HAL
open science

# Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle

Louis Latrasse

## To cite this version:

Louis Latrasse. Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00123911v1

**HAL Id: tel-00123911**

**https://theses.hal.science/tel-00123911v1**

Submitted on 11 Jan 2007 (v1), last revised 16 Feb 2007 (v6)

**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.

# Thèse

présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier**

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : Physique et Nanophysique

par

Louis Latrasse

# Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle

Date de soutenance : 29 novembre 2006

**Composition du jury**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Mesdames : | Caroline Boisse-Laporte | Chargée de Recherche | Rapporteur |
| | Agnès Granier | Directeur de Recherche | |
| | Ana Lacoste | Professeur | Directeur de thèse |
| Messieurs : | Yvan Ségui | Directeur de Recherche | Rapporteur |
| | Yves Pauleau | Professeur | Président |
| | Michel Touzeau | Directeur de Recherche | |

# Remerciements

Il est très important pour moi de rédiger ces quelques lignes pour remercier les nombreuses personnes qui ont permis ce travail. En effet, que ce soit mon entourage scientifique, familial ou mon cercle d'amis, tous ont influencés mon travail, directement ou plus subrepticement.

Je tiens à remercier en premier lieu Christian Trassy, Directeur de Recherche et Yves Fautrelle, Professeur, directeurs successifs du laboratoire EPM, pour avoir accueilli dans leur laboratoire. Je remercie également Eric Beaugon, Maître de Conférence et directeur du CRETA, pour nous avoir hébergé dans son laboratoire la première année de ma thèse. Mes remerciements s'adressent aussi à Johann Collot, Professeur et directeur du LPSC, pour avoir accueilli notre équipe, le Centre de Recherche Plasma-Matériaux-Nanostructures (CRPMN), dans son laboratoire.

Je dois beaucoup à la commission Européenne, qui grâce au projet MATECO (contrat STRP 505928), a apporté une grande partie des moyens consacrés à mes travaux de thèse, et je l'en remercie vivement.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury de ma thèse, tout d'abord à Caroline Boisse-Laporte, Chargée de Recherche, et Yvan Ségui, Directeur de Recherche, pour le dur travail de rapporteur qu'ils ont dû accomplir. Je remercie doublement Yves Pauleau, Professeur, d'avoir accepté d'être président du jury et de m'avoir formé lors de mon DEA. Merci aussi à Michel Touzeau, Directeur de Recherche, pour avoir accepté d'être membre du jury et pour le temps qu'il m'a consacré pour tenter de comprendre mes plasmas d'oxygène. Je remercie également Agnès Granier d'avoir acceptée d'être membre de mon jury et pour les corrections judicieuses qu'elle a suggérée pour ma thèse.

J'adresse des remerciements très particuliers à Ana Lacoste, Professeur et directeur de ma thèse, pour ses conseils, son soutien tout au long de ma thèse, la confiance qu'elle m'a accordé et ses idées lumineuses qui m'ont permis d'avancer lorsque tout espoir semblait perdu. J'exprime aussi toute ma gratitude envers Jacques Pelletier, Directeur de Recherche, directeur du CRPMN et co-directeur de ma thèse, pour ses conseils avisés, son optimisme qui permet toujours de faire avancer l'équipe, pour les orientations qu'il a pu me donner et pour m'avoir proposé cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Michel Moisan, Professeur et directeur du Groupe de Physique des Plasmas de l'Université de Montréal, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant un mois pour modéliser mon plasma. Bien entendu, je remercie aussi Kremena Makasheva, Docteur, sans qui la modélisation n'aurait pas été possible et pour le temps qu'elle y a consacré, je la remercie

également pour sa bonne humeur, son humour et pour m'avoir sorti au Canada sans quoi je me serais sévèrement ennuyé.

J'exprime toute ma gratitude à Nader Sadeghi, Directeur de Recherche au Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble pour sa collaboration, ses interprétations pour les mesures de spectroscopie d'absorption par diodes laser et sa disponibilité. Merci à toute l'équipe de Nanofab, en particulier Thierry Fournier, Ingénieur de Recherche, Christophe Lemonias et Bruno Fernandez, Techniciens, pour leur aide et leur disponibilité. Je remercie Juan Carlos Lopez, Chercheur à ICMSE de l'Université de Séville, pour ses mesures XPS, ses interprétations, pour être disponible même le week-end pour répondre à mes interminables questions et pour sa sympathie. Merci aussi à Yves Gachon, Docteur Ingénieur de l'entreprise H&F, pour la caractérisation mécanique qu'il a effectuée et pour ses commentaires.

Mes remerciements vont également à Alexandre Bès, Ingénieur de Recherche, Jérôme Sirou, Ingénieur de Recherche, Stéphane Béchu, Chargé de Recherche, Yves Arnal, Ingénieur de Recherche et Fabrice Fabiano, Technicien, pour leurs conseils, encouragements, leurs innombrables coups de main et pour avoir contribué à rendre l'atmosphère agréable dans cette équipe.

Je remercie mes compagnons de route, Tan Vinh Tran et Min Koo, autres thésards, pour la bonne humeur qu'ils apportent dans notre bureau et pour les moments de souffrance et surtout de bonheur que connaissent tous les thésards en phase de rédaction. Courage les gars, la lumière est au bout du tunnel.

J'adresse des remerciements spéciaux à Robert Tournier, Directeur de Recherche Emérite, avec qui j'ai débuté dans la recherche lors de ma 2ème année à l'ENSEEG.

Je remercie toute l'équipe du LPSC pour leur aide, en particulier Yvette Langellier, Louis Coppola et tout l'atelier dirigé par Guy Michel.

Merci à Cécile pour ses reproductions de thèse dans l'urgence et son humour acerbe (et merci d'avance pour la reproduction dans l'urgence de l'exemplaire définitif de cette thèse).

Merci aussi à tous ceux qui m'ont soutenu et qui sont venu me voir pour ma soutenance, en particulier Marie-Ange, ma promise, qui a dû supporter mes humeurs changeantes en particulier ces derniers mois, ma mère Sylvie et Bernard, mon père Jean-Louis et Corinne, mes frères Pierre "Repiche" et Paul "Polomémé", Jean Pierre et Mireille, Hervé et Cathy, Pierre "Fiston" et Lucile, François "Fanfan", Rémi et Aude, Cyril et Hélène, Romain et Sandia, Audrey et Benoît (et Gustin ?),

Pierre “Dr Flyman” et Bimb, David et Erwin, Clémentine et Thierry, Thieum et Kelley, Greg, Cédrick, Maxxx, Jody et Florence (et Elora), Angeline et Yves.

# Résumé

Les procédés plasma de grandes dimensions, uniformes et denses, sont essentiels pour les traitements de surface qui demandent des vitesses de gravure ou de dépôt élevées et uniformes. Ainsi, l'objectif de cette étude est de produire des nappes de plasma uniformes et de fortes densités dans la gamme de pression de 100 Pa. L'extension d'échelle des plasmas est réalisable par la distribution de sources plasma micro-onde suivant un réseau à deux ou trois dimensions. Ce concept a été appliqué à un réacteur plan constitué de 4 × 3 = 12 sources plasma micro-onde distribuées selon une configuration matricielle carrée (paramètre de maille de 4 cm). Pour chaque source élémentaire, le plasma est produit à l'extrémité d'un applicateur coaxial implanté perpendiculairement au plan de la source bidimensionnelle. Dans la gamme des puissances micro-onde faibles et dans celle des pressions élevées, des plasmas localisés à symétrie azimutale sont visibles autour de chaque applicateur coaxial. En augmentant la puissance micro-onde, les plasmas localisés s'étendent et se rejoignent pour produire une tranche de plasma uniforme. Les plasmas d'argon, qui peuvent être maintenus entre 7,5 et 750 Pa, ont été caractérisés principalement par sonde de Langmuir. La nappe de plasma obtenue devient uniforme à partir de 15-20 mm du plan de source, c'est-à-dire à une distance de l'ordre de la moitié du paramètre de maille. Les résultats montrent que le plasma peut atteindre des densités comprises entre $10^{12}$ et $10^{13}$ $cm^{-3}$ avec une uniformité de ± 3,5 % à 20 mm du plan de source. La décroissance de la température électronique observée lors d'une augmentation de la puissance micro-onde est justifiée par l'apparition d'un mécanisme d'ionisation par étapes via les atomes métastables, dont la concentration et la température ont été mesurées par spectroscopie d'absorption par diodes laser. Une modélisation analytique simplifiée suivie d'une modélisation numérique du plasma d'argon à une dimension a été effectuée. Elle permet de conforter la plupart des hypothèses sur les mécanismes de création et de perte dans le plasma. Enfin, pour tester le réacteur dans des applications aux traitements de surface, des couches de SiOCH et de SiNCH ont été déposées par PACVD en vue d'évaluer la vitesse et l'uniformité du dépôt. Les vitesses de dépôt obtenues dépassent le µm/min et les dépôts sont uniformes.

Mots clés : plasma micro-onde, sonde de Langmuir, spectroscopie d'absorption par diodes laser, modélisation du plasma, dépôt par PACVD, gravure.

# Abstract

Today, large-scale processing with high density and uniform plasma is necessary for surface treatments that need highly uniform etching or deposition rates. Thus, the objective of this new kind of plasma is to produce a sheet of high density, uniform plasma in the 100 Pa pressure range. Plasma scaling up can be achieved by distributing elementary microwave plasma sources over bi or tri-dimensional networks. This concept is applied to a planar reactor comprising 4 × 3 microwave plasma sources distributed according to a square lattice matrix configuration (with a lattice mesh of 40 mm). In each elementary plasma source, the plasma is produced at the end of a coaxial applicator implemented perpendicularly to the planar source. In the low microwave power range and high pressure range, a localized plasma with azimutal symmetry can be observed around each coaxial applicator. When increasing the microwave power, the localized plasmas expand and then meet together to produce a sheet of uniform plasma. Argon plasmas, that can be sustained in the medium pressure range from 7.5 to 750 Pa, were characterized by using Langmuir probes. The sheet of plasma thus obtained becomes uniform at a distance from the source plane of 15-20 mm, i.e., less than half the lattice mesh of the matrix network. Results show that the plasma can reach densities between $10^{12}$ and $10^{13}cm^{-3}$ with a uniformity better than ± 3.5 % at 20 mm from the source plane. The decrease in the electron temperature observed when increasing the microwave power can be justified by the apparition of a two-step ionization mechanism via argon metastable atoms, whose temperature and concentration were measured by laser diode absorption spectroscopy. Analytical and numerical one dimension modelling was presented and permits to justify the assumptions on creation and loss mechanisms. Finally, in order to test matrix plasmas for applications to surface treatments, films of SiOCH and SiNCH were deposited by PACVD in order to evaluate the deposition rate and the uniformity of the films. The deposition rates obtained exceed the µm/min and the films are uniform.



Keywords: microwave plasma, Langmuir probe, laser diode absorption spectroscopy, plasma modelling, PACVD deposition, etching.

Table des matières

*Introduction* 3

*1. Rappels sur certains aspects de physique des plasmas* 6

**1.1. Termes de création et de perte dans les plasmas d'argon** 6

**1.2. Production de plasma par ionisation directe : loi d'échelle $T_e = f(p \times \Lambda)$** 8

**1.3. Production de plasma par ionisation par étapes** 9

**1.4. Atténuation des ondes dans un plasma et transfert de puissance : épaisseur de peau** 12

1.4.1. Propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma 12

1.4.2. Puissance absorbée pour un champ électrique HF 15

*2. Les plasmas matriciels : mis en œuvre du concept de distribution, réalisation du réacteur* 16

**2.1. Extension d'échelle des plasmas : concept de distribution** 16

**2.2. Configuration d'un réacteur matriciel plan** 17

**2.3. Description du circuit d'alimentation micro-onde** 20

**2.4. Montage et fonctionnement général du réacteur** 21

*3. Méthodes de caractérisation* 23

**3.1. Caractérisation des grandeurs électriques du plasma par sonde électrostatique** 23

3.1.1. Principe des mesures par sonde électrostatique 23

3.1.2. Dispositif expérimental 24

**3.2. Mesure de la concentration et de la température des métastables $Ar(^3P_2)$ par spectroscopie d'absorption par diode laser** 25

3.2.1. Principe de la spectroscopie d'absorption par diode laser 25

3.2.2. Aspects théoriques de la spectroscopie d'absorption 27

3.2.3. Traitement des données 28

**3.3. Spectroscopie d'émission optique** 30

3.3.1. Principe 30

3.3.2. Dispositif expérimental 31

**3.4. Détection de fin d'attaque** 32

**3.5. Profilométrie mécanique** 34

**3.6. Analyse chimique de surface par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)** 35

3.6.1. Dispositif expérimental 35

3.6.2. Principe de la photo-émission 35

*4. Performances du réacteur : caractérisation d'un plasma d'argon* ____ *37*

**4.1. Domaine de fonctionnement et uniformité du plasma** ____ **37**

**4.2. Densité du plasma dans la zone d'uniformité, à 20 mm du plan de source** ____ **45**

**4.3. Potentiels et température électronique** ____ **46**

4.3.1. Potentiels et température électronique à 20 mm du plan de source ____ 46

4.3.2. Potentiels et température électronique en fonction de la distance par rapport au plan de source ____ 49

**4.4. Température et concentration des métastables Ar ($^3P_2$) à 20 mm du plan de source** ____ **52**

**Conclusion** ____ **57**

*5. Modélisation 1D d'un plasma d'argon* ____ *58*

**5.1. Modèle analytique** ____ **58**

**5.2. Modèle numérique à une dimension** ____ **61**

5.2.1. Equations du modèle ____ 62

5.2.2. Résultats et comparaison avec les résultats expérimentaux ____ 65

5.2.3. Comparaison des termes d'ionisation par étapes et d'ionisation directe calculés à partir des valeurs expérimentales de n et de $T_e$ ____ 67

**Conclusion** ____ **69**

*6. Applications à la gravure et aux dépôts* ____ *71*

**6.1. Caractérisation d'un plasma d'oxygène** ____ **71**

6.1.1. Densité du plasma en fonction de la pression d'oxygène et de la puissance micro-onde ____ 73

6.1.2. Potentiels et température électronique ____ 74

**6.2. Gravure d'une résine par plasma d'oxygène** ____ **77**

**6.3. Dépôts de couches SiCOH et SiCNH par dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD)** ____ **78**

6.3.1. Dépôt de films SiOCH à partir d'un plasma de mélange $O_2$ / TMS ____ 80

6.3.2. Dépôts à partir d'un plasma de mélange $N_2$ / TMS ____ 84

6.3.3. Caractérisation XPS des films SiOCH et SiNCH ____ 86

**Conclusion** ____ **90**

*Conclusions et perspectives* ____ *91*

*Références* ____ *94*

*Annexes* ____ *99*

# Introduction

Aujourd'hui, des procédés plasma uniformes sur de grandes dimensions, et nécessitant le plus souvent une forte assistance ionique, sont essentiels pour les traitements de surface au niveau industriel qui réclament des vitesses de gravure ou de dépôt toujours plus élevées, comme les procédés de dépôt PACVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou de gravure profonde. Ces exigences ont stimulé le développement de sources de plasma uniformes, de grande densité, et capables en outre de délivrer de fortes concentrations en espèces réactives. Des plasmas avec des densités supérieures à $10^{12}$ $cm^{-3}$ et opérant dans la gamme de pression de l'ordre de la dizaine de pascal (1-100 pascal) permettraient de répondre à ces spécifications.

Parmi les technologies plasma capables de générer de tels plasmas, il faut retenir les plasmas RF radiofréquence, à couplage capacitif ou inductif, et les plasmas micro-onde à couplage résonnant RCE ou par absorption collisionnelle. De nombreux travaux et développements sont consacrés à l'extension d'échelle de ces technologies pour des applications industrielles sur de très grandes surfaces (écrans plats, automobile, aéronautique, production de masse). Toutefois, l'extension d'échelle des plasmas RF se heurte au problème de l'uniformité dès que la longueur d'onde $\lambda$ du champ électrique appliqué s'approche des dimensions l à traiter ($l \approx \lambda$), c'est-à-dire dès que l'on essaye d'accroître soit la fréquence du champ électrique pour améliorer les performances en termes de productions d'espèces réactives ou ioniques, soit les dimensions du réacteur pour augmenter la productivité (production de masse) ou pour répondre aux besoins en termes de dimensions (écrans plats, par exemple). Dans le cas des micro-ondes, la problématique de l'extension d'échelle est différente car la longueur d'onde est généralement bien inférieure aux dimensions des réacteurs industriels utilisés (écrans plats, plaquettes 300 mm). En outre, les micro-ondes présentent un certain nombre de différences spécifiques (avantages ou inconvénients) par rapport aux plasmas RF, comme la possibilité de propager les micro-ondes indifféremment le long de structures métalliques ou diélectriques, la possibilité d'appliquer le champ électrique sans l'aide d'électrodes polarisées, ou encore, dans un autre registre, la production de plasmas présentant des fonctions de distribution en énergie des électrons (FDEE) stationnaires.

Dans la plupart des dispositifs de production de plasma par micro-ondes, l'application du champ électrique et sa répartition spatiale s'appuient sur la propagation des micro-ondes au sein du plasma. En fonction des conditions aux limites, qui gouvernent le mode de propagation des micro-ondes, cette propagation ne peut s'effectuer, selon les cas, que dans des plasmas de densité soit inférieure, soit supérieure à la densité critique définie par $\omega^2 = \omega_{pe}^2$ où $\omega$ est la pulsation du champ

électrique micro-onde et $\omega_{pe}$ la pulsation plasma électronique ($n_c = 7{,}4 \times 10^{10}$ cm$^{-3}$ pour la fréquence micro-onde $f = \omega/2\pi = 2{,}45$ GHz). Ainsi, dans les plasmas DECR (résonance cyclotronique électronique distribuée), qui combinent confinement magnétique multipolaire avec excitation résonnante à la RCE, la densité du plasma est limitée à la densité critique [1] du fait de l'impossibilité de faire propager les micro-ondes le long des applicateurs linéaires au-delà de cette densité. Au contraire, dans les plasmas à ondes de surface [2-5], où les micro-ondes se propagent à l'interface diélectrique-plasma et où le plasma constitue un support de propagation, le maintien du plasma exige des densités supérieures à la densité critique.

Malgré ces restrictions sur les conditions de propagation, les micro-ondes se propageant le long d'une structure propagative, applicateur ou interface diélectrique plasma, permettent de générer des plasmas de grandes dimensions. C'est le cas des plasmas DECR, déjà mentionnés [6-17], qui permettent de produire des plasmas aux basses et très basses pressions (de $10^{-2}$ à quelques $10^{-1}$ pascal), et les plasmas à ondes de surface, qui fournissent des plasmas de densité allant de $10^{11}$ à $10^{12}$ cm$^{-3}$ dans la gamme de pression de quelques pascal à quelques dizaines de pascal [18-21]. Toutefois, comme la production de plasma uniforme à partir d'ondes progressives, dont une partie de la puissance est fournie au plasma et dont la puissance restante diminue au fur et à mesure de leur propagation, n'est pas satisfaisante, il est nécessaire de recourir soit à des ondes stationnaires d'amplitude constante [22,23], soit à des ondes progressives alimentant les applicateurs par leurs deux extrémités [24]. Néanmoins, ces solutions ne sont applicables que dans certaines limites (d'autant plus réduites que la densité du plasma est élevée), puisque la propagation des ondes s'accompagne toujours d'un amortissement dû au couplage des micro-ondes avec le plasma.

Compte tenu des limites physiques imposées à la distribution des micro-ondes par voie de propagation au sein d'un plasma, une solution alternative récemment proposée consiste à produire des plasmas uniformes de grandes dimensions à partir de sources localisées de plasma distribuées sur des réseaux bi-dimensionnels (sources planes) ou tri-dimensionnels (plasmas en volume). Ce concept est désormais appliqué avec succès pour la production de plasmas basse pression de grandes dimensions à partir de sources élémentaires à couplage RCE. Ces sources multi-dipolaires [25], où chaque source élémentaire est constituée d'un aimant cylindrique (dipôle magnétique) positionné au bout d'un applicateur coaxial micro-onde, permettent de générer des plasmas de très grandes dimensions (sans aucune limitation physique) avec des densités comprises entre $10^{11}$ et $10^{12}$ cm$^{-3}$. Cependant, dans la gamme de pression de $10^{-1}$ pascal (de l'ordre du mTorr) à quelques pascals, les applications restent limitées aux procédés qui requièrent une assistance ionique importante, comme l'implantation ionique par immersion plasma (Plasma-Based Ion Implantation / PBII) [26,27], la gravure anisotrope [28], ou la pulvérisation [29,30].

Aussi, l'objectif de ce travail de thèse est de généraliser le concept de distribution précédent en l'appliquant à la distribution de sources plasma micro-onde opérant à plus haute pression, sans champ magnétique. Les sources de plasma élémentaires, distribuées suivant un réseau plan à maille carrée, constituent donc une source de plasma étendue à configuration matricielle, d'où le nom de plasma matriciel. L'étude de cette source, capable de produire des nappes de plasma uniformes et de très fortes densités dans la gamme de pression de quelques dizaines à quelques centaines de pascals, doit permettre de valider complètement le concept, depuis la caractérisation expérimentale du plasma jusqu'à la démonstration de faisabilité de procédés plasma.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet européen MATECO (New coating deposited by PACVD for corrosion protection / STRP 505928), réunissant de nombreux partenaires industriels (HEF, Tefal, EADS…) et laboratoires français et étrangers (INSA, ICMSE à Séville en Espagne, UNIBA à Bari en Italie…). Le cahier des charges inhérent à cette partie du projet défini pour objectifs l'obtention de densités du plasma supérieures à $10^{12}cm^{-3}$ dans l'argon et des vitesses de dépôt à partir d'un plasma de mélange $O_2$/TMS ou $N_2$/TMS supérieures à 7 µm/h.

Le plan de présentation de ce travail reste conventionnel. Après une première partie contenant certains rappels utiles de physique des plasmas, le deuxième chapitre présente en détail le principe des plasmas matriciels et la description du réacteur prototype réalisé pour cette étude. Les techniques de diagnostic du plasma et les méthodes de caractérisation des procédés de gravure et de dépôt qui y sont testés sont résumés dans le chapitre suivant. Le quatrième chapitre est ensuite consacré aux résultats expérimentaux obtenus avec un plasma d'argon et à leur discussion, avec une attention toute particulière portée sur l'uniformité du plasma. Ensuite, la modélisation d'un plasma d'argon sera abordée avec deux modèles, à savoir, un premier modèle analytique basé sur des hypothèses très simplificatrices et un second modèle numérique, en vue d'une description plus fine des mécanismes complexes de création et de perte des espèces (ions et électrons, métastables) dans le plasma. Enfin, le dernier chapitre a pour objectif d'évaluer les capacités des plasmas matriciels, principalement en termes de vitesse et d'uniformité, dans le domaine des traitements de surface à partir, d'une part, de l'étude d'un procédé de gravure, l'enlèvement des résines en plasma d'oxygène, et, d'autre part, d'un procédé de dépôt PACVD, le dépôt de films SiOCH ou SiNCH à partir de plasmas de mélanges $O_2$ ou $N_2$/TMS (tétraméthylsilane). Les conclusions sur le travail présenté et les perspectives des plasmas matriciels achèvent ce mémoire.

# 1. Rappels sur certains aspects de physique des plasmas

Dans ce premier chapitre, nous ferons un rappel sur quelques aspects de physique des plasmas qui seront nécessaires lors de la discussion des résultats expérimentaux et de la modélisation du plasma. Afin d'alléger le texte, toutes les notions de base de physique des plasmas utilisées dans ces rappels sont supposées connues et ne font donc pas l'objet de développement particulier.

Dans la première section, les mécanismes de création et de perte dans les plasmas d'argon sont résumés et les ordres de grandeur des constantes de réaction et des fréquences de collision sont données et comparées entre elles. L'hypothèse de la production de plasma d'argon par ionisation directe permet, dans la section suivante, de rappeler la loi d'échelle qui régit la température électronique en fonction des conditions opératoires, et ce, pour différentes températures de gaz. Ces résultats constituent un point de référence utile pour les discussions sur les résultats expérimentaux. La troisième section précise le mécanisme de production de plasma d'argon par ionisation par étapes via les atomes métastables. Enfin, le dernier rappel porte sur le transfert de puissance du champ électrique aux électrons et sur la longueur caractéristique d'atténuation de ce champ dans le plasma (épaisseur de peau).

## *1.1. Termes de création et de perte dans les plasmas d'argon*

Dans les plasmas d'argon considérés dans cette étude, les collisions rencontrées sont majoritairement des collisions binaires. Elles peuvent être élastiques ou inélastiques. Les collisions inélastiques les plus fréquentes incluent :

**- l'ionisation** : $e^- + Ar \rightarrow 2e^- + Ar^+$ (1.1)

**- l'excitation des atomes** dans des états quantiques, rotationnels, vibrationnels ou électroniques : $e^- + Ar \rightarrow e^- + Ar*$ (1.2)

**- l'ionisation des niveaux excités** : $e^- + Ar* \rightarrow 2e^- + Ar^+$ (1.3)

**- l'ionisation associative** $Ar** + Ar \rightarrow Ar_2^+ + e^-$ (1.4)

**- l'ionisation associative par collisions métastable-métastable** $Ar_m* + Ar_m* \rightarrow Ar_2^+ + e^-$ (1.5)

**- la conversion ion atomique-ion moléculaire** $Ar^+ + 2Ar \rightarrow Ar_2^+ + Ar$ (1.6)

**- la désexcitation radiative** : $Ar* \rightarrow Ar + h\nu$ (1.7)
(responsable de l'émission optique du plasma)

**- la recombinaison dissociative** : $e^- + Ar_2^+ \rightarrow 2Ar$ (1.8)

**- la recombinaison à 3 corps** : $Ar^+ + 2e^- \rightarrow Ar + e^-$ (1.9)

Outre les pertes en volume dues à la recombinaison dissociative et à la recombinaison à trois corps, les espèces chargées sont perdues sur les parois suivant des mécanismes de diffusion contrôlés par les collisions avec les neutres et gouvernés en définitive par la pression du milieu. Dans notre gamme de pression (100 Pa), la recombinaison à trois corps est négligeable. En revanche, la concentration des ions $Ar_2^+$ peut atteindre quelques % de la concentration totale des ions [31].

Considérons la réaction A + B → C + D, où A, B, C et D sont des particules d'un plasma d'argon, alors :

- Si A est le projectile et B est la cible, le coefficient de réaction est défini comme :

$$k_{AB} = < \sigma w_{AB} > \ (m^3\ s^{-1}), \tag{1.10}$$

où $\sigma$ est la section efficace de la réaction et $w_{AB}$ est la vitesse relative entre les particules A et B.

- La fréquence de collision $\nu$ est le nombre de collision par seconde que fait la particule A avec la population de l'espèce B de densité $n_B$ :

$$\nu = n_B k_{AB} = n_B < \sigma w_{AB} > \ (s^{-1}). \tag{1.11}$$

Par exemple, la fréquence de collision d'ionisation directe des électrons avec les atomes d'argon s'écrit :

$$\nu_i = n_{Ar}\, k_i = n_{Ar} < \sigma_i w_e >, \tag{1.12}$$

où $n_{Ar} = n_g$ est la concentration de neutres ($p = n_g k_B T_g$).

- Le taux de création de l'espèce C ou D s'écrit :

$$\frac{dn_{C(D)}}{dt} = n_A < \nu > = n_A n_B k_{AB} = n_A n_B < \sigma w_{AB} > \ (m^{-3}\ s^{-1}). \tag{1.13}$$

- Le libre parcours moyen est la distance moyenne que parcours une particule entre deux collisions avec la population cible :

$$\lambda_{A\text{-}B} = \left\langle \frac{w_A}{\nu} \right\rangle. \tag{1.14}$$

Les sections efficaces pour l'argon ont récemment été actualisées [32]. Les sections efficaces pour les collisions électron-neutre pour l'argon ainsi que les constantes de réaction correspondantes se trouvent en Annexe 1. Pour les autres réactions (recombinaison dissociative, désexcitation radiative, ionisation par étapes…), voir les références [31,33,34]. Les sections efficaces des principaux gaz utilisés dans les plasmas tels Ar, Xe, $SF_6$, $O_2$, $N_2$… sont répertoriées dans la compilation de données de Phelps [35], se trouvant en ligne.

Ordre de grandeur :

Les ordres de grandeur suivants des coefficients de réactions, des fréquences de collisions et de $\lambda$ sont calculés pour un plasma d'argon à p = 1 torr (133 Pa), $T_g = 700$ K ($n_{Ar} = 1{,}38 \times 10^{22}$ m$^{-3}$), $k_B T_e = 2$ eV (la vitesse moyenne des électrons $\overline{v}_e = 9{,}45 \times 10^5$ m s$^{-1}$) :

- La section efficace de transfert de quantité de mouvement des électrons avec les atomes neutres d'argon est de l'ordre de $10^{-20}$ m$^2$. Le taux de réaction de transfert de quantité de mouvement est $k_m = 5{,}1 \times 10^{-14}$ m$^3$/s. Ainsi, la fréquence de collision de transfert de quantité de mouvement est $\nu = 7 \times 10^8$ s$^{-1}$ et le libre parcours moyen des électrons avec les atomes neutres d'argon est $\lambda_{e\text{-}n} = 1{,}3$ mm.
- Le seuil d'ionisation directe est de $\varepsilon_i = 15{,}76$ eV. Le taux de réaction d'ionisation directe est $k_i = 10^{-17}$ m$^3$/s, ce qui conduit à une fréquence d'ionisation directe $\nu_i = 1{,}5\ 10^5$ s$^{-1}$.

### *1.2. Production de plasma par ionisation directe : loi d'échelle $T_e = f\,(p \times \Lambda)$*

Lorsque le plasma est régi par la diffusion ambipolaire, et que les créations sont seulement dues à l'ionisation directe, le bilan de particules chargées, en régime stationnaire, s'écrit :

$$\nu_i = \frac{D_a}{\Lambda^2}, \tag{1.15}$$

où $\nu_i$ dépend de la fonction de distribution des vitesses des électrons, où $D_a$ est le coefficient de diffusion ambipolaire et $\Lambda$ la longueur caractéristique de diffusion.

La loi d'échelle est déduite de l'équation (1.15) en faisant les hypothèses suivantes :

1) la FDEE est maxwellienne ;

2) la création de particules chargées est due aux ionisations à une seule étape à partir des neutres dans l'état fondamental ;

3) la section efficace d'ionisation est linéaire dans le domaine $\varepsilon_i > \varepsilon > 3\ \varepsilon_i$ où $\varepsilon_i$ est le seuil d'ionisation.

Pour une géométrie plane où L est la distance entre les deux plans, la longueur caractéristique de diffusion est définie par :

$$\Lambda = \frac{L}{\pi}. \tag{1.16}$$

Avec ces hypothèses, l'intégration de l'équation (1.15) conduit à une relation entre la température électronique et les paramètres opératoires, c'est-à-dire, pour un gaz donné, les dimensions du réacteur et la pression du gaz [36], $T_e = f(p \times \Lambda)$.

La figure 1.1 présente l'allure théorique de la température électronique en fonction de $p \times \Lambda$ pour l'argon et différentes températures du gaz.

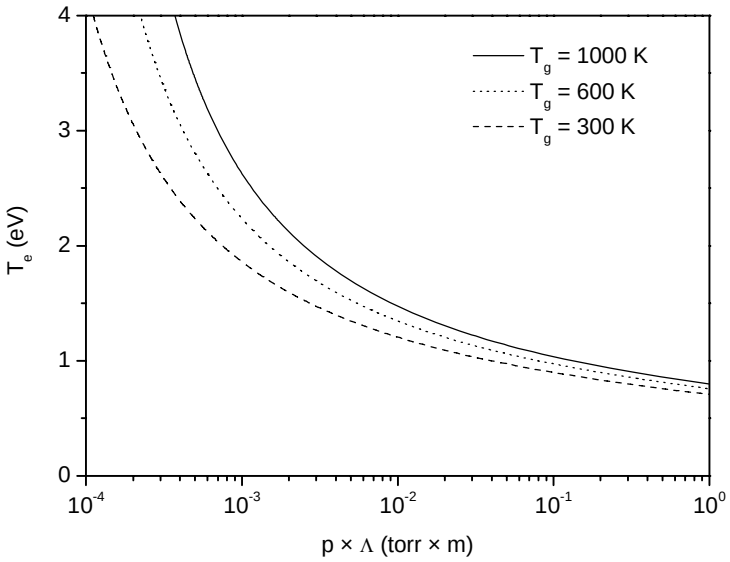



***Figure 1.1.*** *Allure théorique de la température électronique en fonction de p × Λ pour l'argon.*

## *1.3. Production de plasma par ionisation par étapes*

L'ionisation par étapes est un mécanisme de création de particules chargées qui se révèle important dès lors que la pression d'argon est de l'ordre de 100 Pa et/ou que la densité électronique est de l'ordre de $10^{12}$ $cm^{-3}$. Ce type d'ionisation peut devenir prépondérant sur l'ionisation directe. L'ionisation par étapes est, comme son nom l'indique, un processus en deux temps : l'excitation d'un atome d'argon par collision électronique (Eq. 1.2) suivie de l'ionisation de cet atome excité par une seconde collision électronique (Eq. 1.3).

La fréquence d'ionisation à partir de l'état excité j est donné par :

$$\nu_{si} = \alpha_{ji} n_j \,, \tag{1.17}$$

où $n_j$ est la densité d'atomes excités et $\alpha_{ji}$ est le coefficient de réaction d'ionisation à partir de l'état excité j. Les atomes excités à l'état j peuvent être considérés comme un bloc d'états excités regroupant les états métastables $^3P_2$ et $^3P_0$ et les états radiatifs $^3P_1$ et $^1P_1$, que nous nommerons bloc 4s. La figure 1.2 représente un diagramme d'énergie de l'argon simplifié nous permettant de caractériser l'ionisation par étapes. Le bloc 4s est peuplé par les collisions électroniques de l'état fondamental (avec le coefficient de réaction $\alpha_{0j}$) et dépeuplé par diffusion vers les parois (coefficient $D_j$), par les collisions électroniques conduisant à une désexcitation vers l'état fondamental (coefficient de réaction $\alpha_{j0}$) et par l'ionisation (coefficient de réaction $\alpha_{ji}$). Tous les coefficients de réactions et de diffusion du processus d'ionisation par étapes sont donnés par Castaños Martinez et al. [34].

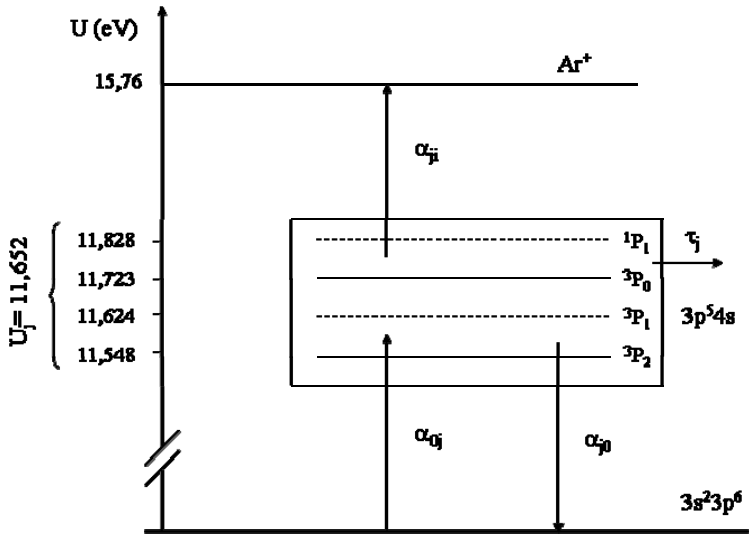



***Figure 1.2.*** *Diagramme d'énergie de l'atome d'argon permettant de caractériser l'ionisation par étapes.*

Le calcul de la fréquence d'ionisation par étapes requiert de connaître la concentration des états excités $n_j$ du bloc 4s, qui est déterminée, à l'état stationnaire, par le bilan :

$$\Delta\left(D_j n_j\right) + \alpha_{0j} n_e n_g - \alpha_{j0} n_e n_j - \alpha_{ji} n_e n_j = 0 \,. \tag{1.18}$$

Notons que nous avons négligé les états excités peuplés par la recombinaison dissociative des ions moléculaires.

L'équation (1.18) conduit à l'expression de la concentration des atomes du bloc 4s :

$$n_j = \frac{\alpha_{0j} n_e n_g \tau_j}{1 + \left(\alpha_{j0} - \alpha_{ji}\right) n_e \tau_j}, \tag{1.19}$$

où $\tau_j = \Lambda_j^2 / D_j$ est le temps de diffusion déduit de la longueur caractéristique $\Lambda_j$ et du coefficient de diffusion $D_j$.

Ainsi, la fréquence d'ionisation par étapes $\nu_{si}$ peut s'écrire sous la forme :

$$\nu_{si} = \alpha_{ji} n_j = \frac{\rho_{si}\, n_e}{1 + \eta n_e}, \tag{1.20}$$

où

$$\rho_{si} = n_g \alpha_{0j} \alpha_{ji} \tau_j \tag{1.21}$$

est le coefficient de réaction pour l'ionisation par étape de la population du bloc 4s peuplée à partir de l'état fondamental. Le coefficient

$$\eta = \left(\alpha_{j0} + \alpha_{ji}\right) \tau_j \tag{1.22}$$

est le coefficient de saturation du bloc 4s ($cm^3$).

