



HAL
open science

Notice d'utilisation de l'ALD BENEQ TFS 200 du LAAS-CNRS Octobre 2024

Pascal Dubreuil

► **To cite this version:**

Pascal Dubreuil. Notice d'utilisation de l'ALD BENEQ TFS 200 du LAAS-CNRS Octobre 2024.
Rapport LAAS n° 24366. 2024. hal-04746008

HAL Id: hal-04746008

<https://laas.hal.science/hal-04746008v1>

Submitted on 21 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Public Domain



Notice d'utilisation de l'ALD BENEQ TFS 200 du LAAS-CNRS

Mars 2024
P. Dubreuil, M. Drob

1. Contexte

Avec l'émergence de dispositifs électroniques flexibles, du photovoltaïque, la demande a augmenté pour des dépôts dont l'épaisseur doit être finement contrôlée pour l'encapsulation/enrobage, la passivation et une couche barrière limitant l'injection des porteurs. Les meilleurs résultats sont obtenus par le dépôt d'1 à 5 cycles ALD (Atomic Layer Deposition / dépôt de couche atomique) de matériau diélectrique de type oxyde Al_2O_3 à basse température [1]. Pour ces raisons, l'ALD est largement implantée dans les laboratoires et structures R&D qui développent de nouveaux matériaux et procédés.

Historiquement, la méthode utilisée pour passiver la surface du silicium a été la croissance d'un oxyde thermique (SiO_2), suivie d'un recuit sous hydrogène mais ce procédé reste énergivore car cela nécessite de hautes températures (800 - 1000°C).

Le SiO_2 a été remplacé par a-SiNx:H réalisé par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Le dépôt se fait à relativement basse température (< 400°C) et permet d'obtenir une bonne passivation de surface ($S < 100 \text{ cm s}^{-1}$) et de volume grâce à la présence d'hydrogène (indispensable avec le silicium polycristallin). L'indice de réfraction relativement élevé de a-SiNx:H ($n_{@630} \sim 2$) permet de l'utiliser comme couche antireflet pour des épaisseurs $\sim 80 \text{ nm}$, avec des temps de dépôts de quelques minutes.

En 2006, il a été montré qu'une couche de quelques nanomètres d'alumine (Al_2O_3) déposées par ALD à plus basse température (environ 200°C) est très peu rugueuse ($\text{rms} < 1 \text{ nm}$) avec une bonne conformité sur l'ensemble de la surface et permet d'atteindre des qualités de passivation équivalente à celle du SiO_2 , sur silicium type p comme sur type n [2].

L'intérêt de ce matériau (figure 1) apparaît donc pour les semi-conducteurs, les écrans, les capteurs et les dispositifs énergétiques respectueux de l'environnement en raison de sa permittivité élevée (8), de son excellente isolation électrique (20-25W/mK), de sa large bande interdite, et de sa propriété d'encapsulation [3].

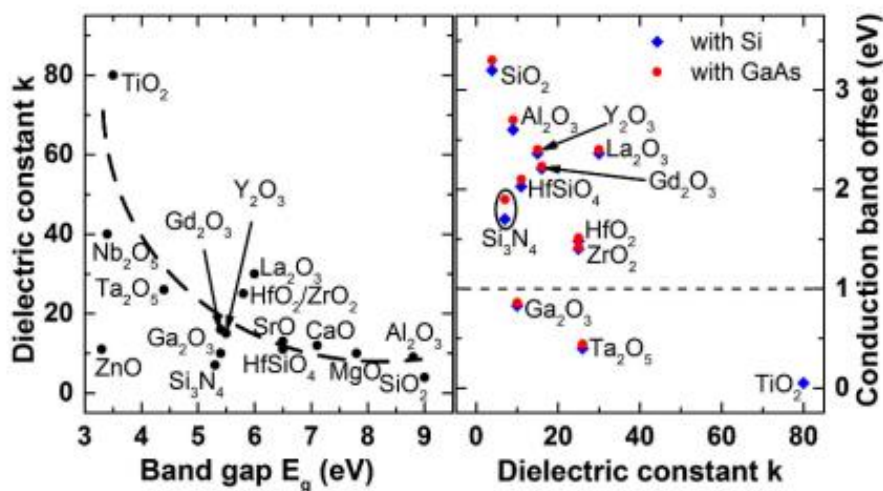


Figure 1 : Constante diélectrique vs la bande interdite et la bande de conduction de Al_2O_3 amorphe par dépôt ALD.

