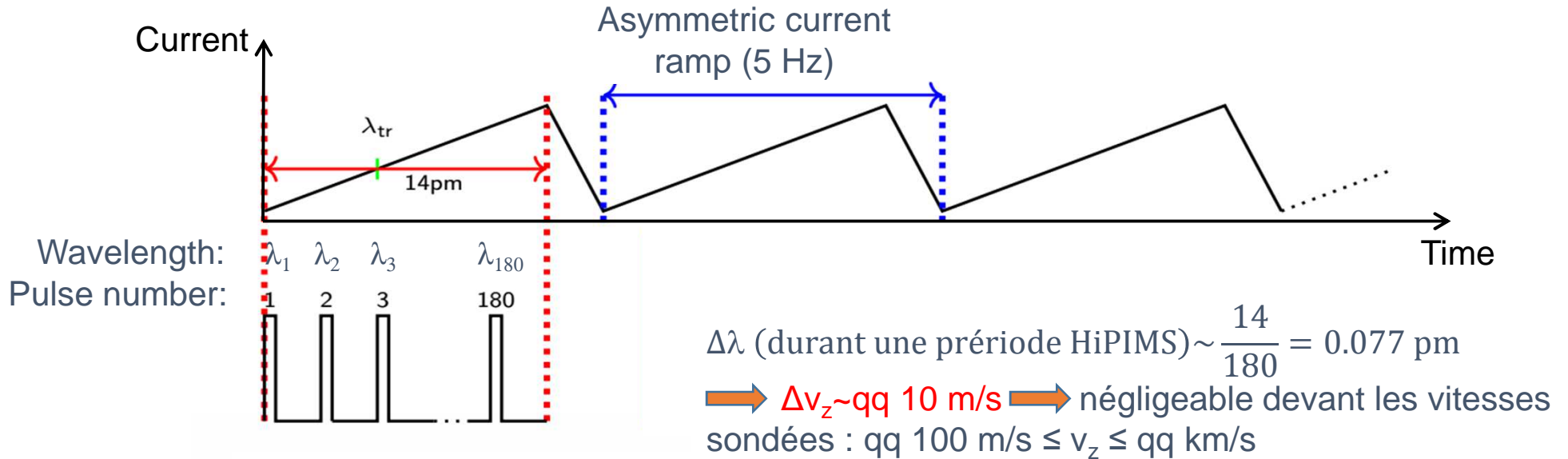
Systeme de detection fixe

Cathode magnétron déplacée grâce à un système soufflet+déplacement linéaire



# Dispositif expérimental

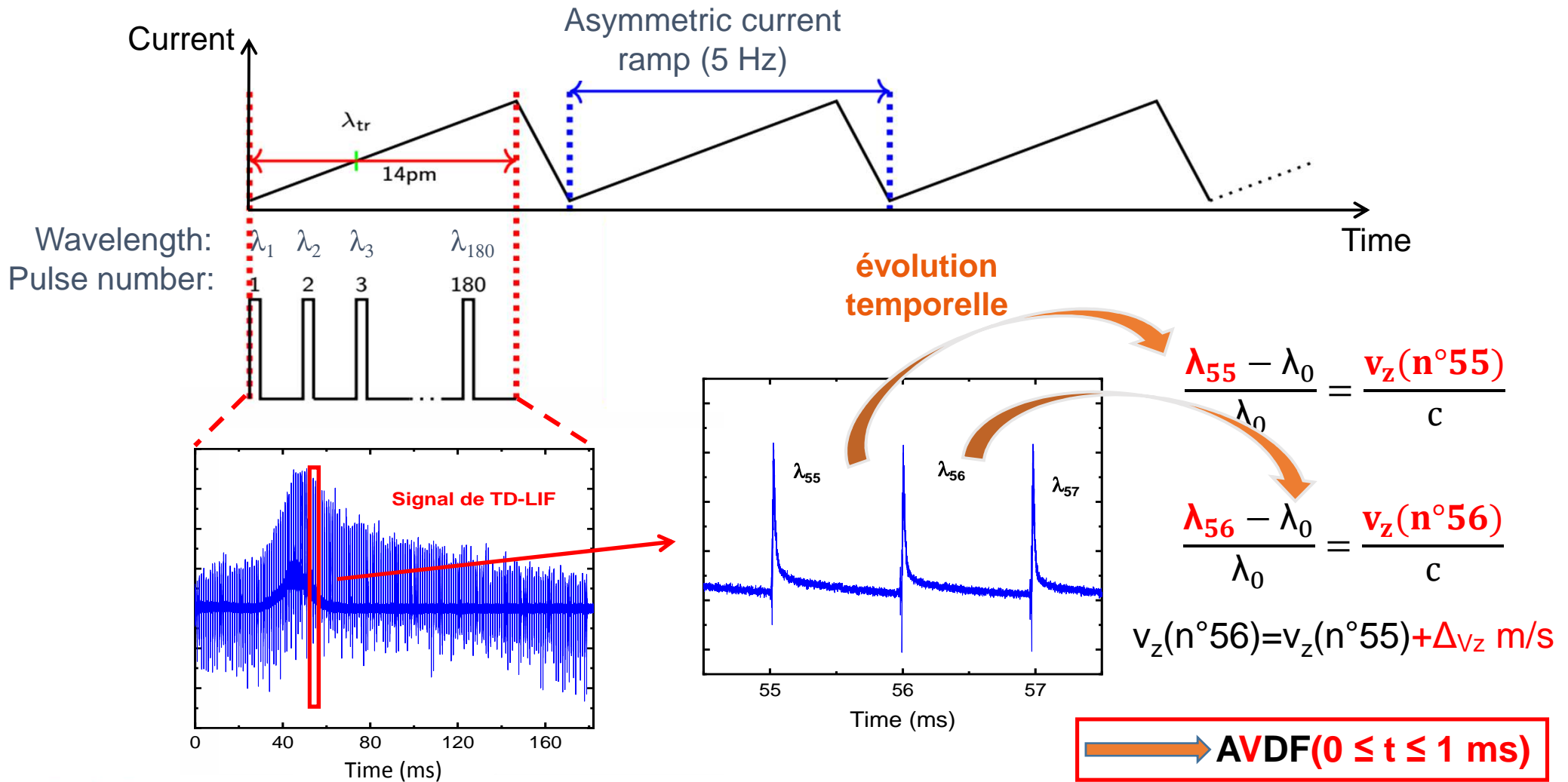
## Résolution temporelle



Période HiPIMS n° 1:	TR-TDLIF	à	$\lambda_{laser} = \lambda_1$	$= \lambda_1$
2:			$\lambda_{laser} = \lambda_1 + 0.077$ pm	$= \lambda_2$
3:			$\lambda_{laser} = \lambda_1 + 2 \times 0.077$ pm	$= \lambda_3$
...				
180:			$\lambda_{laser} = \lambda_1 + 179 \times 0.077$ pm	$= \lambda_{180}$

# Dispositif expérimental

## Résolution temporelle

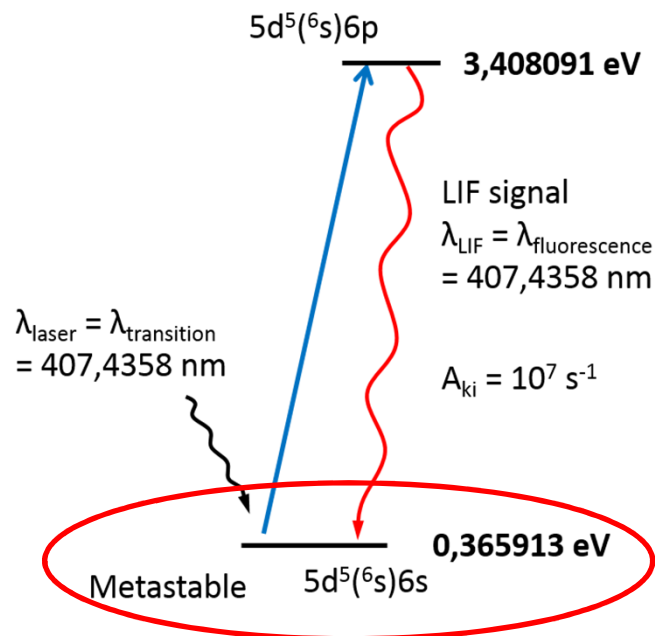


# Atomes **W** par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

$\lambda_0 = 407.4358 \text{ nm}$

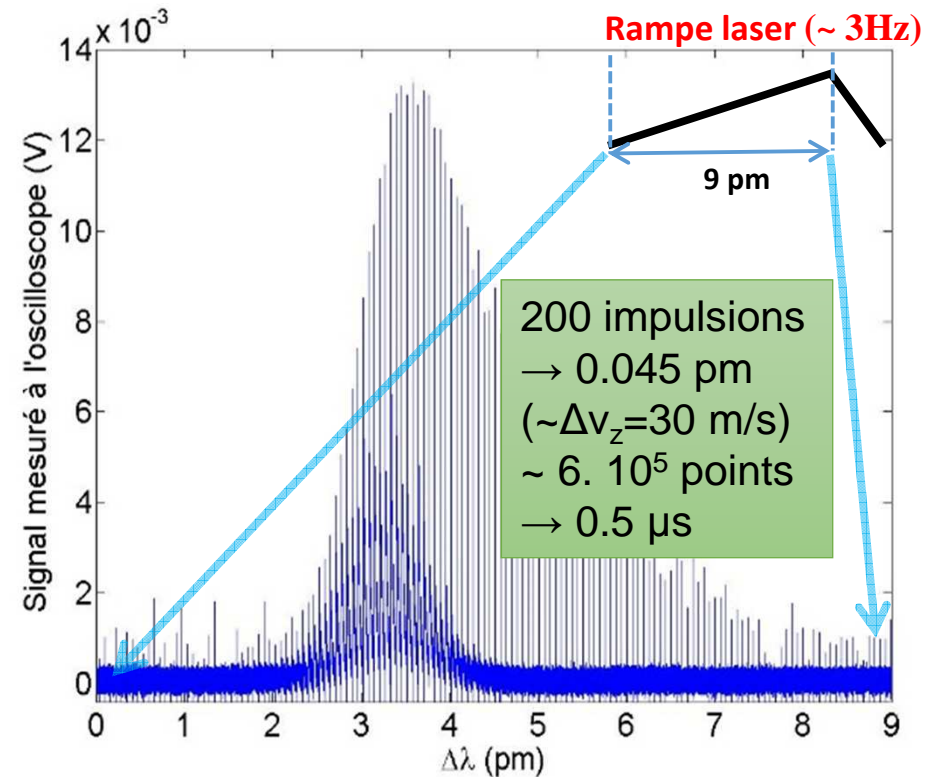
Transition résonante :  $\lambda_{\text{LIF}}(t) = \lambda_{\text{laser}}(t)$



Pas de DL pour sonder l'état fondamental  
 Faible puissance laser (limiter les effets de saturation)