Pour des fortes densités du plasma et/ou pour des temps de diffusion grands, la valeur de $\nu_{si}$ devient indépendante de la densité : il y a saturation. Dans ce cas l'équation (1.20) devient :

$$\nu_{si} = \frac{\rho_{si}}{\eta}. \tag{1.23}$$

La fréquence d'ionisation par étapes ne dépend alors plus de $n_e$.

<u>Remarque</u> : Le processus d'ionisation par étapes réduit la puissance $\theta$ nécessaire au maintien d'une paire électron-ion dans le plasma [37] et, en conséquence, la température électronique décroît.

Ordre de grandeur :

Pour un plasma d'argon à p = 1 torr (133 Pa), $T_g$ = 700 K ($n_{Ar}$ = 1,38 × $10^{22}$ $m^{-3}$), $k_BT_e$ = 2 eV et $n_e$ = 3 × $10^{12}$ $cm^{-3}$, on trouve $\nu_{si}$ = 3 × $10^5$ $s^{-1}$, alors que $\nu_i$, dans les mêmes conditions, est deux fois plus faible, la fréquence d'ionisation directe ne dépendant pas de la densité du plasma. Dans nos plasmas, l'ionisation par étapes joue donc un rôle majeur dans la production du plasma. De plus, la fréquence d'ionisation par étapes calculée pour des densités du plasma plus élevées n'évolue plus, et ainsi, le régime de saturation du processus d'ionisation par étapes est atteint. Dans ces conditions, d'après l'équation (1.19), la concentration des atomes excités du bloc 4s est $n_j$ = 1,1 × $10^{13}$ $cm^{-3}$.

Les variations de la concentration des atomes excités du bloc 4s en fonction de la densité du plasma et de la pression d'argon pour diverses conditions sont données en Annexe 2.

## *1.4. Atténuation des ondes dans un plasma et transfert de puissance : épaisseur de peau*

### *1.4.1. Propagation d'une onde électromagnétique dans un plasma*

Considérons une onde de la forme

$$E = E_0 \exp\left[i\left(\omega t - k_x x\right)\right], \tag{1.24}$$

où $E_0$ est l'amplitude du champ, $k_x$ est le nombre d'onde et $\omega$ est la pulsation du champ HF.
L'équation de dispersion pour une onde plane transverse en milieu infini s'écrit :

$$k_x{}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_p = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(1 - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}\right), \tag{1.25}$$

avec $\varepsilon_p$ la permittivité électrique du plasma :

$$\varepsilon_p = 1 - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \tag{1.26}$$

et $\sigma$ la conductivité électrique complexe du plasma :

$$\sigma = \frac{\omega_{pe}{}^2 \varepsilon_0}{\nu + i\omega}. \tag{1.27}$$

La profondeur caractéristique $\delta$ de pénétration d'un champ HF dans un milieu conducteur se définit comme la distance sur laquelle l'intensité du champ d'une onde plane se réduit à 1/e de sa valeur initiale. Cette profondeur de pénétration, également nommée épaisseur de peau, est donnée par :

$$\delta = \frac{1}{|\mathrm{Im}\, k_x|} . \tag{1.28}$$

Si $k_z$ est strictement réel, l'onde se propage alors sans aucune atténuation.

<u>Cas particuliers</u> :

- Si $\nu << \omega$, on obtient :

$$\sigma = -i \frac{\omega_{pe}{}^2 \varepsilon_0}{\omega} \tag{1.29}$$

et

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_{pe}{}^2}{\omega^2} . \tag{1.30}$$

Pour que l'onde se propage dans le plasma il faut que $k_x^2$ soit positif, c'est-à-dire que la permittivité du plasma soit positive et donc $\omega_{pe} < \omega$. Dans le cas contraire, pour $\omega_{pe} > \omega$, le nombre d'onde devient

$$k_x = \pm i \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega_{pe}{}^2}{\omega^2} - 1} = -\frac{i}{\delta} = -i\alpha . \tag{1.31}$$

L'onde plane ne peut pas se propager, elle est réfléchie (car le plasma est conducteur) et le champ pénètre sur une distance égale à l'épaisseur de peau $\delta$ :

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{\omega_{pe}{}^2 - \omega^2}} \approx \frac{c}{\omega_{pe}} . \tag{1.32}$$

Pour $k_x = 0$ (coupure d'onde), $\omega = \omega_{pe}$, d'où la densité critique :

$$n_c = \frac{\varepsilon_0 m_e \omega^2}{e^2} . \tag{1.33}$$

Pour $n > n_c$, l'onde ne se propage plus.

- Si $\nu >> \omega$, alors

$$\sigma = \frac{\omega_{pe}{}^2 \varepsilon_0}{\nu} \tag{1.34}$$

et

$$\varepsilon_p = 1 - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \approx 1 - i\frac{\omega_{pe}{}^2}{\nu\omega} \approx -i\frac{\omega_{pe}{}^2}{\nu\omega}. \tag{1.35}$$

Ainsi,

$$k_x = (1-i)\sqrt{\frac{\omega_{pe}{}^2 \omega}{2\nu c^2}} = \frac{(1-i)}{\delta} = \beta - i\alpha. \tag{1.36}$$

L'onde se propage même si $\omega_{pe} > \omega$ sur l'épaisseur de peau avec :

$$\delta = \frac{c}{\omega_{pe}}\sqrt{\frac{2\nu}{\omega}}. \tag{1.37}$$

L'atténuation dépend de la fréquence de collision.

<u>Ordre de grandeur</u> :

Pour un plasma d'argon à p = 1 torr, $k_B T_e = 2$ eV, $T_g = 700$ K et une fréquence micro-onde f de 2,45 GHz, on a $\nu = 7 \times 10^8$ $s^{-1}$ et $\omega = 2\pi f = 2\pi \times 2{,}45 \times 10^9$ d'où $\nu/\omega \approx 5 \times 10^{-2}$.

Nous pouvons considérer être proche du cas $\nu << \omega$, ainsi l'onde ne se propage pas dans le plasma. Cependant, le rapport $\nu/\omega$ évolue entre $5 \times 10^{-3}$ et $5 \times 10^{-1}$ suivant nos conditions de travail, donc $\nu$ n'est pas toujours négligeable devant $\omega$. Pour $n = 10^{12}$ $cm^{-3}$, le champ pénètre, d'après (1.32), sur une épaisseur de peau d'environ 5,5 mm. Une résolution numérique de (1.28) donne 5,2 mm. Dans notre gamme de travail, seule la densité du plasma a une influence notoire sur l'épaisseur de peau, pour $n = 3 \times 10^{12}$, $\delta \approx 3$ mm.

### *1.4.2. Puissance absorbée pour un champ électrique HF*

La puissance HF moyenne absorbée par un électron s'écrit :

$$\theta_a = \frac{e^2 E_0^2}{2m_e} \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2} . \tag{1.38}$$

L'expression (1.38) peut s'écrire sous la forme :

$$\theta_a \approx \frac{e^2 E_{eff}^2}{m_e \nu} , \tag{1.39}$$

où $E_{eff}$ est le champ effectif défini par :

$$E_{eff} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\nu^2}{\nu^2 + \omega^2}} . \tag{1.40}$$

La puissance absorbée par les électrons par unité de volume (W $m^{-3}$) est donc :

$$P_a = n_e \theta_a . \tag{1.41}$$

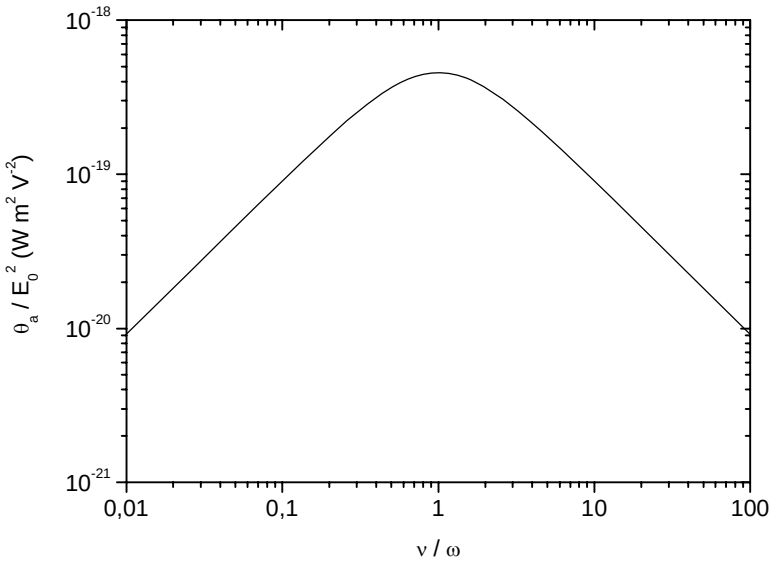



***Figure 1.3.*** *Allure théorique de $\theta_a/E_0^2$ en fonction du ratio $\nu / \omega$, le maximum de la fonction correspond à $\nu = \omega$.*

La figure 1.3 représente la puissance moyenne absorbée par un électron, à amplitude du champ électrique donné, en fonction du rapport $\nu/\omega$. Pour $\nu/\omega$ faible (pression faible), il y a peu de collisions et le transfert de puissance est faible. La puissance absorbée augmente avec $\nu/\omega$ jusqu'à ce que $\nu = \omega$ où le transfert est maximum, puis décroît à nouveau.

## 2. Les plasmas matriciels : mis en œuvre du concept de distribution, réalisation du réacteur

### *2.1. Extension d'échelle des plasmas : concept de distribution*

Un des problèmes majeurs rencontré par les technologies plasma pour leur mise en œuvre au niveau industriel est celui de l'extension d'échelle des plasmas et des procédés qui y sont mis en œuvre. En effet, réaliser une source de plasma uniforme sur des dimensions données suppose que l'on sache appliquer un champ électrique uniforme sur toute l'étendue de la source. Cela ne pose aucune difficulté si le champ électrique est continu. En revanche, si le champ électrique appliqué est périodique, dès que la longueur d'onde du champ électromagnétique devient de l'ordre de grandeur des dimensions du plasma, ou plus précisément des dimensions de l'applicateur de champ, alors, l'amplitude du champ électrique appliqué n'est plus constante. Le chauffage des électrons par le champ électrique n'est plus uniforme, de même que la production de plasma sur l'étendue de l'applicateur.

Pour remédier à cette situation, une solution peut consister à apporter des correctifs, par exemple en modifiant localement le couplage capacitif ou inductif du champ électrique avec le plasma. Toutefois, de telles méthodes montrent très vite leurs limites car le couplage avec le plasma dépend souvent très fortement des conditions opératoires au sens large : pression, nature du gaz, densité du plasma… Autrement dit, ces méthodes ne peuvent apporter que des traitements palliatifs en vue d'atteindre l'uniformité.

Aussi, pour réaliser l'extension d'échelle de sources de plasma uniforme, il est préférable de contourner la difficulté et d'obtenir l'uniformité du plasma en distribuant par exemple de manière uniforme la puissance électrique sur des sources de plasma qui, elles, doivent être réparties spatialement de manière uniforme. L'objectif dans cette étude est de généraliser le concept de distribution de sources de plasma micro-onde élémentaires déjà utilisé avec succès depuis plus de 20 ans avec les plasmas DECR [6-17] à RCE distribuée (distributed electron cyclotron resonance) et plus récemment avec les plasmas multi-dipolaires [25]. Alors que les plasmas DECR ou multi-dipolaires, qui opèrent à basse pression (dans le domaine du dixième de pascal), combinent confinement magnétique multipolaire et RCE, les plasmas opérant à plus haute pression (dans la gamme de pression de 30 à 300 pascal), où la fréquence de collision électronique $\nu$ n'est plus très petite devant la fréquence cyclotronique électronique $\omega_{ce}$, ne requièrent pas la présence d'un champ magnétique devenu inefficace aussi bien pour le confinement du plasma que pour le couplage résonnant à la RCE.

L'obtention de plasmas de grandes dimensions entretenues par micro-ondes dans le domaine de la centaine de pascal requiert donc la distribution de sources de plasma élémentaires, exemptes de champ magnétique, sur des réseaux bi-dimensionnels (sources planes) ou tri-dimensionnels (sources en volume). Naturellement, pour des traitements de surface sur plaquettes ou surfaces planes (écrans) ou gauches (pare-brise) de grandes dimensions, il est préférable de distribuer ces sources suivant des configurations planes (ou gauches), d'où notre choix d'une configuration matricielle plane pour la distribution des sources plasma élémentaires dans notre réacteur.

Le principe des plasmas matriciels peut être résumé à ce qui suit :

i) des plasmas grande surface peuvent être produits par des sources élémentaires de plasma distribuées selon une configuration matricielle ;

ii) pour des conditions opératoires dans la gamme de pression de l'ordre de la centaine de pascal, les sources élémentaires n'utilisent pas de structure magnétique à aimants permanents ;

iii) les plasmas matriciels requièrent la distribution uniforme de la puissance micro-onde sur l'ensemble des sources plasma élémentaires du réseau matriciel ;

iv) les sources élémentaires sont alimentées en puissance micro-onde soit par des générateurs indépendants, soit par des circuits indépendants après division de la puissance micro-onde [38] délivrée par un générateur unique de forte puissance. C'est cette dernière solution qui été adoptée : chaque ligne coaxiale de transmission de la puissance micro-onde comprend un circulateur avec une charge à eau adaptée pour absorber la puissance réfléchie, une adaptation d'impédance, un passage sous vide et un applicateur micro-onde coaxial ;

v) le plasma est produit à l'extrémité de chaque applicateur coaxial. La distance entre applicateurs doit être réduite au minimum pour favoriser la production d'une nappe de plasma uniforme dans les gammes de pression et de puissance micro-onde les plus larges possible.

## *2.2. Configuration d'un réacteur matriciel plan*

Les principes énoncés précédemment ont été appliqués à un réacteur plan en acier inoxydable 316 L mettant en œuvre 4 × 3 sources plasma micro-onde distribuées selon un réseau carré de paramètre de maille de 4 cm. Ce paramètre de maille correspond à l'encombrement maximum d'une source élémentaire de plasma. Dans chaque source élémentaire, le plasma est produit à l'extrémité d'une structure coaxiale terminée suivant une section droite (figure.2.1). Ces applicateurs sont implantés côte à côte, perpendiculairement au plan de la source bi-dimensionnelle. Compte tenu des densités de plasma espérées, le refroidissement des parois du réacteur et de tous les applicateurs est impératif. Enfin, comme ce type de réacteur a pour finalité les traitements de surface, il est important de favoriser l'uniformité des procédés mis en œuvre en étendant le concept de distribution à l'injection du gaz et à leur pompage.

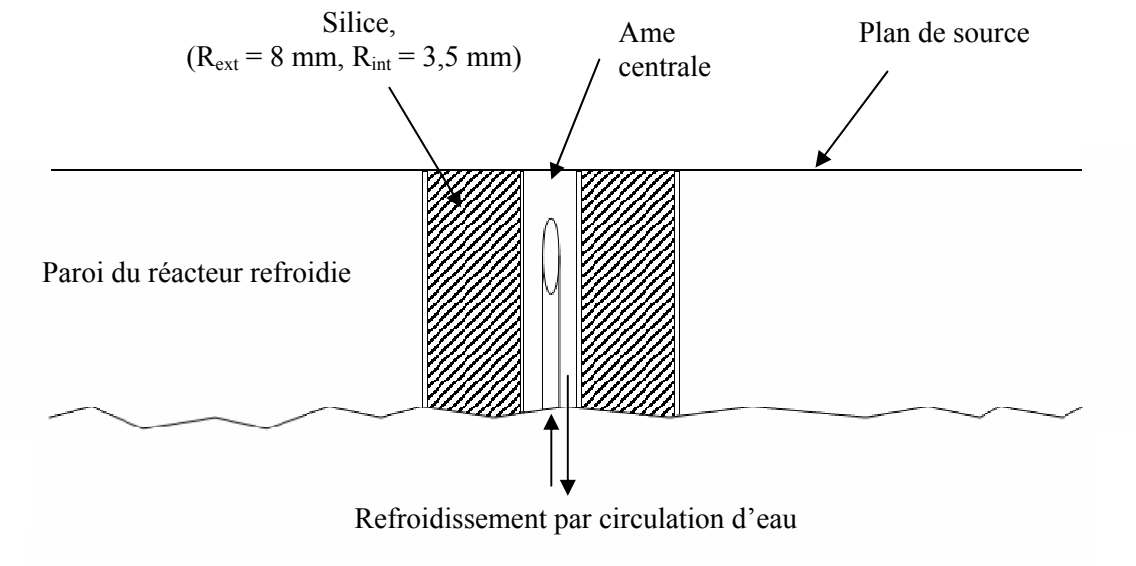



***Figure 2.1.*** *Représentation schématique de l'applicateur d'une source élémentaire micro-onde.*

Les figures 2.2 à 2.4 représentent respectivement une vue éclatée du réacteur, une vue en coupe avec les détails de la distribution du refroidissement du réacteur et de l'injection du gaz et une vue en coupe sur laquelle le plan de source est défini. Les dimensions de la chambre sont de 180 mm × 100 mm × d, d pouvant prendre les valeurs 10, 20, 30 ou 40 mm suivant les entretoises ajoutées.

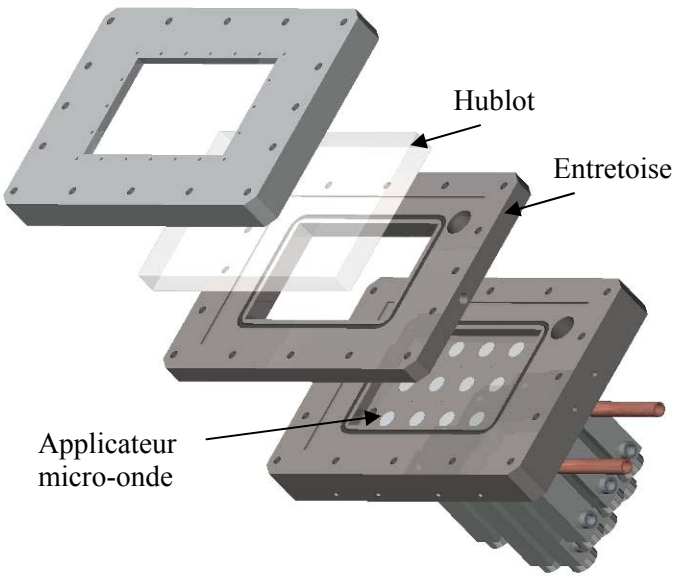



***Figure 2.2.*** *Vue éclatée du réacteur.*

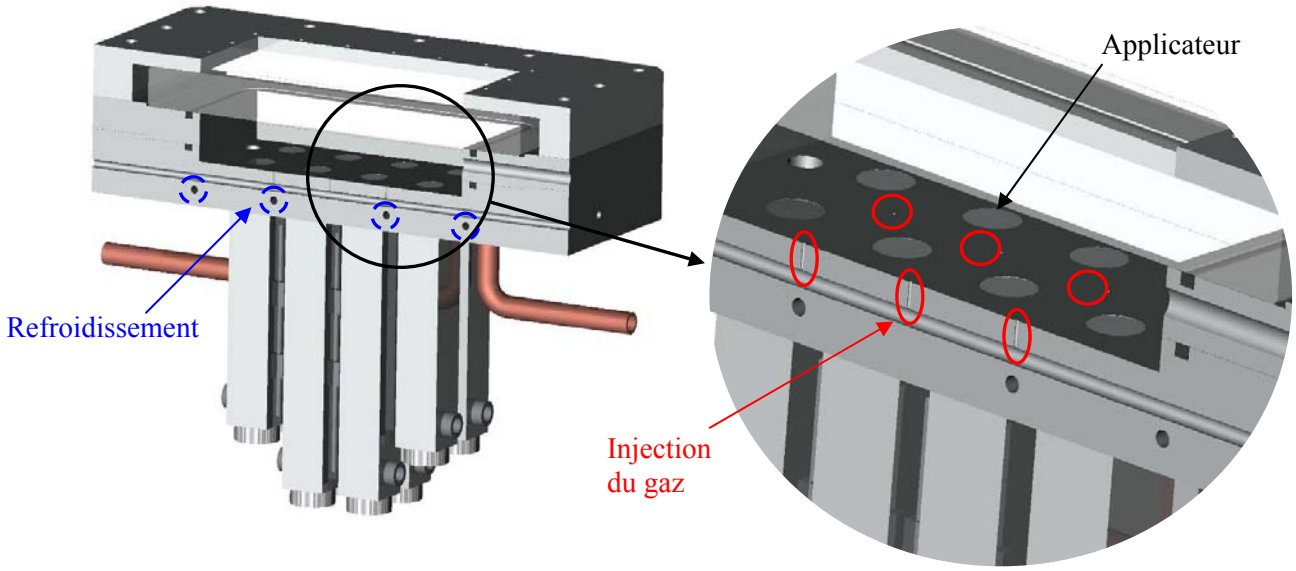



***Figure 2.3.*** *Vue en coupe du réacteur : détails de la distribution du refroidissement du réacteur et de l'injection du gaz.*

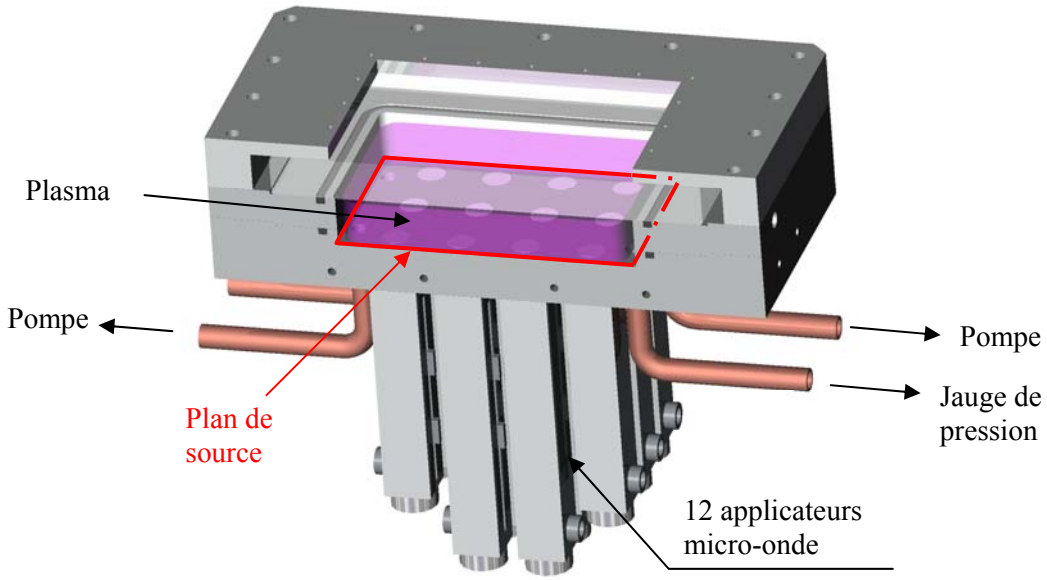



***Figure 2.4.*** *Vue en coupe du réacteur. Le pompage est distribué. La puissance micro-onde est transmise via les applicateurs micro-onde et le plasma est généré à partir du plan de source.*

Un porte-substrat a également été conçu pour le dépôt et la gravure. La figure 2.5 représente une vue éclatée du montage. Le porte-substrat est refroidi et permet de traiter des plaquettes de 4 pouces (10 cm) de diamètre. La distance du substrat par rapport au plan de source est fixe, à 10, 20, 30 ou 40 mm suivant les entretoises ajoutées.

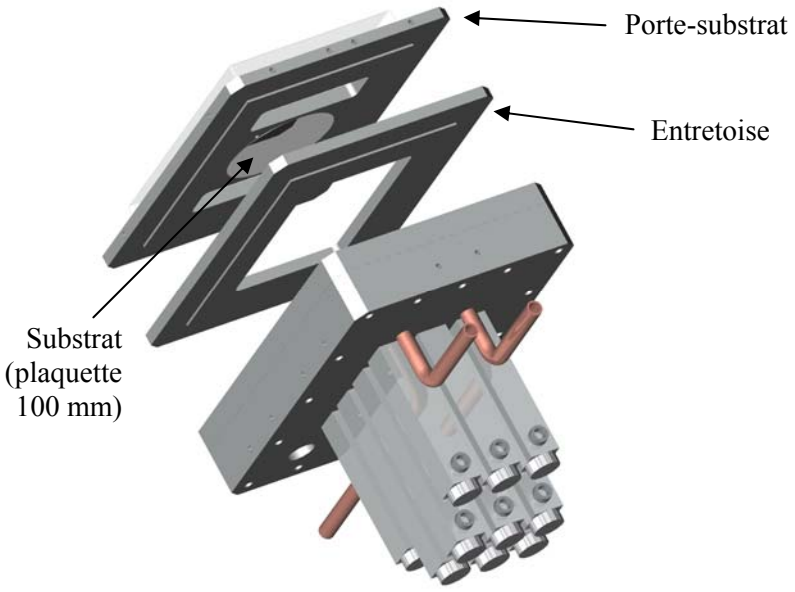



***Figure 2.5**. Vue éclatée du montage pour le dépôt et la gravure.*

## 2.3. Description du circuit d'alimentation micro-onde

Le schéma de principe du circuit micro-onde qui alimente les 12 sources de plasma élémentaires du réacteur matriciel est présenté sur la figure 2.6.

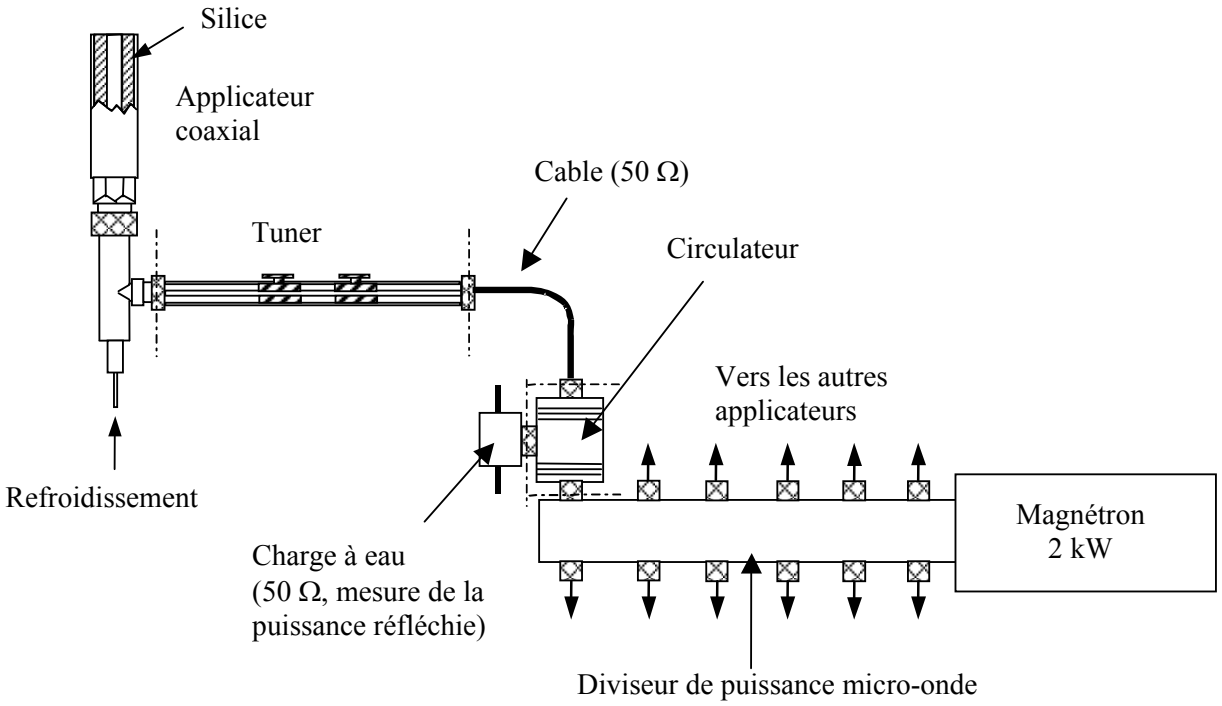



***Figure 2.6.** Schéma du circuit micro-onde permettant de distribuer uniformément la puissance micro-onde sur les 12 sources de plasma élémentaires.*

Un générateur micro-onde permet de fournir une puissance micro-onde variable de 0 à 2 kW à la fréquence $f = \omega / 2\pi = 2{,}45$ GHz. La puissance micro-onde délivrée par le générateur est envoyée vers un diviseur de puissance 12 voies constitué d'un guide d'onde rectangulaire dans lequel sont implantées douze antennes prélevant chacune un douzième de la puissance totale. La puissance prélevée par chaque antenne est ensuite transmise par une ligne coaxiale indépendante à l'un des applicateurs à travers un circulateur avec charge à eau adaptée placé en sortie du diviseur de puissance. C'est ce dispositif qui, en absorbant toute puissance réfléchie, assure l'indépendance de chacune des 12 lignes d'alimentation en micro-ondes des sources [38]. Des câbles coaxiaux souples transmettent la puissance aux applicateurs à travers un tuner (adaptateur d'impédance) placé juste avant l'applicateur. Le réglage d'impédance permet ainsi de minimiser la puissance réfléchie sur chaque applicateur.

### *2.4. Montage et fonctionnement général du réacteur*

Le réacteur comporte différents dispositifs d'introduction des gaz (micro-fuites et/ou débitmètres massiques) suivant leur nature (argon, oxygène, azote, tétramethylsilane) et le niveau des débits souhaités. Les moyens de pompage comportent une pompe turboméluculaire de 500 l/s de vitesse de pompage et d'une pompe primaire. La pression résiduelle en cours de pompage est mesurée par des jauges Pirani-Penning tandis que la pression de travail est mesurée par jauge capacitive. Après pompage, le vide résiduel dans le réacteur est inférieur à $10^{-5}$ torr (1 torr = 133 pascal).

Une fois la pression d'argon ajustée à la pression désirée, les micro-ondes sont transmises via les applicateurs micro-onde au gaz. Le champ électrique en sortie d'applicateur permet alors de générer le plasma à partir du plan de source. Le réglage optimum du plasma est obtenu par adaptation d'impédance au niveau de chaque source élémentaire. Compte tenu de la quasi-indépendance des sources élémentaires (pas de couplage entre sources), l'adaptation d'impédance dans un domaine de pression donné s'effectue sans difficulté. La figure 2.7 montre une vue du réacteur monté et prêt à fonctionner et la figure 2.8 montre une vue générale de l'ensemble du réacteur en fonctionnement. La figure 2.9 montre un plasma d'argon très dense obtenu pour une puissance micro-onde de 1800 W et une pression de 60 Pa.

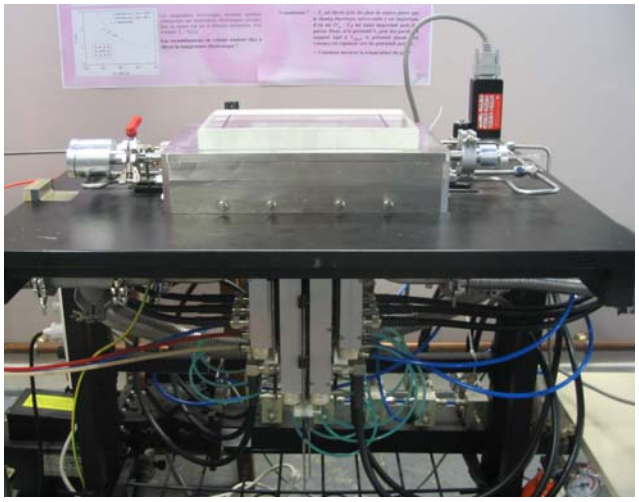


***Figure 2.7.*** *Vue générale du réacteur.*

***Figure 2.8.*** *Vue générale du réacteur en fonctionnement.*

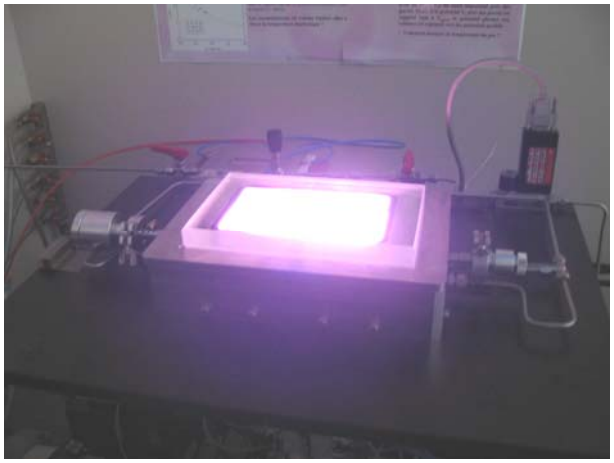


***Figure 2.9.*** *Plasma d'argon pour $P_w$ = 1800 W et $p_{Ar}$ = 60 Pa.*

## 3. Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce travail concernent, d'une part, la caractérisation des plasmas par des méthodes électriques et optiques, et, d'autre part, la caractérisation des procédés mis en œuvre dans le réacteur afin d'en déterminer les performances, principalement en termes de cinétique, d'uniformité, et de propriétés physico-chimiques (composition des couches déposées). Les caractérisations électriques du plasma par sonde électrostatique de Langmuir et par spectroscopie d'émission optique ont toutes été réalisées par nos soins, tandis que les mesures par absorption laser ont été effectuées en collaboration avec Nader Sadeghi du Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble. En dehors des mesures d'épaisseur de couches, effectuées directement en libre service sur le profilomètre mécanique de la plate-forme Nanofab, les caractérisations des couches, en particulier par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ont été effectuées dans le cadre du projet européen STRP – MATECO par l'Université de Séville, et par HEF.

### *3.1. Caractérisation des grandeurs électriques du plasma par sonde électrostatique*

#### *3.1.1. Principe des mesures par sonde électrostatique*

Tout corps conducteur plongé dans un plasma constitue une sonde électrostatique. L'analyse du courant collecté $I_s$ en fonction de la tension $V_s$ qui lui est appliqué permet de calculer la densité ionique n, sa température électronique $T_e$, ainsi que le potentiel plasma $V_p$ et le potentiel flottant $V_f$, voire même la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). La théorie des sondes électrostatiques a été développée pour la première fois par Langmuir en 1924 et depuis, de nombreux travaux ont été effectués sur les sondes, pour diverses géométries et différents types de plasma [39-46].

Il existe de nombreuses sortes de sondes, mais les sondes le plus couramment utilisées sont les sondes planes, cylindriques et sphériques, géométries pour lesquelles les théories sont les plus simples. Les résultats utiles concernant la théorie des sondes cylindriques, utilisées pour nos mesures, sont rappelés en Annexe 3. En particulier, comme les sondes cylindriques utilisées ne sont pas considérées comme des sondes cylindriques fines (rayon de sonde inférieur à 3 longueur de Debye électronique $\lambda_{De}$), il faut recourir aux abaques de Laframboise [40] pour remonter à la densité du plasma. En effet, comme la densité du plasma est comprise entre $10^{12}$ et $10^{13}$ $cm^{-3}$, la longueur de Debye électronique est de l'ordre de grandeur de la dizaine de µm alors que le diamètre de la sonde est de l'ordre du mm. En revanche, dans les domaines de densité et de pression explorés, l'hypothèse de la gaine non collisionnelle peut être considérée comme valide (cf. ci-après).

Les sondes utilisées sont cylindriques avec une longueur de zone collectrice de 5 mm et un rayon de 0,25 mm. Il n'y a qu'un seul passage à vide sur le coté du réacteur pour introduire les sondes, ainsi, des sondes coudées sont nécessaires pour faire des mesures dans tout le volume du réacteur. Nous pouvons considérer que la gaine est non-collisionnelle et que les dimensions de la sonde sont petites devant les libres parcours moyen des espèces, y compris pour des pressions de travail de l'ordre de la centaine de pascals, compte tenu des fortes densités du plasma obtenues. En effet, pour une pression d'argon $p_{Ar}$ = 260 Pa et une section efficace de transfert de quantité de mouvement $\sigma = 30 \times 10^{-20}$ m$^2$ pour les collisions ion-neutre à 2 eV, le libre parcours moyen ion-neutre est de 52 µm, i.e. plus grande que l'épaisseur de la gaine $l_{gi}$ = 35 µm calculée pour une densité du plasma n = $10^{12}$ cm$^{-3}$ avec une température électronique $k_BT_e$ = 2 eV et une différence entre potentiel plasma et potentiel flottant égale à $V_p - V_f$ = 10 V.

### *3.1.2. Dispositif expérimental*

Le dispositif expérimental de mesure par sonde électrostatique est représenté schématiquement sur la figure 3.1. La sonde (droite ou coudée avec différentes longueurs possibles de coude) est en série avec une résistance 10 Ω. On lui applique, via une carte d'acquisition pilotée par ordinateur, une tension variant de + 30 V à - 40 V en un nombre de pas variable. La réponse en courant, enregistrée, est ensuite traitée afin d'obtenir les caractéristiques électriques du plasma.