Cependant, la rigidité diélectrique (capacité d'un matériau isolant à résister aux contraintes électriques appliquées) des films ALD basse température reste faible, elle est due au taux d'impuretés et aux défauts structuraux de ce type de films (figure 2).

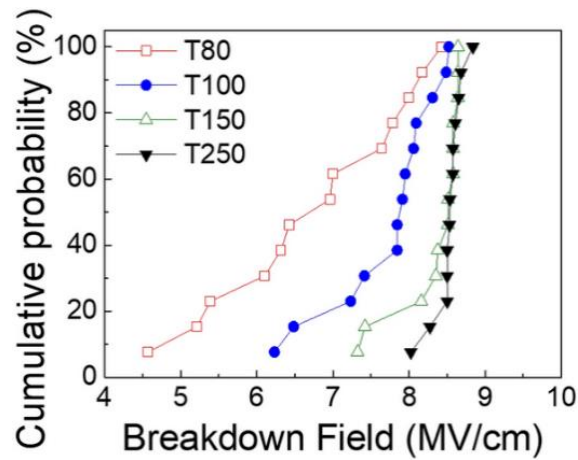


Figure 2 : tension de claquage Al_2O_3 en fonction de la température de dépôt ALD.

Les propriétés des films Al_2O_3 déposés en ALD à basse température ont été étudiés en fonction de la température sur des substrats Silicium (100) et des capteurs à microbalance à cristal de quartz (QCM). Les mesures obtenues et reportées sur les figures 3 par microscopie à force atomique (AFM), QCM et ellipsométrie spectroscopique, montrent que la densité de Al_2O_3 et l'indice de réfraction sont plus faibles avec une baisse de température de dépôt. C'est dû à une concentration [H] plus grande dans Al_2O_3 [4].

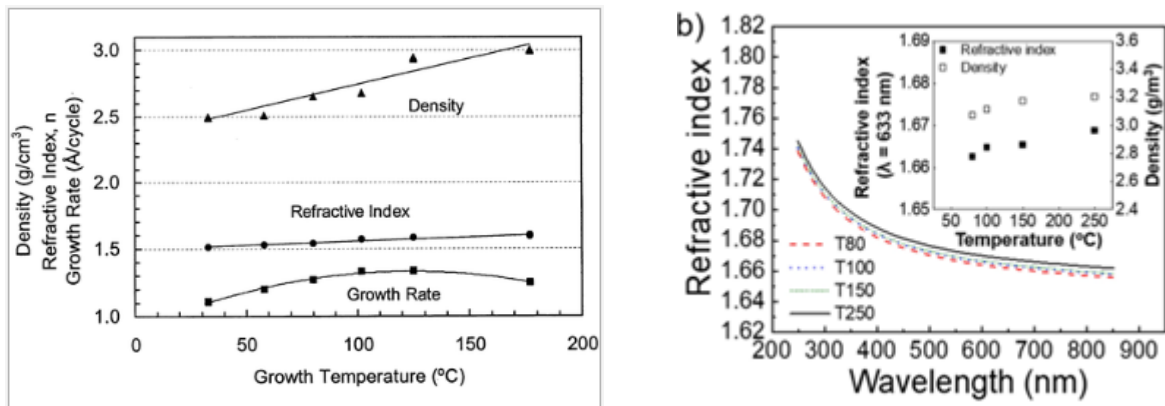


Figure 3 : Propriétés Al_2O_3 en fonction de la température de dépôt ALD.

Les couches minces Al_2O_3 déposées par ALD permettent donc d'obtenir des qualités de passivation équivalentes à SiO_2 , avec un budget thermique nettement inférieur. La faible vitesse de dépôt reste le principal frein au déploiement de l'ALD dans l'industrie du photovoltaïque. Cependant, des équipements existent et sont en constante évolution pour répondre au besoin de dépôt rapide de couches très minces Al_2O_3 comme le procédé SALD (Spatial ALD) qui sépare les réactions chimiques dans l'espace plutôt que dans le temps [5-6].