$T_{\text{on}}/T_{\text{off}} : 7.5 \mu\text{s}/1.5 \text{ ms}$

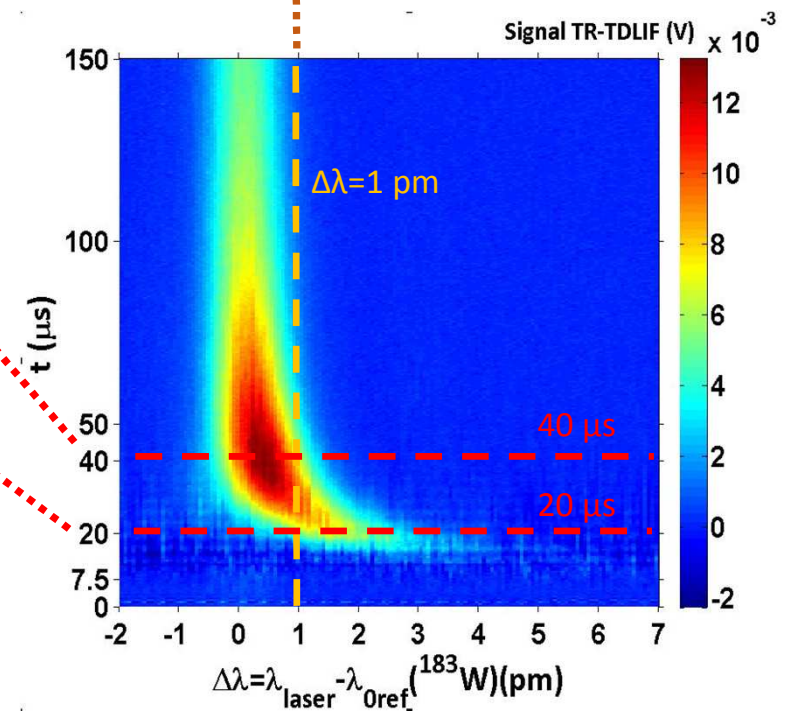
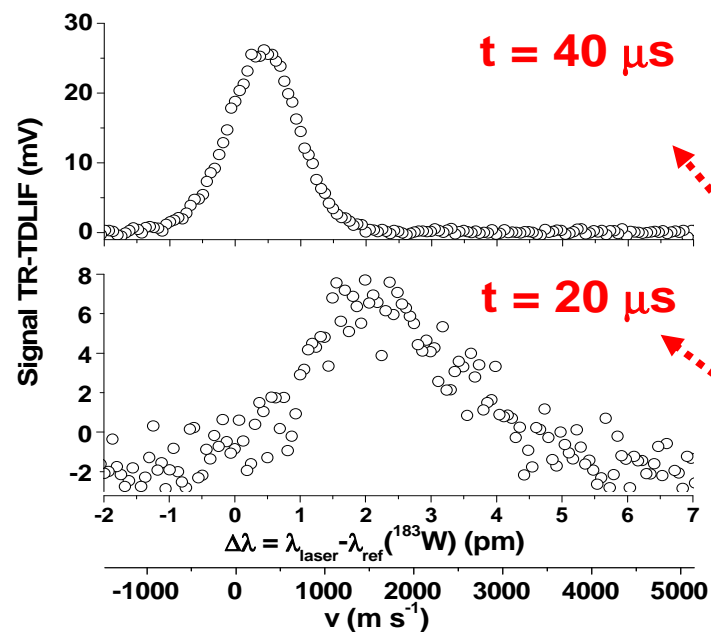
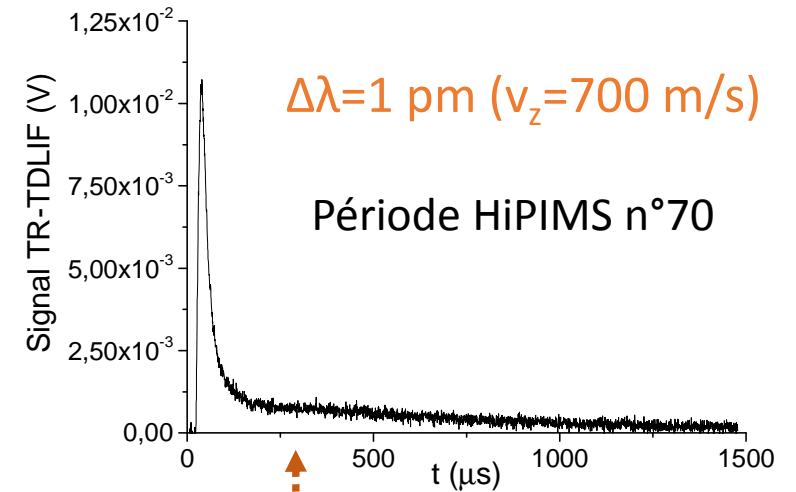
- Court  $T_d$  (7.5  $\mu\text{s}$ ) : séparer les processus de production des atomes et le début du transport





# Atomes W par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF



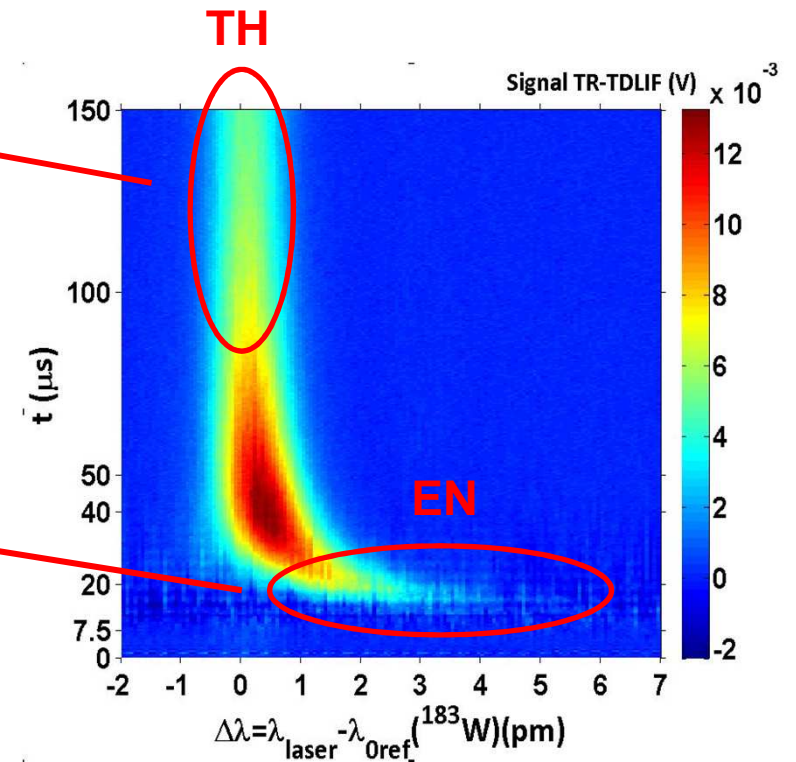


# Atomes W par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

Atomes thermalisés (centrés sur  $v_z=0$ ) :  
distribution isotrope

Atomes énergétiques ( $v_z > 0$ ) :  
distribution anisotrope



# Atomes W par TR-TDLIF

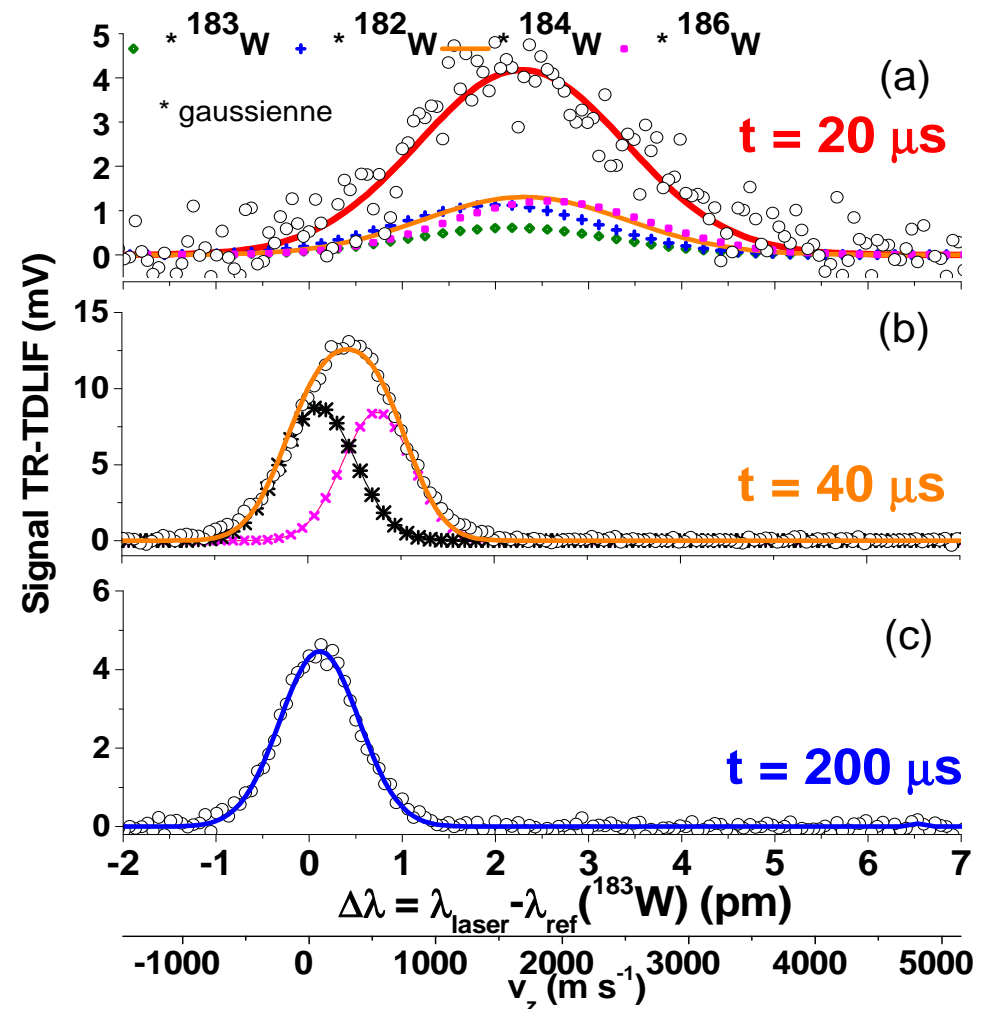
## Analyse des mesures TR-TDLIF

4 isotopes

i	%	$\Delta\lambda(\text{pm})$
$^{182}\text{W}$	26,50	- 0.16 pm
$^{183}\text{W}$	14,31	0 pm
$^{184}\text{W}$	30,64	0.14 pm
$^{186}\text{W}$	28,43	0.40 pm



Analyse automatique :  
2 groupes de 4 Gaussiennes



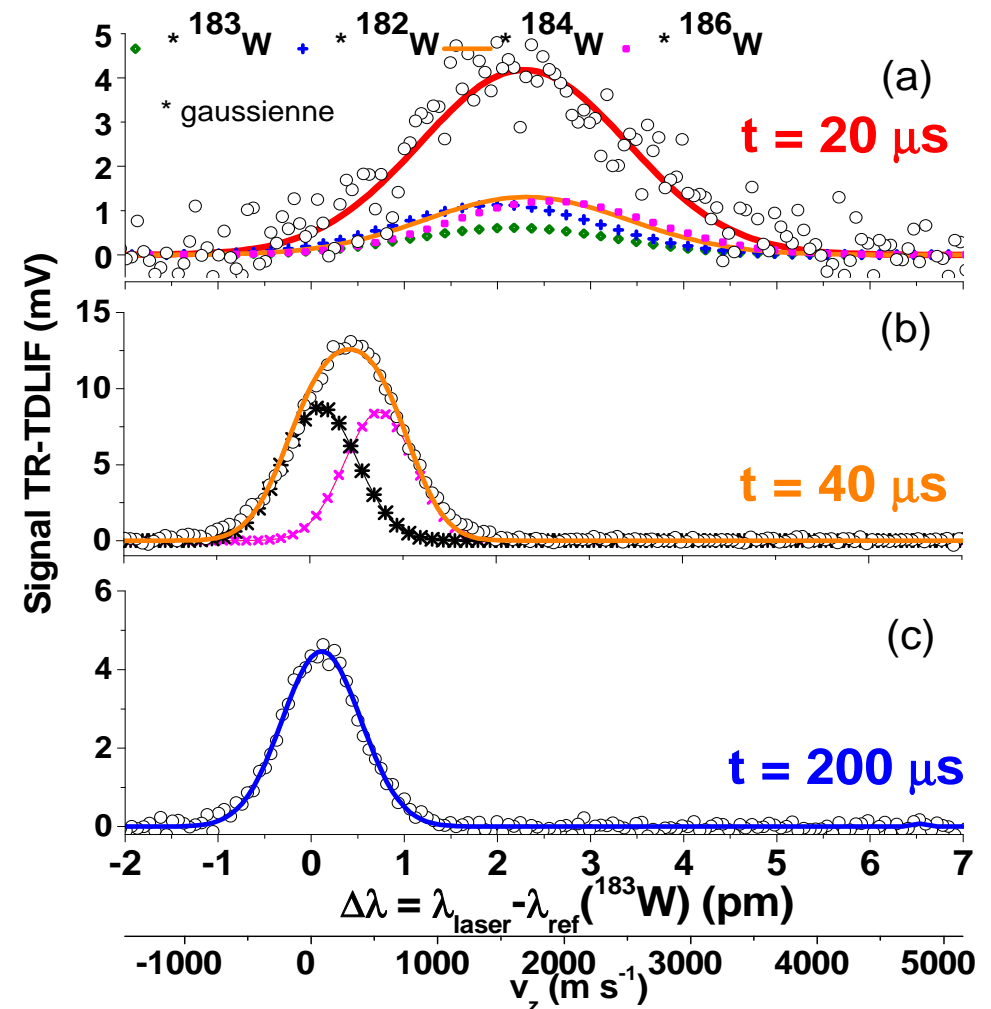
# Atomes W par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

Transport BALISTIQUE  
EN  
(cône de pulvérisation)

Transport MIXTE  
EN + TH

Transport DIFFUSIF  
TH  
(sphère de diffusion)