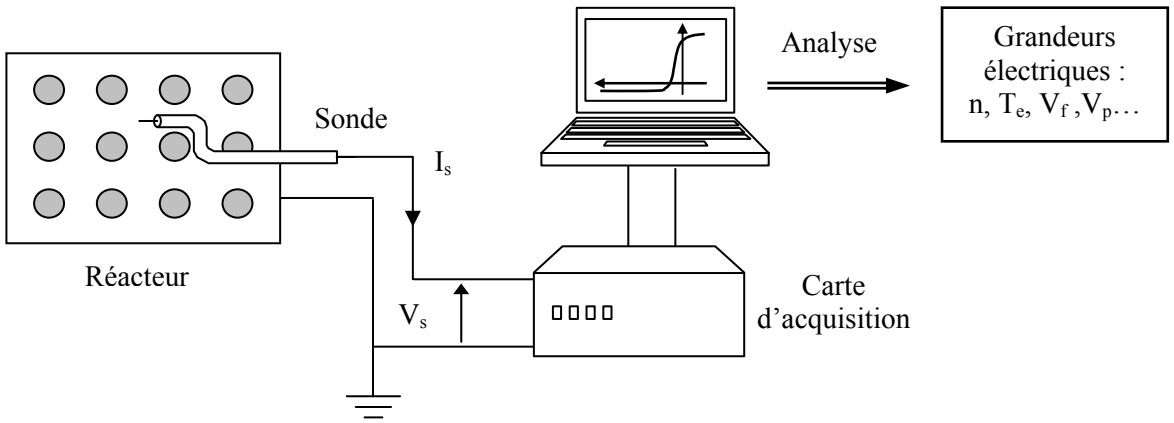



***Figure 3.1.*** *Représentation schématique du dispositif expérimental de la sonde électrostatique de Langmuir.*

Le programme utilisé va dans un premier temps chercher le potentiel plasma $V_p$, qui se trouve au point d'inflexion de la caractéristique $I_s(V_s)$. Le potentiel flottant $V_f$ est obtenu pour l'intensité de courant $I_s$ = 0. Si la FDEE est maxwellienne, le tracé du courant électronique $I_s(V_s)$ dans le domaine répulsif $V_s < V_p$ (obtenu par soustraction du courant ionique au courant total) en unités semi-logarithmique est une droite, et ceci quelle que soit la forme de la sonde. Il est alors possible de

déterminer $k_BT_e$ à partir de la pente de la droite. La densité ionique est déduite par mesure du courant de saturation ionique et des abaques de Laframboise (cf. Annexe 3).

Lors des mesures effectuées sur les plasmas matriciels d'argon, l'exploitation des courbes montre que la FDEE est pratiquement maxwellienne, au moins sur le corps de la FDEE, puisque le logarithme du courant électrique en fonction du potentiel répulsif (par rapport à $V_p$) est une droite sur les deux premières décades ($V_p - 4{,}6 \times k_BT_e < V_s < V_p$). La pente de cette droite est donc parfaitement déterminée de telle sorte que l'erreur absolue maximale sur la température électronique ne dépasse pas $\Delta T_e = 0{,}05$ eV. L'erreur relative induite sur la détermination du courant ionique

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta I_s}{I_s} + \frac{\Delta T_e}{2T_e} \approx \frac{\Delta T_e}{2T_e} \tag{3.1}$$

est, si l'on admet une erreur négligeable sur la mesure du courant, de l'ordre de 1,25 % pour une valeur de $T_e$ de l'ordre de 2 eV.

## *3.2. Mesure de la concentration et de la température des métastables Ar($^3P_2$) par spectroscopie d'absorption par diode laser*

La caractérisation de la température et de la densité des espèces métastables est primordiale pour comprendre les mécanismes de production du plasma et, en particulier, mesurer l'importance de l'ionisation à deux étapes via les métastables. Dans le cas de l'argon, la durée de vie des métastables est suffisamment longue pour que, par collisions avec les autres atomes, on puisse considérer qu'ils aient la même température que les neutres à l'état fondamental. Ainsi la température des métastables correspond à la température $T_g$ du gaz. La mesure de la température et de la densité des métastables Ar($^3P_2$) d'un plasma d'argon a été effectuée par spectroscopie d'absorption par diode laser [47]. Cette méthode, peu coûteuse, fournit une mesure directe de la température et de la densité des espèces absorbantes, ici les métastables Ar($^3P_2$).

### *3.2.1. Principe de la spectroscopie d'absorption par diode laser*

La spectroscopie d'absorption consiste à analyser l'absorption d'un milieu traversé par de la lumière. Dans notre cas, le plasma est traversé par un faisceau laser accordé sur une longueur d'onde fixe calibrée sur une transition spécifique des métastables Ar($^3P_2$) : le faisceau collecté en sortie du plasma est donc en partie absorbé. La largeur et l'intensité du pic d'absorption permettent de remonter à la concentration et à la température des métastables [47,48]. Suivant la longueur d'onde du laser, il est donc possible d'estimer la température et la densité de divers états métastables et résonnants de l'atome [49].

Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 3.2. Le faisceau laser traverse le plasma sur son entière longueur, là ou le plasma est uniforme. Ainsi, nous n'obtenons pas une mesure locale, mais une mesure moyenne de la concentration et de la température des métastables, à une distance unique h = 20 mm du plan de source.

La longueur d'onde du laser, 772,376 nm dans notre cas, est accordée sur la transition spécifique de l'atome 2p7-1s5 (cf. diagramme des transitions de l'argon en Annexe 4). Le faisceau laser est séparé en trois parties par une lame semi-réfléchissante :

i) Une première partie du faisceau laser va traverser le plasma et une photodiode capte le signal partiellement absorbé par le plasma qui est visualisé sur un oscilloscope ;

ii) Une seconde partie du faisceau laser traverse un interféromètre Fabry-Perot. L'écart entre deux pics du Fabry-Perot correspond à 0,375 GHz, ce qui permet de convertir la base de temps de l'oscilloscope en fréquence pour la mesure de la largeur du pic d'absorption ;

iii) La dernière partie du faisceau laser traverse une lampe d'argon qui fait office de référence en température, car proche de la température ambiante. S'il existe un doute sur une température mesurée dans le réacteur, alors il est possible de comparer cette valeur à celle obtenue dans la lampe d'argon. Les signaux sont ensuite enregistrés et traités par ordinateur.

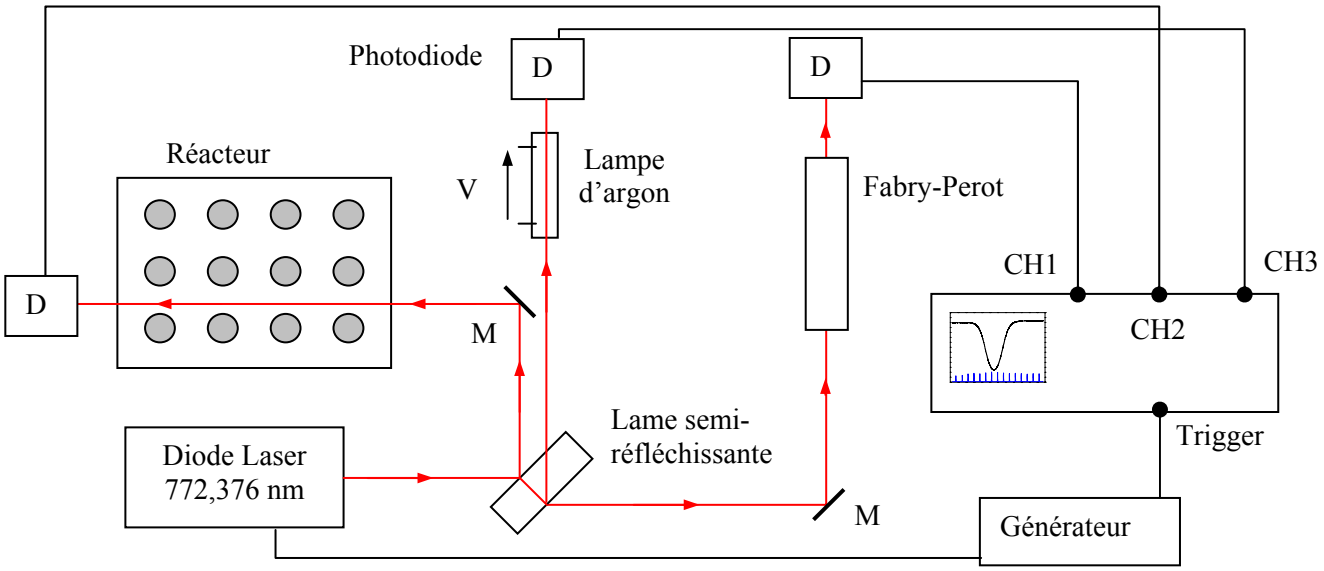



***Figure 3.2.*** *Schéma de montage de mesure de la concentration et de la température des métastables dans un plasma d'argon par spectroscopie d'absorption par diode laser.*

La figure 3.3 représente le montage expérimental, la trajectoire du faisceau laser a été tracée en rouge. Tous les éléments présentés sur le schéma du montage y sont visibles.

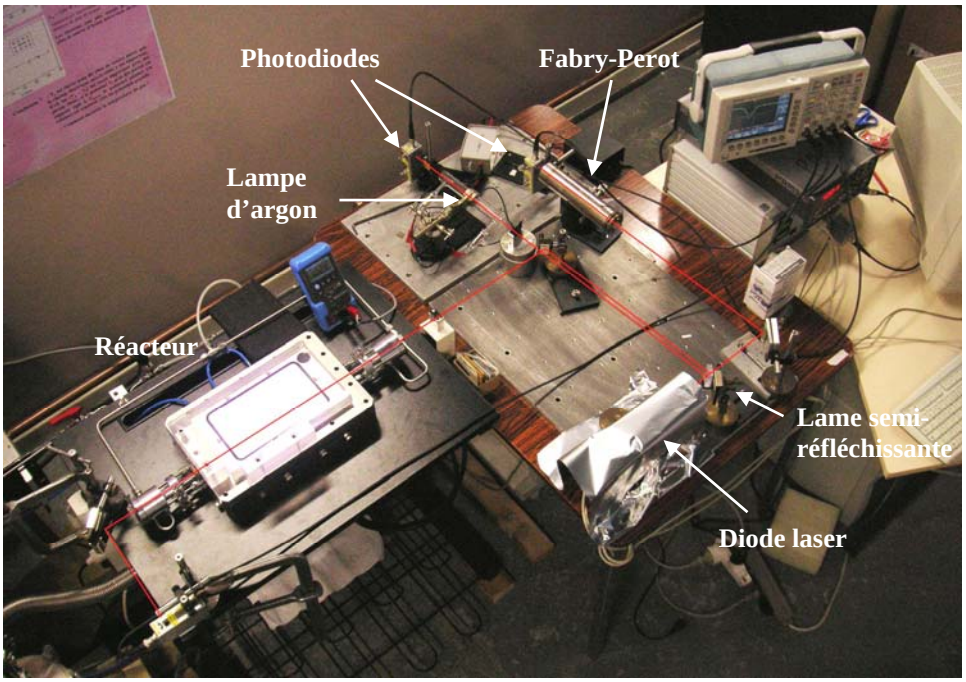



***Figure 3.3.*** *Montage expérimental de la mesure de la concentration et de la température des métastables dans un plasma d'argon par spectroscopie d'absorption par diode laser.*

### *3.2.2. Aspects théoriques de la spectroscopie d'absorption*

La surface S d'absorption d'un faisceau laser à travers un milieu est donnée par [47] :

$$S = \int_0^\infty \ln\left(\frac{I(0,\nu)}{I(l,\nu)}\right) d\nu = h\nu_0 B_{ik} l \langle n_m \rangle , \tag{3.2}$$

où $I(0,\nu)$ et $I(\nu)$ sont respectivement les intensités à la fréquence $\nu$ sans et avec espèces absorbantes, $\nu_0$ est la fréquence au maximum d'absorption, $B_{ik}$ est le coefficient d'Einstein d'absorption associé à la transition ($J^{-1}$ $m^{-3}$ $s^{-2}$) et $l$ est la longueur sur laquelle a été absorbée le faisceau laser (m).

La densité moyenne des espèces absorbantes ($m^{-3}$) s'écrit alors :

$$\langle n_m \rangle = \frac{1}{h\nu_0 B_{ik} l} S = \frac{4\varepsilon_0 m_e}{e^2 f_{ik} l} S = \frac{1}{f_{ik} l} 3{,}8 \times 10^{14} S , \tag{3.3}$$

avec $f_{ik}$ la force d'oscillateur, $f_{ik}$ = 0,028 pour la longueur d'onde 772,376 nm absorbée par les atomes $Ar(^3P_2)$ [48].

Pour λ = 772,376 nm et pour une échelle en GHz, la relation (3.3) devient :

$$\langle n_m \rangle = 1{,}36 \times 10^{16}\, S/l\ . \tag{3.4}$$

Pour un profil Doppler gaussien, S est relié au taux d'absorption $A_{pic}$ et à la largeur Doppler $\Delta\nu_D$ en GHz par :

$$S = 1{,}064 \times \Delta\nu_D \times A_{pic}\ , \tag{3.5}$$

avec

$$A_{pic} = \ln\left(\frac{I_0(\nu_0)}{I(\nu_0)}\right) \tag{3.6}$$

et

$$\Delta\nu_D = 7{,}16 \times 10^{-7} \times \nu_0 \sqrt{T/M}\ , \tag{3.7}$$

où M est la masse atomique et T la température des métastables. Il est alors possible de calculer la température en fonction de la largeur Doppler pour λ = 772,376 nm :

$$T_m = 517 \times (\Delta\nu_D)^2\ . \tag{3.8}$$

### *3.2.3. Traitement des données*

Il est nécessaire de faire quatre acquisitions différentes pour obtenir une température et une densité. On relève alors les signaux suivants :

1 - plasma éteint / laser allumé (sur CH2)

2 - plasma allumé / laser allumé

3 - plasma allumé/ laser éteint

4 - plasma éteint / laser éteint

5 - le signal en sortie du Fabry-Perot (sur CH1 en même temps que la deuxième acquisition).

Ces signaux sont présentés sur la figure 3.4.

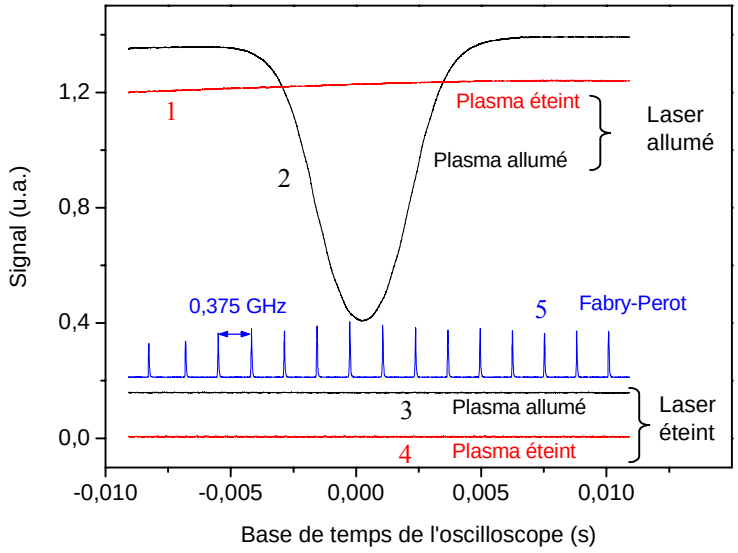



***Figure 3.4.*** *Signaux enregistrés nécessaires au traitement.*

On calcule ensuite $I_0$ = 1 – <4>, qui correspond à l'intensité sans espèce absorbante (plasma éteint) et $I$ = 2 – <3> qui correspond à l'intensité avec espèces absorbantes (plasma allumé). Sachant que l'écart entre deux pics du Fabry-Perot correspond à 0,375 GHz, une interpolation polynomiale du second degré des pics du Fabry-Perot en fonction de la base de temps de l'oscilloscope permet d'obtenir l'échelle en GHz. On obtient ainsi les signaux présentés sur la figure 3.5 en fonction de la fréquence.

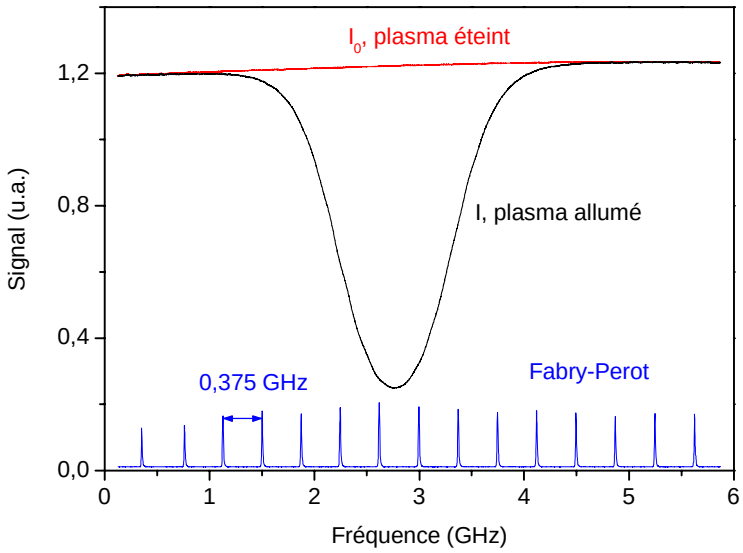



***Figure 3.5.*** *Intensités relevées sans ($I_0$) et avec espèces absorbantes (I) en fonction de la fréquence.*

Il ne reste plus qu'à tracer ln ($I_0/I$) en fonction de la fréquence comme présenté sur la figure 3.6 et à faire une interpolation gaussienne du pic d'absorption obtenu. La largeur à la mi-hauteur correspond à la largeur Doppler. Les équations (3.4) à (3.8) permettent de remonter à la concentration et à la température des métastables. Dans l'exemple que nous avons choisi ici, où la pression d'argon est de 30 Pa et la puissance micro-onde est de 1600 W, l'intensité du pic d'absorption trouvée est 1,57 et la largeur Doppler est 0,93 GHz. Ainsi, la température des métastables est estimée à 450 K et la concentration des métastables est estimée à $1{,}16 \times 10^{11}$ cm$^{-3}$.

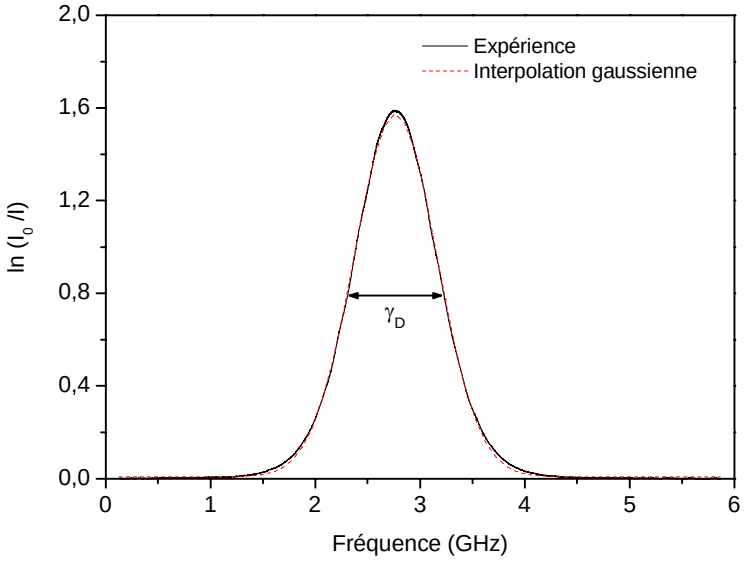



***Figure 3.6.*** *Pic d'absorption en fonction de la fréquence. L'interpolation gaussienne de ce pic permet de déterminer précisément la largeur Doppler.*

## *3.3. Spectroscopie d'émission optique*

### *3.3.1. Principe*

La spectroscopie d'émission optique consiste à analyser l'intensité des rayonnements émis lors de la désexcitation radiative des espèces présentes dans le plasma. Cette méthode permet de connaître la nature de ces espèces (ions, molécules, radicaux) et, sous certaines hypothèses, leurs concentrations relatives par actinométrie [50,51].

Les radiations électromagnétiques (UV, lumière visible, infrarouge) émises par un plasma proviennent de la désexcitation radiative d'espèces excitées. L'excitation résulte généralement d'une collision électronique qui peut s'accompagner ou non d'une dissociation pour les molécules (excitation dissociative). L'espèce excitée se désexcite alors vers un état d'énergie plus faible, éventuellement l'état fondamental, en émettant une radiation, qui est la raie d'émission caractéristique de la transition. L'ensemble des raies d'émission des atomes est donné dans des tables où sont portées toutes les caractéristiques comme l'énergie seuil, l'intensité relative des raies, les niveaux quantiques des états excités où la probabilité de transition. Pour y avoir accès facilement, il suffit de consulter le

site du National Institute of Standards and Technologies [52]. Pour les molécules, on observe non pas des raies mais des bandes dues aux transitions vibrationnelles et rotationnelles de la molécule autour de ses états excités.

L'intensité d'une raie spectrale, si l'on considère que le processus d'excitation de l'espèce A est due aux collisions électroniques directes, est donnée par la relation :

$$I_\lambda = C_{exp} \frac{dn_{A^*}}{dt}, \tag{3.9}$$

où $C_{exp}$ est une constante expérimentale qui dépend de la fonction d'appareil et des constantes de l'atome pour la transition considérée.

Comme le taux de création de l'espèce $A^*$ est donné par :

$$\frac{dn_{A^*}}{dt} = n_e n_A k_{eA}, \tag{3.10}$$

l'intensité d'une raie est proportionnelle à la densité du plasma. A température électronique fixe (dont la constante de réaction $k_{eA}$ dépend), il est donc pertinent de comparer quantitativement les intensités de raies.

### *3.3.2. Dispositif expérimental*

Nous avons utilisé la spectroscopie d'émission optique pour avoir une estimation de la zone d'uniformité en fonction de la distance par rapport au plan de source, et ce, pour diverses puissances micro-onde et pressions d'argon. En effet, ces mesures sont beaucoup plus rapides que des mesures de densité ionique par sonde électrostatique. Ainsi, pour déterminer la zone d'uniformité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source, il suffit de comparer l'intensité émise au dessus d'une ligne de quatre applicateurs avec l'intensité émise entre deux lignes de quatre applicateurs. Si les intensités sont identiques, on peut alors considérer que la zone explorée se situe dans la zone de plasma uniforme.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre Jobin Yvon HRS 2 d'un pouvoir de résolution $R = \lambda/\Delta\lambda = 33000$. La résolution spectrale est donc de l'ordre de quelques dixièmes d'angströms (0,2 Å pour $\lambda$ = 750 nm). Le dispositif utilisé pour les mesures de spectroscopie d'émission optique est présenté figure 3.7. Un miroir positionné à 45° par rapport au plan de source dans la chambre du réacteur permet de capter la lumière émise par le plasma via la fibre optique positionnée

perpendiculairement par rapport au plan de source. Ainsi, comme il est possible de le voir sur la figure 3.7, l'intensité de la lumière émise par le plasma à la hauteur x par rapport au plan de source est captée par la fibre optique lorsque celle-ci est à la position x'. La fibre optique est maintenue perpendiculaire par rapport au plan de source grâce à un support qui a aussi pour but de limiter l'angle solide de collection de lumière.

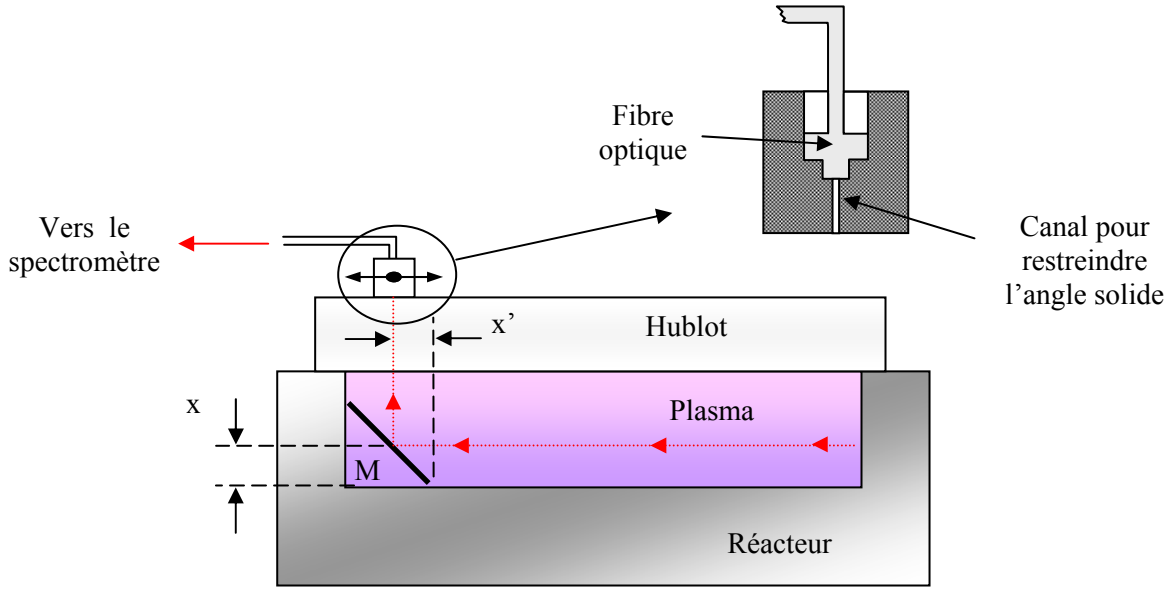



***Figure 3.7.*** *Dispositif expérimental de spectroscopie d'émission optique.*

### *3.4. Détection de fin d'attaque*

Un des procédés plasma testé dans le réacteur est l'enlèvement de résine par plasma d'oxygène. Pour déterminer la vitesse d'attaque de la résine, il a été choisi d'utiliser une détection de fin d'attaque, aussi appelée détection de fin de gravure. Le principe consiste à détecter le changement de la composition de l'émission de la lumière du plasma provoquée par le changement de la nature de la surface en fin de gravure. Les raies caractéristiques des atomes réactifs du procédé de gravure, c'est-à-dire l'oxygène atomique dans notre cas, voient en effet leur intensité croître lorsque la gravure de la couche de résine est achevée (réduction des pertes par gravure), tandis que les produits de réaction de la gravure, sous forme de molécules dans la plupart des cas, voient leur intensité décroître une fois la gravure terminée. Le spectre du produit de gravure est en quelque sorte le "négatif" de celui de l'espèce "gravante".

La résine choisie est la Shipley S1818, résine positive couramment utilisée en microélectronique. La résine est étalée sur des plaquettes de 4" de diamètre (102 mm) à 4000 tr/min pendant 30 seconde, puis chauffée à 115°C pendant 1 minute. Si la résine a été bien étalée, son épaisseur est uniforme sur la plaquette et son épaisseur est de 1,8 µm. L'enlèvement se fait par plasma d'oxygène, sans polarisation intentionnelle du substrat. La résine étant un polymère, du gaz

carbonique $CO_2$ et du monoxyde de carbone CO vont être formés lors de l'oxydation de la résine par l'oxygène atomique, et vont se retrouver au sein de la phase gazeuse du plasma pendant la gravure de la résine. Nous avons donc suivi l'évolution dans le temps de l'intensité d'une raie de CO à $\lambda$ = 482,5 nm. Les figures 3.8 et 3.9 présentent deux suivis de cette raie d'émission. Le critère de fin de gravure qui a été choisi est l'intersection des deux pentes en fin de gravure.

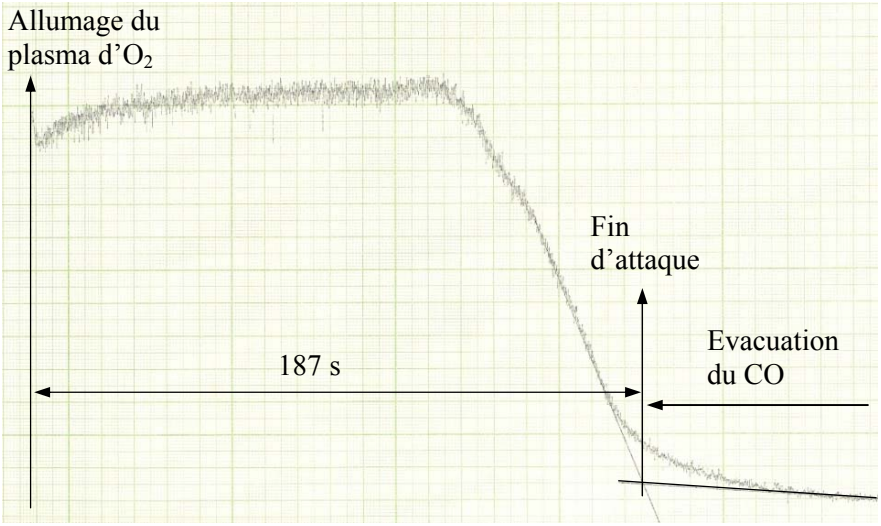



***Figure 3.8.*** *Suivi de la raie d'émission du CO à $\lambda$ = 482,5 nm pendant la gravure de la résine. Débit de $O_2$ = 30 sccm, pression de $O_2$ = 15,8 Pa, puissance micro-onde = 1200 W. La vitesse de gravure est environ de 0,6 $\mu$m/min.*

Le signal résiduel après la fin d'attaque est lié à l'évacuation des gaz. La figure 3.8 montre que la gravure est assez stable dans le temps avec un palier d'intensité de la raie du CO constant, ce qui n'est pas le cas de la figure 3.9.

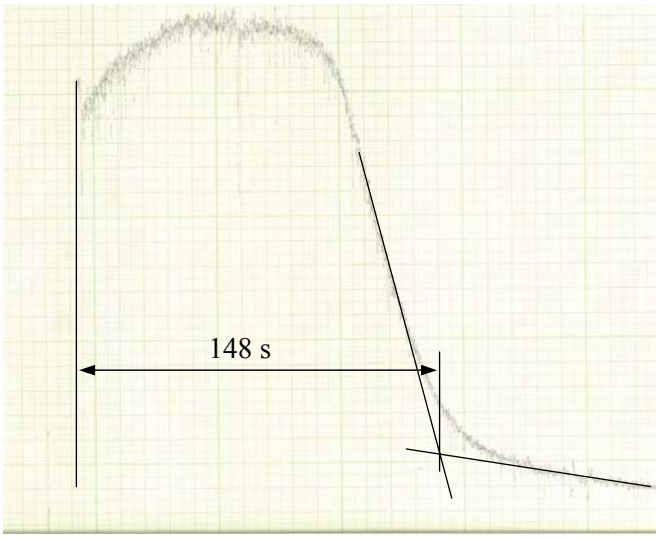



***Figure 3.9.*** *Suivi de raie d'émission du CO à $\lambda$ = 482,5 nm pendant la gravure de la résine. Débit de $O_2$ = 30 sccm, pression de $O_2$ = 15,8 Pa, puissance micro-onde = 1800 W. La vitesse de gravure est environ de 0,75 $\mu$m/min.*

### 3.5. Profilométrie mécanique

La profilométrie mécanique est une technique destructive qui permet de déterminer les profils d'épaisseur des couches. Le profilomètre utilisé est un Veeco Dektak. Lors d'un balayage, un stylet se déplace sur la surface avec une force verticale constante (masse appliquée de 1 mg à 15 mg). Le couplage mécanique du stylet avec le noyau d'une bobine de transformateur permet de convertir les déplacements verticaux du stylet en signaux analogiques et donc de déterminer un profil de hauteur (figure 3.10).

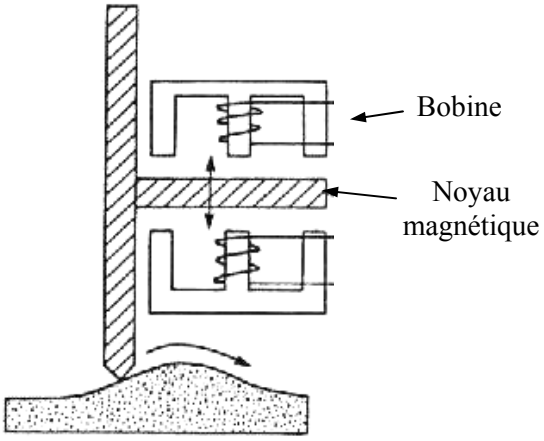



***Figure 3.10.*** *Schéma de fonctionnement d'un profilomètre.*

La résolution horizontale du profilomètre dépend du rayon de courbure de la pointe (quelques µm) et la résolution verticale (environ 10 nm) dépend du capteur de force. La figure 3.11 représente deux mesures de profils de marches obtenues en mettant un cache (masque) lors de dépôts de $SiN_xC_yH_z$.

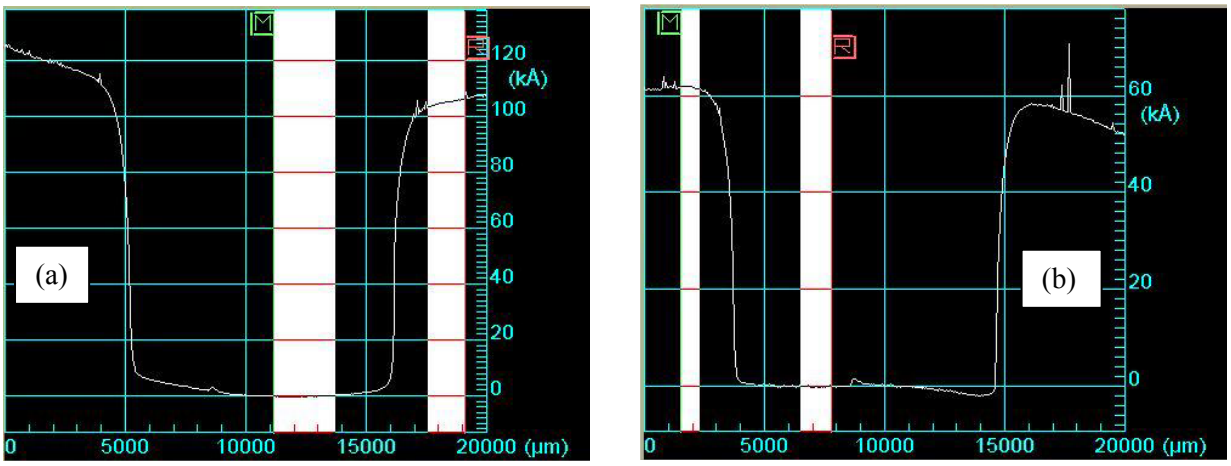



***Figure 3.11.*** *Profils de marches obtenus pour des dépôts de $SiN_xC_yH_z$.*

## 3.6. Analyse chimique de surface par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

La caractérisation des couches par XPS a été effectuée à l'ICMSE (Instituto de Cienta de Materiales de SEvilla) dans le cadre du contrat européen STRP MATECO. L'XPS est une technique non-destructive d'analyse chimique des surfaces. Elle permet de déterminer la nature des éléments, l'environnement chimique local de ces éléments et de remonter à la composition relative de la surface analysée.

### 3.6.1. Dispositif expérimental

Le schéma de principe d'un appareil XPS est présenté sur la figure 3.12. Un faisceau de photons X frappe la surface à étudier. La profondeur d'analyse est de quelques nanomètres. Des électrons appartenant aux couches électroniques internes des atomes sont arrachés. Si leur énergie est suffisante, ils peuvent s'extraire du matériau. La signature énergétique de ces photo-électrons est caractéristique de la nature chimique du matériau. L'analyseur, qui est constitué de deux électrodes hémisphériques, permet une sélection en énergie des photo-électrons. La différence de potentiel entre les deux électrodes définit l'énergie de passage des électrons. Ainsi, les électrons ayant une énergie cinétique comprise dans un intervalle d'énergie centré sur cette énergie de passage arriveront au détecteur. Ce dernier permet de créer des électrons secondaires. Pour chaque énergie cinétique, une intensité est relevée.

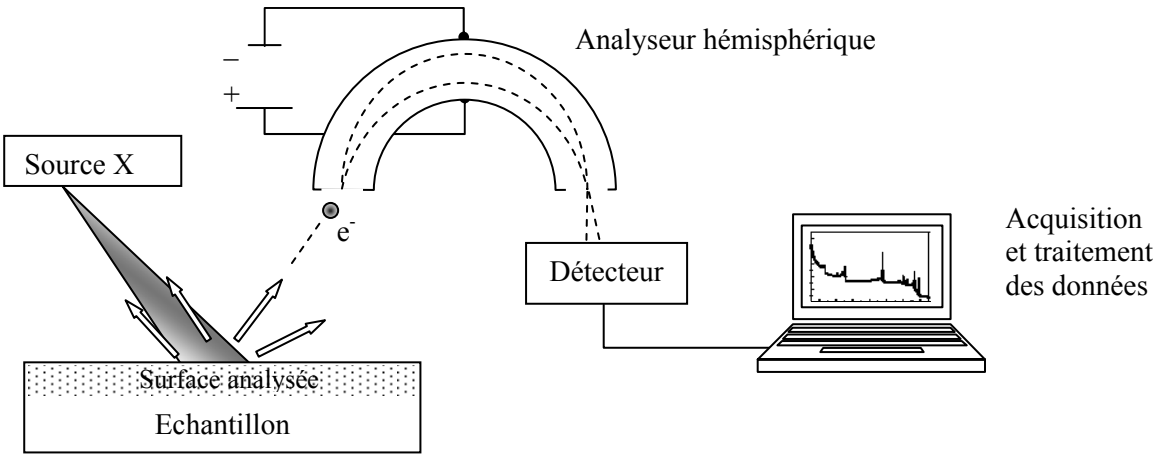



***Figure 3.12**. Schéma de principe d'un appareil XPS.*

### 3.6.2. Principe de la photo-émission

Le photon, lorsqu'il interagit avec un atome de la cible, peut provoquer son ionisation en lui cédant la totalité de son énergie $E_X = h\nu_X$. Une partie de cette énergie sert à arracher l'électron à l'atome, il s'agit de l'énergie de liaison $E_L$. Une autre partie est utilisée pour s'extraire du matériau,

c'est le travail de sortie $\Phi_{Sortie}$. Enfin, le reste est disponible en énergie cinétique $E_C$. Le bilan énergétique est donc le suivant :

$$h\upsilon_X = E_L + \Phi_{Sortie} + E_C \tag{3.11}$$

Lors du calibrage de l'appareil, on s'affranchit des valeurs de travaux de sortie, d'où l'expression utilisée en pratique :

$$E_L = h\upsilon_X - E_C \tag{3.12}$$

La désexcitation de l'atome se fait soit par fluorescence, soit par émission Auger.