2. La technique de dépôt par ALD

La technique de dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés appelée Atomic Layer Deposition (ALD ou ALCVD) est une technique récente dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ce procédé de dépôt est basé sur l'introduction séquentielle de précurseurs, ce qui permet d'élaborer le matériau monocouche par monocouche et rend la croissance auto-limitante et contrôlée par la surface [7] contrairement à la technique CVD où l'interaction entre le flux d'un mélange de gaz et un substrat chauffé conduit à la croissance d'une couche mince.

Dans le cas d'une croissance CVD idéale, il n'y a pas de réactions des gaz entre eux (pas de réaction homogène), ils interagissent à la surface du substrat où ils forment un film solide par réaction hétérogène. Le substrat doit donc avoir une température suffisante pour permettre à la réaction de surface de se produire.

Un cycle ALD est composé de quatre étapes (figure 4) :

- (1) le pulse du réactif A permet la première réaction gaz-solide (chimisorption).
- (2) la purge permettant l'évacuation du réactif A n'ayant pas réagi et des sous-produits gazeux.
- (3) le pulse du réactif B donnant lieu à la seconde réaction gaz-solide (chimisorption).
- (4) la purge permettant l'évacuation de réactif B n'ayant pas réagi et des sous-produits gazeux.

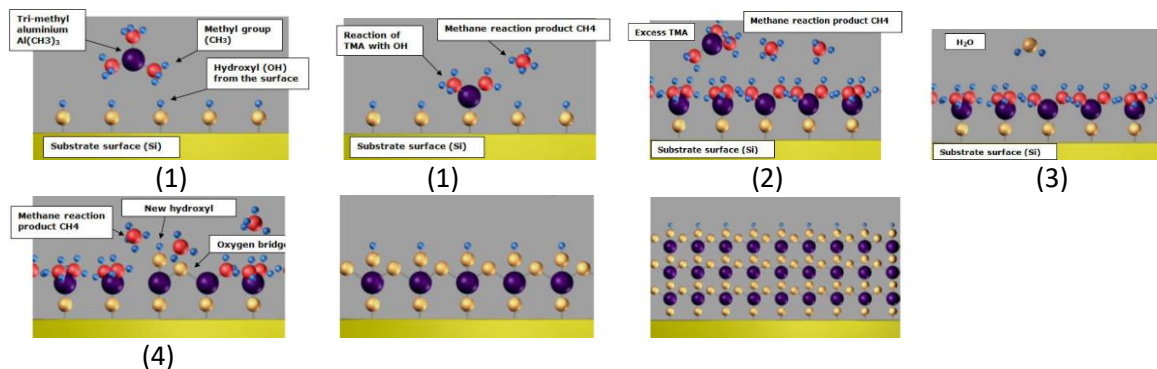


Figure 4 : cycle de dépôt Al_2O_3 en ALD (réactif A = TMA, réactif B = H_2O).

Ainsi, lors de chaque pulse, une monocouche d'adsorbat est chimisorbée et les étapes (1) et (3) sont souvent appelées demi-réactions. Le nombre de cycles étant choisi par l'opérateur, l'épaisseur du film est donc contrôlée à l'échelle de la couche atomique [8].

3. L'équipement TFS 200 Beneq

Cet équipement (figure 5) est constitué d'une chambre de dépôt, de 3 lignes de précurseurs (TMA, H_2O , autre), d'un chiller (circuit de refroidissement des parois de la chambre) et d'une pompe primaire.

L'ouverture/fermeture de la chambre est manuelle. Il y a une cassette multi-plaques pour éventuellement traiter des échantillons lors d'un même dépôt.

Un logiciel pilote plusieurs fonctions comme le pompage, la ventilation de la chambre, la régulation des températures internes de la chambre ($T^{\circ}\text{dépôt}$, $T^{\circ}\text{parois}$) (figure 6). Le logiciel possède une base de programmes de dépôts (figure 7), accessible et modifiable. La figure 8 est un exemple de courbe obtenue lors d'un dépôt ALD, mettant en évidence les cycles successifs.

Le protocole d'utilisation de l'équipement est fourni en page 6 complété par les conditions de sécurité pour l'utilisateur formé.