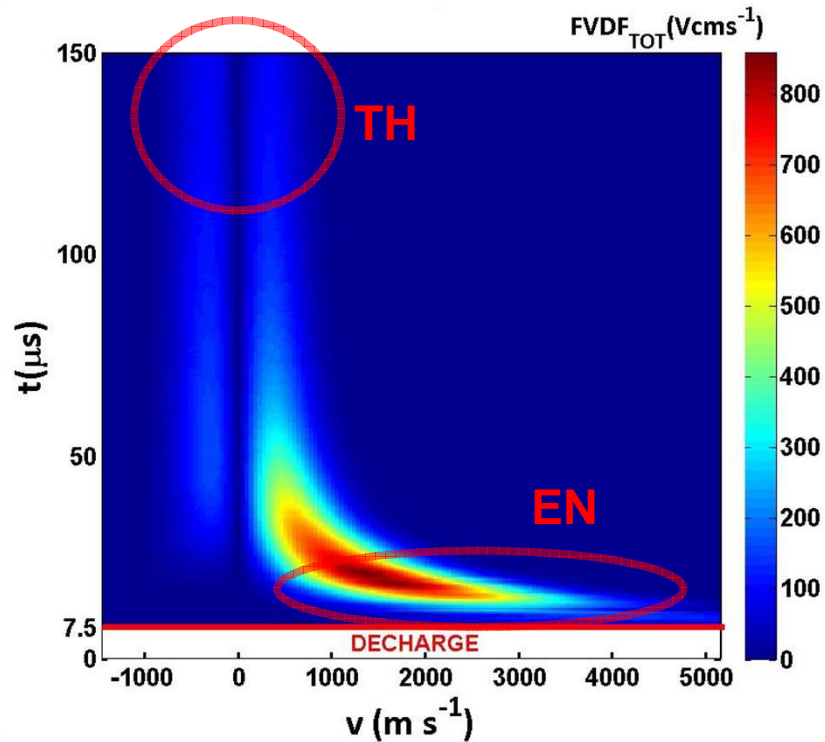


# Atomes W par TR-TDLIF

## Exploitation des mesures TR-TDLIF

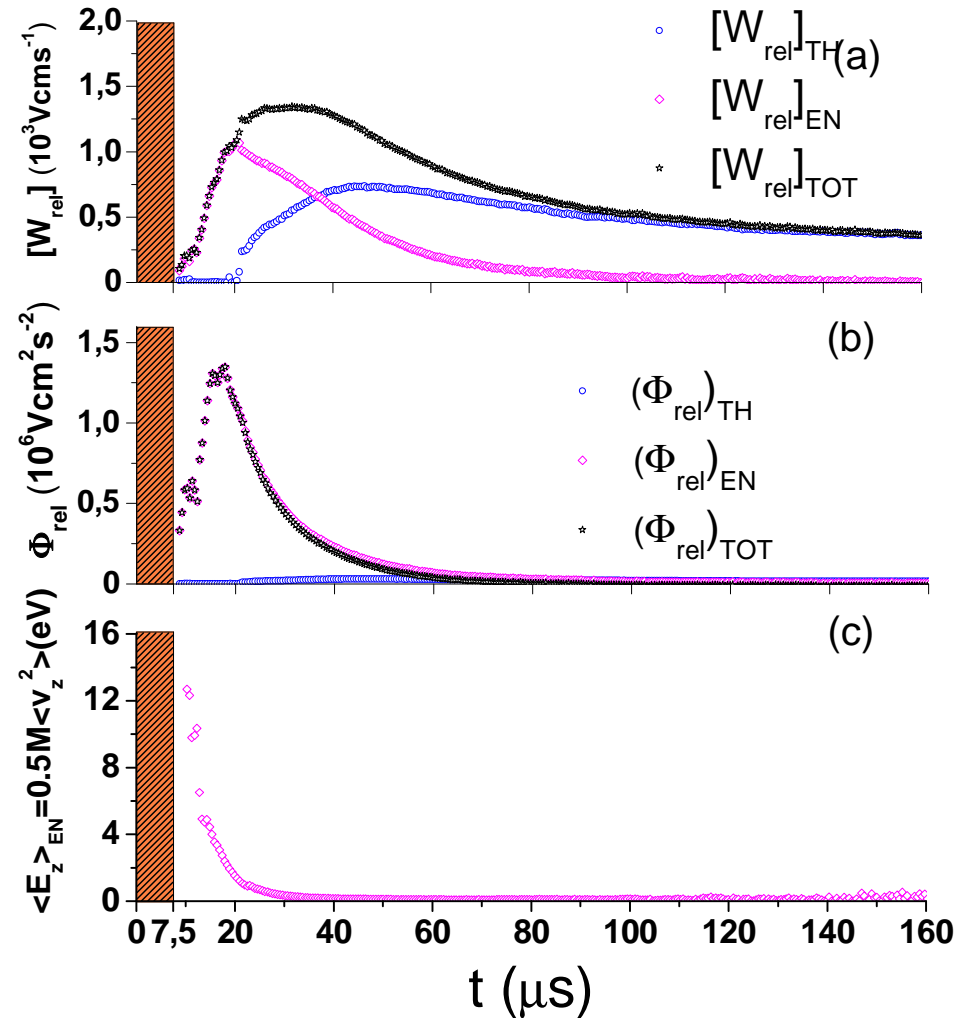
$$FVDF(v_z) = AVDF(v_z) \times v_z$$

$$(W^{183} \times 100 / 14.31)$$



$Z=2$  cm ; 4 Pa ;  $T_{on}/T_{off}$  : 7.5  $\mu$ s/1.5 ms ; <20 W>

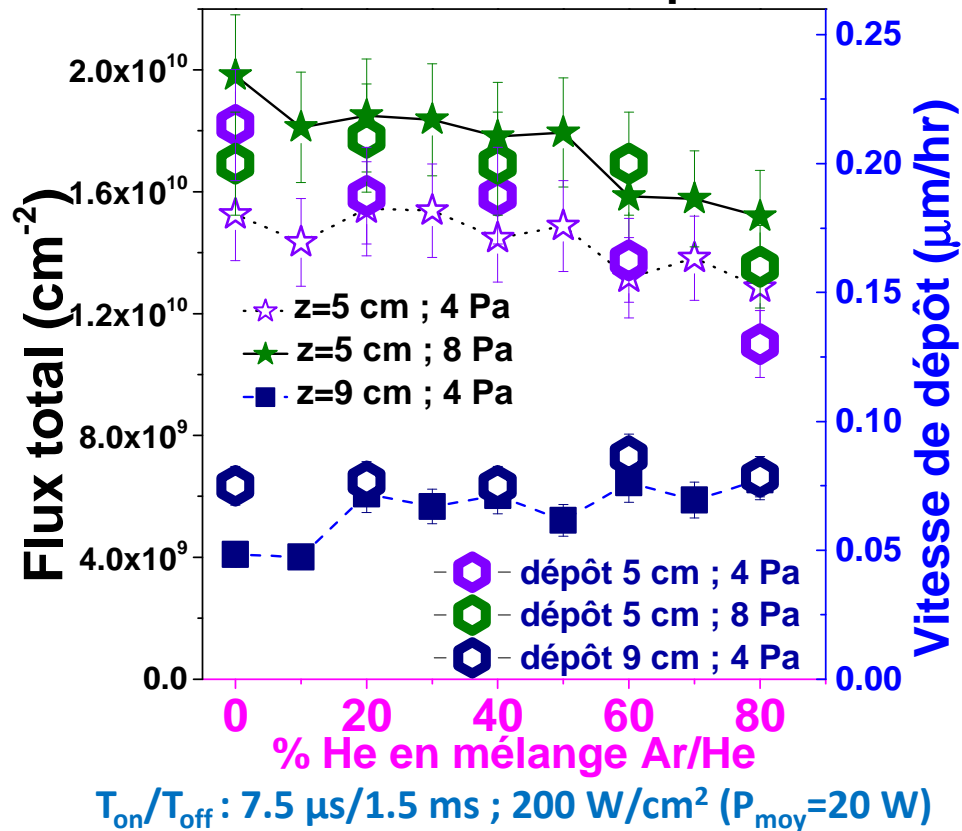
→ Evolutions temporelles de  $[W_{rel}]$ ,  $\Phi_{rel}$ ,  $\langle E_z \rangle_{EN}$



# Atomes W par TR-TDLIF

## Effet de l'He sur le transport

Comparaison flux total dirigé vers le substrat ( $v_z > 0$ ) intégré sur une période HiPIMS et vitesse de dépôt



Mesures représentatives  
→ quantité ions + neutres déposée

- Faible variation  $W^+/W$   
- Faible impact de  $n_e$   
Niveau métastable  $W^m$  de faible énergie ( $\sim 0,36 eV$ )

Validation TR-TDLIF sur  $W^m$

# Atomes W par TR-TDLIF

## Effet de l'He sur le transport

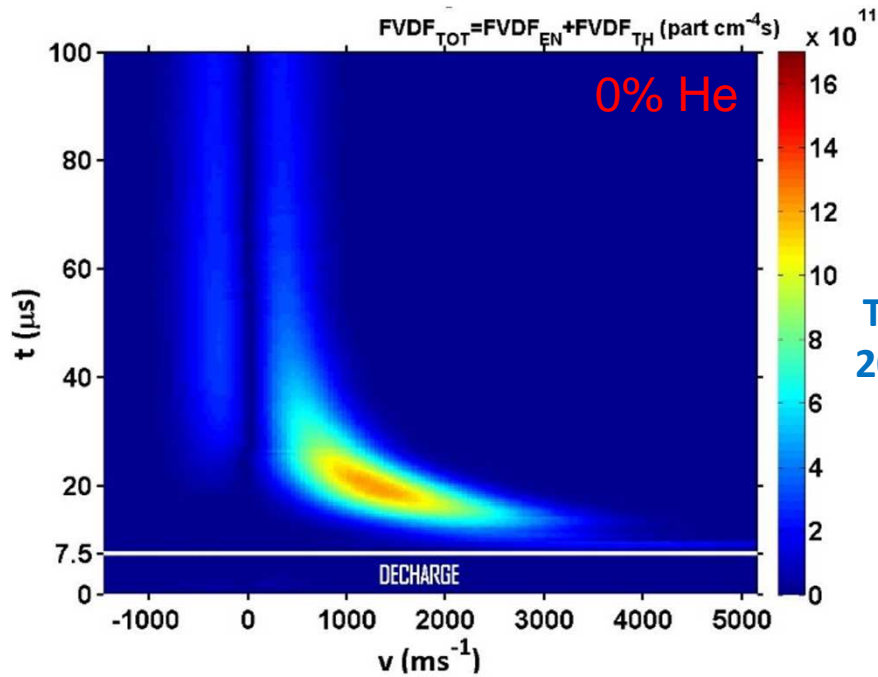
Proche de la cible  $z=1.3$  cm



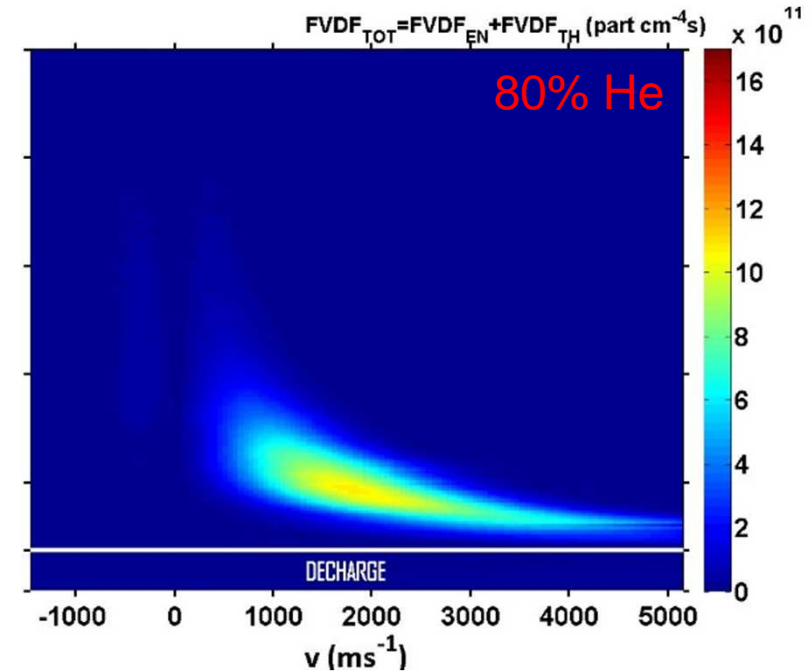
Limiter les collisions



Pulvérisation



4 Pa ;  
 $T_{on}/T_{off}$  : 7.5  $\mu s$ /1.5 ms ;  
 200 W/cm<sup>2</sup> ( $P_{moy}$ =20 W)



$$\frac{I_{max}(80\%He)}{I_{max}(0\%He)} = 0.9$$



Pulvérisation efficace même à 80% He  
 (pas de pulvérisation à 100% He)