A partir de ces énergies de liaison, deux informations peuvent être obtenues :
- l'identification des atomes présents dans l'échantillon, caractérisés par l'énergie de liaison de leurs électrons de coeur.
- la nature des liaisons chimiques, déterminée par le déplacement chimique des niveaux de coeur.

Ce processus est essentiellement régi par la section efficace de photoionisation.

La figure 3.13 présente un spectre XPS obtenu pour une couche de SiOCH déposée pour une puissance micro-onde de 1000 W et un mélange gazeux 1/3 $O_2$ + 2/3 TMS pour une pression totale de 23 Pa en fonction de l'énergie cinétique $E_C$ des électrons. Chaque pic indique la présence d'électrons de cœur éjectés du niveau d'énergie indiqué entre parenthèses ou d'électrons Auger (AES / Auger Electron Spectroscopy). Pour obtenir l'énergie de liaison en abscisse, il suffit, d'après l'équation (3.12), de calculer $E_L$ (keV)= 1,4866 (énergie des photons en keV) – $E_C$ (keV).

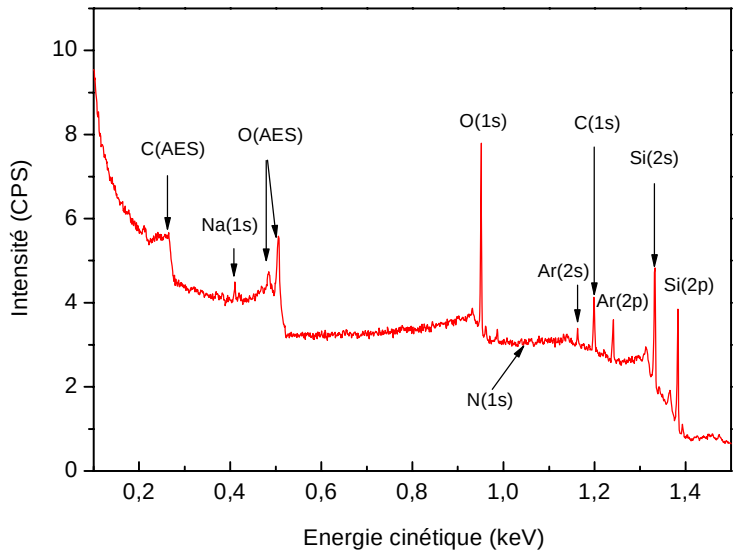



***Figure 3.13.*** *Spectre XPS obtenu pour une couche de SIOCH pour un mélange gazeux 1/3 $O_2$ + 2/3 TMS, $p_{tot}$ = 23 Pa, $P_W$ = 1000 W.*

## 4. Performances du réacteur : caractérisation d'un plasma d'argon

Dans ce chapitre, nous présentons les performances du réacteur dans l'argon. Compte tenu des applications envisagées, procédés de gravure et de dépôt, une attention particulière a été accordée à l'uniformité du plasma. Cette analyse est effectuée dans la première section 4.1. Dans les sections 4.2 et 4.3, nous nous intéressons aussi bien à la densité du plasma, qu'aux potentiels et à la température électronique. Ces paramètres sont déduits des mesures de courbes de sonde électrostatique.

Les résultats obtenus ont montré la nécessité de déterminer aussi la concentration des métastables, les mesures effectuées par spectroscopie d'absorption sont ainsi présentées dans la section 4.4.

### *4.1. Domaine de fonctionnement et uniformité du plasma*

Dans la gamme des puissances fournies par le générateur micro-onde, jusqu'à 2000 W, le domaine de fonctionnement est déterminé à partir des courbes de claquage et de maintien du plasma présentées sur la figure 4.1. La puissance micro-onde incidente nécessaire au claquage en fonction de la pression de l'argon montre que la décharge peut être amorcée entre 30 et 1000 Pa. La courbe de maintien, obtenue par diminution de la puissance incidente jusqu'à l'extinction du plasma, conduit à un domaine de pression plus large allant de quelques Pa jusqu'à 1000 Pa. En vue de l'application de ce type de plasma à des procédés de dépôt ou de gravure, il est utile de déterminer le domaine de pression pour lequel le plasma est uniforme. Les résultats obtenus dans un premier temps par une analyse qualitative (visuelle) sont également représentés sur la figure 4.1.

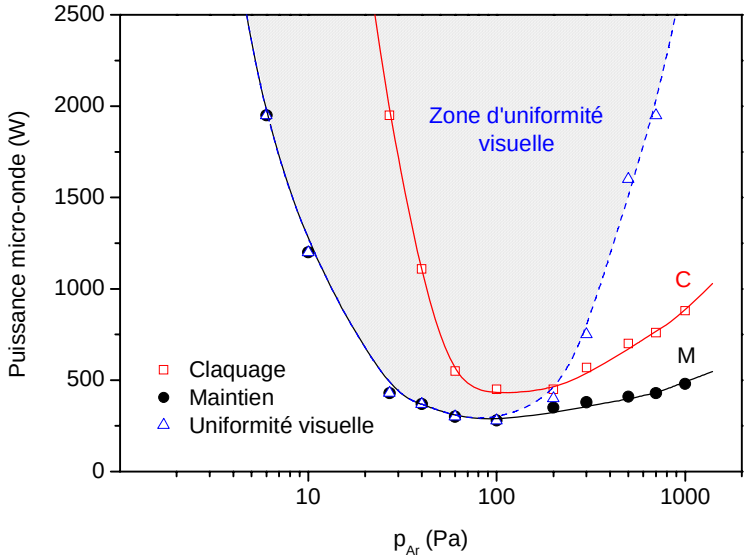



***Figure 4.1.*** *Puissance micro-onde nécessaire au claquage de l'argon, au maintien du plasma et pour être visuellement uniforme en fonction de la pression d'argon.*

La zone d'uniformité hachurée sur la figure 4.1 montre que, dans le domaine basse pression ($p_{Ar}$ < 100 Pa), le plasma est visuellement uniforme dans toute la gamme des puissances supérieures à

la puissance minimale de maintien. Par contre, pour des pressions supérieures à 100 Pa, on observe un écart entre la puissance incidente de maintien et celle nécessaire à l'obtention d'un plasma visuellement uniforme. Par conséquent, l'obtention d'un plasma uniforme nécessite une augmentation de la puissance, ou, à puissance fixe, une diminution de la pression. Ainsi, pour des puissances allant jusqu'à 2000 W, le domaine de pression pour lequel le plasma est uniforme est plus étroit, compris entre quelques Pa et 700 Pa. Le domaine de maximum d'efficacité est compris entre 40 et 300 Pa. En effet, dans ce domaine de pression, une puissance micro-onde de 1000 W (soit moins de 85 W par source élémentaire) est suffisante pour obtenir le claquage de l'argon, le maintien du plasma et l'uniformité visuelle.

Le passage d'un plasma non-uniforme à un plasma visuellement uniforme par variation des paramètres opératoires, pression et puissance incidente, est présenté sur la figure 4.2. Dans la gamme des faibles puissances micro-onde et des pressions élevées, des plasmas localisés à symétrie azimutale sont visibles autour de chaque applicateur (cf. figure 4.2(a)). En augmentant la puissance micro-onde, les plasmas localisés s'étendent et se rejoignent pour produire une tranche de plasma uniforme (cf. figure 4.2(b)).

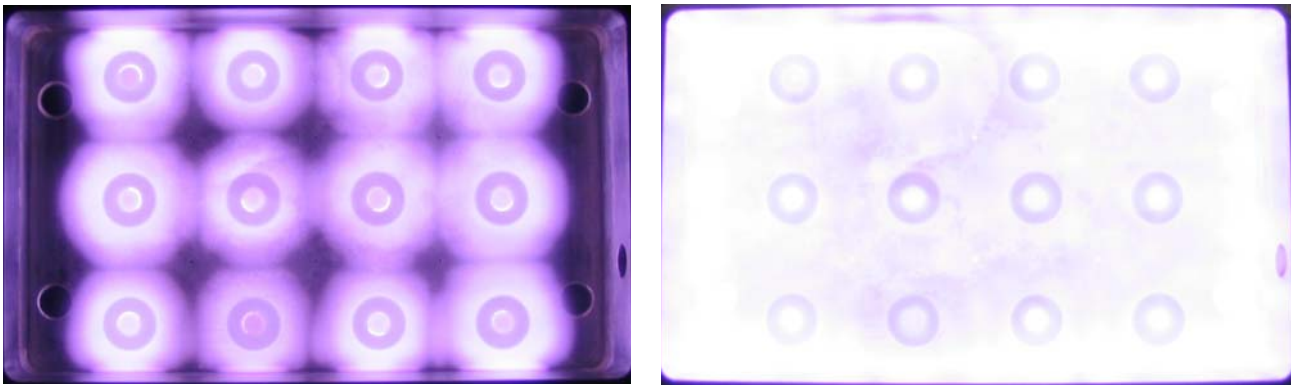


***Figure 4.2.*** *Vue de dessus du plasma matriciel : (a) à faible puissance micro-onde, des plasmas localisés à symétrie azimutale sont visibles autour de chaque applicateur coaxial ($P_w$ = 650 W et $p_{Ar}$ = 300 Pa) ; (b) à puissance micro-onde plus élevée, les plasmas localisés s'étendent et se rejoignent pour produire une tranche de plasma uniforme ($P_w$ = 1500 W et $p_{Ar}$ = 30 Pa).*

Compte tenu de la limitation en puissance micro-onde fournie par le générateur, il n'est plus possible d'obtenir un plasma visuellement uniforme au-delà de 700 Pa. La figure 4.3 représente une vue panoramique de cette limite d'uniformité visuelle.

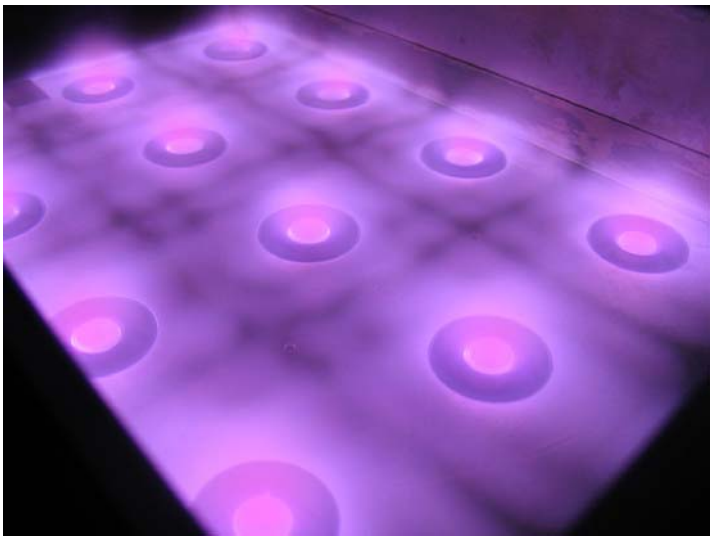


***Figure 4.3.*** *Vue panoramique d'un plasma d'argon ($p_{Ar}$ = 700 Pa, $P_w$ = 1950 W).*

En dehors de la zone d'uniformité visuelle, la figure 4.4 représente une vue du plasma à 1050 Pa dans un plan perpendiculaire au plan de source, obtenue en positionnant dans la chambre du réacteur un miroir à 45° par rapport à ce plan.

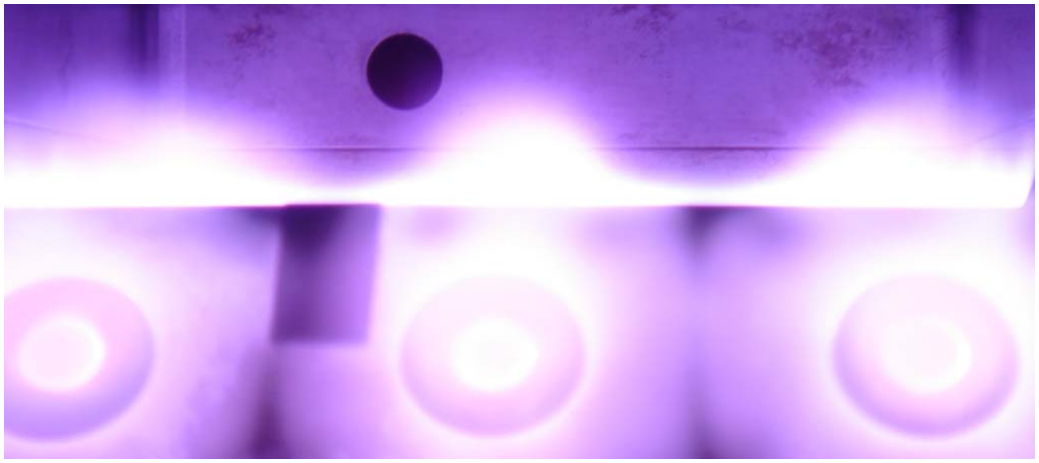


***Figure 4.4.*** *Vue de coté d'un plasma d'argon ($p_{Ar}$ = 1050 Pa, $P_w$ = 1950 W).*

Pour comparaison, nous avons choisi de présenter aussi, sur la figure 4.5, une vue dans le plan perpendiculaire au plan de source d'un plasma uniforme obtenu à plus basse pression et plus basse puissance.

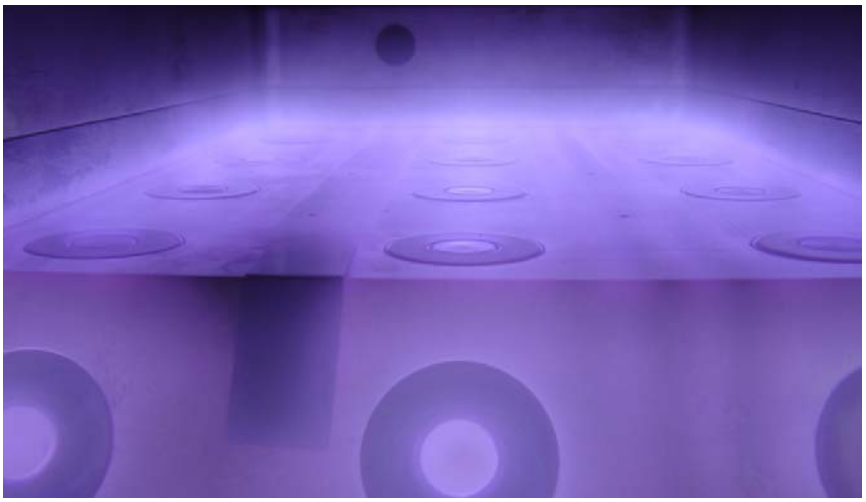


***Figure 4.5.*** *Vue de coté d'un plasma d'argon ($p_{Ar}$ = 100 Pa, $P_w$ = 1000 W).*

Remarque : La localisation du plasma autour de chaque source élémentaire (cf. figure 4.2(a)), suggère l'absence de couplage électromagnétique entre antennes voisines. En effet, la puissance micro-onde fournie par chaque applicateur est absorbée par le plasma sur une très courte distance (épaisseur de peau), beaucoup plus petite que la distance entre deux applicateurs voisins. A titre d'exemple, l'épaisseur de peau (cf. § 1.4) :

$$\delta = \left( \frac{2}{\sigma \omega \mu_0} \right)^{1/2} \approx \frac{c}{\omega_{pe}}, \tag{4.1}$$

est de l'ordre de 3 mm pour une fréquence de 2,45 GHz et une densité $n \cong 3 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$. Dans l'équation 4.1, $\sigma$ est la conductivité électrique du plasma, $\mu_0$ la perméabilité du vide, $\omega$ la pulsation de l'onde, c la vitesse de la lumière et $\omega_{pe}$ la pulsation électronique du plasma.

Une conséquence directe de cette absence de couplage électromagnétique mutuel entre sources est la facilité d'adaptation d'impédance de chaque source. Par ailleurs, tous les résultats expérimentaux présentés par la suite sont obtenus pour un accord d'impédance effectué pour une pression d'argon de 60 Pa et une puissance micro-onde incidente $P_i$ de 500 W, accord correspondant à une puissance réfléchie $P_r$ de quelques watts, soit un rapport $P_r$ / $P_i$ < 1 %. Ce réglage a été maintenu pour toutes les mesures dans les plasmas d'argon. Le changement du couplage causé par la modification de la pression et/ou de la puissance, conduit à un rapport $P_r$ / $P_i$ supérieur à 1 %, mais toujours inférieur à 10 %. La pression a une influence plus significative que la puissance sur le rapport $P_r$ / $P_i$.

Une analyse quantitative de l'uniformité du plasma a été effectuée à partir des mesures de densité du plasma. Sur la figure 4.6, la densité ionique n est tracée en fonction de la distance x par rapport au plan de source pour des pressions d'argon de 60 et de 145 Pa. Pour les deux pressions, les mesures ont été effectuées au dessus d'un applicateur et entre deux applicateurs (comme indiqué sur la figure 4.6) pour une puissance micro-onde de 1200 W, soit 100 W par applicateur.

Avant de discuter de l'uniformité du plasma, on constate un profil axial de la densité du plasma décentré par rapport à la mi-distance entre les deux parois face à face du réacteur (le plan de source à x = 0 et le hublot à x = d = 30 mm). Le maximum de densité, au dessus d'un applicateur et entre deux applicateurs, est obtenu pour une distance $x_M$ légèrement supérieure à l'épaisseur de peau $\delta$. Les chutes de la densité, de part et d'autre de ce maximum, sont essentiellement dues aux pertes par diffusion vers les parois. Nous reviendrons sur le profil de densité dans le chapitre 5.

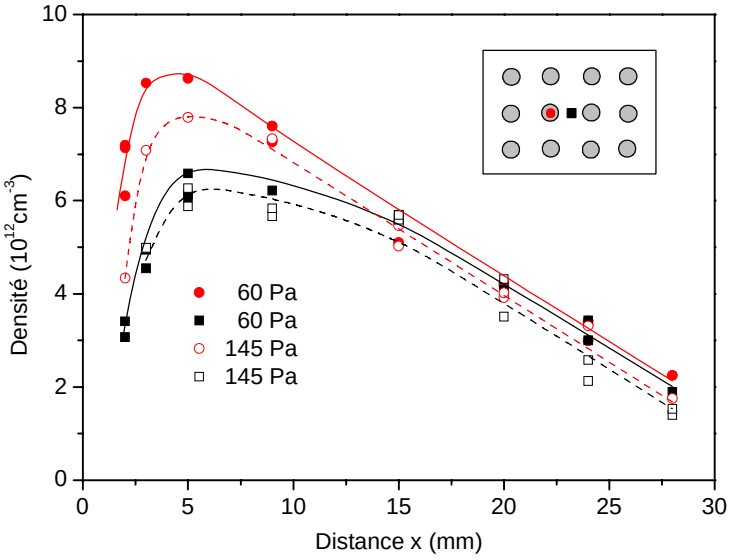



***Figure 4.6**. Variations de la densité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source pour une puissance micro-onde de 1200 W et pour deux pression d'argon : 60 Pa (cercles et carrés pleins) et 145 Pa (cercles et carrés vides). Les cercles et les carrés représentent les mesures effectuées respectivement au dessus d'un applicateur et entre deux applicateurs.*

A pression donnée, les résultats présentés sur la figure 4.6 montrent un écart entre la densité du plasma déterminée au dessus de l'applicateur et celle déterminée entre deux applicateurs (courbes rouges et noires), et ce, pour les deux pressions. Les courbes se rejoignent à partir d'une distance x par rapport au plan de source supérieure à 15 mm. Dans la limite des incertitudes de mesures, nous pouvons conclure que l'uniformité du plasma est bonne au-delà de cette distance dans les conditions de pression et de puissance choisies.

Afin de déterminer l'uniformité du plasma dans un plan parallèle au plan de source situé à la distance x = h = 20 mm, des mesures locales de densité sont effectuées le long du réacteur pour différentes positions suivant la largeur de la chambre (cf. figure 4.7). Les résultats obtenus pour une

pression de 60 Pa et une puissance de 1200 W sont présentés sur la figure 4.7. Dans la partie centrale du plasma, c'est à dire dans la partie comprise entre les applicateurs périphériques, l'uniformité du plasma est très satisfaisante, avec un écart type Δn en densité tel que Δn/n est inférieur à ± 3,5 %. La densité moyenne est de 4,1 × $10^{12}$ $cm^{-3}$ et elle décroît rapidement près des parois de la chambre, après la dernière rangée d'applicateurs.

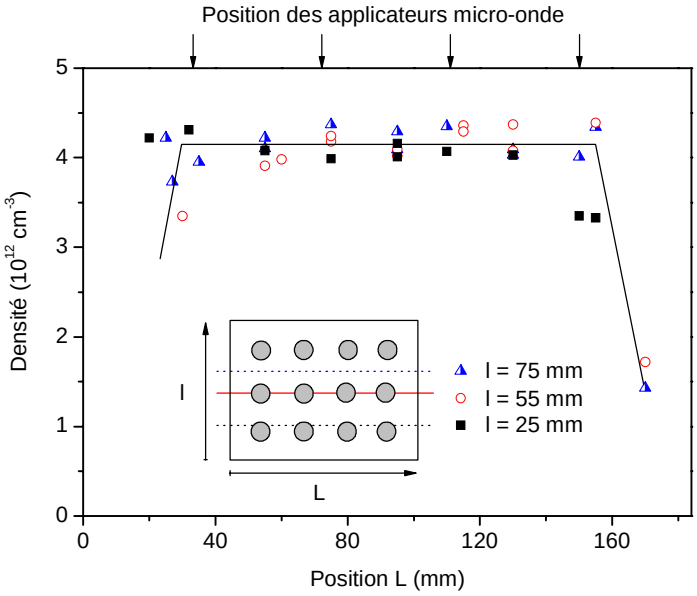



***Figure 4.7.*** *Variations de la densité du plasma le long de la chambre plane à la distance h = 20 mm du plan de source. La pression d'argon est de 60 Pa et la puissance micro-onde est de 1200 W.*

Remarques :

i) Dans la configuration de 4 × 3 sources élémentaires, avec un paramètre de maille de 40 mm, soit une surface d'environ 200 $cm^2$ (184 mm × 108 mm), nous pouvons considérer la surface utile du plasma d'environ 140 $cm^2$. Cette surface correspond donc à un plasma uniforme dans le plan parallèle au plan de source, situé à la distance h = 20 mm. Bien entendu, compte tenu de l'absence de couplage électromagnétique entre antennes, la surface utile du plasma peut être augmentée sans difficulté par addition de sources élémentaires.

ii) Dans le plan parallèle au plan de source, l'uniformité est aussi préservée en termes de température et de potentiels, plasma et flottant. A titre d'exemple, dans les conditions opératoires ci-dessus (60 Pa, 1200 W), les valeurs expérimentales déterminées sont : température électronique $T_e$ = 1,85 eV, potentiel plasma $V_p$ = 27,5 V et potentiel flottant $V_f$ = 23 V.

iii) Le remplacement du hublot, placé à 30 mm du plan de source, par un porte-substrat métallique n'altère pas de manière significative les valeurs des paramètres plasma et son uniformité.

Pour compléter ces mesures électriques, nous avons choisi d'effectuer des mesures de l'intensité d'une raie spécifique (750,4 nm) en fonction de la distance par rapport au plan de source à

l'aide d'un miroir positionné dans la chambre du réacteur à 45° par rapport au plan de source (cf. figure 3.7, § 3.3.2). La raie d'émission à 750,4 nm correspond à la transition 2p1-1s2 de l'argon (cf. Annexe 4).

Les mesures ont été effectuées au dessus d'une ligne d'applicateurs et entre deux lignes d'applicateurs. Comme présenté dans le paragraphe 3.3.1, à température électronique constante, l'intensité d'une raie est proportionnelle à la densité du plasma si la densité du niveau excité est obtenue par collisions électroniques directes. De ce fait, à température électronique constante, la comparaison des intensités de raie peut fournir une information sur la variation, en valeurs relatives, des densités du plasma. Nous allons donc considérer qu'à pression d'argon et à puissance micro-onde données, la température électronique est constante en tout point d'un plan situé à la distance x du plan de source. Dans la section 4.3, nous verrons que cette hypothèse sera vérifiée dans le volume du plasma, lorsque la distance x est supérieure à l'épaisseur de peau ($x > \delta$).

La figure 4.8 représente l'intensité de la raie 750,4 nm en fonction de la distance par rapport au plan de source, au dessus d'une ligne d'applicateurs et entre deux lignes d'applicateurs, pour deux pressions d'argon (30 et 500 Pa) et pour une puissance micro-onde de 1000 W. A 30 Pa, nous pouvons estimer que le plasma devient uniforme lorsque la distance par rapport au plan de source est supérieure à 17 mm. Les deux courbes tracées pour 500 Pa ne se rejoignant pas, la puissance micro-onde de 1000 W paraît insuffisante pour l'obtention d'une nappe de plasma uniforme.

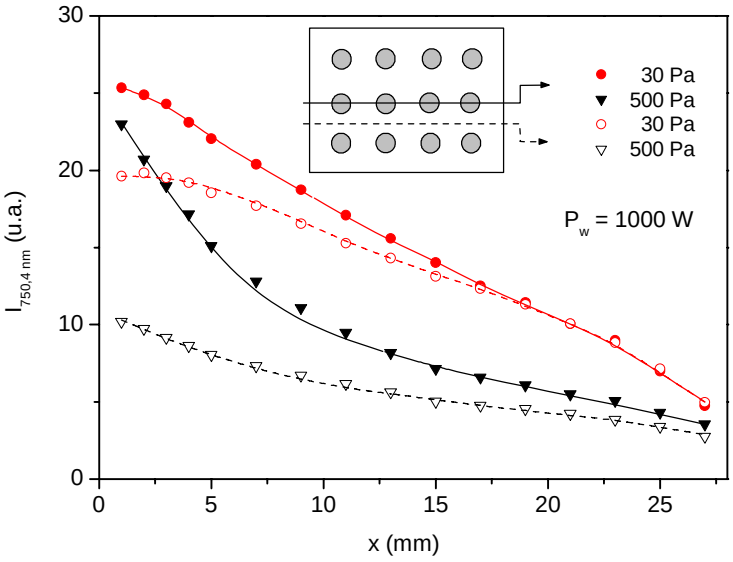



***Figure 4.8.*** *Intensité de la raie 750,4 nm en fonction de la distance par rapport au plan de source au dessus d'une ligne d'applicateurs et entre deux lignes d'applicateurs pour $p_{Ar}$ = 30 et $p_{Ar}$ = 500 Pa et pour $P_w$ = 1000 W.*

Un autre exemple est présenté sur la figure 4.9, pour une pression donnée de 260 Pa et pour deux puissances micro-onde (1000 et 1800 W). A 1000 W, le plasma devient uniforme lorsque la distance x par rapport au plan de source est supérieure à 17 mm, tandis qu'à puissance plus élevée, 1800 W, l'uniformité est atteinte à partir d'une distance de 15 mm.

Les résultats des mesures optiques concluant sur la distance x à partir de laquelle l'uniformité du plasma est atteinte, sont en accord avec les mesures électriques de densité du plasma présentées sur la figure 4.6. Le tableau 4.1 donne les distances à partir desquelles il y superposition des intensités de raie mesurées au dessus d'une ligne d'applicateurs et entre deux lignes d'applicateurs.

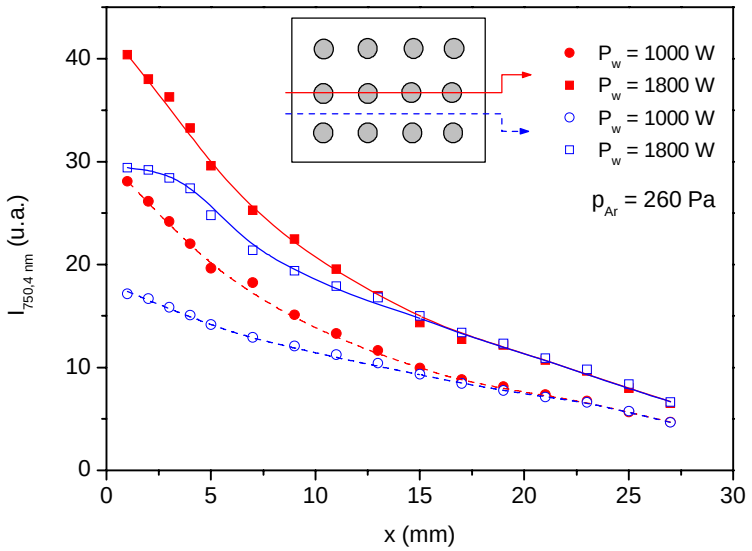



***Figure 4.9**. Intensités de la raie 750,4 nm en fonction de la distance par rapport au plan de source au dessus d'une ligne d'applicateurs et entre deux lignes d'applicateurs pour $p_{Ar}$ = 260 Pa et pour $P_w$ = 1000 W et $P_w$ = 1800 W.*

| Pression / Puissance | **30 Pa** | **100 Pa** | **260 Pa** | 500 Pa | 700 Pa |
|---|---|---|---|---|---|
| 500 W | 19 mm | 25 mm | / | / | / |
| **1000 W** | **17 mm** | **15 mm** | **17 mm** | / | / |
| **1500 W** | **15 mm** | **15 mm** | **15 mm** | / | / |
| **1800 W** | | **15 mm** | **15 mm** | 27 mm | / |

**Tableau 4.1.** Distances à partir desquelles l'uniformité du plasma est obtenue pour différentes pressions et puissances micro-onde.

Dans le domaine de maximum d'efficacité en terme de transfert de puissance de l'onde au plasma, c'est-à-dire entre 30 et 300 Pa, le plasma devient uniforme au delà d'une distance de 17 mm par rapport au plan de source, et ce, pour des puissances supérieures à 1000 W. Notons que cette distance est de l'ordre de la moitié du paramètre de maille.

Dans les sections suivantes, nous présentons les caractéristiques du plasma d'argon dans la zone d'uniformité, c'est-à-dire dans la zone centrale et à la distance h = 20 mm du plan de source.

### *4.2. Densité du plasma dans la zone d'uniformité, à 20 mm du plan de source*

La densité du plasma d'argon est tracée en fonction de la puissance micro-onde distribuée sur les 12 applicateurs pour trois valeurs de pression, comme présenté sur la figure 4.10. A une pression donnée, la densité du plasma augmente linéairement avec la puissance micro-onde. Par exemple, à une pression d'argon de 100 Pa, la densité du plasma augmente de $0{,}5 \times 10^{12}$ à $7{,}3 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$ lorsque la puissance micro-onde augmente de 300 à 1800 W.

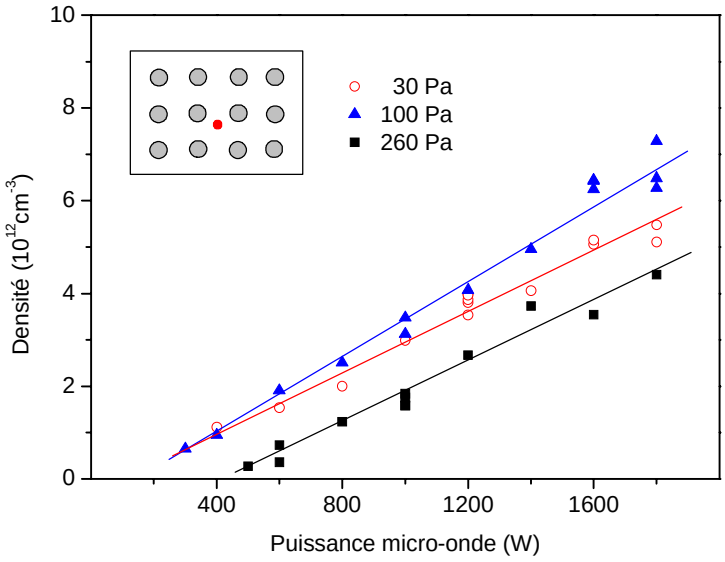



***Figure 4.10**. Variations de la densité du plasma en fonction de la puissance micro-onde pour plusieurs pressions d'argon.*

Sur la figure 4.10, nous remarquons aussi que, à puissance donnée, il y a une augmentation de la densité lorsque la pression passe de 30 à 100 Pa. Si la pression est encore augmentée jusqu'à 260 Pa, la densité du plasma diminue. Ce comportement est mieux mis en évidence sur la figure 4.11 représentant la densité du plasma en fonction de la pression d'argon pour plusieurs puissances micro-onde. La densité du plasma est maximale lorsque la pression d'argon se situe autour de 75 Pa, et ce, quelle que soit la puissance micro-onde. Jusqu'à 75 Pa, l'augmentation de la densité avec la pression est due à l'amélioration de l'efficacité du transfert d'énergie collisionnel du champ aux électrons. En effet, la puissance moyenne absorbée par un électron $\theta_a$ augmente avec la fréquence de collisions $\nu$, et donc avec la pression, tant que le rapport $\nu/\omega$ est inférieur à 1 (cf. figure 1.3, § 1.4.2), ce qui est toujours le cas dans notre domaine de pressions. Au-delà de 75 Pa, bien que le rapport $\nu/\omega$ soit toujours inférieur à 1, la décroissance de la densité du plasma observée s'explique par une réduction de la longueur de diffusion du plasma lorsque la pression augmente. Ce phénomène est accentué par le désaccord d'impédance résultant de l'augmentation de la pression.

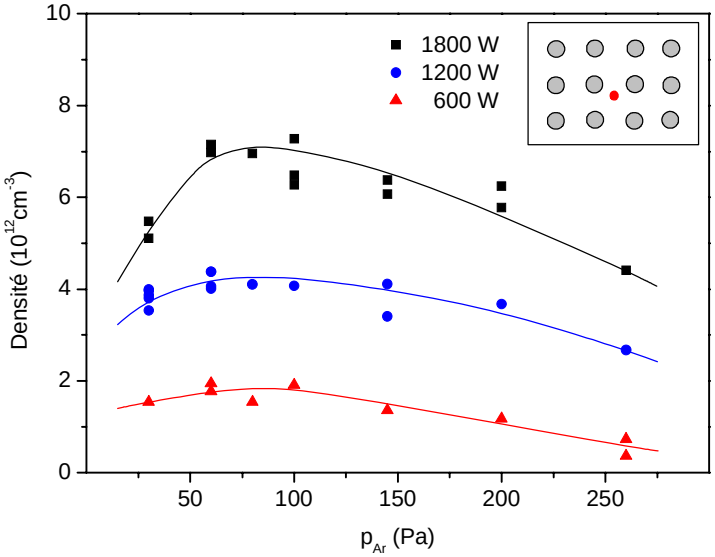



***Figure 4.11.*** *Variations de la densité du plasma en fonction de la pression d'argon pour plusieurs puissances micro-onde.*

Nous rappelons que l'obtention de plasmas denses (de l'ordre de $10^{12}$ cm$^{-3}$) et uniformes sur de grandes dimensions s'inscrit parmi les objectifs fixés dans le cadre du projet MATECO. A ce stade, selon les résultats présentés dans les sections 4.1 et 4.2, cet objectif est atteint.

Du point de vue de la maîtrise des procédés, il est impératif de connaître aussi bien les potentiels, plasma et flottant, que la température électronique. Ces paramètres sont présentés dans la section suivante.

## *4.3. Potentiels et température électronique*

Cette section est divisée en deux parties : dans la première partie, la température électronique et les potentiels, déterminés dans la zone d'uniformité du plasma, sont présentés en fonction des paramètres opératoires, pression et puissance micro-onde incidente. Afin de mieux comprendre la variation de ces paramètres électriques du plasma, nous avons aussi déterminé leurs profils spatiaux, à pression et puissance fixées. Ces résultats sont présentés dans la deuxième partie de cette section.

### *4.3.1. Potentiels et température électronique à 20 mm du plan de source*

L'évolution de la température électronique en fonction de la puissance micro-onde, pour plusieurs pressions d'argon, est présentée sur la figure 4.12. La température électronique décroît lorsque la puissance augmente, et, à puissance donnée, diminue avec l'augmentation de la pression.

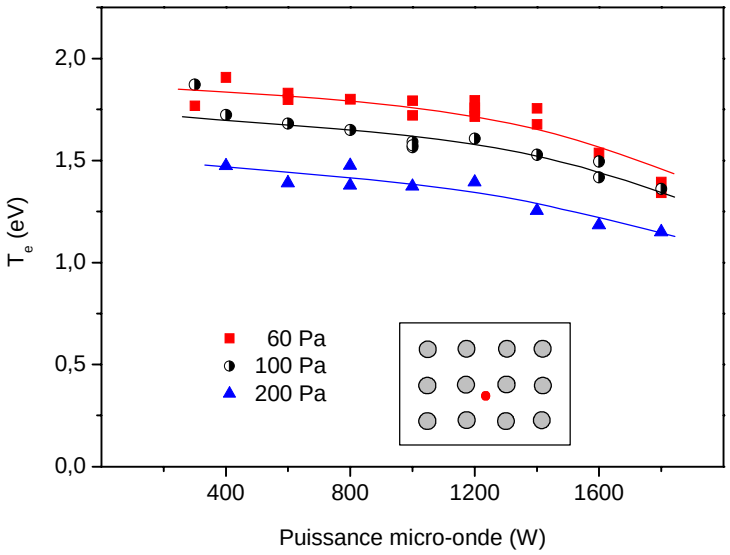



***Figure 4.12.*** *Température électronique en fonction de la puissance micro-onde pour plusieurs pressions d'argon.*

A puissance fixe, la diminution de la température électronique avec l'augmentation de la pression peut être expliquée de manière très simple par une diminution des pertes par diffusion vers les parois, selon la loi d'échelle $T_e = f\,(p \times \Lambda)$ (cf. figure 1.1). Rappelons que cette loi d'échelle est déduite du bilan d'électrons dans le plasma, en faisant des hypothèses simplificatrices sur les termes de production et de pertes d'électrons. En effet, seule l'ionisation directe et les pertes par diffusion ambipolaire vers les parois sont prises en compte, d'où un domaine de validité de cette loi restreint aux plasmas à faible pression et de faible densité. Dans ce domaine, la température électronique n'est pas influencée par la puissance absorbée par le plasma. Or, les résultats présentés sur la figure 4.12, montrent clairement une diminution de la température avec la puissance.