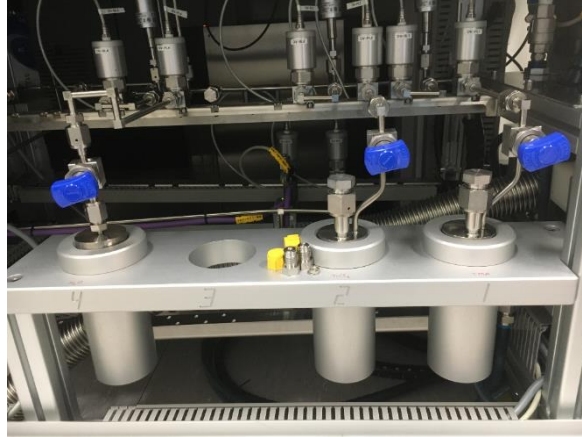


Figure 5 : Equipement Beneq (chambre de dépôt, précurseurs, chiller)

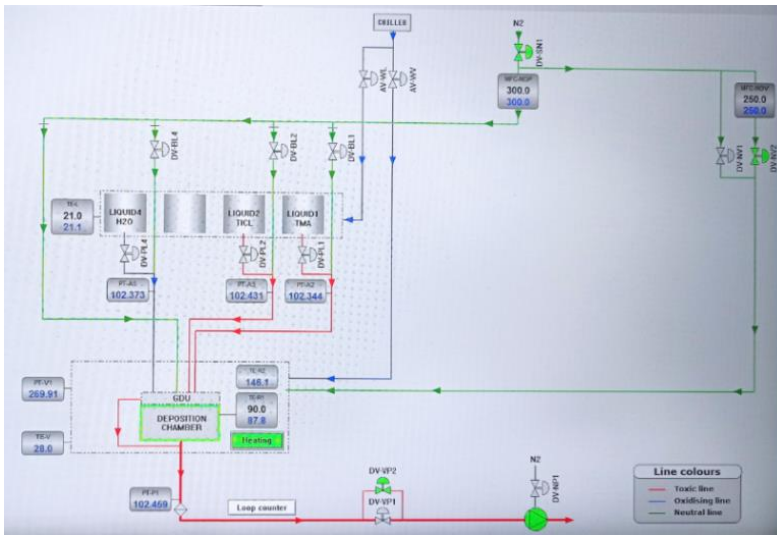


Figure 6 : Synoptique process

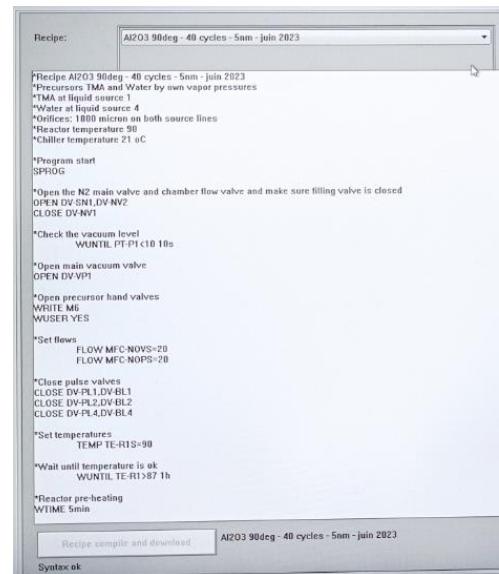


Figure 7 : Exemple d'un programme de dépôt

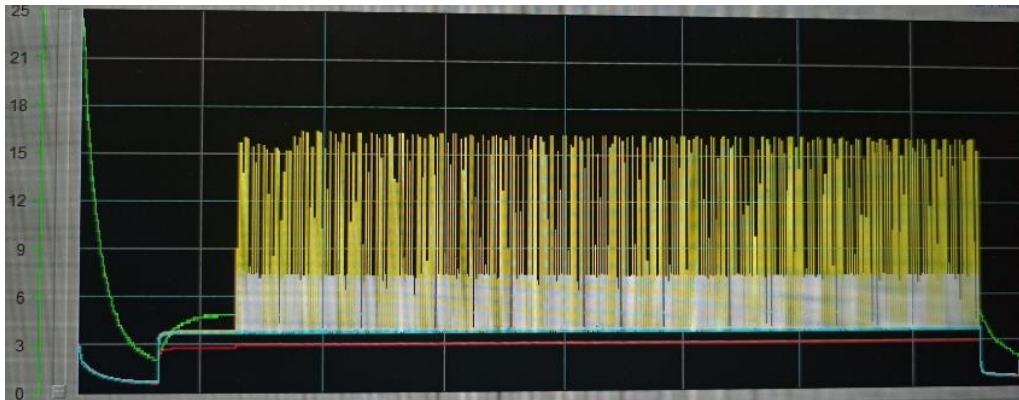


Figure 8 : Exemple de courbe obtenue, visuel des cycles successifs





Protocole d'utilisation : Equipement TFS 200 Beneq pour réaliser un dépôt ALD (Atomic Layer Deposition)

Equipements en salle blanche : Tenue de salle blanche nécessaire (surchaussures, blouse, gants, charlotte)

Conditions de sécurité : Gants anti-brûlure, bras aspirant, outil poignet, pince ALD

Consigne avant utilisation : Allumer le chiller en doigt gris (20°C) avant de commencer le process

Protocole d'utilisation :

Onglet process : préchauffer (à T°C souhaitée)
Onglet contrôle : « VENT » → IDLE
Ouvrir la trappe : enlever le couvercle et le porte-échantillon avec l'outil poignet  Insérer l'échantillon au centre d'une plaque du porte-échantillon 
Remettre le couvercle et le porte-échantillon
Onglet process : « HEATING »
Onglet contrôle : « PUMP DOWN » → IDLE
Onglet recipe : Créer ou modifier une recette Enregistrer : « RECIPE CONTROL AND DOWNALD »
Onglet contrôle : Sélectionner et vérifier la recette
Onglet contrôle : « START BATCH » : début du dépôt
Valider les messages
Ouvrir les vannes des précurseurs
Fin du dépôt (des messages apparaissent)
Valider les messages
Fermer les vannes des précurseurs