Energie d'ionisation  
 Ar = 15.8 eV  
 He = 23.0 eV

# Atomes W par TR-TDLIF

## Effet de l'He sur le transport

Distance  $z=5$  cm de la cible

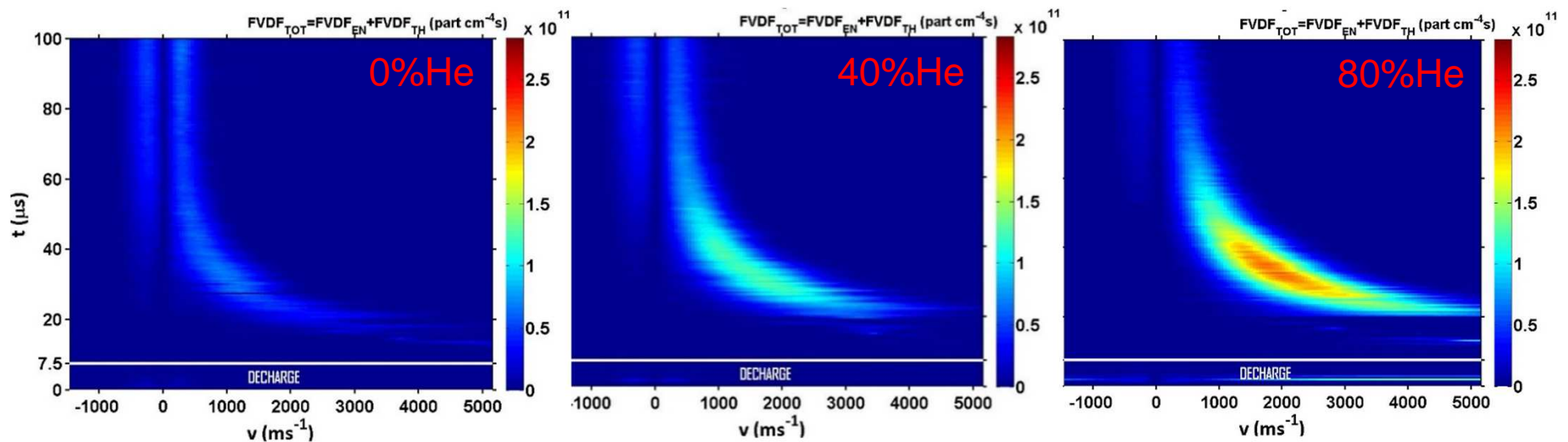


Effet des collisions



Transport

4 Pa ;  $T_{on}/T_{off}$  : 7.5  $\mu$ s/1.5 ms ; 200 W/cm<sup>2</sup> ( $P_{moy}=20$  W)



$$\frac{I_{max}(80\%He)}{I_{max}(0\%He)} = 3$$



Amélioration du transport avec %He



# Atomes W par TR-TDLIF

## Effet de l'He sur le transport

Amélioration du transport avec %He

Lpm W-Ar (4 Pa) ~ 0.3 cm  
Lpm W-He (4 Pa) ~ 0.4 cm

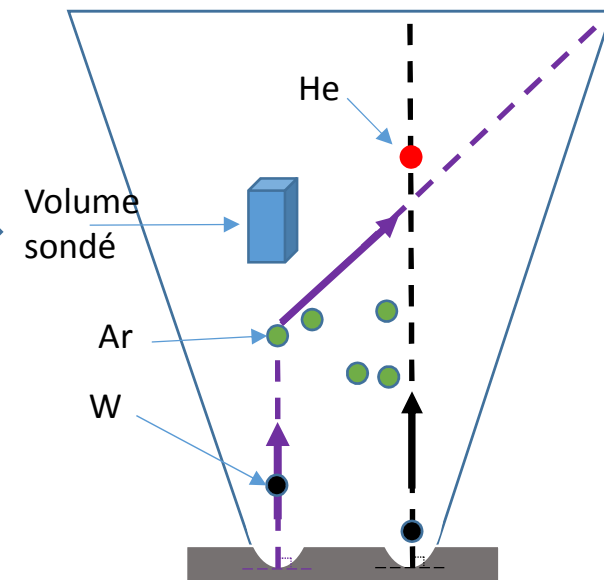
### Transferts d'énergie

W/Ar  $\rightarrow E_f/E_i = 0.71$  (29%)  
W/He  $\rightarrow E_f/E_i = 0.98$  (2%)

W à  
<4 eV>

- Déviation
- Thermalisation

~15 collisions avec Ar  
~100 collisions avec He



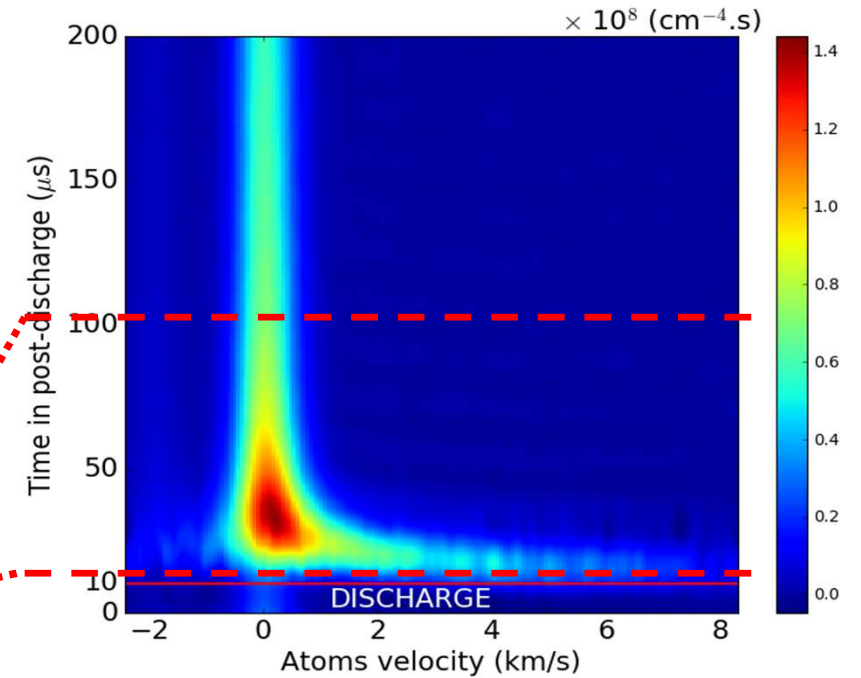
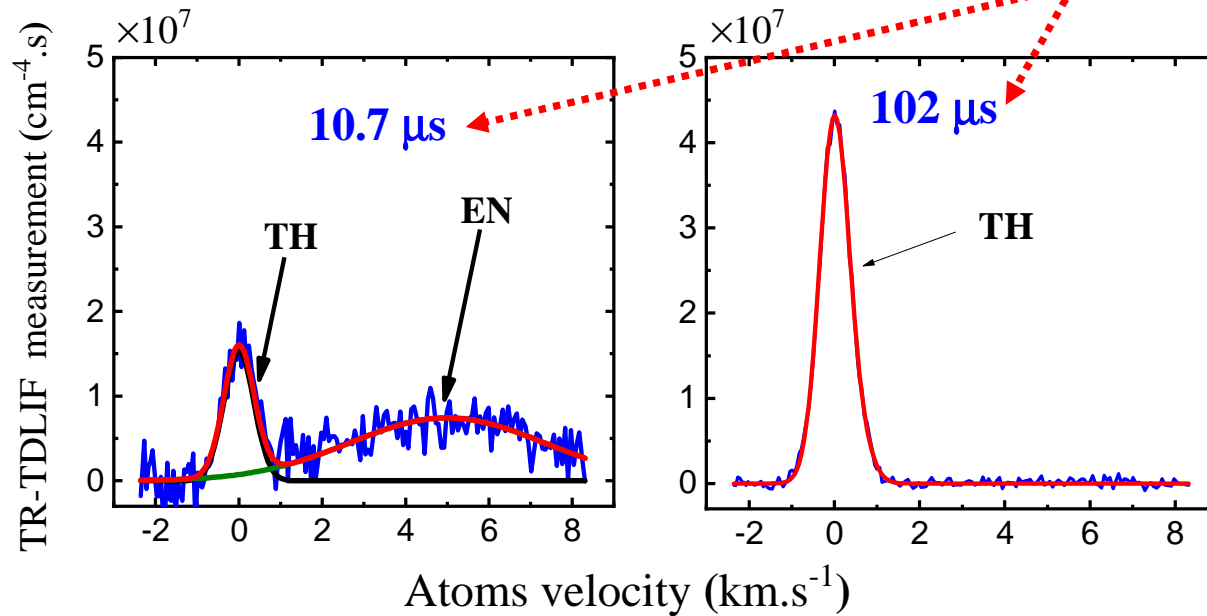
# Atomes **Ti** par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

Transition résonante à 398.170 nm



On sonde l'état fondamental



2,7 Pa ;  $z=1.3 \text{ cm}$   
 $T_{\text{on}}/T_{\text{off}} : 10 \mu\text{s}/1 \text{ ms}$  ;  
350  $\text{W}/\text{cm}^2$  ( $P_{\text{moy}}=70 \text{ W}$ )

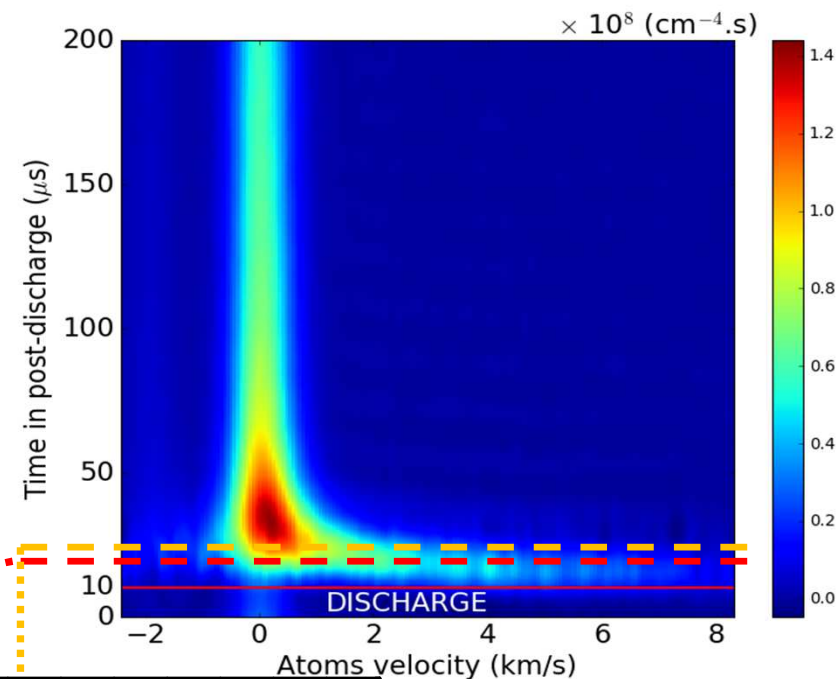
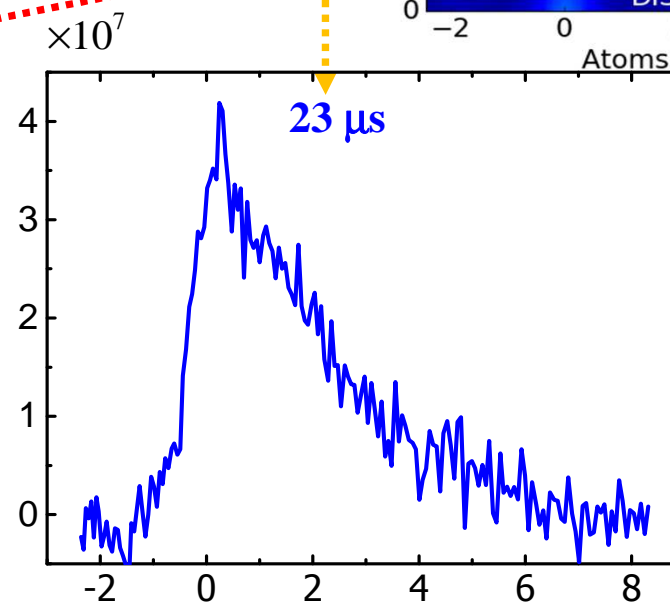
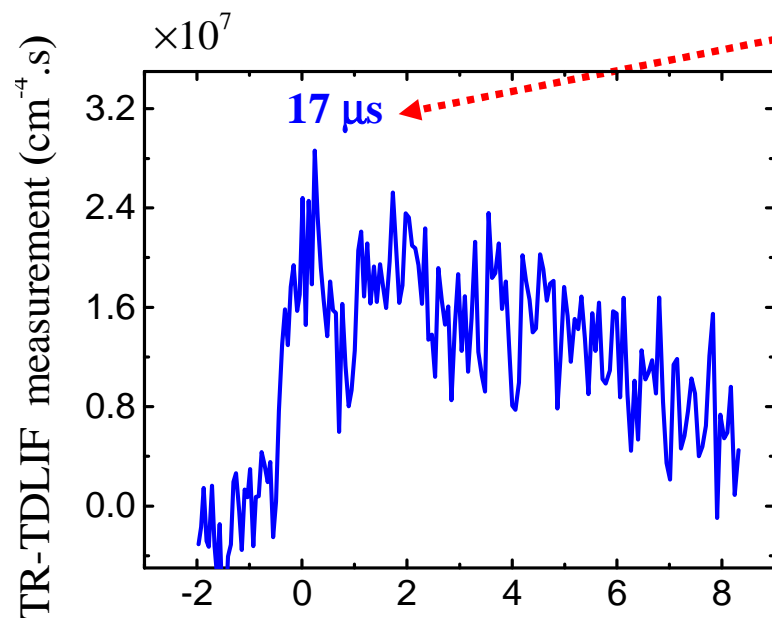
# Atomes **Ti** par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