Une explication possible de cette décroissance de la température électronique avec l'augmentation de la puissance micro-onde est la présence d'un mécanisme d'ionisation par étapes dans l'argon qui devient significatif lorsque la densité est supérieure à $10^{11}$ cm$^{-3}$ et peut même jouer un rôle prépondérant au dessus de $10^{12}$ cm$^{-3}$ [37]. En effet, quand la pression d'argon et la densité du plasma augmentent, l'ionisation par étapes via les états $^3P_2$ et $^3P_0$ des atomes d'argon métastables (seuil d'ionisation $\varepsilon_i \cong 4{,}2$ eV) peut devenir prédominante par rapport à l'ionisation directe (seuil d'ionisation $\varepsilon_i = 15{,}76$ eV). Ce mécanisme accroît le taux de production d'électrons. Or, à perte d'électrons constante (à pression constante), le taux de production ne peut être maintenu constant que par une diminution corrélative de la température électronique. Cette diminution en température correspond donc à une diminution de la puissance $\theta$ nécessaire au maintien d'une paire électron-ion dans le plasma, puisque l'ionisation par étapes s'ajoute à l'ionisation directe. Un des points à vérifier ultérieurement est de s'assurer de l'existence d'une ionisation par étapes importante par rapport à

l'ionisation directe. Cela sera abordé expérimentalement dans la section 4.5 de ce chapitre, puis, numériquement, dans le chapitre 5.

Naturellement, l'influence de la pression et de la puissance sur la température électronique se reflète sur la variation de la différence des potentiels, plasma et flottant, selon :

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{2e}\left[1 + \ln\left(\frac{M}{2\pi m}\right)\right], \tag{4.2}$$

où M et m représentent les masses de l'ion et de l'électron, respectivement. Pour une pression de 200 Pa, les courbes présentées sur la figure 4.13 montrent bien une diminution de l'écart entre potentiels plasma et flottant avec l'augmentation de la puissance. Cet écart est moins accentué dans le cas de la pression la plus basse, à 30 Pa.

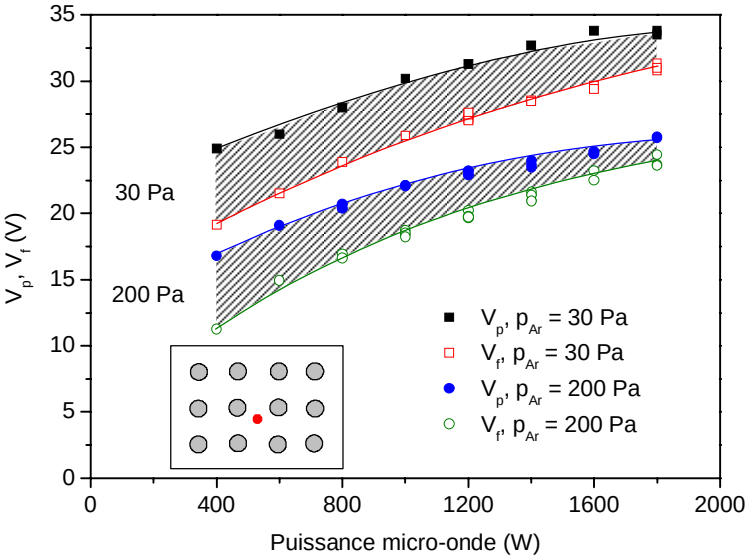



***Figure 4.13**. Variations du potentiel plasma et du potentiel flottant en fonction de la puissance micro-onde pour des pressions d'argon de 30 et 200 Pa. Les mesures sont effectuées à la distance h = 20 mm du plan de source.*

Comme les potentiels s'ajustent pour réguler le flux de particules vers les parois, les deux potentiels $V_p$ et $V_f$ augmentent quand, à puissance fixe, la pression diminue (augmentation de pertes par diffusion). Par contre, à pression donnée, l'augmentation des potentiels avec l'augmentation de la puissance peut être expliquée par un chauffage local plus important dû à une plus forte amplitude du champ électrique près du plan de source. Ceci entraîne des pertes locales plus importantes (pertes d'électrons chauds de la queue de la FDEE plus importantes) et les potentiels plasma et flottant s'ajustent en conséquence vers des valeurs de plus en plus élevées avec l'augmentation de la puissance.

Afin de mieux comprendre ce comportement, ainsi que l'origine des valeurs élevées des potentiels, allant jusqu'à $V_p$ = 34 V et $V_f$ = 31 V pour 30 Pa et 1800 W, nous avons décidé d'analyser leurs profils en fonction de la distance x par rapport au plan de source. La section suivante est consacrée à cette analyse.

Remarque : Les résultats présentés sur les figures 4.12 et 4.13 correspondent aux mesures effectuées entre deux applicateurs. Les mêmes mesures effectuées au dessus d'un applicateur, et dont les résultats ne sont pas représentés pour des raisons de lisibilité, conduisent à des valeurs pratiquement identiques.

### *4.3.2. Potentiels et température électronique en fonction de la distance par rapport au plan de source*

Les variations de la température électronique et des potentiels, plasma et flottant, en fonction de la distance par rapport au plan de source pour une pression d'argon de 60 Pa et une puissance micro-onde de 1200 W (100 W par applicateur) sont présentées respectivement sur les figures 4.14 et 4.15. Tout comme pour les résultats obtenus à la distance h = 20 mm du plan de source, les résultats des mesures effectuées au dessus d'un applicateur et entre deux applicateurs en fonction de la distance x par rapport au plan de source ne présentent pas de différences significatives. Il en est de même pour une pression d'argon de 145 Pa (résultats non exposés car très similaires aux résultats obtenus pour 60 Pa). Cela conforte nos conclusions sur l'uniformité du plasma déterminée par spectrométrie d'émission (cf. section 4.1).

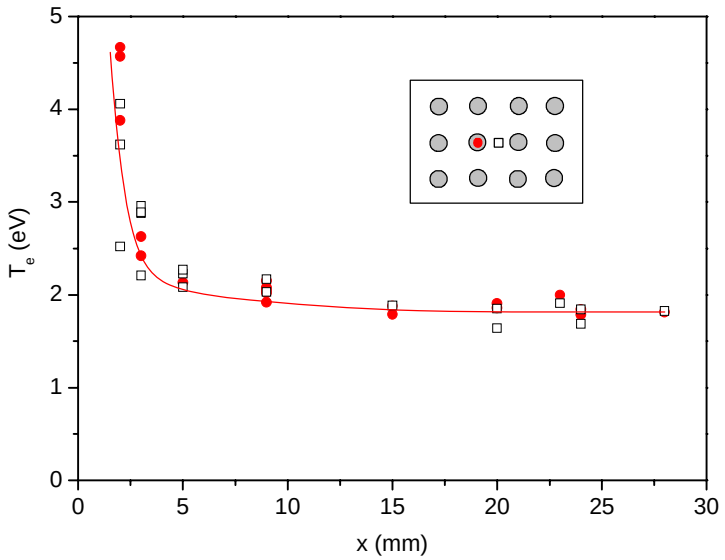



***Figure 4.14.*** *Température électronique au dessus d'une antenne (cercles pleins) et entre deux antennes (carrés vides) en fonction de la distance par rapport au plan de source. La puissance micro-onde est de 1200 W et la pression d'argon est de 60 Pa.*

Sur la figure 4.14, la température électronique est quasiment constante ($T_e \cong 1{,}9$ eV) dans le volume du plasma, c'est-à-dire pour des distances x par rapport au plan de source supérieures à 5 mm, au-delà du maximum de densité du plasma (cf. figure 4.6, § 4.1). Dans la zone de fort champ électrique micro-onde, x < 5 mm, la température électronique augmente brusquement pour atteindre 4,5 eV à 2 mm du plan de source. Au dessous de 2 mm, l'encombrement des sondes électrostatiques utilisées ne nous a pas permis d'effectuer de mesures.

Selon l'équation 4.2 (§ 4.3.1), le profil de la température électronique, présentant une forte variation près du plan de source et devenant pratiquement constante dans le volume du plasma, doit être représentatif de la différence de potentiels $V_p - V_f$. Ainsi, sur la figure 4.15, nous remarquons une variation importante aussi bien des valeurs des potentiels que de leur écart dans la zone proche du plan de source. Au-delà d'une distance supérieure à 5 mm, ces valeurs et leur écart varient très lentement.

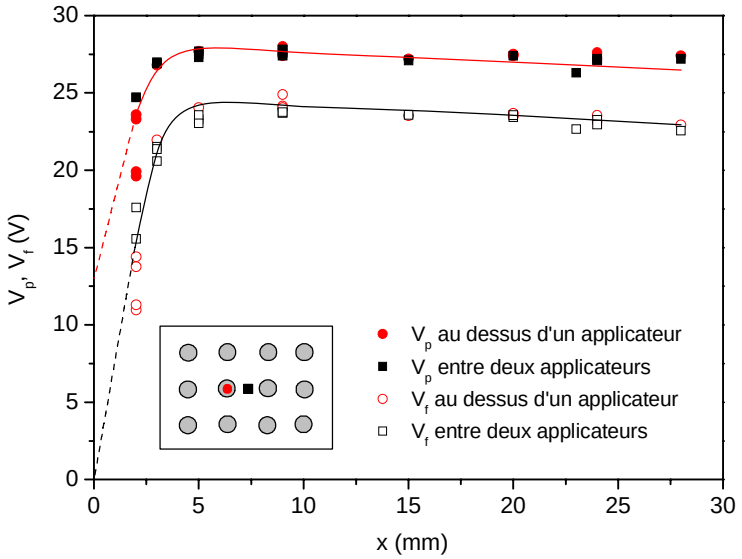



***Figure 4.15**. Variations du potentiel plasma $V_p$ et du potentiel flottant $V_f$ au dessus d'une antenne (cercles pleins et cercles vides, respectivement) et entre deux antennes (carrés pleins et carrés vides, respectivement) en fonction de la distance x par rapport au plan de source. La puissance micro-onde est de 1200 W et la pression d'argon est de 60 Pa.*

Alors que la température électronique décroît en s'éloignant du plan de source, les potentiels augmentent pour atteindre des valeurs importantes, supérieures à 20 V. Le maximum de ces potentiels est atteint à une distance $x_M$ du plan de source, où la densité du plasma du plasma est également maximale. En effet, en supposant la diffusion ambipolaire du plasma vers les parois, le potentiel flottant correspondant à l'équilibre des flux ionique et électronique peut alors être assimilé à celui de la paroi du réacteur (supposée à la masse en x = 0). Comme la température électronique est élevée dans cette zone (cf. figure 4.14), le potentiel plasma s'ajuste corrélativement pour que la différence $V_p - V_f$ soit aussi élevée ($V_p - 0 \cong 10$ à 15 V). Ensuite, pour x compris entre 0 et $x_M$, le potentiel plasma ne peut qu'augmenter jusqu'à une valeur maximale correspondant au maximum de densité et

où le champ de charge d'espace **E** est tel que **E** = - $\nabla$ V = 0, puisque $\nabla$n = 0. Ainsi, le potentiel plasma se fixe à sa valeur maximale et le potentiel flottant s'ajuste corrélativement. Au-delà de ce maximum de densité du plasma (x > 5mm), les potentiels diminuent lentement, de même que la température $T_e$ et la densité n.

D'après les figures 4.14 et 4.15 et d'après les résultats similaires obtenus pour d'autres conditions opératoires, nous pouvons clairement identifier deux zones bien distinctes en fonction de la distance par rapport au plan de source :

i) une première zone, à proximité du plan de source, caractérisée par de fortes variations des paramètres du plasma : augmentation de la densité du plasma et des potentiels, décroissance de la température électronique. Cette région correspond à la zone d'application du champ électrique micro-onde et donc du chauffage des électrons par absorption de puissance, proportionnelle au carré du champ électrique micro-onde. La forte décroissance de la température électronique, lorsqu'on s'éloigne du plan de source résulte de la diminution à caractère exponentiel du champ électrique micro-onde. Ce champ s'atténue d'un facteur 1/e sur une longueur caractéristique égale à l'épaisseur de peau $\delta$ ;

ii) une deuxième zone, caractérisée par de faibles variations spatiales des paramètres du plasma. Ce dernier se comporte comme une colonne positive (ou plutôt comme un plasma froid différé).

En conséquence, les termes d'ionisation du plasma peuvent être estimés, dans une première approximation, comme la somme d'un terme d'ionisation constant $S_i$ (comme le long d'une colonne positive) et d'un terme exponentiel proportionnel au carré du champ électrique $S_0 \exp(-2\,x / \delta)$, c'est à dire, proportionnel à la puissance micro-onde déposée dans la zone proche du plan de source. Un modèle analytique basé sur ces hypothèses est proposé dans le chapitre 5.

Dans une approche quantitative, nous nous attendons à ce que la différence entre les potentiels plasma et flottant soit égale à $e(V_p - V_f) = 5{,}2\ k_B T_e$ pour l'argon (cf. équation 4.2). Dans notre cas, cette différence est systématiquement plus faible que cette valeur.

Une première explication à ce phénomène provient du fait que le courant ionique collecté par une sonde cylindrique de Langmuir, qui augmente avec le potentiel (attractif) appliqué à celle-ci, est plus important que le courant collecté par une sonde plane (indépendant du potentiel appliqué). Un facteur de correction doit donc être appliqué lors de l'utilisation d'une sonde cylindrique de Langmuir. Cette correction est mineure lorsque le rayon réduit de la sonde $\xi = R / \lambda_{De}$ est beaucoup plus important que l'unité [53], c'est à dire, lorsque le rayon de la sonde est bien supérieur à la longueur de Debye électronique $\lambda_{De}$. Dans notre cas, avec un rayon de sonde R = 250 µm et une longueur de Debye de l'ordre de 10 µm ($n = 10^{12}$ cm$^{-3}$ et $k_B T_e = 2$ eV), le rayon réduit de la sonde est $\xi = 25$ et la valeur correspondante pour $e(V_p - V_f)$ est 4,9 $k_B T_e$ [53], proche de la valeur pour une sonde plane.

La seconde explication, de plus importante contribution dans notre situation, est de supposer que, malgré la forte densité du plasma, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) ne soit pas parfaitement maxwellienne, avec un déficit d'électrons chauds dans la queue de la FDEE. Ce déficit pourrait être le résultat des pertes d'électrons chauds dues à l'ionisation directe ($\varepsilon_i$ = 15,76 eV) et à la formation d'atomes métastables ($\varepsilon_j$ = 11,55 eV).

La section suivante est consacrée à l'étude de la production des métastables dans nos conditions opératoires, à moyenne pression et à densité de plasma élevée.

### *4.4. Température et concentration des métastables Ar ($^3P_2$) à 20 mm du plan de source*

Comme indiqué dans la section 4.3, la diminution de la température électronique avec la puissance micro-onde peut être attribuée au mécanisme d'ionisation à deux étapes à partir des niveaux d'argon métastables et, donc, corrélée à la concentration $n_m$ des atomes sur ce niveau.

Dans cette section nous analysons la variation de la concentration $n_m$ des atomes d'argon sur le niveau $^3P_2$ métastable, déterminée par spectroscopie d'absorption, en fonction des paramètres opératoires. Les mesures par spectroscopie d'absorption permettent aussi la détermination de la température des atomes métastables, ce qui présente un grand intérêt puisque cette température correspond à celle du gaz. En effet, par le biais des collisions élastiques (transfert d'énergie très efficace entre particules de masses comparables), les atomes métastables sont en quasi-équilibre thermique avec les atomes à l'état fondamental, d'où une température de métastables $T_m$ égale à la température du gaz $T_g$. Nous analysons aussi la variation de cette température en fonction de la pression et de la puissance micro-onde.

Les mesures d'absorption par diodes laser ont été effectuées à h = 20 mm du plan de source, dans la zone de plasma uniforme. Les erreurs de mesure sont dues essentiellement à une incertitude sur la force d'oscillateur et, dans une moindre contribution, aux estimations de la surface d'absorption et de la largeur Doppler du pic d'absorption. Ainsi, en négligeant ces dernières devant l'incertitude sur la force d'oscillateur, leur valeur relative est estimée à environ 5 %, aussi bien pour la température que pour la concentration de métastables. Pour des raisons de lisibilité, aucune barre d'erreur n'a été rapportée sur les graphiques présentés dans cette section.

Les variations de la température du gaz et de la concentration de métastables sont tracées sur les figures 4.16 et 4.17 en fonction de la pression d'argon, pour différentes puissances micro-onde.

La figure 4.16 présente les variations de la concentration $n_m$ des métastables en fonction de la pression d'argon, pour plusieurs puissances micro-onde. La concentration des métastables Ar($^3P_2$) diminue avec

la pression et augmente avec la puissance. La concentration peut être supérieure à $10^{11}$ $cm^{-3}$ à 1600 W et 30 Pa.

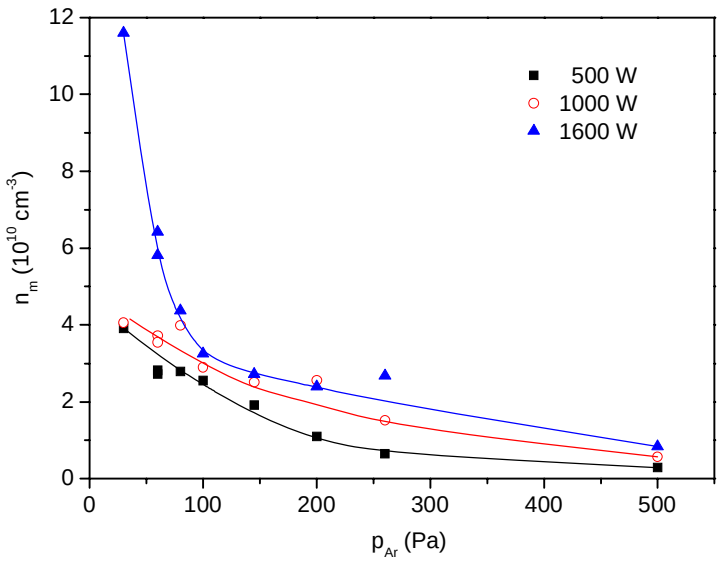



***Figure 4.16.*** *Concentration $n_m$ des métastables $Ar(^3P_2)$ en fonction de la pression d'argon pour trois puissances micro-onde.*

La concentration $n_m$ de métastables est une fonction à la fois de la température électronique $T_e$, de la densité n du plasma et de la température $T_g$ du gaz. Il est alors plus judicieux d'analyser son comportement en réduisant le nombre de paramètres. En effet, selon le bilan de production et de pertes des métastables :

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} = n n_0 k_{0-m} - n n_m k_{m-0} - n n_m k_{m-i} - n_m \nu_{Dm} , \tag{4.3}$$

la densité peut être déterminée en fonction de la densité de l'argon $n_0$ dans son niveau fondamental, en régime établi, selon :

$$n_m = \frac{n k_{0-m}}{n k_{m-0} + n k_{m-i} + \nu_{Dm}} n_0 , \tag{4.4}$$

où $k_{0-m}$, $k_{m-0}$ et $k_{m-i}$, représentent respectivement les coefficients des réactions de peuplement du niveau métastable suite aux collisions électron-neutre et de son dépeuplement par désexcitation vers le niveau fondamental et par ionisation. La fréquence $\nu_{Dm}$ représente la fréquence des pertes par diffusion des métastables vers les parois. En supposant que les pertes par diffusion sont négligeables devant les pertes en volume et que ces dernières se font essentiellement par ionisation ($k_{m-0} << k_{m-i}$), l'équation 4.4 se réduit à :

$$\frac{n_m}{n_0(T_g)} = \frac{k_{0-m}(T_e)}{k_{m-i}(T_e)} = f(T_e). \tag{4.5}$$

Ce rapport ne dépend plus de la densité du plasma. Il est fonction de la température électronique (pour une FDEE maxwellienne) et, par l'intermédiaire de la concentration d'atomes d'argon dans leur niveau fondamental, de la température du gaz. La température du gaz $T_g$ est tracée en fonction de la pression d'argon pour plusieurs puissances micro-onde sur la figure 4.17. Vers les faibles valeurs de pression, la température du gaz, peu influencée par la puissance, est proche de 600 K. Ensuite, la température augmente avec la pression pour atteindre une valeur de saturation (vers 200 Pa) qui dépend de la puissance micro-onde. Ainsi, pour 1800 W, elle prend la valeur de 1300 K contre 800 K pour une puissance de 900 W. La faible influence de la puissance sur la température du gaz aux faibles pressions, pourrait s'expliquer par une rapide évacuation de chaleur du gaz vers les parois du réacteur. En augmentant la pression et la puissance micro-onde, le chauffage par collisions élastiques électron-neutre devient de plus en plus important, d'où une augmentation de la température du gaz.

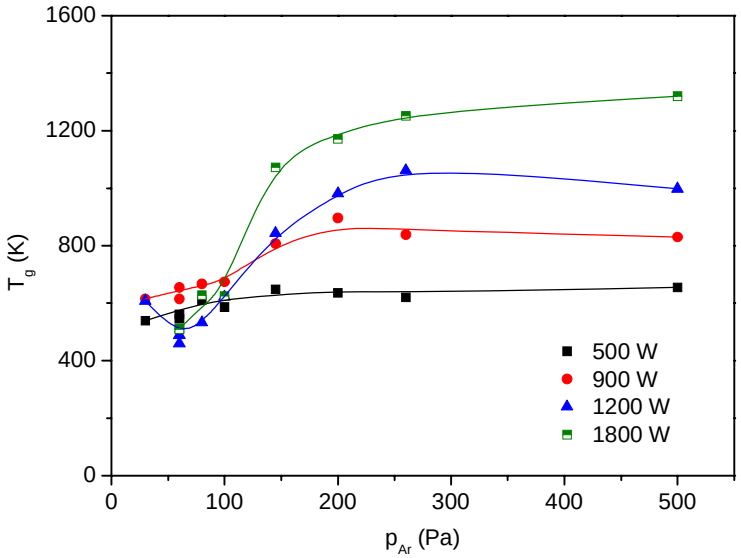



***Figure 4.17**. Température du gaz en fonction de la pression d'argon pour différentes puissances micro-onde.*

Une fois la température du gaz déterminée, il est possible de tracer le rapport entre les concentrations des atomes d'argon au niveau métastable et au niveau fondamental (cf. Eq. 4.5). La variation de ce rapport est présentée sur la figure 4.18 en fonction de la concentration des atomes d'argon au niveau fondamental et pour plusieurs puissances micro-onde.

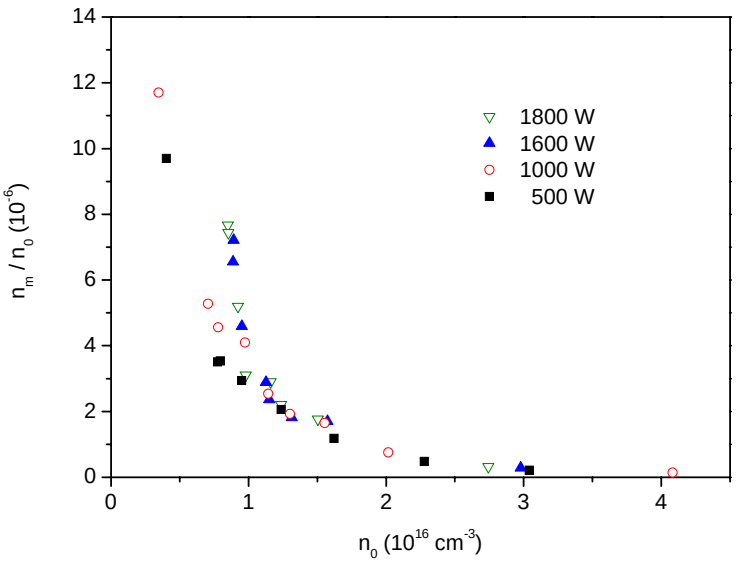



***Figure 4.18.*** *Rapport entre les concentrations des atomes d'argon au niveau $^3P_2$ métastable et au niveau fondamental en fonction de la concentration des atomes d'argon au niveau fondamental pour différentes puissances micro-onde.*

Comme le montre la figure 4.18, vers les faibles valeurs de concentration des atomes d'argon à l'état fondamental $n_0$ ($n_0 < 10^{16}$ cm$^{-3}$), le rapport des concentrations varie fortement avec la pression et dépend également de la puissance micro-onde. Cela pourrait s'expliquer par une influence des électrons chauds plus marquée sur les coefficients de réactions, à la distance h = 20 mm du plan de source où les mesures sont effectuées. En effet, comme le seuil d'ionisation à partir du niveau métastable est de 4,2 eV, ce sont les électrons du corps de la FDEE qui contribuent de manière prépondérante à cette réaction. Par contre, pour les processus d'excitation, dont le seuil est de 11,55 eV, seuls les électrons chauds de la queue de la FDEE apportent une contribution importante. Par conséquent, le terme le plus sensible aux variations de température électronique est le coefficient d'excitation, ainsi, une faible variation de la population des électrons chauds de la queue de FDEE peut influencer fortement le rapport des concentrations, et ce, d'autant plus que $n_0$ diminue et que la puissance augmente.

Le rapport des concentrations $n_m$ / $n_0$ peut être déterminé à partir du calcul des coefficients de réactions d'excitation et d'ionisation (cf. équation 4.5) en considérant une FDEE maxwellienne. Pour une pression de 100 Pa, $T_g$ = 600 K ($n_0$ = 1,2 × $10^{16}$ cm$^{-3}$) et une température électronique correspondante $T_e$ = 1,7 eV, ce calcul conduit à un rapport $n_m$ / $n_0$ = 1,2 × $10^{-4}$. Dans ce cas, la valeur expérimentale (cf. figure 4.18) est 50 fois plus petite que celle donnée par le calcul basé sur une FDEE maxwellienne. Ce résultat conforte notre conclusion de la section 4.3.2 sur la FDEE avec un déficit probable en électrons chauds.

L'analyse précédente suppose un régime de saturation de l'argon métastable, la concentration étant indépendante de la densité du plasma. La figure 4.19, qui représente les variations de la

concentration des métastables en fonction de la densité du plasma pour diverses pressions d'argon, montre bien que ce régime est atteint pour des pressions $p_{Ar} \geq 100$ Pa. Par contre, dans le domaine des faibles valeurs de pression, deux régimes de saturation peuvent être distingués : par exemple, à 60 Pa, pour des densités électroniques inférieures à $3 \times 10^{12}$ cm$^{-3}$ et pour des valeurs supérieures à $5 \times 10^{12}$ cm$^{-3}$. Quand la pression est encore plus basse, à 30 Pa, ce deuxième régime de saturation n'est pas atteint dans la gamme des densités de plasma obtenues.

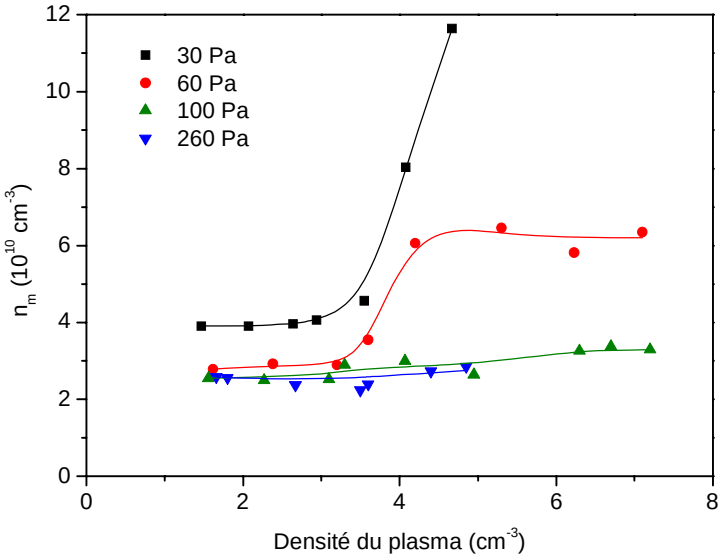



***Figure 4.19**. Concentration de métastables Ar($^3P_2$) en fonction de la densité du plasma pour diverses pressions d'argon.*

La variation rapide de la concentration de métastables qui se produit pour une densité plasma comprise entre 3 et $4{,}5 \times 10^{12}$ cm$^{-3}$ correspond à un saut de température du gaz, comme montré sur la figure 4.20.

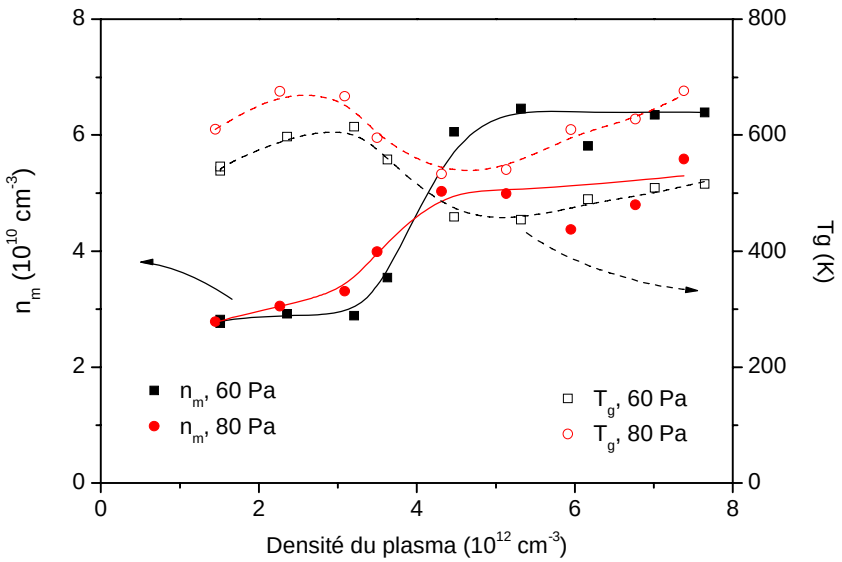



***Figure 4.20.** Concentration de métastables Ar($^3P_2$) et température du gaz en fonction de la densité plasma pour des pressions de 60 Pa et 80 Pa.*

Il apparaît très difficile de déduire une interprétation exacte de ces comportements à partir de mesures locales effectuées à la distance h = 20 mm, c'est à dire loin de la zone de production massive de métastables et, plus généralement de plasma.

Une analyse complète nécessiterait la prise en compte des gradients de concentration et de température des métastables. Cette analyse pourrait être effectuée à partir d'une modélisation fine du plasma et validée par l'expérience, via des mesures de spectroscopie d'absorption permettant d'obtenir les profils de concentration $n_m(x)$ et de température $T_g(x)$.

### *Conclusion*

Nous avons montré que les sources matricielles peuvent générer, dans l'argon, des nappes de plasma denses (quelques $10^{12}$ $cm^{-3}$) et uniformes pour des distances par rapport au plan de source supérieures à environ la moitié de la maille. La gamme des pressions utiles est comprise entre 30 et 300 Pa.

Les résultats montrent que ce type de source peut être étendu aux grandes dimensions sans véritables limitations. De tels plasmas peuvent être utilisés pour des applications de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, l'enlèvement de résine, ou la préparation des surfaces. Le chapitre 6 aborde deux de ces procédés.

La caractérisation électrique du plasma a permis de montrer que les fortes valeurs de potentiels plasma et flottant mesurées dans le volume du plasma sont dues à la température élevée des électrons à proximité du plan de source.

Les mesures optiques par spectroscopie d'absorption indiquent des concentrations significatives d'atomes métastables $Ar(^3P_2)$ à la distance h = 20 mm du plan de source (entre $10^{10}$ et $10^{11}$ $cm^{-3}$). Ceci confirme la présence du mécanisme d'ionisation par étapes dans la cinétique de ce type de plasma de forte densité (jusqu'à $8 \times 10^{12}$ $cm^{-3}$) et de moyenne pression (de 30 à 300 Pa).

Cependant, les phénomènes ayant lieu à des pressions inférieures à 100 Pa restent difficiles à expliquer car seules des mesures à 20 mm du plan de source ont pu être effectuées. Une analyse complète de la distribution spatiale des paramètres du plasma pourrait fournir une réponse sur les variations de la température du gaz dans la gamme des faibles pressions d'argon.

# 5. Modélisation 1D d'un plasma d'argon

La modélisation d'un plasma d'argon a été réalisée en collaboration avec Madame Kremena Makasheva de l'Université de Montréal. L'objectif proposé est de mettre en évidence les mécanismes de création et de perte dans les plasmas matriciels. Ainsi, deux modèles complémentaires sont proposés. Le premier est un modèle analytique très simplifié qui rend compte du profil de la densité par rapport au plan de source en fonction des termes de création dans le corps du plasma et sur l'épaisseur de peau. Le second, plus détaillé, est un modèle numérique permettant de déterminer le profil du champ électrique micro-onde, de la température électronique et de la densité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source.

## *5.1. Modèle analytique*

Ce modèle analytique à une dimension ne permet d'obtenir que l'allure de la densité du plasma en fonction de la distance x par rapport au plan de source pour une épaisseur de peau donnée. Le modèle est obtenu à partir du bilan des particules chargées et s'appuie sur les conclusions de la section 4.3.2, d'où les hypothèses suivantes :

i) un premier terme source exponentiel de la forme $S_0 \exp(-2x/\delta)$ représente les créations par ionisation directe et par étape sur l'épaisseur de peau. L'origine de ce terme se trouve donc dans le chauffage d'électrons par transfert de puissance (proportionnelle au carré du champ) dans la zone où le champ électrique est atténué sur l'épaisseur de peau $\delta$ ;

ii) un deuxième terme source $S_i$, considéré constant comme le long d'une colonne positive (ou plutôt comme dans un plasma différé), représente la production d'électrons par ionisation dans le corps du plasma, où l'influence du champ électrique appliqué est très faible. La température électronique constante dans le corps du plasma (cf. figure 4.14) justifie cette hypothèse ;

iii) les pertes considérées sont celles par diffusion ambipolaire vers les parois. Le coefficient de diffusion ambipolaire $D_a$ est supposé constant ;

iv) la densité du plasma est nulle aux parois, c'est-à-dire en x = 0 et x = d.

Avec ces hypothèses, l'équation du bilan de particules chargées en régime établi s'écrit :

$$-D_a \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = S_i + S_0 \exp\left(-\frac{2x}{\delta}\right), \tag{5.1}$$

avec une solution générale de la forme suivante :

$$n = -\frac{S_i x^2}{2D_a} + Ax + B - \frac{\delta^2 S_0}{4D_a} \exp\left(-\frac{2x}{\delta}\right). \tag{5.2}$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer les expressions des constantes A et B :

- $n = 0$ en $x = 0 \Rightarrow B = \dfrac{S_0\delta^2}{4D_a}$, (5.3)

- $n = 0$ en $x = d \Rightarrow A = -\dfrac{S_i d}{2D_a} - \dfrac{\delta^2 S_0}{4D_a d}\left(1 - \exp\left(-\dfrac{2d}{\delta}\right)\right)$. (5.4)

Ainsi la solution de l'équation (5.1) devient :

$$n = \frac{S_i}{2D_a}x(d-x) - \frac{S_0\delta^2 x}{4D_a d}\left(1-\exp\left(-\frac{2d}{\delta}\right)\right) + \frac{S_0\delta^2}{4D_a}\left(1-\exp\left(-\frac{2x}{\delta}\right)\right). \quad (5.5)$$

La figure 5.1 représente le profil de la densité du plasma en fonction de la distance x par rapport au plan de source pour les trois cas suivants :

i) $S_i = 1$ et $S_0 = 0$, seule la production dans le volume du plasma est considérée ;

ii) $S_i = 0$ et $S_0 = 1$, seule la production par transfert de puissance dans la zone proche du plan de source est prise en compte.

iii) $S_i = 0{,}01$ et $S_0 = 1$, les deux termes de production sont considérés.

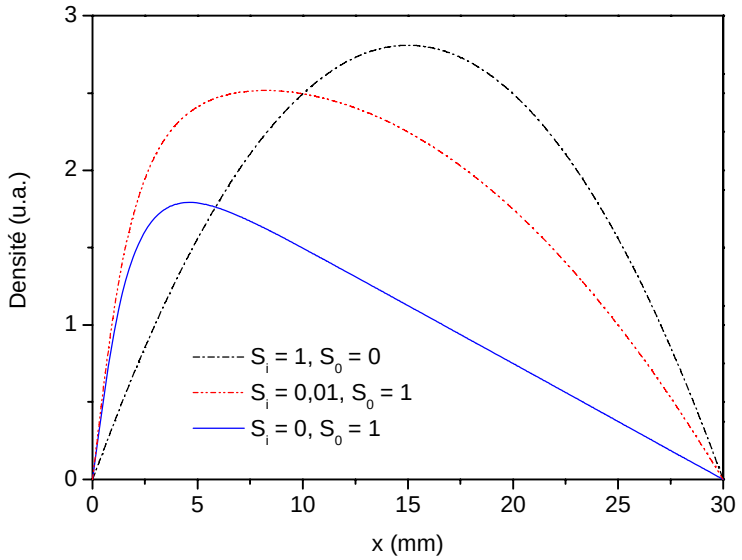



***Figure 5.1**. Allure de la densité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source pour plusieurs valeurs de $S_i$ et de $S_0$ , avec $\delta$ = 3mm.*

Les profils sont établis pour d = 30 mm et pour une valeur de l'épaisseur de peau $\delta$ de 3 mm, correspondant à une densité $n = 3 \times 10^{12}$ cm$^{-3}$. Dans le premier cas, $S_i = 1$, $S_0 = 0$, le profil de la densité est parabolique et présente un maximum pour :

$$x_M = d/2. \tag{5.6}$$

Dans l'autre cas extrême, $S_i = 0$ et $S_0 = 1$, le profil est asymétrique et, pour $d >> \delta$, la densité passe par un maximum en :

$$x_M \simeq \frac{\delta}{2} \ln\left(\frac{2d}{\delta}\right), \tag{5.7}$$

qui a pour valeur $x_M$ = 4,5 mm, ce qui est proche de l'épaisseur de peau $\delta$ = 3 mm. La valeur expérimentale de $x_M$ se situe vers 5 mm. Le profil obtenu est donc très proche de nos profils expérimentaux (cf. figure 4.6).