Onglet contrôle : « VENT »
Ouvrir la trappe : enlever le couvercle et le porte-échantillon avec l'outil poignet  Sortir l'échantillon du porte-échantillon 
Remettre le couvercle et le porte-échantillon
Onglet process : « HEATING »
Onglet contrôle : « PUMP DOWN »
Onglet process : insérer la température de 90°C ou du dépôt suivant, puis « HEATING »



Fin de « VENT » ou « PUMP DOWN »

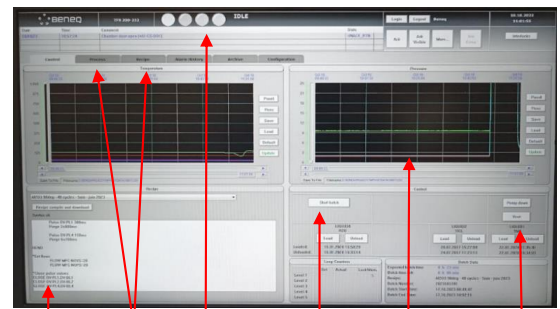


Emplacement du porte-échantillon





Porte-échantillon

Visuel du logiciel :



Recipe Onglets IDLE Start batch Suivi du dépôt Vent et pump down

Sinon →

Nouveau dépôt : « FORCE TO IDLE »
Onglet contrôle : « VENT »
Ouvrir la trappe : enlever le couvercle et le porte-échantillon avec l'outil poignet  Sortir l'échantillon et remettre un échantillon dans le porte-échantillon 
Onglet process : « HEATING »
Onglet contrôle : « PUMP DOWN »
Modifier et enregistrer la recette si nécessaire
Onglet contrôle : « START BATCH »
Fin du dépôt (des messages apparaissent)

Plusieurs cycles de dépôts Al_2O_3 ont été faits pour deux températures 90°C et 150°C . La figure 9 montre la cinétique de dépôt en fonction du nombre de cycles. Les précurseurs utilisés sont le triméthylaluminium (TMA) et l'eau (H_2O). L'image sur la figure 9 montre une surface avec des motifs d' Al_2O_3 gravés chimiquement à partir d'une résine photosensible. Les mesures ont été réalisées par ellipsométrie spectroscopique.

Pour des dépôts < 15 cycles, la croissance Al_2O_3 est influencée par la nucléation (des îlots éparses).