Transition résonante à 398.170 nm

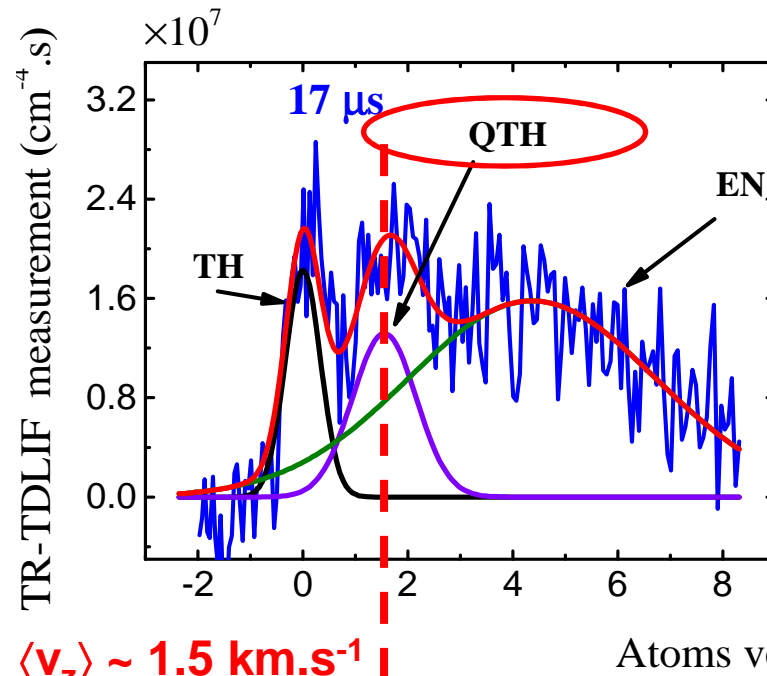


On sonde l'état fondamental

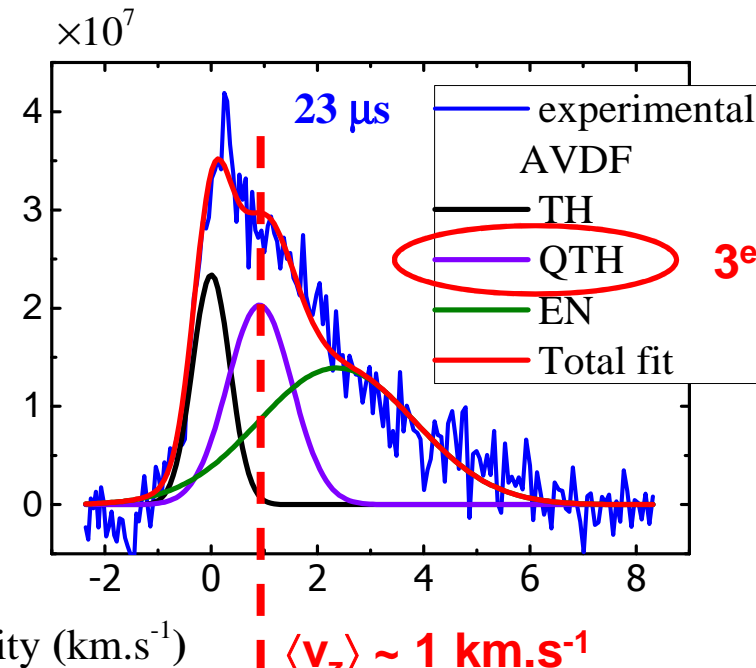


# Atomes **Ti** par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF



$\langle v_z \rangle \sim 1.5 \text{ km.s}^{-1}$  |  
 $\langle E_z \rangle \sim 0.5 \text{ eV}$



$\langle v_z \rangle \sim 1 \text{ km.s}^{-1}$  |  
 $\langle E_z \rangle \sim 0.2 \text{ eV}$

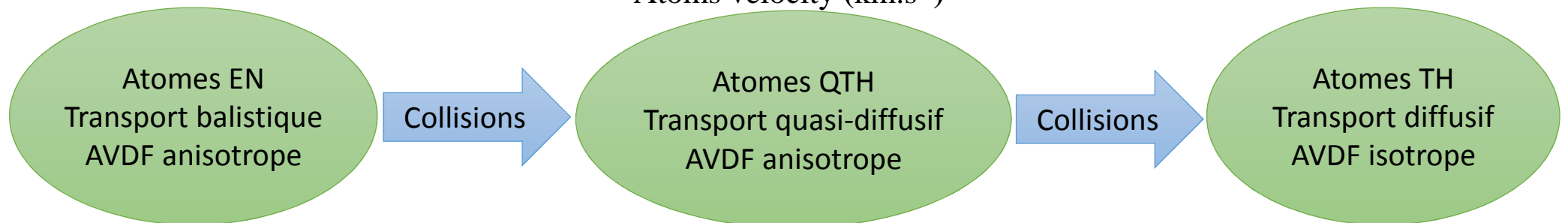
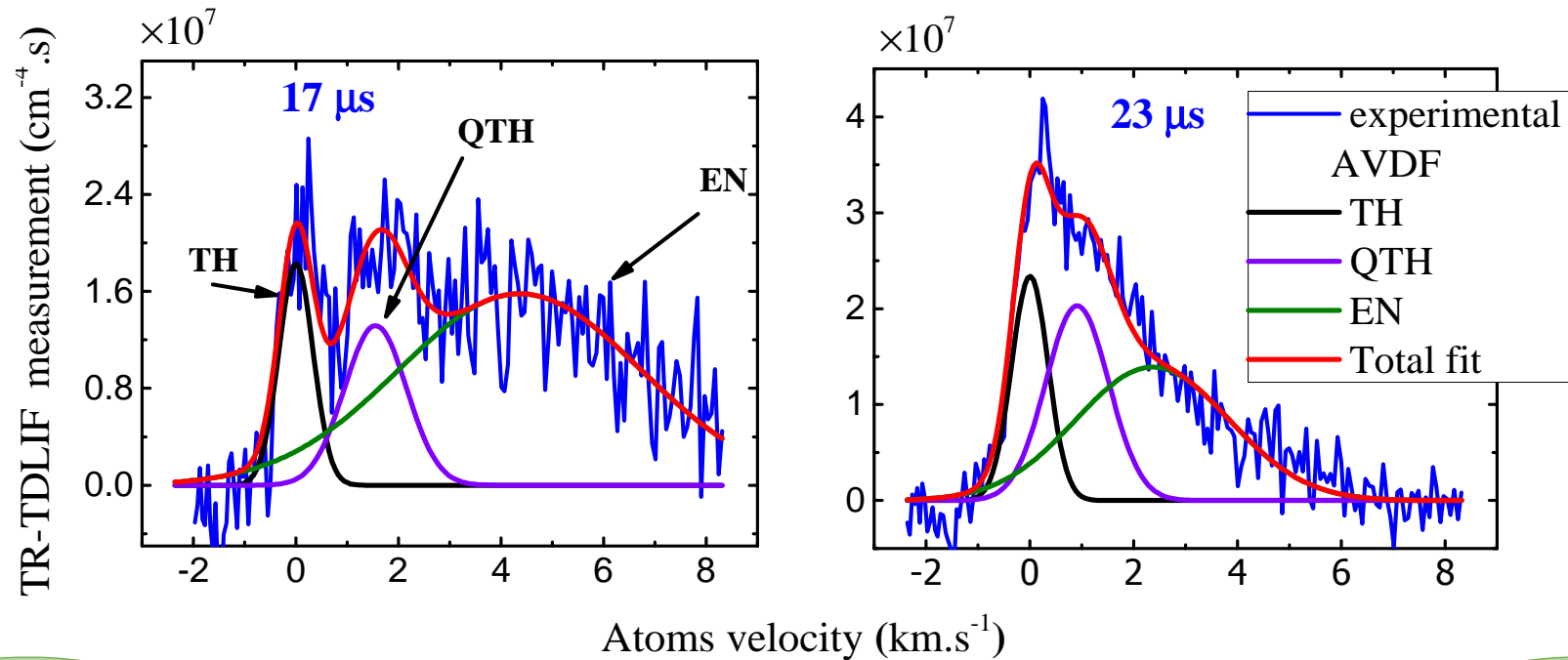
**3<sup>e</sup> population**



AVDF des atomes QTH est anisotrope ( $\langle v_z \rangle_{\text{QTH}} > 0$ ) avec  $\langle E_z \rangle_{\text{QTH}}$  qui décroît jusqu'à  $\sim 0.05 \text{ eV}$  ( $= \langle E_z \rangle_{\text{TH}} ; \langle v_z \rangle_{\text{TH}} = 0$ ).

# Atomes **Ti** par TR-TDLIF

## Analyse des mesures TR-TDLIF

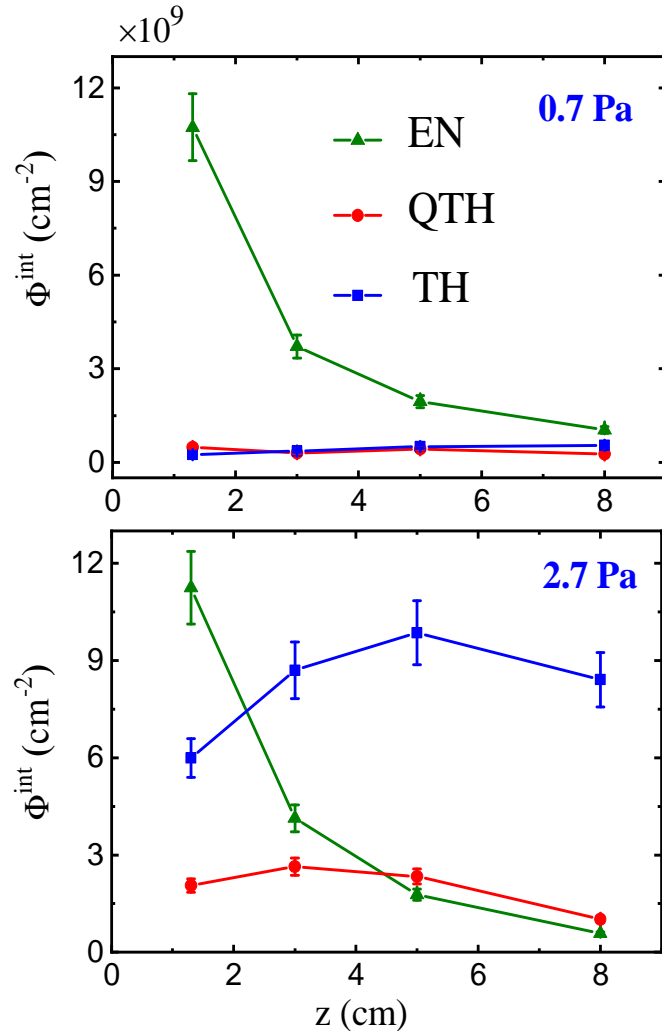


# Atomes Ti par TR-TDLIF

## Exploitation des mesures TR-TDLIF

$$\Phi^{\text{int}} = \int_0^{1\text{ms}} \Phi(t) dt$$

Alors pourquoi avoir développé TR ???