Dans le cas général, $S_i \neq 0$ et $S_0 = 1$, le maximum de densité est compris entre les deux valeurs données par les équations (5.6) et (5.7), comme le montre la figure 5.1.

Remarques :

i) Une meilleure approximation du terme $S_i$ serait $S_i = \nu_i n$, où $\nu_i$ est la fréquence d'ionisation. Dans ce cas le profil (pour $S_0 = 0$) de la densité d'un plasma confiné entre deux plans est sinusoïdal. Comme ce profil est très similaire au profil parabolique, c'est à dire avec un maximum à mi-distance et avec des minimums aux parois, nous avons considéré, pour raison de simplicité (solution analytique possible), le profil parabolique.

ii) De la même manière, les courants ioniques déduits du critère de Bohm comme condition aux limites fournissent des profils qui ne diffèrent pas de manière significative des profils obtenus avec n = 0 comme condition aux limites [54]. Pour les mêmes raisons de simplicité, nous avons choisi la condition n = 0 aux parois.

Il apparaît intéressant de calculer l'abscisse du maximum de densité en fonction du rapport $S_i / S_0$. Le résultat présenté sur la figure 5.2 montre, d'une part, que le profil devient symétrique dès lors que le rapport $S_i / S_0$ devient supérieur à $5 \times 10^{-1}$, et, d'autre part, que l'abscisse du maximum de densité est inférieur à 6 mm quand le rapport $S_i / S_0$ est inférieur à $5 \times 10^{-3}$. Le profil asymétrique est donc obtenu pour une ionisation à proximité du plan de source beaucoup plus importante que l'ionisation dans le volume de plasma. Dans ce cas, l'abscisse du maximum de densité du plasma, de

l'ordre de l'épaisseur de peau δ, dépend uniquement des valeurs de d et de δ. Ces résultats concordent avec les données expérimentales.

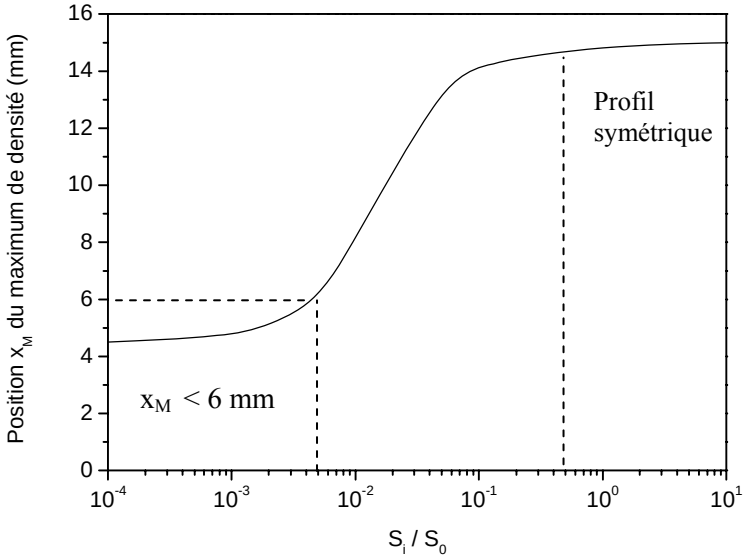
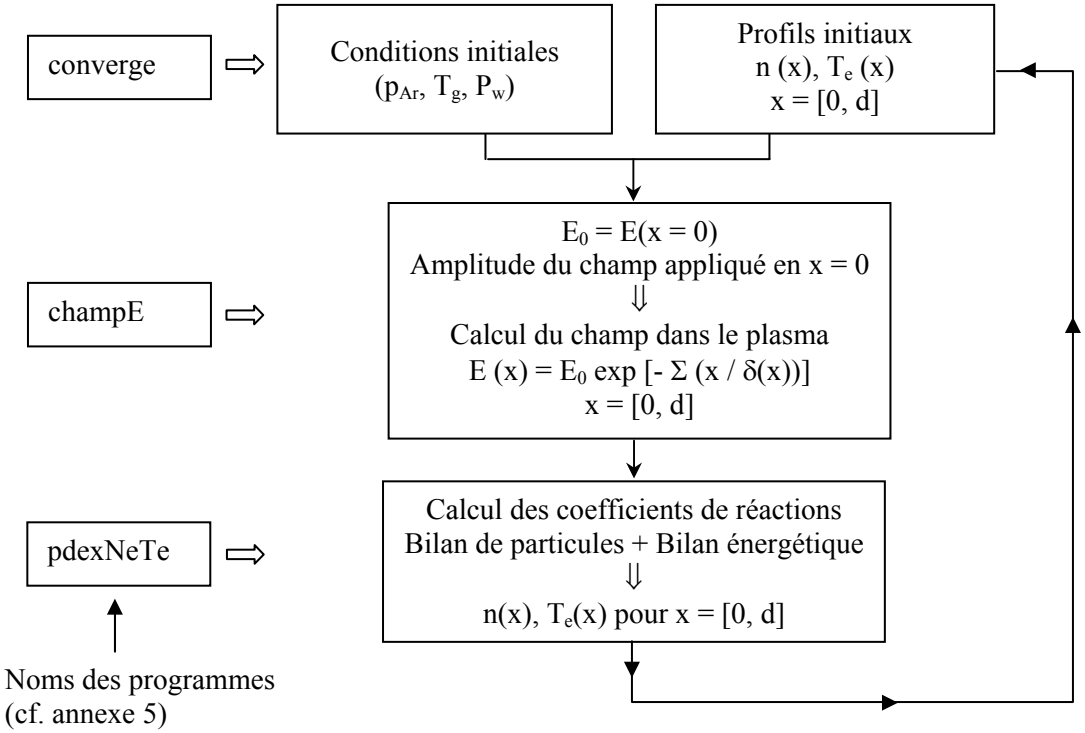



***Figure 5.2.*** *Position du maximum de densité par rapport au plan de source en fonction du rapport $S_i$ / $S_0$.*

## *5.2. Modèle numérique à une dimension*

Le plasma à une dimension considéré dans ce modèle est compris entre deux plans infinis séparés par une distance x = d. Le champ électrique micro-onde transmis par une ligne coaxiale est appliqué sur l'un des plans (x = 0), désigné comme plan de source. Le champ électrique E(x) dans le plasma suit une décroissance exponentielle avec une atténuation de 1/e sur l'épaisseur de peau (cf. chapitre 1). Le calcul numérique est effectué selon le schéma suivant (cf. Annexe 5) :



Les résultats présentés dans ce chapitre sont obtenus pour les conditions initiales suivantes : puissance micro-onde $P_W$ = 100 W (ce qui correspond à 1200 W pour 12 applicateurs), pression d'argon $p_{Ar}$ = 60 Pa et température du gaz $T_g$ = 500 K, indépendante de x. Les profils initiaux de la densité et de la température électronique sont obtenus par interpolation sur x des points expérimentaux (cf. figures 4.6 et 4.14).

### 5.2.1. Equations du modèle

***Champ électrique micro-onde.*** Le champ appliqué en x = 0 est celui transmis par la ligne coaxiale (en sortie du quartz) de rayon intérieur $R_1$ et de rayon extérieur $R_2$. La figure 5.3 représente le champ électrique $E_r$ et le champ magnétique $H_\theta$ dans la ligne coaxiale.

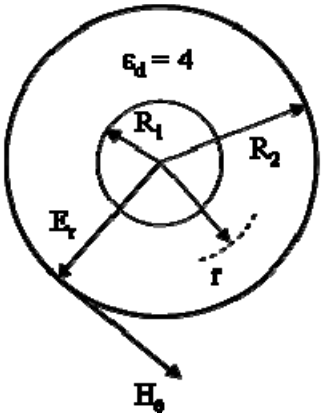



***Figure 5.3****. Champ électrique $E_r$ et champ magnétique $H_\theta$ dans une ligne coaxiale de rayon intérieur $R_1$ et de rayon extérieur $R_2$.*

En négligeant les pertes sur la ligne coaxiale, le champ électrique micro-onde est de la forme :

$$E_r(r) = \frac{A_0}{r} e^{-ikx}, \tag{5.8}$$

où x est la direction de propagation dans la ligne coaxiale, perpendiculaire au champ électrique radial et au champ magnétique azimutal. Le potentiel $A_0$ est déterminé à partir de la densité de puissance transportée par l'onde (vecteur de Poynting), soit :

$$|A_0|^2 = \frac{P_w}{\pi \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_d}{\varepsilon_0 \varepsilon_d}}. \tag{5.9}$$

En effectuant la moyenne sur le rayon r, le champ électrique prend la valeur :

$$E = \frac{A_0}{(R_2 - R_1)} \log\left(\frac{R_2}{R_1}\right) e^{-ik_R x}, \tag{5.10}$$

En sortie de la ligne coaxiale (x = 0), l'amplitude du champ appliqué dans le plan de source est alors :

$$E(x=0) = \frac{1}{R_2 - R_1}\left[\frac{P_w}{\pi}\log\left(\frac{R_2}{R_1}\right)\sqrt{\frac{\mu_0}{4\varepsilon_0}}\right]^{1/2}. \tag{5.11}$$

***Bilan énergétique des électrons.*** L'équation d'équilibre entre les pertes d'énergie des électrons, par conductivité thermique et par collisions et le gain d'énergie par chauffage ohmique est donnée par :

$$-\nabla.(\chi_e \nabla T_e) + \frac{3}{2} n_e \delta_e \nu k_B (T_e - T_g) + n_e \nu^* e U^* + n_e \nu_i e U_i = \sigma_R |E|^2. \tag{5.12}$$

Le 1$^{er}$ terme représente les pertes d'énergie par conductivité thermique, où $\chi_e$ est la conductivité thermique des électrons. Le 2$^{ème}$ terme représente les pertes par collisions élastiques, où $\delta_e = 2\ m_e/M$ est le coefficient de transfert d'énergie par collisions élastiques. Les 3$^{ème}$ et 4$^{ème}$ termes représentent les pertes par collisions inélastiques d'excitation et d'ionisation directe, respectivement, où $\nu^*$ est la fréquence de collisions inélastiques d'excitation totale, U* l'énergie du premier état excité de l'argon (U* = 11,548 eV), $\nu_i$ la fréquence d'ionisation directe et $U_i$ le seuil d'ionisation ($U_i$ = 15,76 eV). Le terme $\sigma_R|E|^2$ représente le chauffage des électrons par le champ électrique, où $\sigma_R$ est la partie réelle de la conductivité du plasma et |E| la valeur quadratique moyenne du champ électrique micro-onde. Les conditions aux limites pour la température électronique sont :

$$\left.\frac{dT_e}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{dT_e}{dx}\right|_{x=d} = 0. \tag{5.13}$$

***Bilan de particules.*** Les processus de création et de perte des particules chargées pris en compte dans le modèle sont représentés sur le diagramme d'énergie donné sur la figure 5.4. Trois niveaux d'énergie sont considérés : i) l'état fondamental ; ii) le bloc d'états excités regroupant les états métastables $^3P_2$ et $^3P_0$ et les états radiatifs $^3P_1$ et $^1P_1$, que nous nommerons bloc 4s d'énergie moyenne $U_j$ = 11,652 eV ; iii) le niveau d'ionisation.

Le groupe 4s est peuplé par collisions électroniques à partir de l'état fondamental et dépeuplé par les transitions collisionnelles vers l'état fondamental et vers le niveau d'ionisation. Les pertes de métastables vers les parois sont aussi prises en compte. Tous les coefficients de réaction des processus considérés dans le modèle sont obtenus après intégration des sections efficaces correspondantes pour une distribution maxwellienne des électrons. Une interpolation de ces coefficients permet d'obtenir les expressions données en Annexe 6, valables pour des températures électroniques comprises entre 0,5 et 10 eV. La plupart de ces coefficients sont fournis par Castaños-Martinez et al. [34], les autres provenant de l'interpolation des coefficients de réaction fournis dans l'Annexe 1.

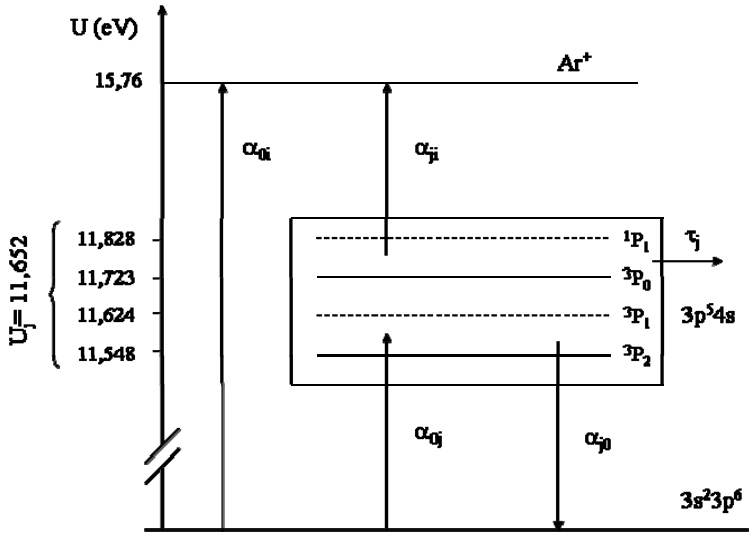



***Figure 5.4.*** *Diagramme schématique des niveaux d'énergie considérés dans le modèle. Les flèches indiquent les processus collisionnels et de transport pris en compte dans le bilan de particule.*

Soit $n_e$ la densité électronique, $n_{i1}$ la densité d'ions atomiques et $n_{i2}$ la densité d'ions moléculaires. Le bilan de particules s'écrit alors :

$$\nabla.\left(D_a \nabla n_e\right) + \nu_i n_e + \frac{\rho_{si}\, n_e^{\,2}}{1+\eta n_e} - \rho_{dr} n_{i2} n_e - \rho_{tr} n_{i1} n_e^{\,2} = 0\,. \qquad (5.14)$$

Les pertes électroniques sont dues à la diffusion ambipolaire, aux recombinaisons en volume incluant la recombinaison dissociative (de coefficient $\rho_{dr}$) des ions moléculaires $Ar_2^+$ et la recombinaison à trois corps (de coefficient $\rho_{tr}$). Dans notre gamme de pression, la densité d'ions moléculaire est estimée être de l'ordre de 10 % de la totalité des ions [31]. Ainsi, nous avons pris $n_{i2} = 0{,}1 \times n_e$ et $n_{i1} = 0{,}9 \times n_e$. Bien que prise en compte dans le modèle, la recombinaison à trois corps s'est avérée avoir une très faible contribution par rapport aux pertes par diffusion ambipolaire. Les pertes sont compensées par les réactions d'ionisation directe (de fréquence $\nu_i$) et d'ionisation par

étapes du bloc 4s (de coefficient $\rho_{si}$). Le coefficient $\eta$ correspond à la saturation des états du bloc 4s (cf. chapitre 1). Nous avons négligé l'ionisation à partir des métastables peuplés par la recombinaison dissociative des ions moléculaires $Ar_2^+$.

Les flux d'ions aux parois sont donnés par le critère de Bohm :

$$D_a \frac{dn}{dx} = nv_B \exp(-1/2), \tag{5.15}$$

où $v_B$ est la vitesse de Bohm définie par :

$$v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M}}. \tag{5.16}$$

### *5.2.2. Résultats et comparaison avec les résultats expérimentaux*

Le programme n'étant pas totalement abouti, il subsiste un problème de convergence. Comme montré plus loin (figure 5.6), la première itération donne une densité trop importante comparée aux valeurs expérimentales (quatre fois plus grande). Ainsi, le champ calculé lors de la deuxième itération s'atténue sur une distance très courte par rapport à l'épaisseur de peau calculée à partir des valeurs expérimentales. En conséquence, la densité calculée lors de la deuxième itération est beaucoup trop faible et le champ calculé lors de l'itération suivante n'est pas assez atténué, et ainsi de suite. Toutefois, nous proposons une discussion des résultats obtenus après la première itération qui apporte des résultats préliminaires sur le champ électrique et certains coefficients.

La figure 5.5 représente le champ électrique calculé en fonction de la distance par rapport au plan de source avec les profils n(x) et $T_e$ (x) donnés par interpolation des valeurs expérimentales. Pour 100 W, l'amplitude du champ en x = 0 est de 155 V/cm, puis il décroît exponentiellement avec une atténuation sur une épaisseur de peau d'environ 2,5 mm. A 5 mm du plan de source, il n'est plus que de 15 V/cm.

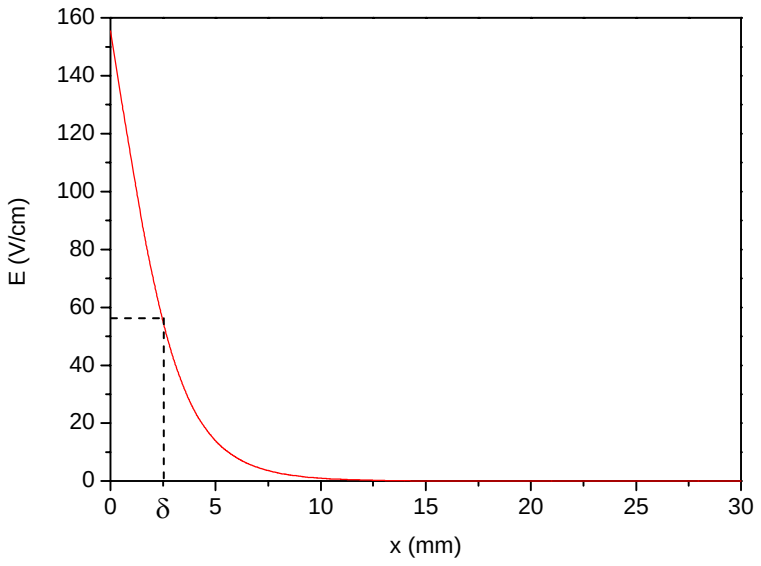



***Figure 5.5.*** *Champ électrique calculé en fonction de la distance x par rapport au plan de source.*

Une comparaison entre la densité du plasma calculée et la densité expérimentale est proposée sur la figure 5.6. Les allures sont similaires et les maximums de densité sont sensiblement les mêmes, mais la densité du plasma calculée est environ 4 fois plus importante que les valeurs expérimentales. Les pertes prises en compte par le modèle sont donc insuffisantes ou la population d'électrons chauds est surestimée en considérant une FDEE maxwellienne.

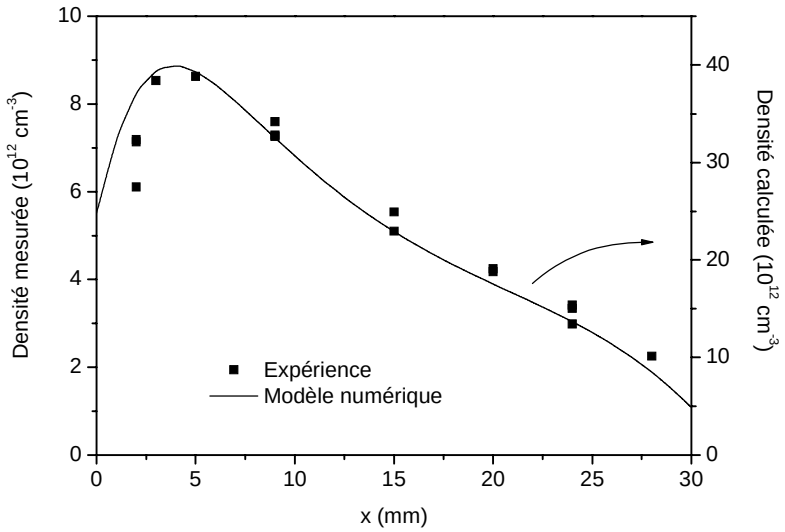



***Figure 5.6.*** *Variations de la densité du plasma calculée et de la densité expérimentale en fonction de la distance par rapport au plan de source.*

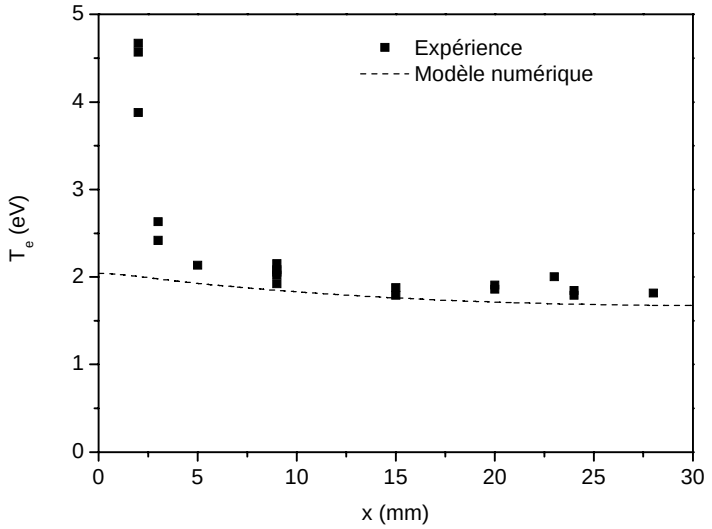



***Figure 5.7.*** *Variations de la température électronique calculée et de la température électronique expérimentale en fonction de la distance x par rapport au plan de source.*

La figure 5.7 présente une comparaison entre la température électronique expérimentale et la température électronique calculée. Celles-ci ont des valeurs proches dans le corps du plasma mais la température électronique calculée ne montre pas de croissance rapide à proximité du plan de source. Il faut donc peut être reconsidérer la condition aux limites en x = 0. En effet, si l'on considère que la puissance micro-onde $P_w$ déposée dans le plasma varie exponentiellement avec x :

$$P_w \propto E^2 = E_0{}^2 \exp(-2x/\delta)\ ), \tag{5.17}$$

et si l'on suppose que l'énergie acquise par les électrons varie, elle aussi, comme la puissance micro-onde, on obtient alors une nouvelle condition aux limite en x = 0 :

$$\left.\frac{dT_e}{dx}\right|_{x=0} = \frac{-2T_e(x=0)}{\delta}\ , \tag{5.18}$$

qui pourra être testée après insertion dans le programme.

### *5.2.3. Comparaison des termes d'ionisation par étapes et d'ionisation directe calculés à partir des valeurs expérimentales de n et de $T_e$*

Dans cette section, le calcul numérique des coefficients de réaction en fonction de la distance x par rapport au plan de source est effectué avec les profils de densité et de température électronique déterminés par interpolation des valeurs expérimentales.

Les taux de création par ionisation par étapes $\nu_{si}n$ et par ionisation directe $\nu_i n$, et le rapport des deux taux $\nu_{si}$ / $\nu_i$ ont été tracés en fonction de la distance par rapport au plan de source. Comme le montre la figure 5.8, en x = 0, les termes de création par ionisation directe et par ionisation par étapes sont quasiment identiques, puis, pour x > 0, le terme d'ionisation par étapes est toujours supérieur au terme d'ionisation directe. A une distance égale à l'épaisseur de peau $\delta$ = 2,5 mm du plan de source, il y a deux fois plus d'ionisation par étapes que d'ionisation directe. On constate aussi que 60 % de l'ionisation par étapes est réalisée sur les 5 premiers mm contre 75 % dans le cas de l'ionisation directe. Le rapport entre les deux termes ne fait que croître lorsque l'on s'éloigne du plan de source. A 20 mm du plan de source, il n'y a presque plus de création.

Les résultats de la figure 5.8 montrent bien que les espèces chargées sont majoritairement créées dans la zone de fort champ électrique et que l'ionisation par étapes est un processus prépondérant dans la cinétique de production du plasma. Notons que les termes de création ne suivent pas l'allure de la densité du plasma car la température électronique (cf. figure 4.14), qui représente une bonne image du champ électrique, augmente de façon quasi exponentielle à proximité du plan de source.

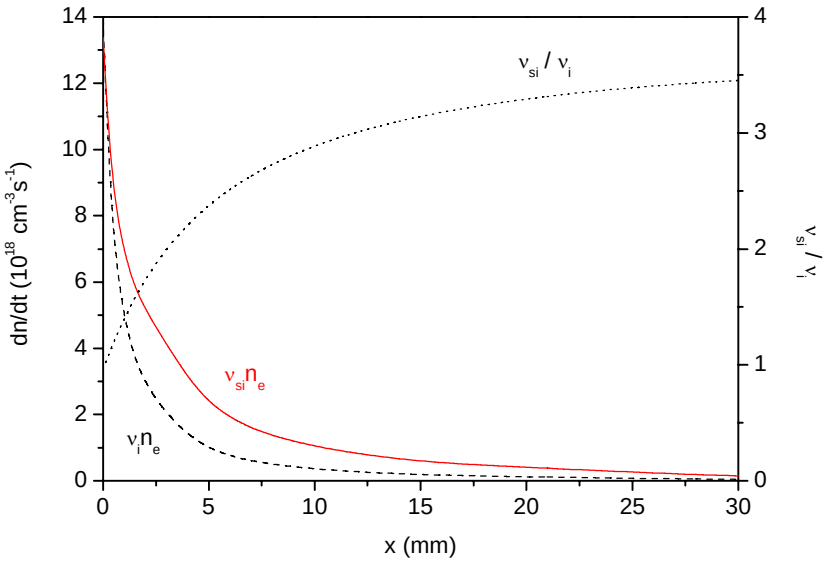



***Figure 5.8.*** *Taux de création par ionisation par étapes $\nu_{si}n_e$ et par ionisation directe $\nu_i n_e$ calculés à partir des valeurs expérimentales de $T_e$ et de $n_e$ en fonction de la distance x par rapport au plan de source. Le rapport entre les deux taux $\nu_{si}$ / $\nu_i$ est tracé sur l'échelle de droite.*

La figure 5.9 représente la concentration de l'ensemble des états du bloc 4s calculée à partir des valeurs expérimentales de $T_e$ et de $n_e$ en fonction de la distance x par rapport au plan de source. La concentration décroît de 4,5 × $10^{13}$ cm$^{-3}$ à 8 × $10^{12}$ cm$^{-3}$ lorsque la distance par rapport au plan de source passe de 0 à 5 mm, puis elle décroît très lentement pour atteindre 5 × $10^{12}$ cm$^{-3}$ à 30 mm du plan de source. Cette concentration devrait être équivalente à environ 4 fois celle des métastables

$Ar(^3P_2)$ puisque les énergies d'excitation des niveaux du bloc 4s sont très proches les unes des autres. Ainsi, nous pouvons estimer que la concentration calculée en métastables $Ar(^3P_2)$ à 20 mm du plan de source est d'environ $10^{12}$ $cm^{-3}$. Ce résultat est en désaccord avec les mesures expérimentales puisque, pour une pression $p_{Ar}$ = 60 Pa et une puissance $P_w$ = 1200 W (100 W / source), la concentration des métastables $Ar(^3P_2)$ mesurée est $5 \times 10^{10}$ $cm^{-3}$, soit 20 fois moins que la concentration déterminée numériquement. Le désaccord entre valeurs numériques et expérimentales confirme que le choix d'une FDEE maxwellienne pour le calcul des coefficients de réactions n'est pas approprié.

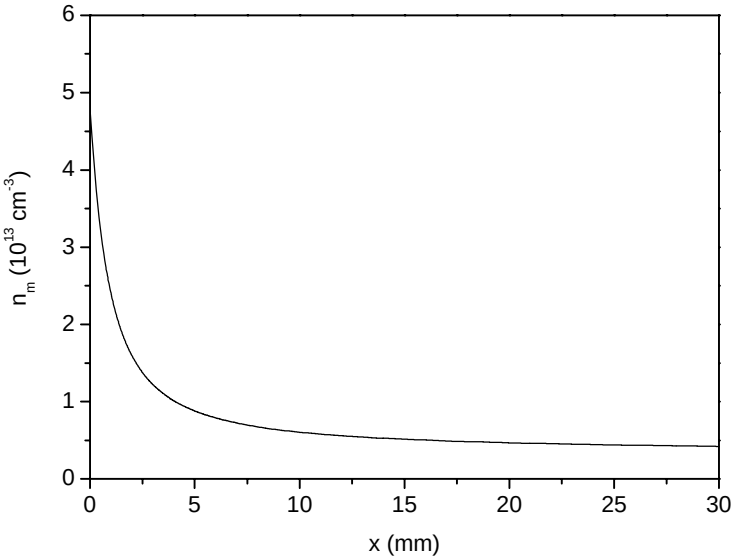



***Figure 5.9.*** *Concentration des états du bloc 4s calculée à partir des valeurs expérimentales de $T_e$ et de $n_e$ en fonction de la distance x par rapport au plan de source.*

## *Conclusion*

Deux modèles, l'un analytique et l'autre numérique ont été présentés. Bien que basé sur des hypothèses très simplificatrices, le modèle analytique permet de justifier l'allure de la densité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source grâce à une importante contribution de l'ionisation sur l'épaisseur de peau du champ électrique micro-onde dans le plasma.

Le modèle numérique permet de retrouver le profil de la densité expérimentale, mais avec des valeurs numériques trop importantes. Dans le corps du plasma, la température électronique calculée est conforme mais ne croît pas brusquement à proximité du plan de source, peut être à cause des conditions aux limites coté source. Les calculs réalisés à partir des données expérimentales de la densité et de la température électronique fournissent également des informations importantes sur le rôle prépondérant de l'ionisation par étapes dans la cinétique du plasma. La concentration des métastables calculée reste cependant trop élevée en comparaison des valeurs expérimentales compte tenu du déficit en électrons chauds dans la queue de la FDEE. Aussi, il peut apparaître judicieux de

retenir, pour l'avenir, une FDEE possédant moins d'électrons de haute énergie que la distribution de Maxwell-Boltzmann.

L'ajout du bilan énergétique des particules lourdes (afin de prendre en compte les variations de la température du gaz), du bilan des métastables et du bilan des ions moléculaires dans le système d'équations différentielles permettrait probablement d'accéder à un modèle plus proche de nos valeurs expérimentales. Il serait également judicieux de trouver un autre critère de convergence car une faible variation du champ entraîne une forte variation de densité.

## 6. Applications à la gravure et aux dépôts

Ce travail a été effectué afin de tester les capacités des plasmas matriciels pour des applications industrielles de traitement de surface. Nous avons ainsi décidé d'étudier dans un premier temps un procédé couramment utilisé dans l'industrie de la microélectronique, l'enlèvement de résine par gravure isotrope en plasma d'oxygène. Dans un second temps, nous examinerons les aptitudes du réacteur à effectuer des dépôts rapides et uniformes à partir de plasma de mélanges $O_2$ ou $N_2$/TMS (tétraméthylsilane), où le TMS a été choisi comme gaz précurseur du silicium, et l'oxygène ou l'azote pour tester l'incorporation de ces gaz dans les couches. Cependant, le comportement des plasmas d'oxygène, utilisés pour la gravure et le dépôt de films SiOCH, diffère grandement de celui de l'argon. Ainsi, la première partie de ce chapitre, consacrée à la caractérisation du plasma d'oxygène, précède l'étude de la gravure d'une résine positive en plasma d'oxygène. La troisième partie est, elle, consacrée aux dépôts de SiOCH et SiNCH en plasmas de mélanges $O_2$/TMS et $N_2$/TMS, et à leur caractérisation.

### *6.1. Caractérisation d'un plasma d'oxygène*

Un plasma d'oxygène peut être maintenu entre 5 Pa et quelques dizaines de Pa, c'est-à-dire bien en dessous de la gamme de pression de l'argon. Cette différence de comportement peut être due, bien sûr à l'énergie requise pour dissocier la molécule, mais aussi à la présence d'un pourcentage important d'ions négatifs. En effet, plus la pression d'oxygène est importante, plus la concentration en molécules à dissocier est importante, et plus la puissance requise pour maintenir le plasma l'est également. Les principales réactions ayant lieu dans un plasma d'oxygène sont répertoriées par Gudmundsson et al. [55]. Dans notre gamme de pression d'oxygène, la densité d'ions négatifs $O^-$ et $O_2^-$ peut être supérieure à la densité électronique et les ions positifs $O_2^+$ sont très certainement majoritaires.

Les figures 6.1 et 6.2 représentent, respectivement, une vue de dessus d'un plasma d'oxygène avec une puissance micro-onde de 1950 W et une pression d'oxygène de 7 Pa, et une vue panoramique avec une puissance de 1200 W et une pression de 19 Pa.

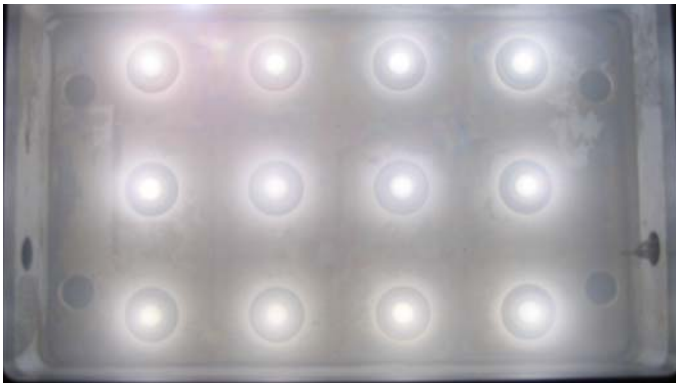


***Figure 6.1.*** *Vue de dessus d'un plasma d'oxygène ($P_w$ = 1950 W, $p_{O_2}$ = 7 Pa).*

Des jets de plasmas très lumineux sont visibles dans le prolongement de l'âme centrale de chaque applicateur. Ce phénomène est surtout visible à forte puissance lorsque la densité du plasma est élevée. La lumière blanche des plasmas d'oxygène est due à la désexcitation d'ions $O_2^{+}$* qui émettent dans le bleu et à la désexcitation d'atomes neutres excités O* qui émettent dans le rouge. La forte température électronique à proximité des applicateurs, due au champ électrique micro-onde, génère localement ces nombreuses excitations.

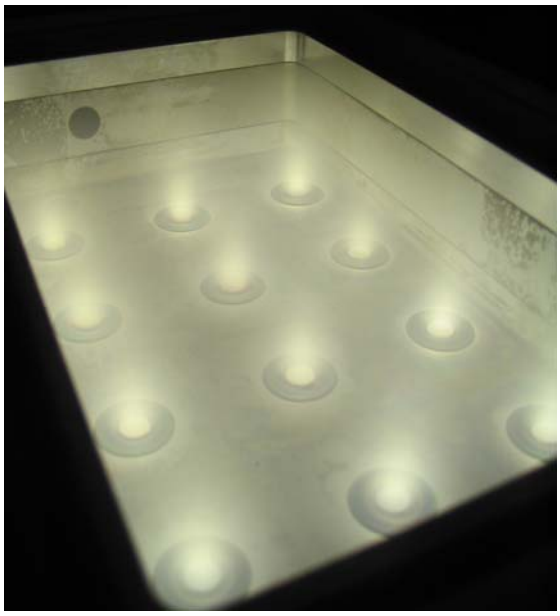


***Figure 6.2.*** *Vue panoramique d'un plasma d'oxygène ($P_w$ = 1200 W, $p_{O2}$ = 19 Pa).*

<u>Remarque</u> : les ions négatifs, majoritairement les ions $O^-$ (les ions $O_2^-$ pouvant représenter jusqu'à 2 % des ions négatifs [56]) sont piégés dans ces zones, autour de chaque applicateur. En effet, la diffusion ambipolaire va respectivement accélérer les ions positifs et décélérer les électrons (et les ions négatifs $O^-$) à partir de leur zone de production (en sortie des applicateurs) pour assurer la neutralité du plasma. Ainsi, les ions négatifs, piégés dans le puits de potentiel ainsi créé, se retrouvent prisonniers autour de leur zone de création.

La figure 6.3 représente une vue éloignée d'un plasma d'oxygène avec une puissance micro-onde de 1950 W et une pression de 7 Pa, où l'on peut juger de l'intensité lumineuse produite.