Pour des dépôts > 15 cycles, la croissance est linéaire (les îlots coalescent en monocouche uniforme).

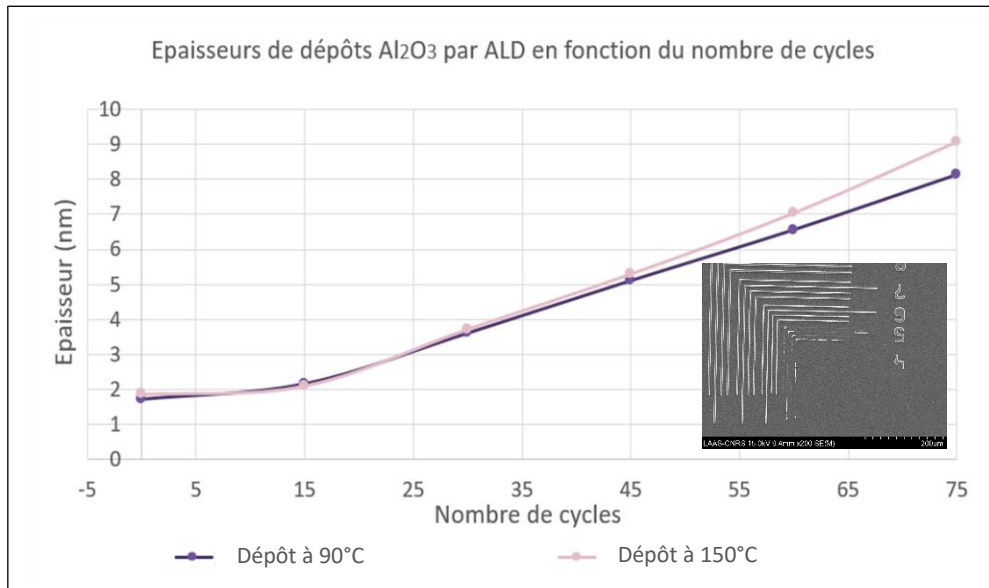


Figure 9 : cinétique de dépôt Al_2O_3 par ALD pour 90°C et 150°C .

Ce travail a été en partie soutenu par la plateforme LAAS-CNRS des réseaux français RENATECH.

Bibliographie :

- [1] « Blanc Pelissier et Schneider - 2016 - ALD pour les cellules photovoltaïques.pdf ». <https://hal.science/hal-01741546v1/document>.
- [2] Hoex, B., S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, et W. M. M. Kessels. « Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al₂O₃ ». *Applied Physics Letters* 89 (27 juillet 2006) 042112. <https://doi.org/10.1063/1.2240736>.
- [3] Liu, L. N., W. M. Tang, et P. T. Lai. « Advances in La-Based High-k Dielectrics for MOS Applications ». *MDPI*, Basel, Switzerland (avril 2019) 217. <https://doi.org/10.3390/coatings9040217>.
- [4] Groner, M. D., F. H. Fabreguette, J. W. Elam, et S. M. George. « Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition ». *Chemistry of Materials* 16, n°4 (1 février 2004) 639-45. <https://doi.org/10.1021/cm0304546>.
- [5] Kim, Suyeon, Seung-Hun Lee, In Ho Jo, Jongsu Seo, Yeong-Eun Yoo, et Jeong Hwan Kim. « Influence of Growth Temperature on Dielectric Strength of Al₂O₃ Thin Films Prepared via Atomic Layer Deposition at Low Temperature ». *Scientific Reports* volume 12 (24 mars 2022) 5124. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09054-7>.
- [6] SoLayTec. « Home ». Consulté le 27 février 2024. <http://www.solaytec.com/>.
- [7] Techniques de l'Ingénieur. « Atomic Layer Deposition (ALD) ». *Techniques de l'Ingénieur* (10 octobre 2016), réf : RE253 v1. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovation-th10/innovations-en-materiaux-avances-42186210/atomic-layer-deposition-ald-re253/>.
- [8] EPFL. « ATOMIC LAYER DEPOSITION BENEQ TFS200 (ALD 2) ». <https://www.epfl.ch/research/facilities/cmi/equipment/thin-films/atomic-layer-deposition-beneq-tfs200-ald-2/>.