A basse pression, le flux déposé est dominé par les atomes EN

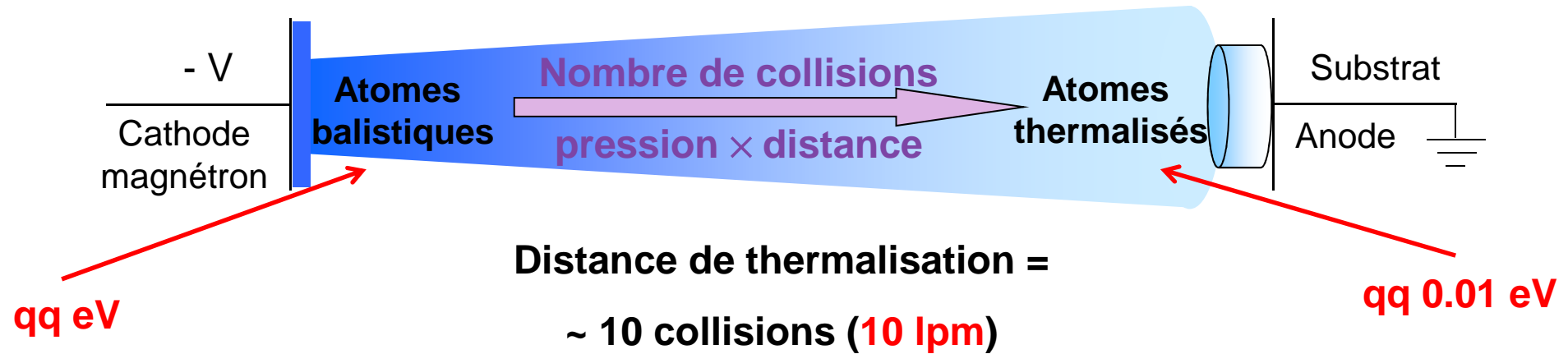
A plus haute pression, le flux dominant dépend de la distance par rapport à la cible



Quel est le pourcentage de  $\Phi_{\text{EN}}$  qui s'est thermalisé avant le volume sondé ?

# Atomes Ti par TR-TDLIF

## Exploitation des mesures TR-TDLIF



lpm Ti/Ar :

> 0.5 cm à 4 Pa

> 1 cm à 2 Pa

> 5 cm à 0.4 Pa

Distance de thermalisation :

> 5 cm à 4 Pa

> 10 cm à 2 Pa

> 50 cm à 0.4 Pa

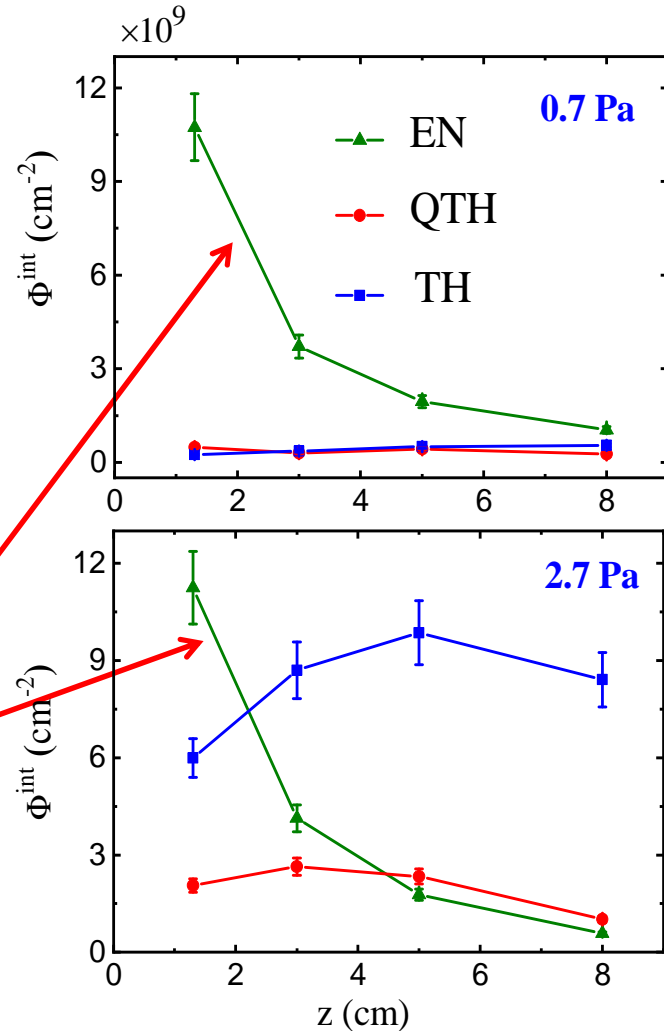
$0.7 \leq p \leq 2.7$  Pa  
Seulement qq % des EN  
deviennent TH  
pour  $z \leq 5$  cm.



# Atomes Ti par TR-TDLIF

## Exploitation des mesures TR-TDLIF

$$\Phi^{\text{int}} = \int_0^{1\text{ms}} \Phi(t) dt$$



A basse pression, le flux déposé est dominé par les atomes EN

A plus haute pression, le flux dominant dépend de la distance par rapport à la cible



Quel est le pourcentage de  $\Phi_{\text{EN}}$  qui s'est thermalisé avant le volume sondé ?

# Atomes Ti par TR-TDLIF

## Exploitation des mesures TR-TDLIF

~70 % des atomes EN sont émis dans un cône d'angle  $\alpha=45^\circ$  en considérant une distribution angulaire en cosinus

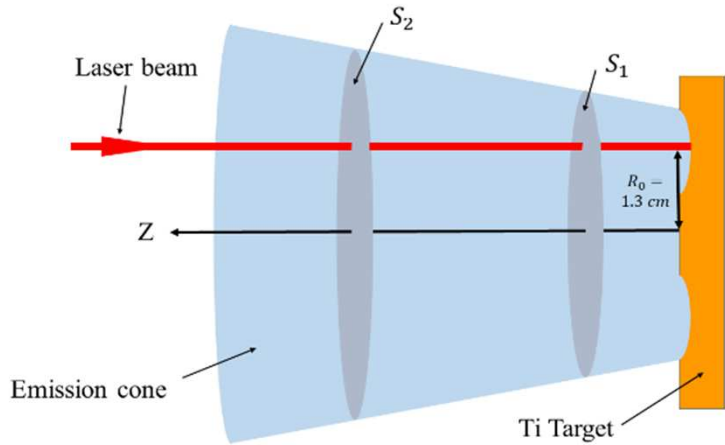


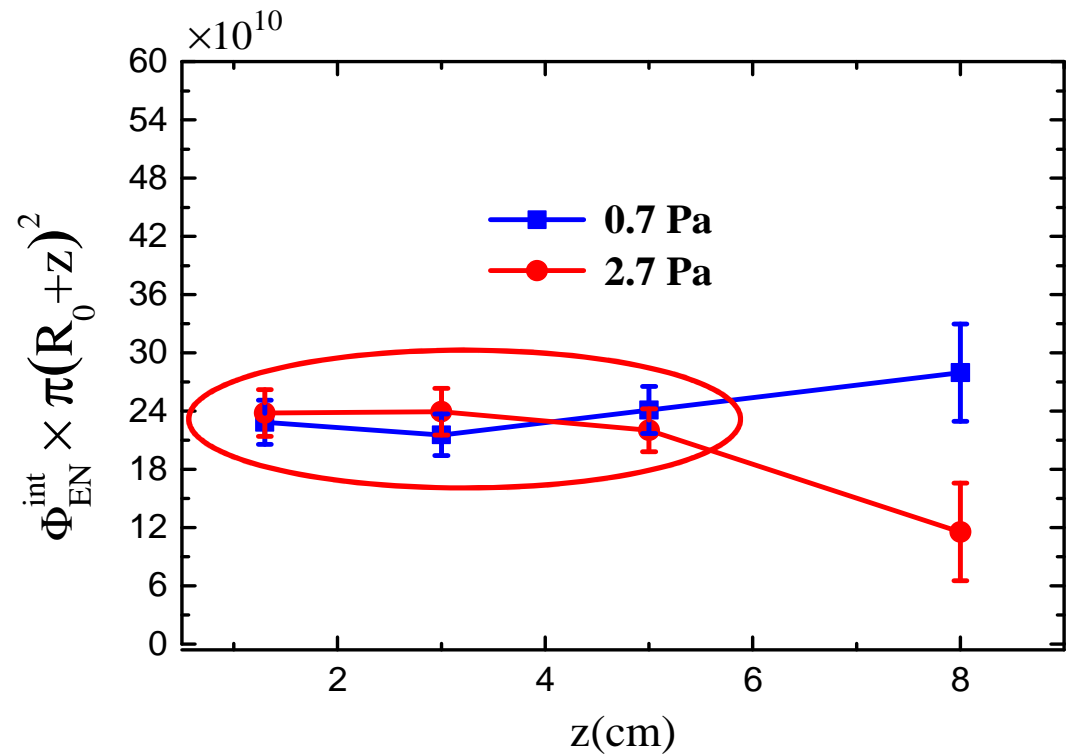
Figure 5: Scheme of the sputtered emission cone.

$$\text{EN : } S(z) = \pi [R_0 + \tan(\alpha) \times z]^2$$

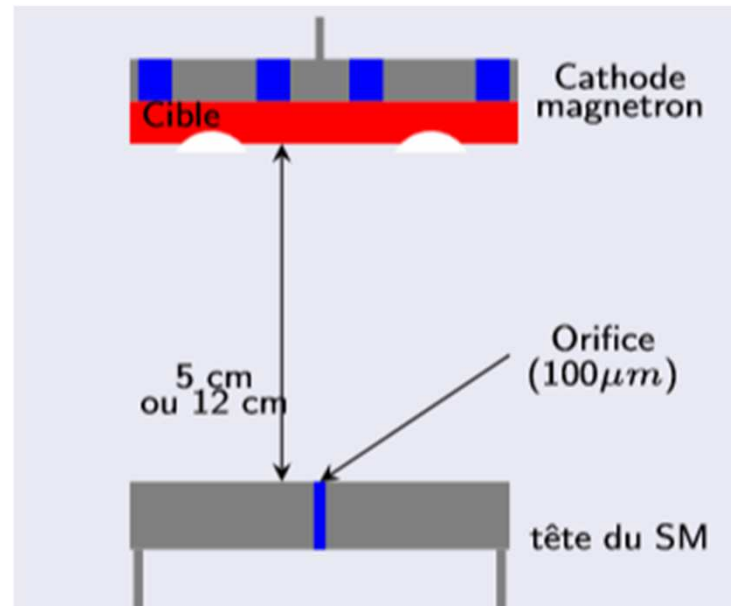
$$(\text{TH : } S(z) = 4\pi [z - z_{\text{th}}]^2)$$