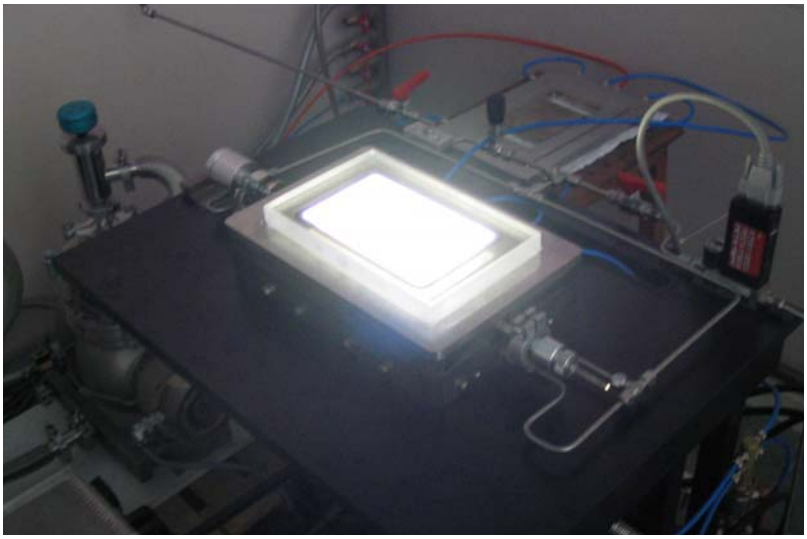


***Figure 6.3.*** *Plasma d'oxygène (P = 1950 W, $p_{O_2}$ = 7 Pa).*

### *6.1.1. Densité du plasma en fonction de la pression d'oxygène et de la puissance micro-onde*

La densité du plasma, la température électronique ainsi que les potentiels plasma et flottant ont été déduits des mesures effectuées par sonde électrostatique à la distance h = 20 mm du plan de source. L'évolution de la densité du plasma est tracée en fonction de la puissance micro-onde pour diverses pressions d'oxygène sur la figure 6.4. La densité augmente linéairement avec la puissance micro-onde. Pour une pression d'oxygène de 7 Pa, la densité sort de la zone linéaire lorsque la puissance micro-onde est inférieure à 1000 W car dans cette zone le plasma est difficile à maintenir. La densité du plasma varie entre $10^{11}$ $cm^{-3}$ et $10^{12}$ $cm^{-3}$, c'est-à-dire une décade en dessous de la densité d'un plasma d'argon.

La figure 6.5 représente la densité du plasma en fonction de la pression d'oxygène pour plusieurs puissances micro-onde. La densité décroît linéairement avec la pression d'oxygène pour des puissances supérieures à 1000 W. A basse puissance, lorsque la pression d'oxygène est trop faible, le plasma est difficile à entretenir, ce qui explique la forme de la courbe à 700 W. La densité maximale se situe autour de $10^{12}$ $cm^{-3}$ pour une pression d'oxygène de 7 Pa et une puissance micro-onde de 1800 W. Comme pour l'argon, la décroissance de la densité du plasma peut s'expliquer par une réduction de la longueur de diffusion qui diminue lorsque la pression augmente.

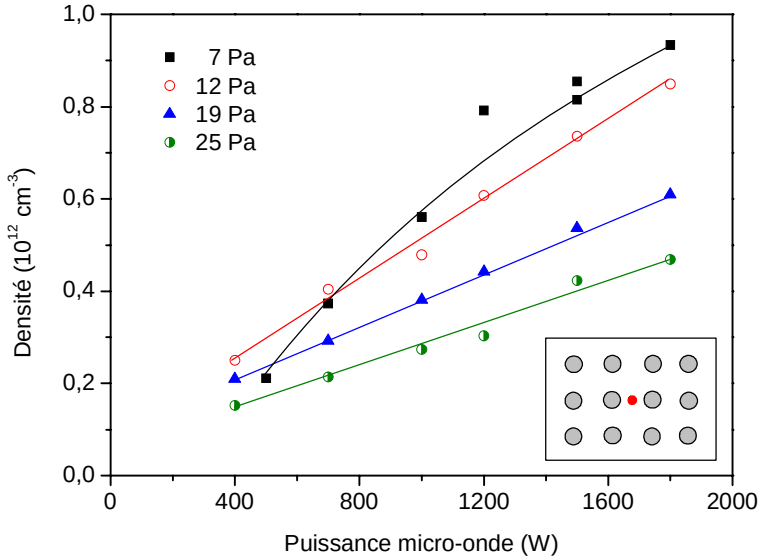



***Figure 6.4.*** *Densité du plasma en fonction de la puissance micro-onde pour diverses pressions d'oxygène.*

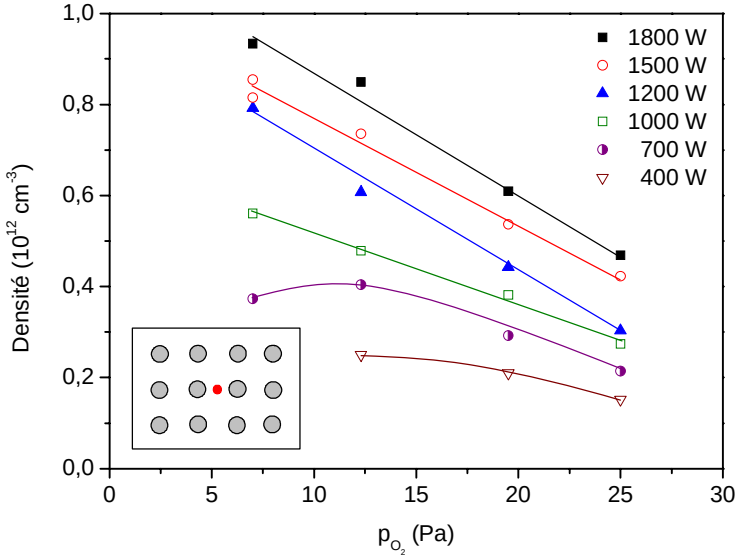



***Figure 6.5.*** *Densité du plasma en fonction de la pression d'oxygène pour plusieurs puissances micro-onde.*

### *6.1.2. Potentiels et température électronique*

La température électronique ne présente pas de variation significative avec la puissance micro-onde, comme présenté sur la figure 6.6. Conformément aux lois d'échelle, $T_e$ diminue avec une augmentation de la pression d'oxygène.

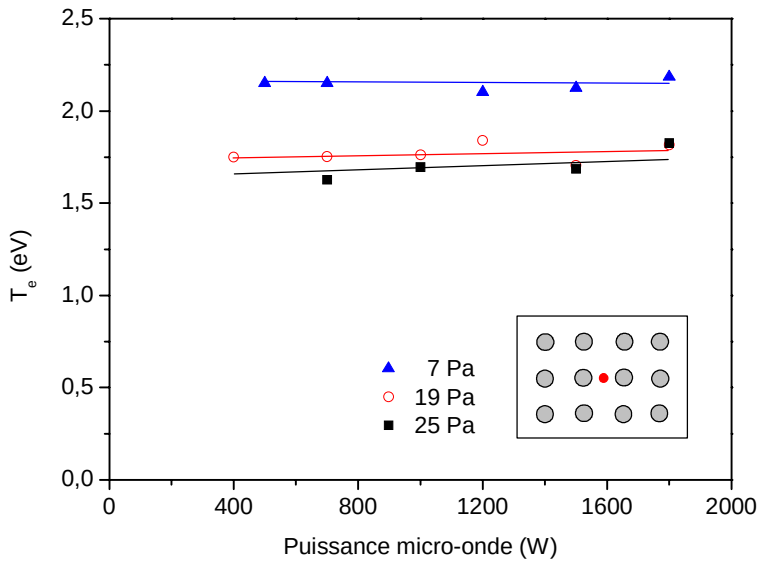



***Figure 6.6.*** *Température électronique en fonction de la puissance micro-onde pour diverses pressions d'oxygène.*

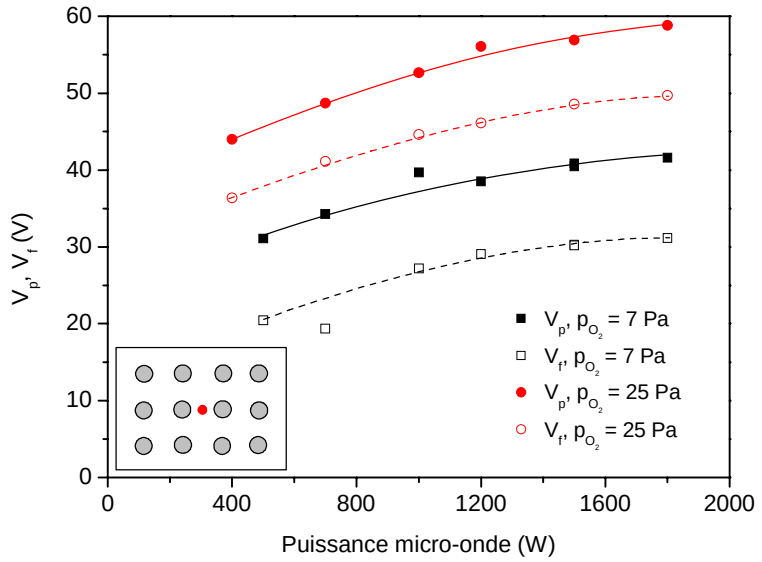



***Figure 6.7.*** *Variation des potentiels plasma et flottant en fonction de la puissance micro-onde pour des pressions d'oxygène de 7 et 25 Pa.*

La figure 6.7 représente les variations des potentiels plasma et flottant en fonction de la puissance micro-onde pour des pressions d'oxygène de 7 et 25 Pa. La différence $V_p - V_f$ reste quasiment constante à pression fixe car $T_e$ est constante, mais les potentiels sont très élevés. $V_p$ et $V_f$ peuvent atteindre respectivement 59 et 50 V à une pression d'oxygène de 25 Pa et une puissance micro-onde de 1800 W. Contrairement au plasma d'argon, la différence $V_p - V_f$ correspond à la valeur calculée pour une distribution maxwellienne :

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{2e}\left(1 + \ln\left(\frac{M}{2\pi m}\right) + 2\ln\left(\frac{n_e}{n}\right)\right) \qquad (6.1)$$

et pour une densité d'ions négatifs $n_-$ de l'ordre de grandeur de la densité électronique $n_e$ avec $n = n_e + n_-$.

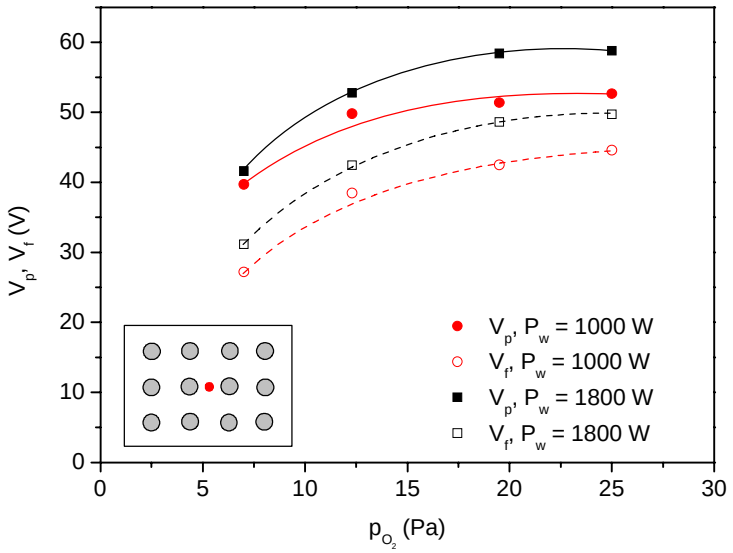



***Figure 6.8.*** *Variation des potentiels plasma et flottant en fonction de la pression d'oxygène pour des puissances micro-onde de 1000 et 1800 W.*

Les variations des potentiels plasma et flottant en fonction de la pression d'oxygène sont représentées sur la figure 6.8 pour des puissances micro-onde de 1000 et 1800 W. Contrairement à l'argon, les potentiels plasma et flottant augmentent lorsque la pression d'oxygène augmente. Ce résultat est a priori surprenant car la température électronique et la densité sont plus importantes à basse pression. La cinétique des plasmas d'oxygène doit en être la cause. Ainsi, la faible diminution de la différence $V_p - V_f$ observée lorsque la pression augmente, et alors que la température électronique reste constante, ne peut s'expliquer que par une augmentation du taux d'ions négatifs dans le plasma (cf. Eq. 6.1).

Il n'a pas été possible de faire des mesures de température du plasma d'oxygène. En effet, la durée de vie des métastables est trop courte pour faire des mesures par spectroscopie par diodes laser. Il existe cependant un autre moyen de mesurer la température du gaz dans un plasma d'oxygène, elle peut être déduite de la mesure de l'intensité des raies du spectre d'émission de la bande interdite $O_2\left(b^1\Sigma_g^+, v=0\right) \rightarrow O_2\left(X^3\Sigma_g^-, v=0\right)$ à $\lambda$ = 760 nm. La méthode de mesure et le traitement des spectres d'émission obtenus en vue d'obtenir la température rotationnelle de $O_2\left(b^1\Sigma_g^+\right)$ sont détaillés par M. Touzeau et al. [57]. Nous avons essayé de mesurer la température du plasma d'oxygène avec

Michel Touzeau (LTM, Grenoble), mais nous n'avons obtenu aucun spectre exploitable. Il faut augmenter la pression jusqu'à 500 Pa pour commencer à voir apparaître un signal, mais le plasma est alors très inhomogène. Cependant, il semble que le plasma soit beaucoup plus chaud que dans le cas de l'argon, le hublot en pyrex ayant éclaté sous l'effet des contraintes thermiques au bout de quelques expérimentations en oxygène.

### *6.2. Gravure d'une résine par plasma d'oxygène*

Nous avons choisi de graver une résine positive Shipley S1818 en plasma d'oxygène. La résine est étalée uniformément sur des plaquettes de silicium de 4 pouces de diamètre disposées à 30 mm du plan de source au centre du réacteur. Le porte-substrat, non polarisé, est refroidi. La figure 6.9 représente la vitesse de gravure $V_g$ en fonction du débit d'oxygène pour diverses puissances micro-onde. La vitesse de gravure présente un maximum pour un débit d'oxygène de l'ordre de 30 sccm. Par exemple, à 1800 W, la vitesse de gravure augmente d'environ 0,35 à 0,75 µm/min lorsque le débit d'oxygène augmente de 10 à 30 sccm puis diminue jusqu'à 0,5 µm/min lorsque le débit atteint 80 sccm. Les résultats obtenus peuvent s'expliquer à partir des paramètres pertinents de l'interaction plasma/surface, à savoir l'énergie de bombardement ionique $e(V_p - V_f)$ que l'on suppose constante en première approximation, la température de surface, le flux d'ions et la concentration en oxygène atomique.

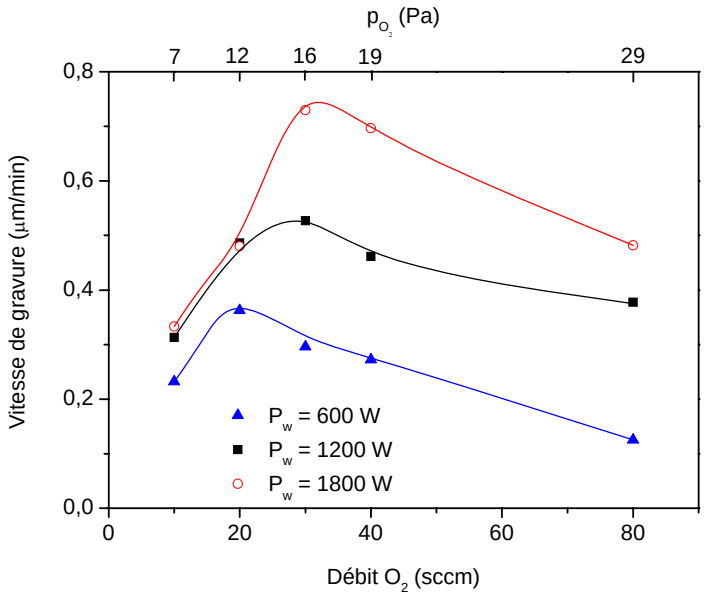



***Figure 6.9.*** *Vitesse de gravure en fonction du débit d'oxygène pour plusieurs puissances micro-onde.*

Afin de mieux comprendre ce phénomène, les mêmes points expérimentaux sont tracés en fonction de la puissance micro-onde pour divers débits d'oxygène sur la figure 6.10. Nous avons vu précédemment que la densité du plasma est plus importante à faible pression d'oxygène (cf. figure

6.5), laissant supposer que le gaz est très dissocié et donc que l'oxygène atomique présente des concentrations élevées. A 10 et 20 sccm, la vitesse de gravure semble saturer lorsque la puissance micro-onde augmente car la concentration en oxygène atomique doit saturer alors que la densité du plasma, et donc le flux de bombardement ionique, augmentent. A 30 et 40 sccm, la vitesse de gravure augmente linéairement avec la puissance micro-onde, car la densité reste importante, et le débit est suffisant pour fournir une concentration en oxygène atomique qui n'atteint pas de saturation. Lorsque le débit devient plus important comme à 80 sccm, on opère à plus haute pression, de telle sorte que la densité du plasma est très faible et le plasma difficile à maintenir, conduisant ainsi à une vitesse de gravure moins importante qu'à 40 sccm.

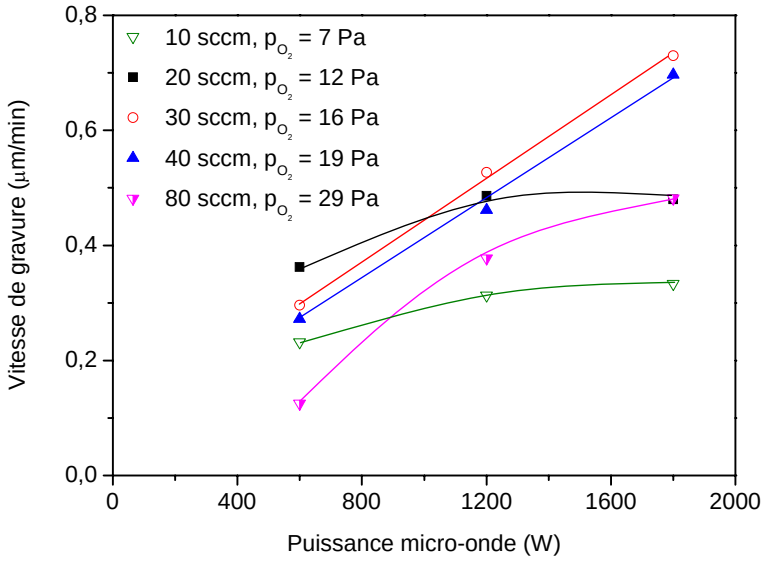



***Figure 6.10.*** *Vitesse de gravure en fonction de la puissance micro-onde pour plusieurs débits d'oxygène.*

Les vitesses de gravure obtenues ne sont pas exceptionnelles, mais ont été obtenues sans polarisation intentionnelle, au potentiel flottant. Notons également que la température du gaz est probablement trop élevée, provoquant parfois un durcissement de la résine pendant sa gravure. Nous avons aussi relevé des résidus de résine brûlée qui s'enlèvent difficilement à l'acétone après gravure. Une solution pour remédier à ces problèmes peut consister à éloigner la plaquette du plan de source, ce qui n'a pu être réalisé dans cette étude.

## *6.3. Dépôts de couches SiCOH et SiCNH par dépôt chimique en phase gazeuse assisté par plasma (PACVD)*

Ce travail a été effectué pour évaluer les vitesses de dépôt et les uniformités que l'on pouvait attendre des plasmas matriciels et tester l'incorporation de l'oxygène ou de l'azote dans des couches déposées à partir d'un mélange gazeux $O_2$/TMS ou $N_2$/TMS par PACVD. Le TMS (tétraméthylsilane)

est un gaz précurseur organique de silicium et de carbone. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par profilométrie mécanique. Les dépôts de SiOCH sur acier ont été caractérisés par l'entreprise HEF, et la composition des couches déposées sur silicium a été obtenue par analyse XPS effectuée au laboratoire ICMSE, tous deux partenaires du projet MATECO. Les résultats XPS seront présentés à la fin du chapitre afin de pouvoir faire une comparaison entre les deux types de dépôts. Un récapitulatif des manipulations se trouve en Annexe 7.

Le substrat de Si(100) de 3 pouces de diamètre (7,5 cm) est fixé à 40 mm du plan de source au centre d'un porte substrat entre les deux fenêtres visibles sur la figure 6.11(a). Le porte-substrat n'est pas refroidi pendant le dépôt. Une vue de dessus d'un plasma de mélange $O_2$/TMS est présentée sur la figure 6.11(b), le plasma semble homogène.

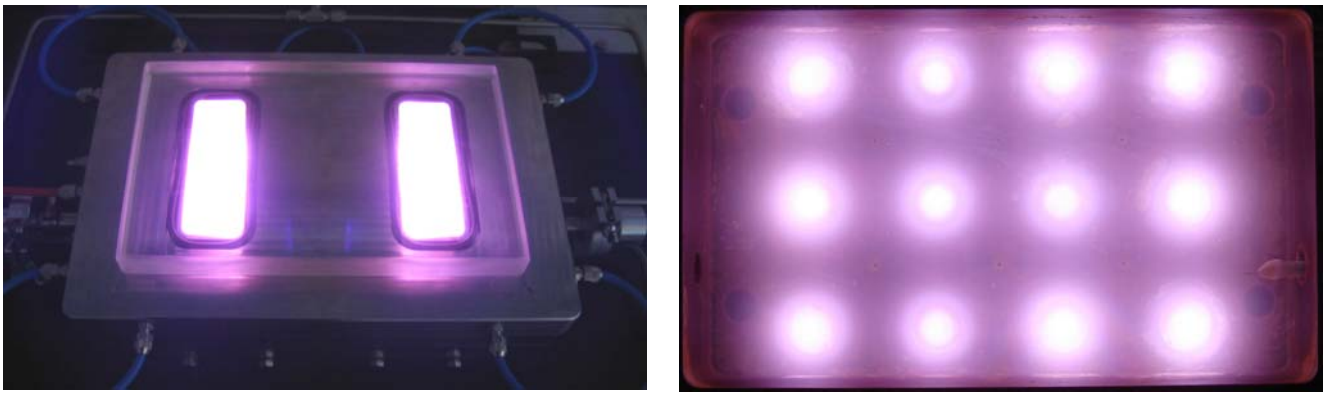


***Figure 6.11.*** *(a) Réacteur de dépôt en fonctionnement lors d'un dépôt ; (b) vue de dessus d'un plasma de mélange $O_2$ / TMS.*

La figure 6.12 situe la position de la plaquette par rapport aux applicateurs micro-onde. Un masque rectangulaire de silicium est positionné en travers de la plaquette afin de laisser, tout le long de son diamètre, une marche pour la mesure des profils d'épaisseur après dépôt. Ainsi, les barres d'erreur sur les vitesses de dépôt présentées dans cette section représentent ± l'écart type obtenu sur une série de 5 profils de part et d'autre de la plaquette. Chaque profil donne deux mesures d'épaisseur (cf. figure 3.11).

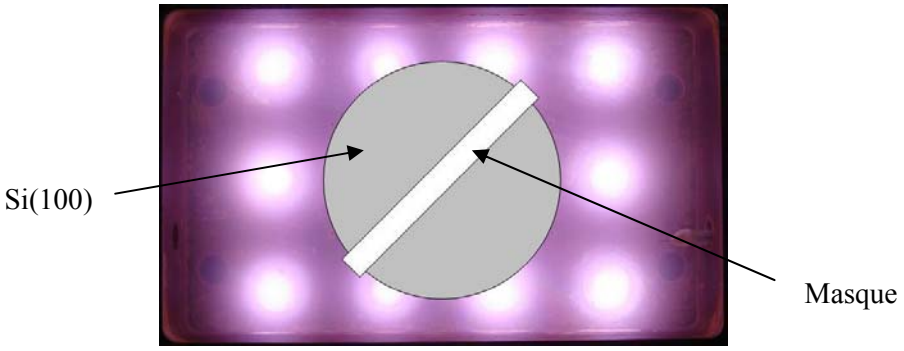



***Figure 6.12.*** *Positionnement de la plaquette par rapport aux applicateurs micro-onde, les dimensions de la plaquette par rapport au réacteur sont respectées.*

### *6.3.1. Dépôt de films SiOCH à partir d'un plasma de mélange $O_2$ / TMS*

Pour tous les résultats présentés dans cette section, les proportions du mélange gazeux sont fixées à 1/3 $O_2$ / 2/3 TMS.

#### 6.3.1.1. Vitesse de dépôt et uniformité

La vitesse de dépôt est tracée en fonction de la puissance micro-onde pour une pression totale de 23 Pa, comme présenté sur la figure 6.13.

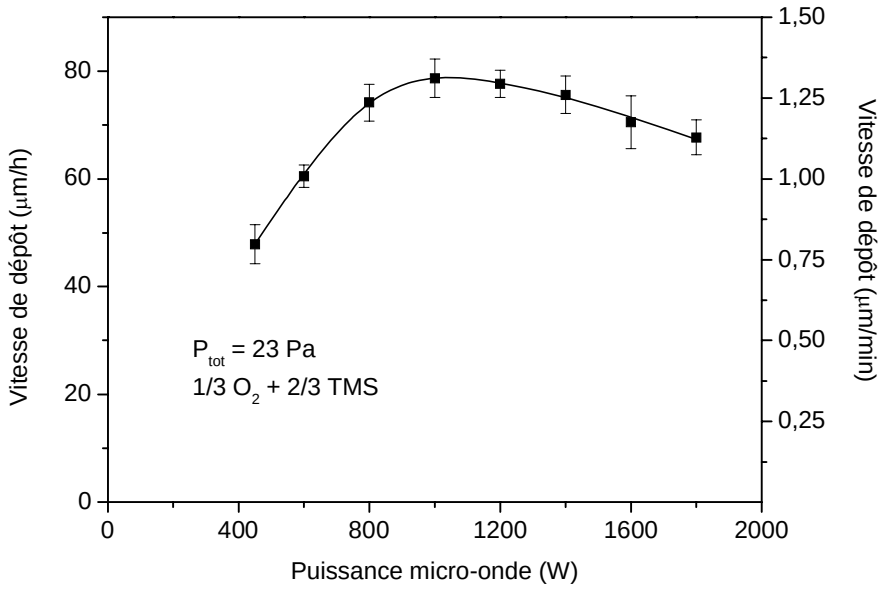



***Figure 6.13.*** *Vitesse de dépôt en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma de mélange $O_2$ / TMS.*

La vitesse de dépôt passe de 0,8 à 1,3 µm/min (soit environ 80 µm/h) lorsque la puissance micro-onde augmente de 400 à 1000 W, puis diminue jusqu'à 1,12 µm/min lorsque la puissance atteint 1800 W. Bien que la pression et la composition du gaz soient fixes, le maximum de vitesse de dépôt ne correspond pas au maximum de puissance micro-onde. Ceci indique probablement que les proportions des espèces dissociées constituant le plasma évoluent avec la puissance micro-onde. En conséquence, la composition du matériau n'est certainement pas la même à basse et à haute puissance. Alors que l'objectif du projet MATECO était d'atteindre 0,12 µm/min (7 µm/h), les vitesses de dépôt obtenues atteignent des valeurs dix fois supérieures à celles visées dans le projet. Notons que nous n'avons pas vérifié que la croissance de la couche est linéaire avec le temps.

La figure 6.14 représente l'épaisseur du dépôt le long du diamètre d'une plaquette de silicium pour plusieurs puissances micro-onde. Le temps de dépôt est de 5 minutes. Chaque point reporté sur la figure est la moyenne de deux mesures d'épaisseur. Le dépôt est assez uniforme quelle que soit la puissance micro-onde sauf sur les bords de la plaquette où l'épaisseur chute. Ceci est dû à la position

du masque par rapport aux applicateurs (cf. figure 6.12). Ainsi, les extrémités de la plaquette se situent au-delà des applicateurs périphériques où le plasma n'est plus homogène. Une quatrième rangée de quatre applicateurs micro-onde supplémentaire aurait probablement suffit pour obtenir un dépôt uniforme sur la totalité d'une plaquette de 3 pouces de diamètre.

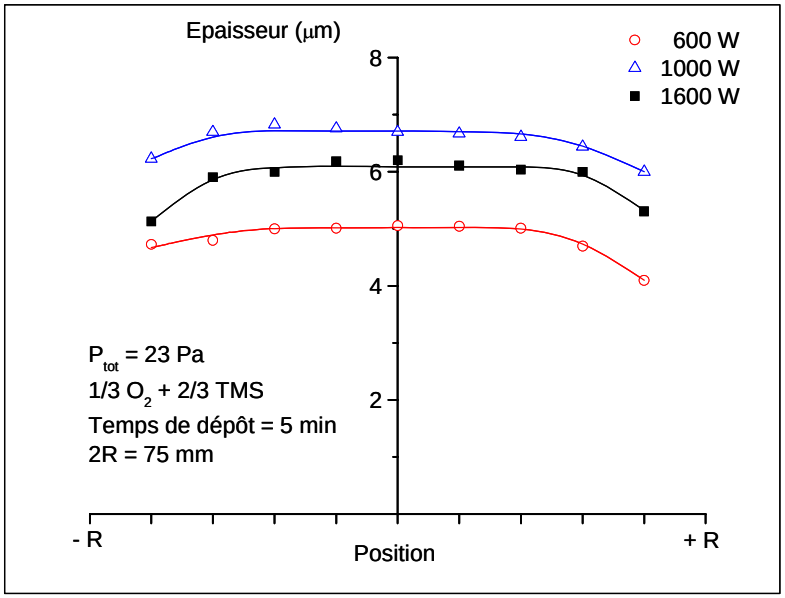
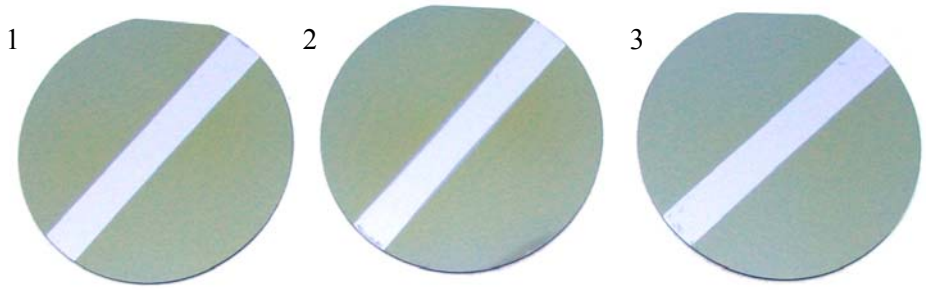



***Figure 6.14.*** *Epaisseur du dépôt le long du diamètre d'une plaquette de Si pour un plasma de mélange $O_2$ / TMS.*

### 6.3.1.2. Aspect visuel des couches

La figure 6.15 présente des couches de SiOCH déposées dans diverses conditions opératoires. Les films ci-dessous ont des épaisseurs comprises entre 4 et 7 µm, donc leur couleur ne dépend plus de l'épaisseur. La couleur des dépôts ne change pas de manière significative avec la pression totale ou la puissance micro-onde.

Bien qu'aucune mesure n'ait été effectuée, les couches semblent bien adhérer au silicium.




| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| $p_{O_2}$ = 7,7 Pa | $p_{O_2}$ = 7,7 Pa | $p_{O_2}$ = 10 Pa |
| $p_{TMS}$ = 15,3 Pa | $p_{TMS}$ = 15,3 Pa | $p_{TMS}$ = 20 Pa |
| $P_w$ = 800 W | $P_w$ = 1200 W | $P_w$ = 1000 W |

***Figure 6.15.*** *Couches de SiOCH déposées à partir d'un plasma de mélange $O_2$ / TMS pour diverses conditions opératoires.*

### 6.3.1.3. Caractérisation des couches de SiOCH déposées sur acier

Des dépôts ont été effectués sur des échantillons d'acier poli de 10 mm d'épaisseur. Ils ont été caractérisés par Yves Gachon (Docteur/Ingénieur, HEF). Lors des dépôts, la puissance micro-onde est de 1000 W, $p_{O2}$ = 7,7 Pa et $p_{TMS}$ = 15,3 Pa. En l'absence de décapage préalable des surfaces (pas de polarisation intentionnelle), les films présentent une faible adhérence et un caractère assez fragile. Des réseaux de fissures sont visibles en surface, comme cela est montré sur la figure 6.16.

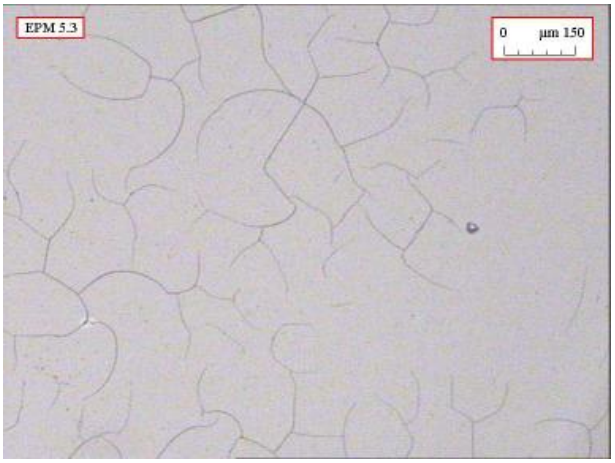



***Figure 6.16.*** *Réseau de fissures en surface de l'échantillon d'acier.*

Des mesures d'épaisseur ont été réalisées au Calotest® [58,59]. Une sphère rotative de diamètre connu est pressée sur la surface de la couche avec une charge constante. Une substance abrasive est ajoutée et l'érosion de la couche et du substrat laisse une empreinte sphérique. L'épaisseur est donnée par une relation géométrique reliant le diamètre total de l'empreinte et le diamètre de la zone érodée du substrat. Lors des mesures, les bords de la calotte sphérique s'écaillent assez facilement, mais il est néanmoins possible de déterminer les différents diamètres et en déduire une estimation de l'épaisseur comme cela est visible sur la figure 6.17.

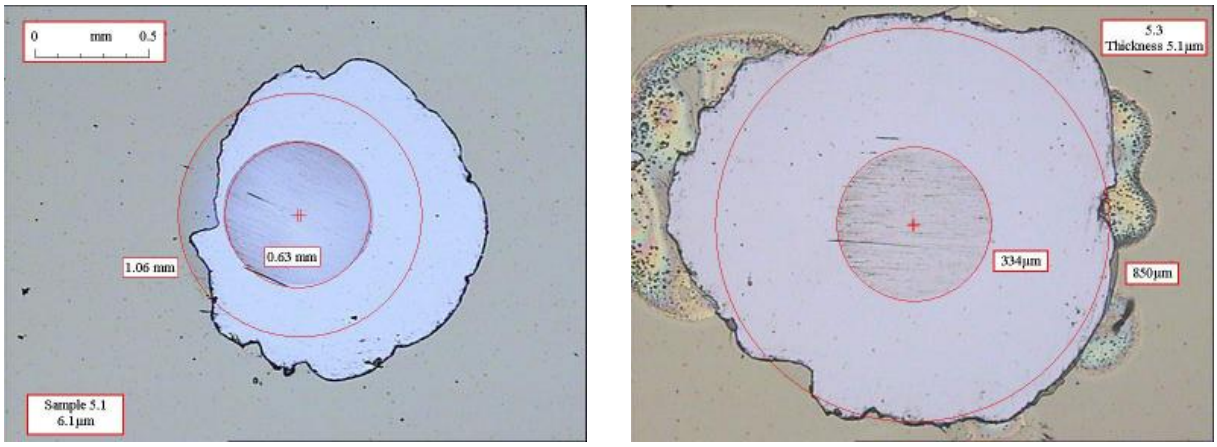



***Figure 6.17.*** *Mesures d'épaisseur au Calotest®.*

Ces mesures permettent de déterminer une vitesse de croissance approximative. Le tableau suivant récapitule les résultats. La vitesse de dépôt peut atteindre 120 µm/h, soit 2 µm/min. Si les vitesses sont plus élevées que les dépôts effectués dans les mêmes conditions sur silicium, c'est parce que les échantillons d'acier, du fait de leurs épaisseurs, sont à 30 mm du plan de source lors du dépôt (contre 40 mm dans le cas du silicium). Notons que ces valeurs sont des mesures ponctuelles, les erreurs indiquées dans le tableau ne correspondant seulement qu'aux erreurs sur les mesures, et non pas à l'écart type caractérisant l'inhomogénéité de la couche.

**Tableau 6.1.** Vitesses de dépôt enregistrées sur deux échantillons.

| Numéro échantillon | Epaisseur mesurée (µm) | Temps de dépôt (min) | Vitesse de dépôt (µm/h) |
|---|---|---|---|
| 5.1 | 6,1 ± 0,5 | 3 | 120 ± 10 |
| 5.3 | 5,1 ± 0,2 | 3 | 100 ± 4 |

Des mesures de dureté ont été réalisées sur un appareil de dureté instrumenté Fischerscope H100™. Neuf mesures successives ont été réalisées par échantillon. La profondeur d'indentation doit être supérieure à la rugosité totale Rt qui vaut globalement 10 × Ra, la rugosité moyenne. Sur les plaquettes polies miroir, Ra est de 0,02 µm environ, ce qui signifie qu'il faut indenter à largement plus de 0,2 µm de profondeur.

**Tableau 6.2.** Mesures de caractérisation mécanique.

| Echantillon | Conditions | Profondeur moyenne d'indentation (µm) | Dureté ($N/mm^2$) | Conversion HV | Module réduit (GPa) | Taux de restitution élastique |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.1 | 10 mN, 20s 9 mesures | **0,67** ± 0,006 | **580** ± 10 | **91** ± 2 | **14,1** ± 0,1 | **45%** ± 0,5 |
| 5.3 | 15 mN, 20s 9 mesures | **0,80** ± 0,005 | **615** ± 7 | **92** ± 2 | **15,8** ± 0,2 | **43%** ± 0,5 |

Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessus. Le tableau regroupe la profondeur moyenne d'indentation atteinte au maximum de la charge, la dureté calculée par l'appareil, la conversion en dureté Vickers, le module réduit $E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$ où ν est le coefficient de Poisson, et le taux de restitution élastique qui est le rapport entre le travail de déformation élastique et le travail de déformation total lors de l'indentation. Les deux dépôts sont mous. Les résultats sont proches entre les deux échantillons.

### *6.3.2. Dépôts à partir d'un plasma de mélange $N_2$ / TMS*

Pour tous les résultats présentés ci-dessous, la pression partielle de TMS est fixée à 15 Pa.