$$n(z) = n(0) / \pi [R_0 + \tan(\alpha) \times z]^2$$



# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

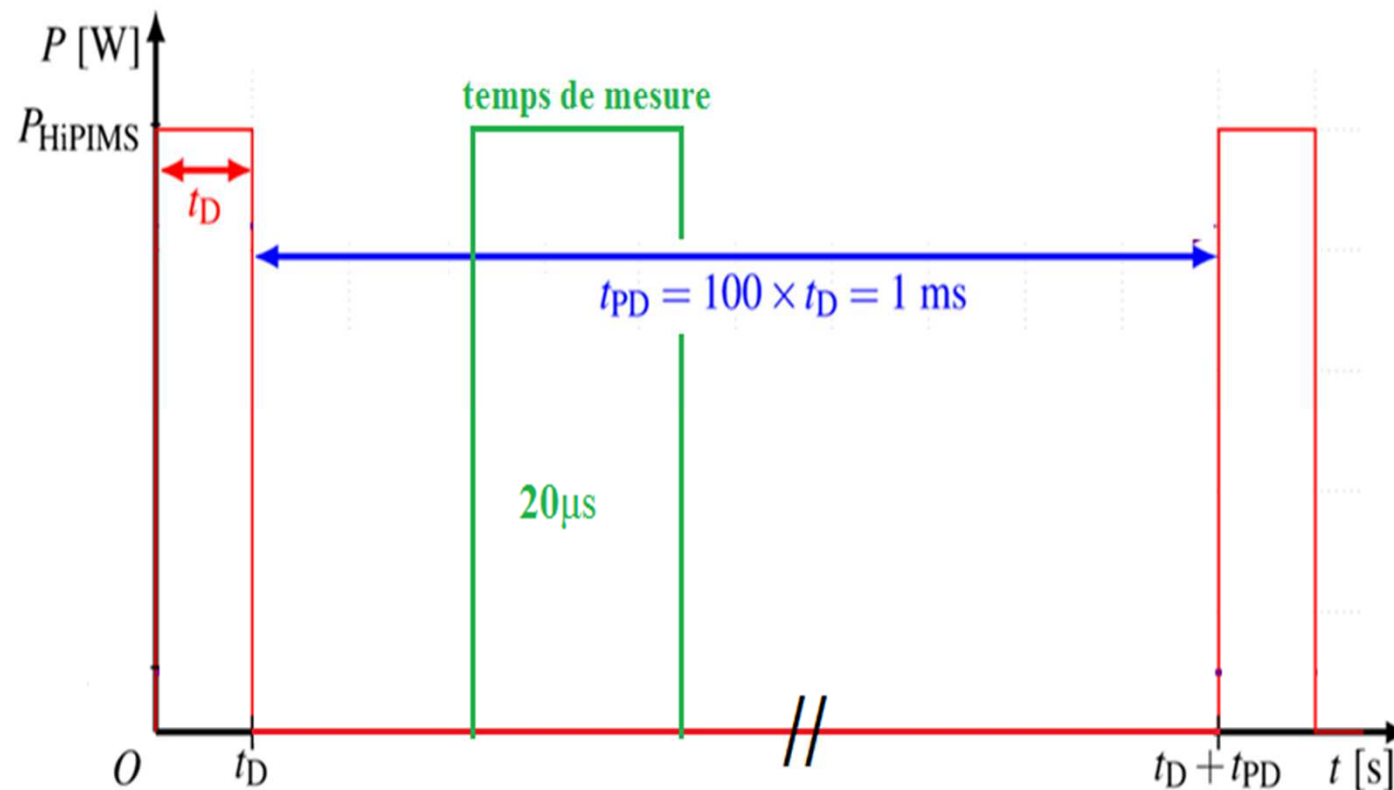


## Caractéristiques du spectromètre Hiden (EQP-300)

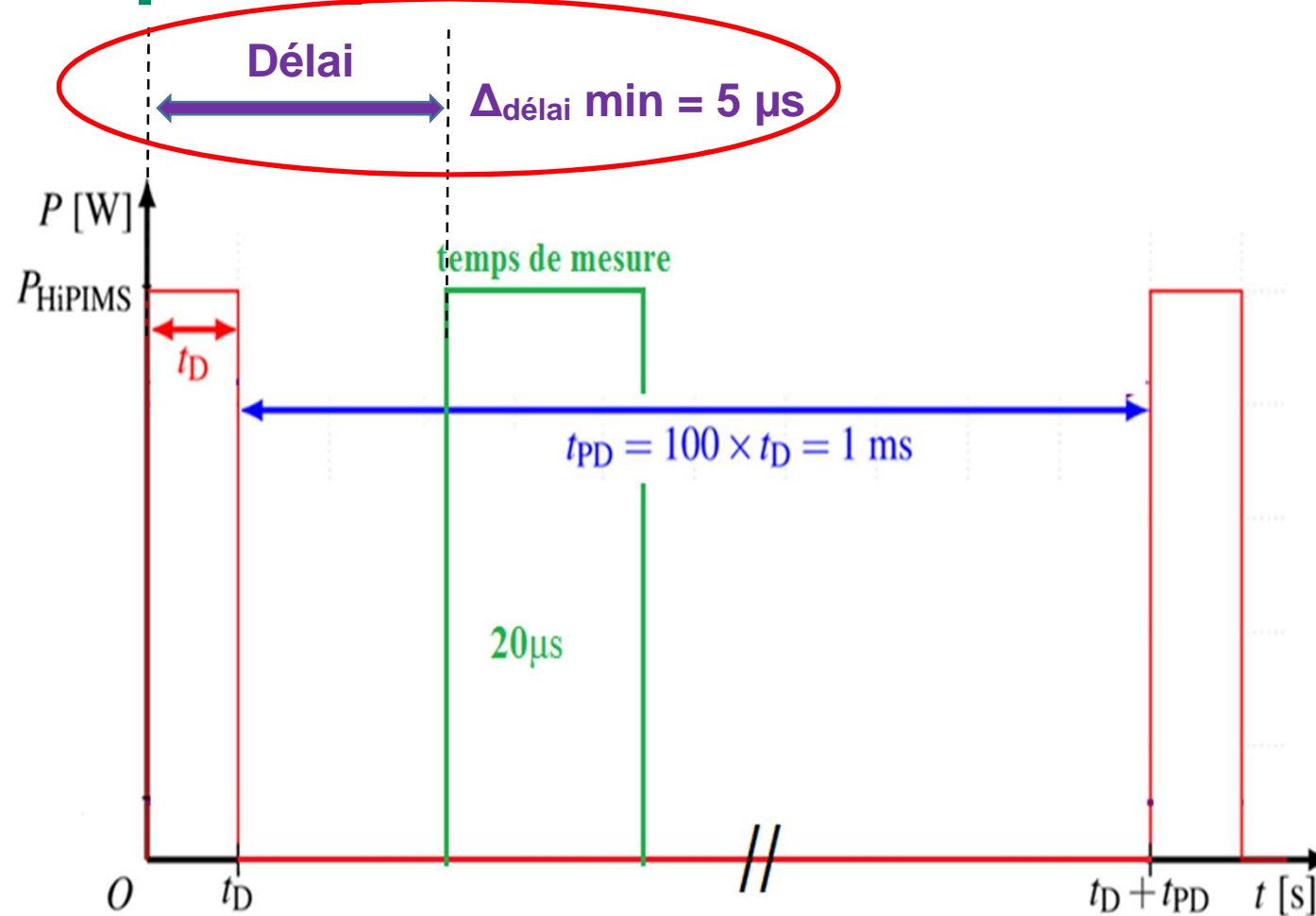
- Analyseur en énergie (0 à 100 eV pour les ions chargés une fois)
- Analyseur en masse quadripolaire
- Détecteur SEM (secondary electron multiplier)

# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

- Mesures résolues en temps (porte d'intégration du détecteur SEM synchronisée avec la décharge HiPIMS).



# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)



Porte d'intégration de  $20 \mu\text{s}$  (générateur de fonctions dont les deux voies sont synchronisées entre elles : l'une pour commander le générateur HiPIMS et l'autre le détecteur).

# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

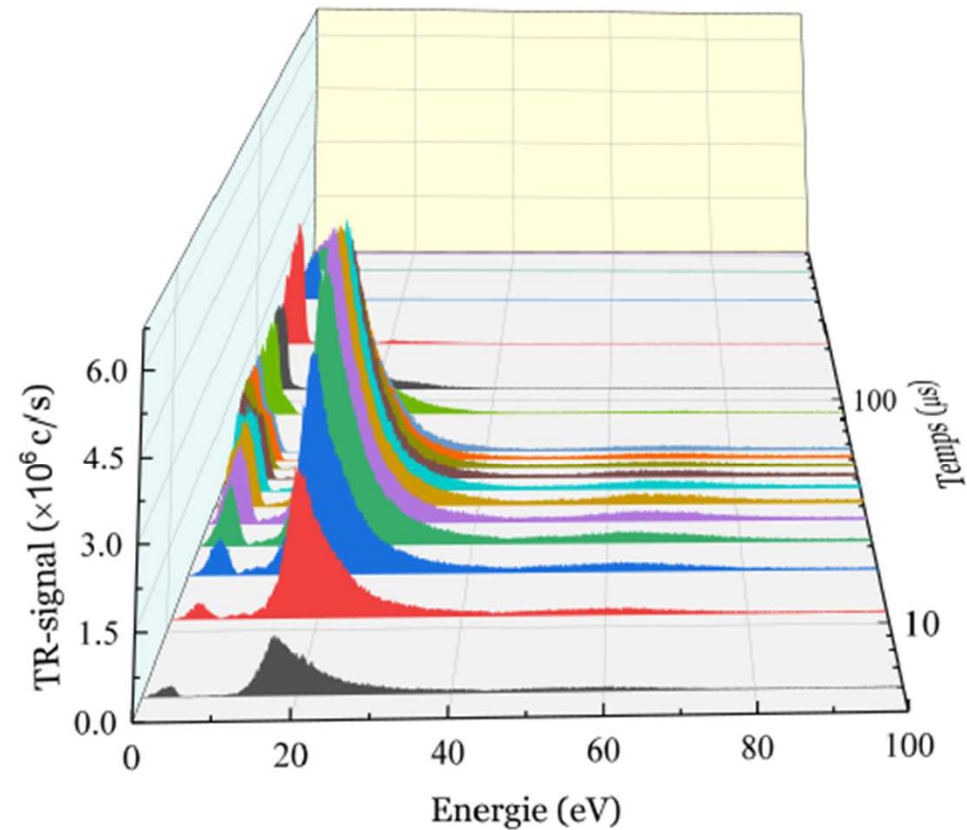
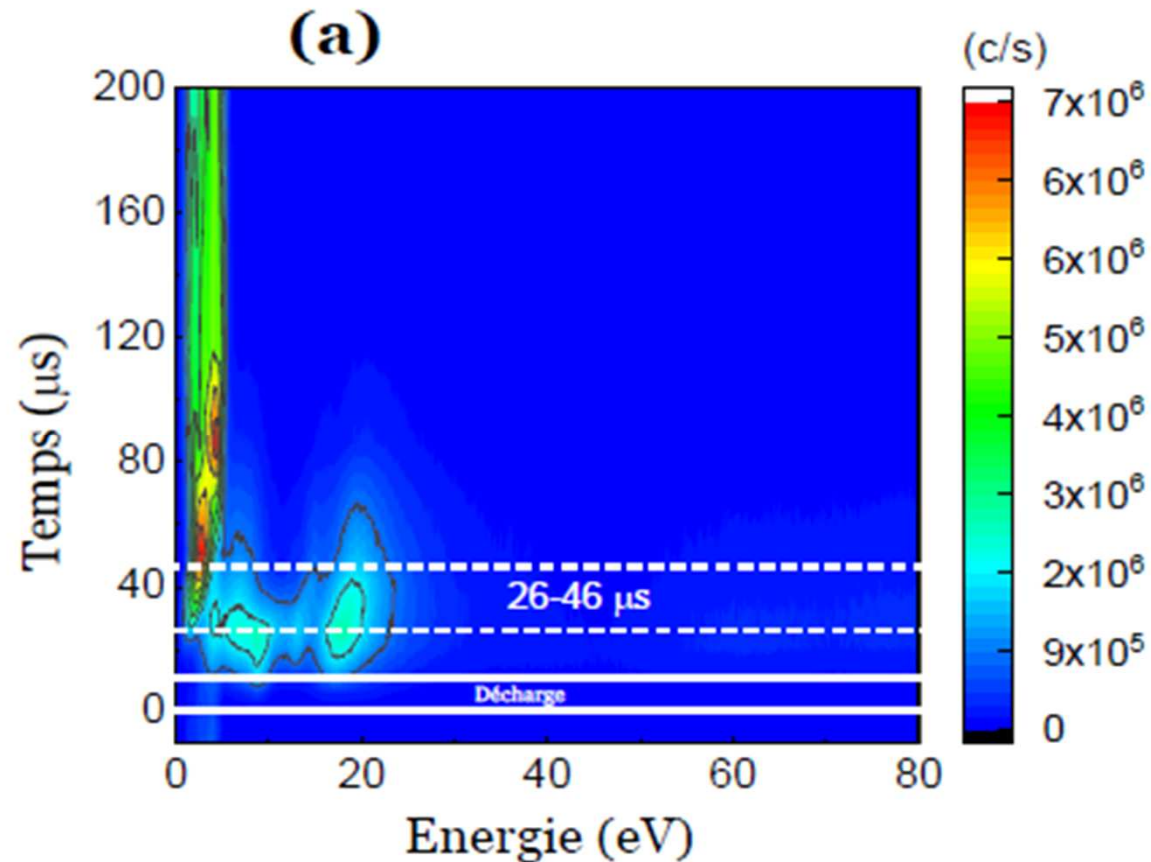


Figure 4.2 Mesure typique des TR-IEDFs des ions  $Ti^+$  en procédé HiPIMS (en argon pur,  $P_{HiPIMS} = 350 \text{ W/cm}^2$ ,  $p = 5 \text{ mTorr}$  et à  $z = 5 \text{ cm}$ ).

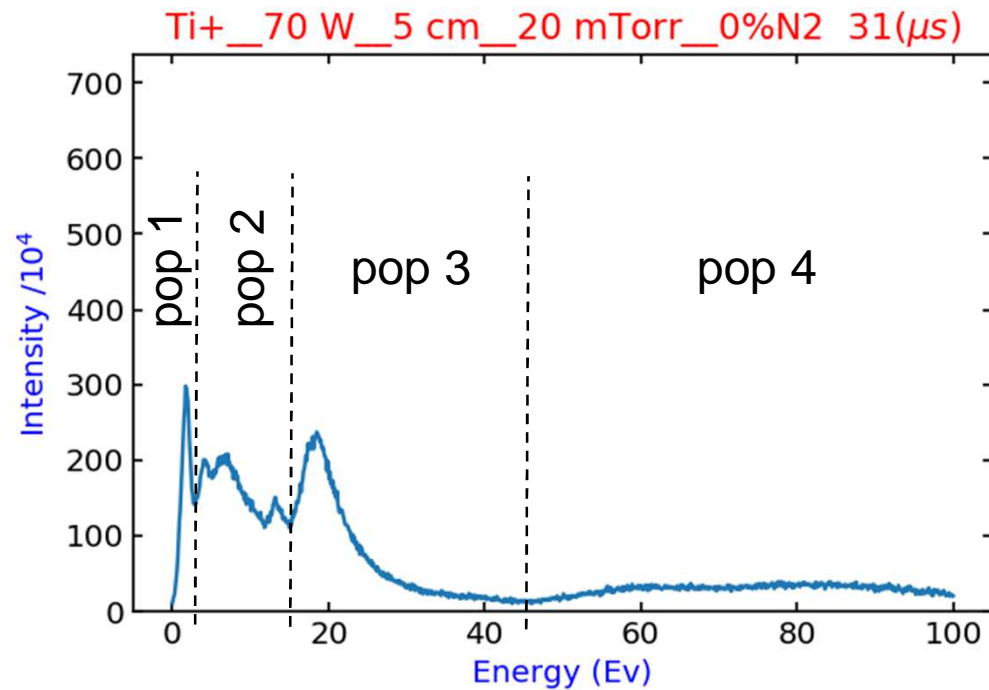
# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)





# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

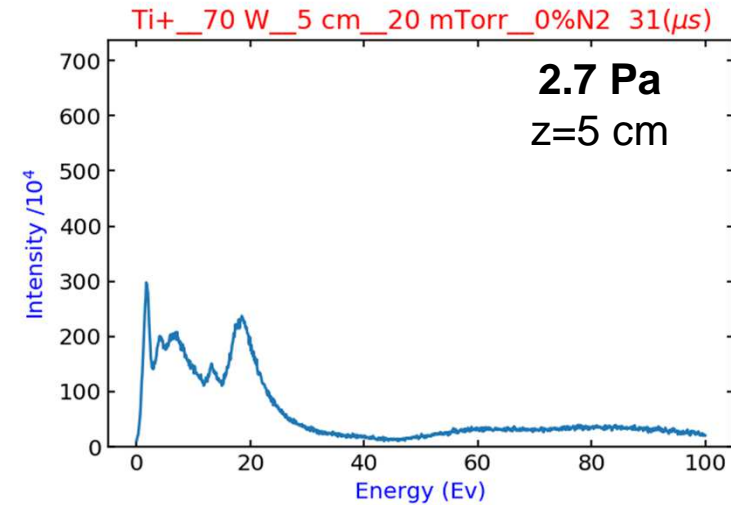
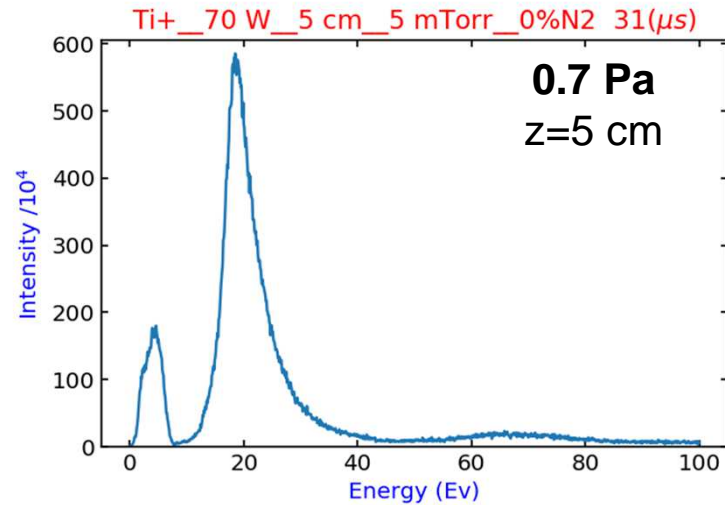
## 4 populations d'ions



- Pop1 : 0-2 eV
- Pop2 : 2-15 eV
- Pop3 : 15-45 eV
- Pop4 : 45-100eV

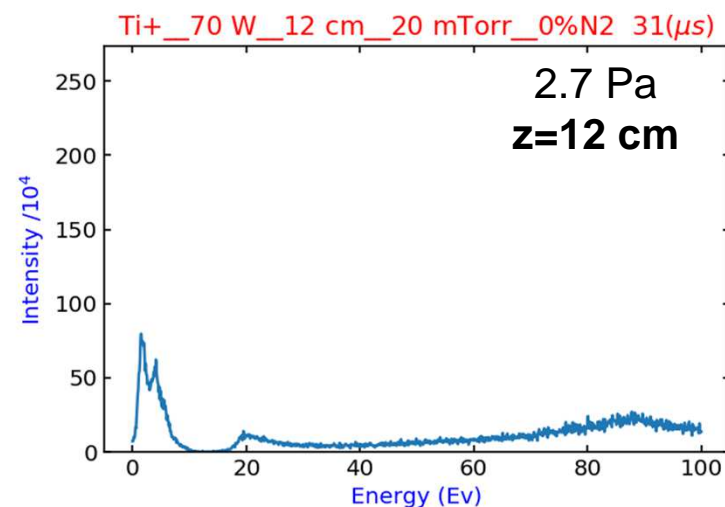
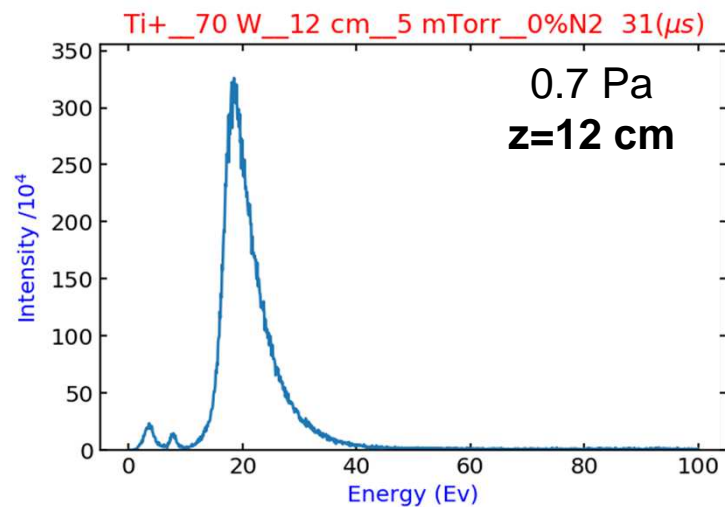
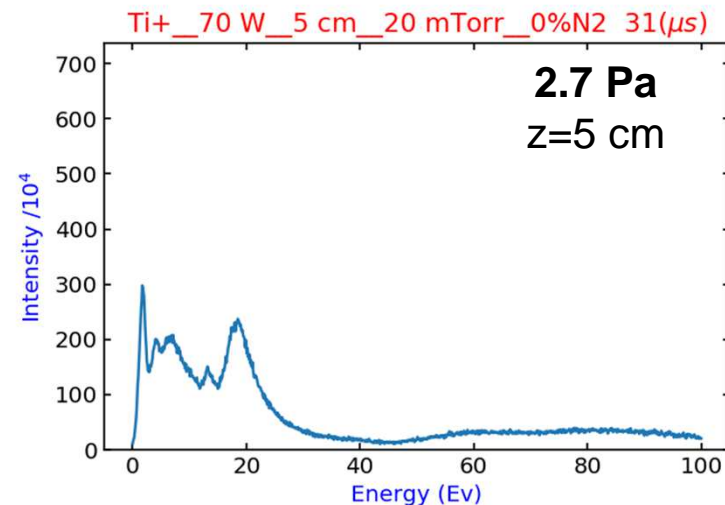
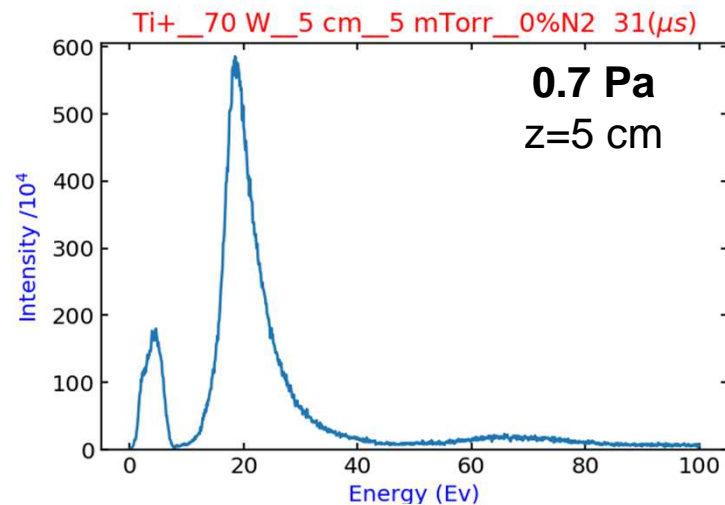
# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

## Effet de la pression et la distance z



# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

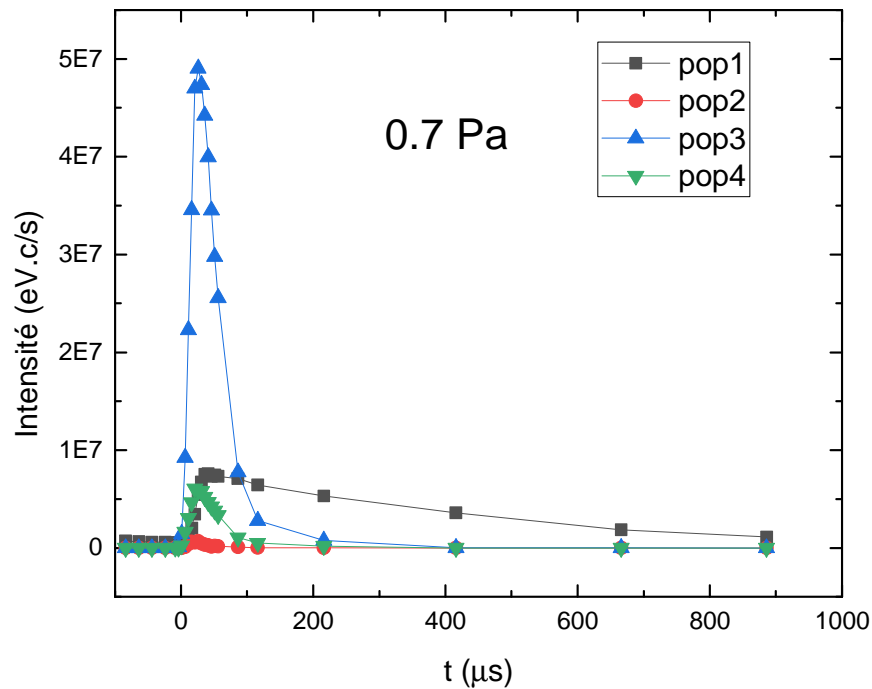
## Effet de la pression et la distance z



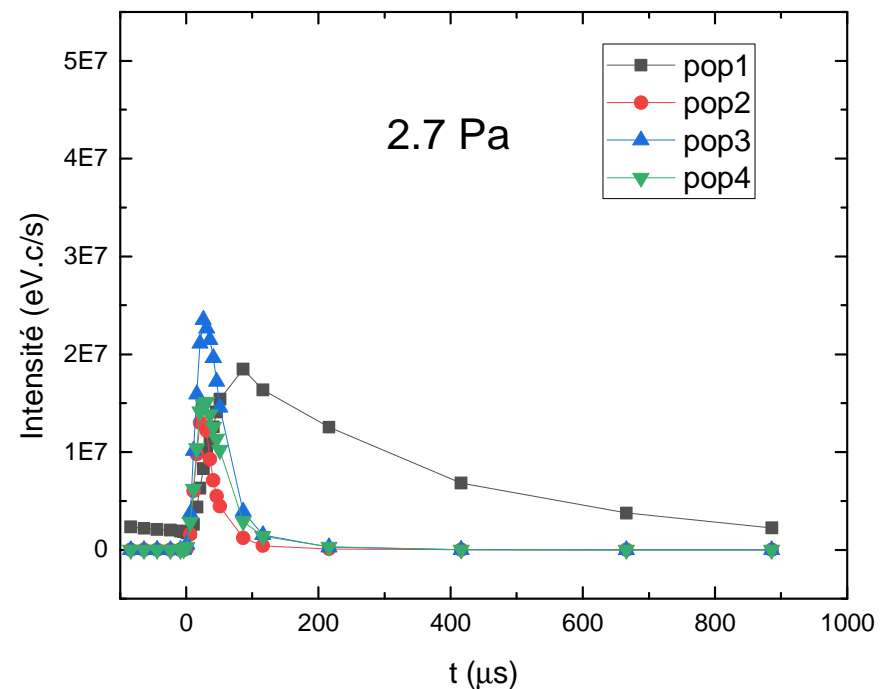
# Ions $Ti^+$ par spectrométrie de masse (MS)

## Effet de la pression sur les 4 populations d'ions

Ti+ \_70 W\_5 cm\_5 mTorr\_0%N<sub>2</sub>



Ti+ \_70 W\_5 cm\_20 mTorr\_0%N<sub>2</sub>



- Mesures résolues en temps par rapport au début de la décharge HiPIMS : soustraire le temps de transfert des ions dans le SM (~feuille Excel).

**Merci pour votre attention**