#### 6.3.2.1. Vitesse de dépôt et uniformité

La vitesse de dépôt est tracée sur la figure 6.18 en fonction de la puissance micro-onde pour les pressions $p_{N2}$ = 10 Pa et $p_{TMS}$ = 15 P. La vitesse de dépôt passe de 0,8 à 1,4 µm/min (soit environ 85 µm/h) lorsque la puissance micro-onde augmente de 400 à 1400 W, puis elle diminue jusqu'à 1,2 µm/min lorsque la puissance atteint 1800 W. Comme pour les couches déposées à partir de $O_2$/TMS, le fait que le maximum de vitesse de dépôt ne se trouve pas au maximum de puissance micro-onde indique probablement que les proportions des espèces dissociées constituant le plasma évoluent avec la puissance micro-onde, ce qui peut intervenir sur la composition des couches.

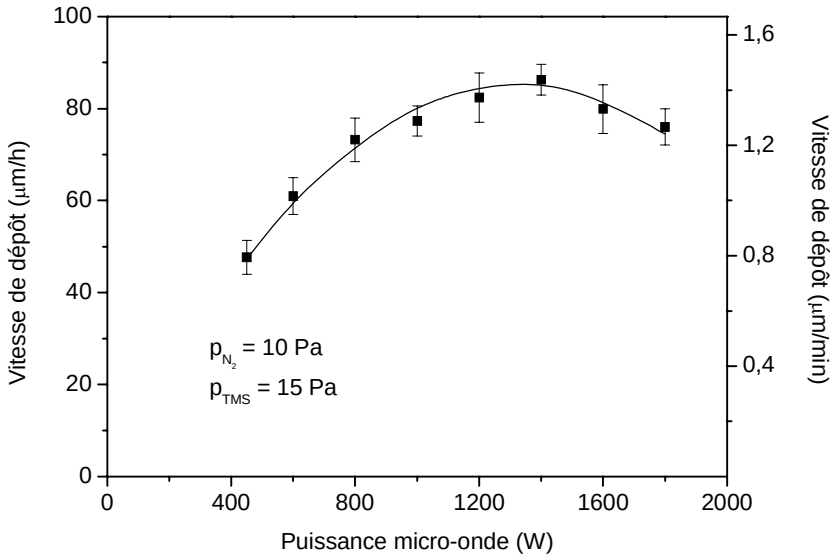



***Figure 6.18.*** *Vitesse de dépôt en fonction de la puissance micro-onde pour un plasma de mélange $N_2$ / TMS.*

La figure 6.19 représente la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'azote pour une puissance micro-onde de 1000 W et une pression partielle de TMS de 15 Pa. La vitesse de dépôt décroît de 1,3 µm/min à environ 0,9 µm/min lorsque la pression partielle d'azote augmente de 7 à 25 Pa.

La figure 6.20 représente l'épaisseur du dépôt le long du diamètre d'une plaquette de silicium pour plusieurs pressions partielles d'azote. Le temps de dépôt est de 5 min. Le dépôt présente une bonne uniformité sauf aux bords de la plaquette où l'épaisseur chute, pour les mêmes raisons que pour les couches déposées à partir d'un plasma de mélange $O_2$/TMS.

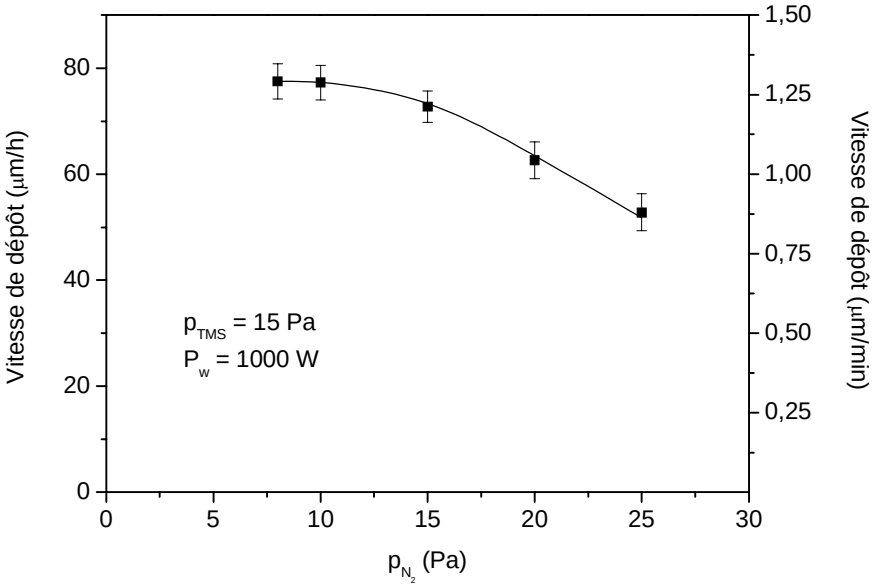



***Figure 6.19.*** *Vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de $N_2$ pour un plasma de mélange $N_2$ / TMS.*

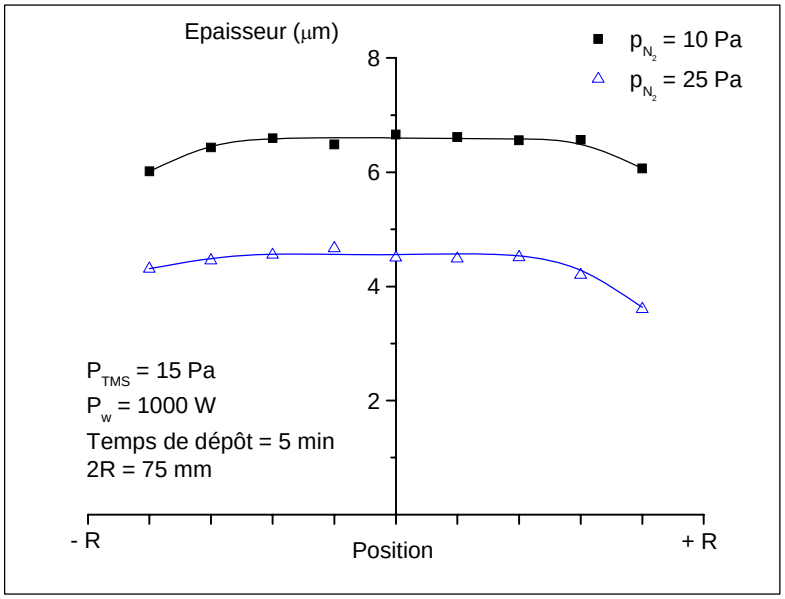
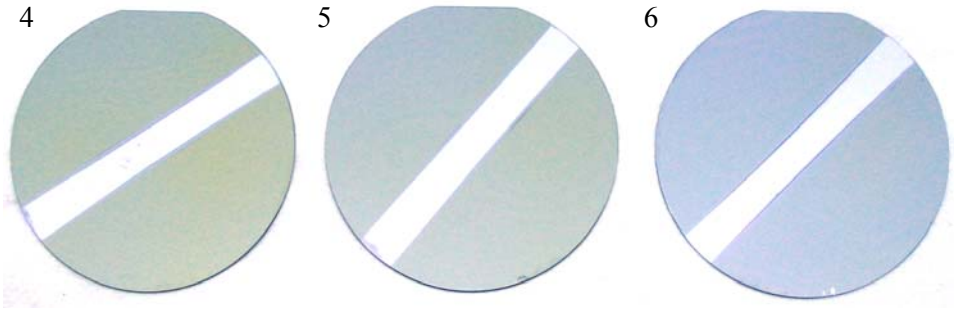



***Figure 6.20.*** *Epaisseur du dépôt le long du diamètre d'une plaquette de Si pour un plasma de mélange $N_2$ / TMS.*

### 6.3.2.2. Aspect visuel des couches

La figure 6.21 présente des couches de SiNCH déposées pour diverses conditions opératoires. Les échantillons présentés ci-dessous ont des épaisseurs comprises entre 4 et 7 µm. A pression totale fixe, plus la puissance micro-onde augmente et plus l'échantillon passe d'une couleur grise/bleue (6) à une couleur dorée. Une augmentation de la teneur en $N_2$, à puissance micro-onde donnée, donne une teinte bleutée (4 et 5).




| | | |
|---|---|---|
| $p_{N_2}$ = 15 Pa | $p_{N_2}$ = 20 Pa | $p_{N_2}$ = 10 Pa |
| $p_{TMS}$ = 15 Pa | $p_{TMS}$ = 15 Pa | $p_{TMS}$ = 15 Pa |
| $P_w$ = 1000 W | $P_w$ = 1000 W | $P_w$ = 450 W |

***Figure 6.21.*** *Couches de SiNCH déposées à partir d'un plasma de mélange $N_2$ / TMS pour diverses conditions opératoires.*

NB : Des couches de SiNCH ont été déposées sur acier. Les couches étant moins adhérentes que celles déposées par oxygène, il n'a été possible de faire une mesure d'épaisseur au Calotest® que sur un seul échantillon (échantillon 8.3). Les conditions de dépôt sont les suivantes : $p_{N_2}$ = 11 Pa, $p_{TMS}$ = 15 Pa, $P_w$ = 600 W, temps de dépôt = 5 min. La couche a une épaisseur de 8,9 µm, soit une vitesse de dépôt d'environ 1,8 µm/min.

### *6.3.3. Caractérisation XPS des films SiOCH et SiNCH*

La caractérisation XPS des films a été effectuée par Juan Carlos Lopez (Chercheur ICMSE).

#### 6.3.3.1. Composition des couches

La composition des couches a été estimée par XPS. Le tableau suivant présente les compositions obtenues initialement (XPS Initial) et après 2 minutes de pulvérisation avec des ions $Ar^+$ (XPS $Ar^+$). Les concentrations initiales d'oxygène et de carbone sont beaucoup plus élevées avant pulvérisation. Bien entendu, les concentrations obtenues après pulvérisation sont plus représentatives de la composition au cœur du matériau même si cela reste cependant une analyse de surface, l'érosion de la couche après 2 minutes de pulvérisation n'étant que de l'ordre de 5-6 nm.

**Tableau 6.3.** Concentrations atomiques déterminées par XPS avant et après pulvérisation ionique.

| **Conditions opératoires** | | | | | **XPS-Initial** | | | | **XPS-$Ar^+$** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Echantillon** | **$P_w$** | **$p_{O_2}$** | **$p_{N_2}$** | **$p_{TMS}$** | **% At.** | | | | **% At.** | | | | | |
| | **W** | **Pa** | **Pa** | **Pa** | **Si** | **C** | **O** | **N** | **Si** | **C** | **O** | **N** | **Si/C** | **Si/O** |
| **3.5** | **1000** | **7,7** | **0** | **15,3** | 25,6 | 42,5 | 32,0 | 0,0 | 50,1 | 23,3 | 26,7 | 0,0 | 2,1 | 1,9 |
| **4.5** | **450** | **7,7** | **0** | **15,3** | 23,1 | 49,0 | 28,0 | 0,0 | 49,8 | 25,1 | 25,1 | 0,0 | 2,0 | 2,0 |
| **6.5** | **1000** | **0** | **25** | **15** | 34,2 | 28,2 | 36,5 | 1,2 | 62,7 | 12,0 | 23,8 | 1,5 | 5,2 | 2,6 |
| **7.1** | **600** | **0** | **10** | **15** | 31,9 | 33,9 | 32,9 | 1,3 | 67,2 | 13,5 | 17,7 | 1,6 | 5,0 | 3,8 |
| **6.1** | **1000** | **0** | **10** | **15** | 34,1 | 28,0 | 36,5 | 1,4 | 67,6 | 10,8 | 20,2 | 1,4 | 6,3 | 3,3 |
| **7.2** | **1600** | **0** | **10** | **15** | 31,1 | 31,8 | 35,2 | 2,0 | 61,6 | 10,6 | 25,7 | 2,1 | 5,8 | 2,4 |

En comparant les données après 2 min de pulvérisation avec des ions $Ar^+$, il vient que :

- Entre les couches déposées à partir de mélanges $O_2$/TMS et $N_2$/TMS :

- L'incorporation du Si dans les couches est plus importante dans les échantillons élaborés avec de l'azote (vers 70 % contre 50 % avec $O_2$) tandis que la concentration en C est beaucoup plus faible (deux fois moins de carbone que dans les couches élaborées avec de l'oxygène). Ainsi le rapport Si / C passe de 2 pour les couches SiOCH à un rapport supérieur à 5 dans les couches SiNCH.

- L'incorporation de l'azote dans les couches de SiNCH est très faible (< 2 %). Ceci est probablement dû à la grande stabilité de la molécule $N_2$. Une solution pour incorporer plus d'azote consiste à utiliser d'autres précurseurs du silicium (comprenant des liaisons Si-N) et l'ammoniac $NH_3$ au lieu de $N_2$ (cf. projet MATECO).

- La composition en oxygène évolue peu que l'on soit en présence d'oxygène ou non, les valeurs se situant entre 18 et 27 %. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce résultat : les couches contenant du Si ont une forte tendance à capter l'oxygène de l'humidité de l'air ambiant. De plus, la désorption de l'oxygène des parois pendant le dépôt peut aussi influer sensiblement sur la composition. Notons finalement que l'XPS est une analyse de surface (qui opère sur quelques nm) : Des résultats précédents, obtenus sur des couches élaborées par d'autres partenaires du projet MATECO, ont montré que la composition en oxygène pouvait varier de 31 à 6 % après 15 minutes de bombardement ionique.

- Influence de la puissance micro-onde :

- La puissance micro-onde ne montre pas d'influence significative pour les couches élaborées à partir de mélange $O_2$/TMS, du moins entre 450 et 1000 W.

- Pour les couches élaborées à partir de mélange $N_2$/TMS, il y a une faible augmentation de la composition de l'azote (de 1,4 à 2,1 % lorsque $P_w$ passe de 600 à 1600 W). Cependant, et d'une manière plus significative, la contamination par l'oxygène augmente de 18 à 26 % lorsque la puissance passe de 600 à 1600 W.

- La pression partielle de $N_2$ dans les couches élaborées à partir de mélange $N_2$/TMS ne présente pas d'influence sur l'incorporation d'azote dans les couches, les concentrations étant de 1,5 % pour les couches déposées avec des pressions partielles de 10 où de 25 Pa.

Il apparaît donc que la puissance du plasma influence davantage la composition chimique des couches que la composition des gaz. Une puissance plus importante entraînera des teneurs plus importantes en O et en N (qui restent cependant très faibles dans ce dernier cas). D'autres précurseurs comportant des liaisons Si-N et/ou C-N doivent être en pratique utilisés pour introduire une quantité satisfaisante d'azote dans les couches.

La figure 6.22 représente l'évolution des rapport Si / C et Si / O en fonction de la puissance micro-onde pour des pressions partielles d'azote et de TMS respectivement de 10 et de 15 Pa. Il est à

remarquer que le rapport Si / C présente un maximum entre 600 et 1600 W, ce qui démontre bien une influence notable de la composition avec la puissance micro-onde. Ce maximum pourrait aller de pair avec le maximum de vitesse de dépôt se situant vers une puissance de 1400 W pour un plasma de mélange $N_2$/TMS (cf. figure 6.18).

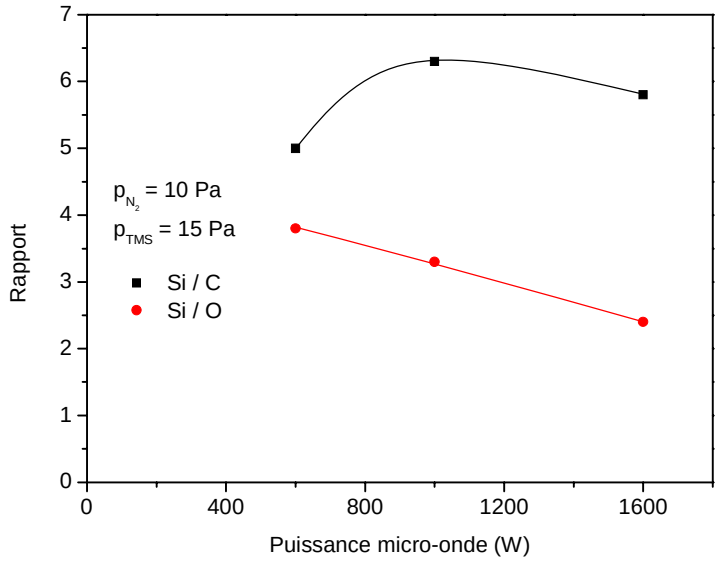



***Figure 6.22.*** *Evolutions des rapport Si / C et Si / O en fonction de la puissance micro-onde pour $p_{N2}$ = 10 Pa et $p_{TMS}$ = 15 Pa.*

### 6.3.3.2. Liaisons chimiques dans les couches SiOCH et SiNCH

L'évolution des intensités des pics de liaisons dans les régions d'énergies C1s, Si2p et Si AES sont représentées sur la figure 6.23. Elles nous permettent de déterminer l'environnement chimique des couches.

Il est ainsi possible de déduire que :

- Dans toutes les régions mesurées (C1s, Si2p et Si AES), deux groupes de spectres peuvent être différenciés suivant le mélange gazeux $N_2$/TMS ou $O_2$/TMS, mais il n'y a pas d'influence significative de la puissance micro-onde ou de la pression partielle de $N_2$.

- Les couches sont principalement composées de liaisons Si-Si, ce qui est en accord avec les fortes concentrations mesurées (de 50 % à 70 % suivant l'utilisation de $O_2$ ou de $N_2$). Ceci indique donc une importante dissociation du TMS dans le plasma.

- Les pics C1s assemblent deux composantes dues aux liaisons C-C (284,6 eV) et C-Si (282,9 à 283,7). Les liaisons C-C sont plus importantes dans les couches SiOCH.

- Dans les couches élaborées à partir de $O_2$/TMS, on remarque dans la région Si2p une importante asymétrie vers les hautes énergies de liaisons attribuée à la présence de liaisons Si-C et Si-O.

- Les énergies cinétiques de la région Si AES sont comprises entre 1616,3 et 1616,9 eV, ce qui est typique des liaisons Si-Si. De plus, le paramètre Auger modifié (somme de l'énergie de liaison du pic Si2p et de l'énergie cinétique du pic Si AES) donne une valeur quasi constante de 1716,2 eV, ce qui concorde avec un environnement Si-Si.

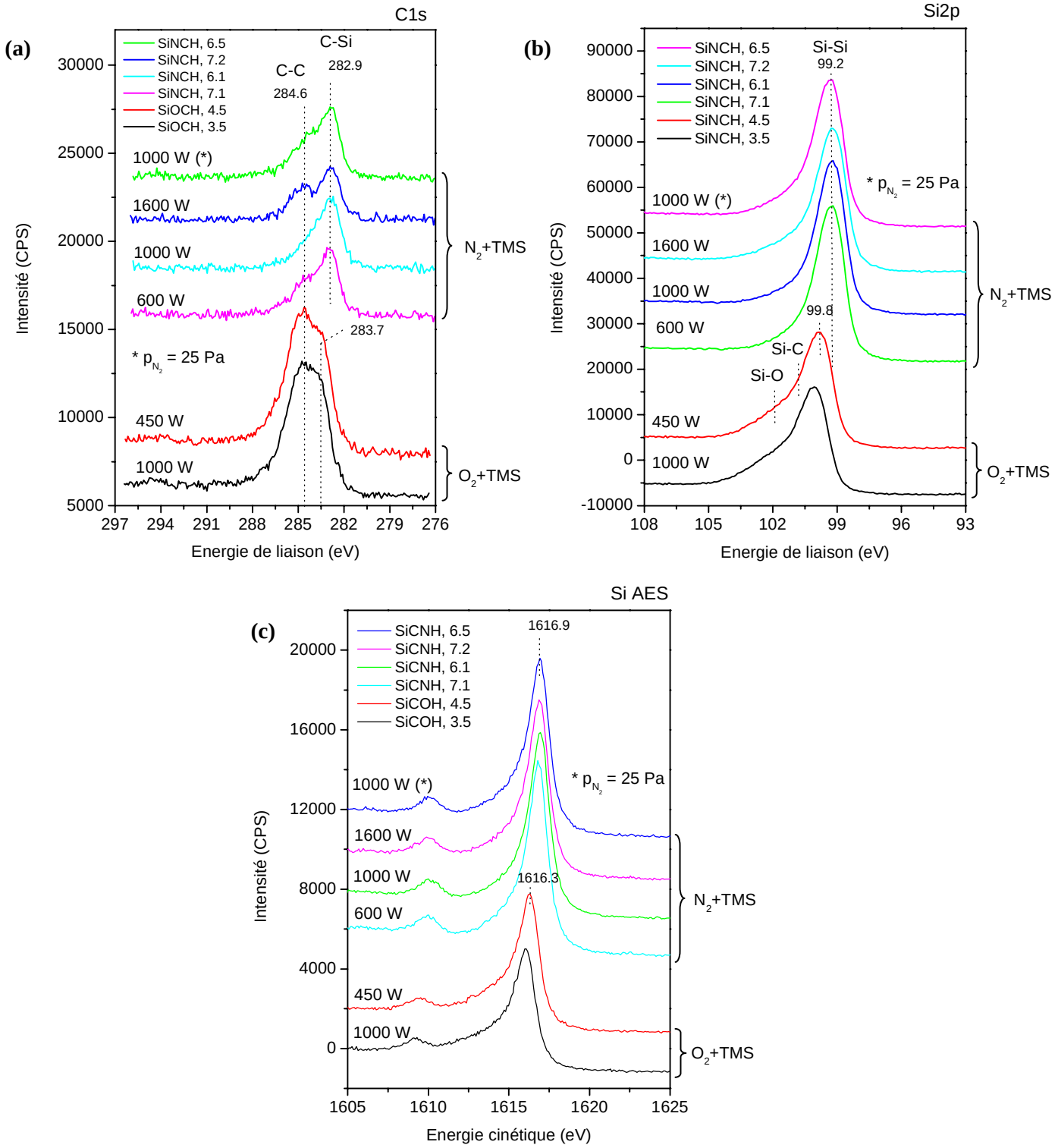



***Figure 6.23.*** *Intensité (coups par seconde) des pics de liaisons révélées dans les régions C1s (a), Si2p (b) et Si AES (c).*

### *Conclusion*

Dans un plasma d'oxygène, des densités comprises entre $10^{11}$ et $10^{12}$ $cm^{-3}$ sont obtenues entre 7 et 30 Pa, à 20 mm du plan de source. La vitesse de gravure d'une résine par de tels plasmas atteint 0,75 µm/min à 30 mm du plan de source. Cette performance, relativement modeste, est probablement liée au fait que la résine graphitise lors de sa gravure à cause des fortes températures du plasma d'oxygène.

Des couches SiOCH et SiNCH ont été déposées par PACVD sur des substrats de silicium, à 40 mm du plan de source. Les vitesses de dépôt peuvent dépasser 1,3 µm/min, les dépôts présentent une bonne uniformité et semblent bien adhérer au substrat. L'analyse XPS montre une importante concentration de Si dans les couches (supérieure à 50 %) et des concentrations en oxygène de l'ordre de 20-30 %, même dans les couches élaborées à partir de mélange $N_2$/TMS, probablement parce que l'XPS reste une analyse de surface. Une caractérisation SIMS ou RBS révèleraient probablement des compositions différentes car ces techniques permettent de déterminer les compositions plus au cœur du matériau. L'azote s'incorpore difficilement dans les couches, un autre précurseur comme du $NH_3$ pourrait apporter des résultats plus satisfaisants.

Des couches de SiOCH ont été déposées sur de l'acier, à 30 mm du plan de source. Les vitesses de dépôt peuvent atteindre 2 µm/min. Les couches sont fragiles, montrent une faible adhérence et sont molles. Un nettoyage du substrat d'acier avant dépôt par un plasma de gaz neutre et une polarisation du substrat pourrait permettre d'améliorer l'adhérence des couches.

# Conclusions et perspectives

Nous avons montré que les plasmas matriciels pouvaient générer des nappes de plasma uniformes de forte densité, fonctionnant sur une large gamme de pression (entre 7,5 et 750 Pa dans l'argon). La caractérisation d'un plasma d'argon a montré une uniformité meilleure que 3,5 % à 20 mm du plan de source et à l'intérieur de l'espace délimité par les applicateurs périphériques où sont obtenues des densités comprises entre $10^{12}$ et $10^{13}$ $cm^{-3}$. La température électronique, qui diminue avec la puissance micro-onde, suggère fortement l'existence d'un mécanisme d'ionisation par étapes via les atomes métastables, tandis que les valeurs élevées du potentiel plasma observées nous ont conduit à explorer les paramètres électriques à proximité du plan de source. Ainsi, nous avons pu montrer que les fortes valeurs des potentiels plasma et flottant dans le volume du plasma résultent de la forte température des électrons chauffés par le champ électrique micro-onde s'atténuant sur l'épaisseur de peau. Cependant, la différence entre potentiels plasma et flottant, bien inférieure à la valeur calculée pour une distribution maxwellienne, laisse penser que la FDEE s'en écarte, en raison d'un déficit en électrons chauds dans la queue de distribution.

Afin de démontrer l'existence d'un mécanisme d'ionisation par étapes, des mesures d'absorption laser ont été effectuées. Les résultats de la caractérisation des atomes métastables indiquent que la concentration des métastables $Ar(^3P_2)$ à 20 mm du plan de source varie de $10^{10}$ à $10^{11}$ $cm^{-3}$ et que la température du gaz varie entre 500 et 1300 K suivant les conditions opératoires. De plus, la concentration des métastables à 20 mm du plan de source étant deux ordres de grandeur plus faible que la densité du plasma corrobore l'hypothèse de la présence d'un mécanisme de perte des métastables par ionisation par étapes. Cependant, les mesures d'absorption laser aux pressions d'argon inférieures à 100 Pa présentent des variations difficiles à expliquer, car seules des mesures à 20 mm du plan de source ont pu être effectuées. Les résultats dans l'argon montrent que l'extension d'échelle de ce type de source peut être effectuée sans véritable limitation physique.

Deux modèles ont été proposés pour la modélisation du plasma d'argon, afin de nous aider à comprendre quels sont les mécanismes prépondérants qui participent à la cinétique du plasma. Malgré des hypothèses très simplificatrices, un premier modèle analytique permet de justifier l'allure de la densité du plasma en fonction de la distance par rapport au plan de source grâce à une importante contribution du champ électrique micro-onde à l'ionisation près du plan de source, sur une profondeur de l'ordre de l'épaisseur de peau.

Un second modèle numérique fournit des informations importantes sur le comportement du plasma, notamment sur le rôle prépondérant des métastables créés dans la zone d'atténuation du

champ et perdus par ionisation par étapes. Cependant, les calculs montrent des concentrations de métastables plus importantes que celles mesurées, ce qui s'explique parfaitement par un déficit en électrons chauds dans la queue de la FDEE. Une prise en compte du bilan énergétique des particules lourdes, du bilan des métastables et du bilan des ions moléculaires dans le système d'équations différentielles à résoudre suivant la distance par rapport au plan de source permettrait d'accéder à un modèle plus réaliste. Malgré des premiers résultats encourageants, des efforts importants restent à fournir pour trouver un critère de convergence et valider complètement le modèle.

Finalement, pour tester les capacités des plasmas matriciels pour des applications industrielles aux traitements de surface, deux procédés, l'un de gravure et l'autre de dépôt, ont été abordés. Le procédé de gravure étudié est l'enlèvement de résine en plasma d'oxygène. La vitesse de gravure atteint jusqu'à 0,75 µm/min à 30 mm du plan de source. Ce résultat relativement décevant, même en l'absence de polarisation intentionnelle du substrat, est probablement lié au durcissement de la résine lors de sa gravure, à cause des très fortes températures atteintes par le gaz près du plan de source.

Des couches minces SiOCH et SiNCH ont ensuite été déposées par PACVD. Cette application fut choisie pour tester les performances du réacteur en termes de vitesse de dépôt et d'uniformité. Les résultats montrent que les dépôts présentent une bonne uniformité avec des vitesses de dépôt supérieures à 1,3 µm/min sur des substrats de silicium, à 40 mm du plan de source. L'analyse XPS montre une importante concentration de Si dans les couches (supérieure à 50 %) et des concentrations en oxygène de l'ordre de 20-30 %, et cela même dans les couches élaborées à partir de mélange $N_2$/TMS, car l'analyse XPS reste une analyse de surface. L'azote s'incorpore difficilement dans les couches (2 % maximum), l'utilisation d'un autre précurseur de l'azote comme $NH_3$ donnerait certainement des résultats plus satisfaisants. Il serait également intéressant de compléter la caractérisation par une analyse SIMS ou RBS pour obtenir des profils de concentration en fonction de l'épaisseur du matériau et de déterminer les compositions plus au cœur des couches.

Sur des substrats d'acier, des couches de SiOCH ont été déposées à 30 mm du plan de source et les vitesses de dépôt atteignent dans ce cas 2 µm/min. En l'absence de polarisation, c'est-à-dire sans assistance ionique, les couches sont fragiles et montrent une faible adhérence sur acier.

Ce type de plasma est donc très prometteur, mais un travail important reste à fournir afin d'obtenir une compréhension approfondie des mécanismes de création et de perte et d'optimiser ses performances en vue du transfert industriel des procédés qui y sont développés :

- il est nécessaire de modifier le réacteur afin de pouvoir accéder à des mesures spatiales de concentration et de température des métastables.

- en vue d'optimiser un procédé de dépôt, 16 (4 × 4) applicateurs micro-onde sont nécessaires pour avoir un dépôt uniforme sur un plaquette de 3 pouces de diamètre. Pour des plaquettes de plus grands diamètres, les applicateurs peuvent être écartés afin de simplifier l'accord d'impédance des applicateurs. Dans ce cas, il est nécessaire d'augmenter la distance du porte-substrat par rapport au plan de source pour conserver une bonne uniformité du plasma. Bien entendu, cela sera au détriment de la densité.

- pour les grandes dimensions, il est très important d'appliquer le concept de distribution au gaz, tant pour l'injection des gaz que pour leur pompage. L'augmentation de la vitesse de pompage, qui permet d'opérer à plus forts débits, devrait permettre d'augmenter les vitesses de dépôt et de gravure.

En résumé, les plasmas matriciels montrent des performances très satisfaisantes en termes de densité et d'uniformité pour des applications industrielles, en particulier pour le dépôt, la gravure, ou le nettoyage des surfaces où une forte assistance ionique est souvent indispensable. Pour cela, l'installation d'un porte-substrat polarisable en radiofréquence, à une distance raisonnable du plan de source, est impérative.

# Références


[1] Lagarde T, Arnal Y and Pelletier J 1997 Influence of the applied field frequency on the characteristics of Ar and $SF_6$ diffusion plasmas sustained at electron cyclotron resonance above multipolar magnetic field structures *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 386–93

[2] Moisan M, Zakrewski Z, Grenier R and Sauvé G 1995 Large Diameter Plasma Generation Using a Waveguide-Based Field Applicator at 2.45 GHz *J. Microw. Power Electromagn. Energy* **30** 58–65

[3] Moisan M, Hubert J, Margot J and Zakrzewski Z 1999 "The development and use of surface-wave discharges for applications" in Advanced technologies based on wave and beam generated plasmas, *NATO Science Series, High Technology* **67** 23–64

[4] Sauvé G, Moisan M, Zakrzewski Z and Bishop C 1995 Sustaining Long Linear Uniform Plasmas with Microwaves Using a Leaky-Wave Field Applicator *IEEE Trans. Ant. Propag.* **43** 248–56

[5] Z. Zakrzewski, M. Moisan 1995 Plasma sources using long linear microwave field applicators: main features, classification and modeling, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4** 379–97

[6] Pichot M, Durandet A, Pelletier J, Arnal Y and Vallier L 1988 Microwave multipolar plasmas excited by distributed electron cyclotron resonance: concept and performance *Rev. Sci. Instrum.* **59** 1072–5

[7] Pichot M and Pelletier J 1992 *Microwave Excited Plasmas*, ed M Moisan and J Pelletier (Amsterdam: Elsevier) pp 419–34

[8] Pelletier J 1993 *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*, ed C Ferreira and M Moisan (New York: Plenum) pp 181–204

[9] Pelletier J and Lagarde T 1994 Chemical vapor deposition in high-density low-pressure plasmas: reactor scale-up and performance *Thin Solid Films* **241** 240–6

[10] Pelletier J, Lagarde T, Durandet A and Tynelius-Diez K 1995 *Microwave Plasma and its Application*, ed Y A Lebedev (Moscow: The Moscow Physical Society) pp 352–65

[11] Pelletier J 1995 *High Density Plasma Sources: Design, Physics and Performance*, ed O Popov (Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications) pp 380–425

[12] Lagarde T, Pelletier J and Arnal Y 1997 Influence of the multipolar magnetic field configuration on the density of distributed electron cyclotron resonance plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 53–60

[13] Pelletier J, Lagarde T and Arnal Y 1998 Recent developments in DECR plasmas *J. Physique IV* **8** 121–32

[14] Pelletier J, Lagarde T and Arnal Y 1999 *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*, ed H Schlüter and A Shivarova (Amsterdam: Kluwer) pp 97–110

[15] Pelletier J, Lacoste A, Lagarde T and Arnal Y 2000 Novel designs and perspectives for DECR plasmas, interest, limitations and perspectives *J. Tech. Phys.* **41** 133–44

[16] Arnal Y, Lacoste A and Pelletier J 2000 Nouvelles applications des structures "magnétron" excitées par micro-ondes *Le Vide* **297** 258–66

[17] Pelletier J, Lacoste A, Arnal Y, Lagarde T, Lincot C and Hertz D 2001 New trends in DECR plasma technology: applications to novel duplex treatments and process combinations with extreme plasma specifications *Surf. Coat. Technol*. **139** 222–32

[18] Nagatsu M, Xu G, Yamage M, Kanoh M and Sugai H 1996 Optical Emission and Microwave Field Intensity Measurements in Surface Wave-Excited Planar Plasma *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 341–44

[19] Sugai H, Ghanashev I and Nagatsu M 1998 High-density flat plasma production based on surface waves *Plasma Sources Sci. Technol.* **7** 192–205

[20] Tatarova E, Dias F M, Henriques J and Ferreira C M 2005 A Large-Scale Ar Plasma Source Excited by a TM330 Mode *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 866–75

[21] Wu C-F, Wu S and Zhan R-J 1998 Spatial investigation of a large diameter surface wave-excited plasma and its electromagnetic mode *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** 89–92

[22] Pichot M and Pelletier J 1992 Distributed Electron Cyclotron Resonance (DECR) plasmas, *Microwave Excited plasmas*, ed M Moisan and J Pelletier (Elsevier, Amsterdam) pp 419–434

[23] Lagarde T, Pelletier J and Arnal Y 1997 Influence of the multipolar magnetic field configuration on the density of distributed electron cyclotron resonance plasmas *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 53–60

[24] Räuchle E 1998 Duo-plasmaline, a surface wave sustained linearly extended discharge, *J. phys., IV* **8** 99–108

[25] Lacoste A, Lagarde T, Béchu S, Arnal Y and Pelletier J 2002 Multi-dipolar plasmas for uniform processing: physics, design and performance *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 407–12

[26] Pelletier J and Anders A 2005 Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology, and applications *IEEE Trans. Plasma Sci.* **33** 1944–59

[27] Vempaire D, Pelletier J, Lacoste A, Béchu S, Sirou J, Miraglia S and Fruchart D 2005 Plasma-based ion implantation: a valuable technology for the elaboration of innovative materials and nanostructured thin films *Plasma Phys. Control. Fusion* **47** A153–66

[28] Wang F, Clayton C R, Hubler G K, Lucke W H and Hirvonen J K 1979 Applications of ion implantation for the improvement of localized corrosion resistance of M50 bearing steel *Thin Solid Films* **63** 11–8

[29] Matossian J N, Vajo J J, Wysocki J A and Bellon M E 1993 Plasma ion implantation (PII) to improve the wear life of tungsten carbide drill bits used in printed wiring board (PWB) fabrication *Surf. Coat. Technol.* **62** 595–9

[30] Bechu S, Maulat O, Arnal Y, Vempaire D, Lacoste A and Pelletier J 2004 Multi-dipolar plasmas for plasma-based ion implantation and plasma-based ion implantation and deposition *Surf. Coat. Technol.* **186** 170–6

[31] Bogaerts A and Gijbels R 1999 Role of $Ar^{2+}$ and $Ar_2^+$ ions in a direct current argon glow discharge: A numerical description *J. Appl. Phys.* **86** 4124–33

[32] Yanguas-Gil Á, Cotrino J, Alves L L 2005 An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 1588–98

[33] Bogaerts A and Gijbels R 2002 Hybrid modeling network for a helium-argon-copper hollow cathode discharge used for laser *J. Appl. Phys.* **92** 6408–22

[34] Castaños Martinez E, Kabouzi Y, Makasheva K and Moisan M 2004 Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction *Phys. Rev.* E **70** 066405-1–11

[35] Phelps A V 2004 Compilation of Electron Cross Sections Used in JILA. En ligne. Disponible sur : http://jilawww.colorado.edu/research/colldata.html

[36] Moisan M and Pelletier J 2006 *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges hautes fréquences* (Grenoble: EDP Sciences) pp 190–7

[37] Moisan M and Pelletier J 2006 *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges hautes fréquences* (Grenoble: EDP Sciences) pp 217–9

[38] Pelletier J, Lacoste A, Lagarde T, Moisan M, Arnal Y, Zakrzewski Z, Dispositif assurant une division de puissance micro-onde prédéterminée sur une pluralité de charges, notamment pour la production de plasma (déposé le 13 septembre 1999) n° FR 99 11 422

[39] Bohm D 1949 Characteristics of electrical discharges in magnetic fields, ed A Guthrie and R Wakerling (Mc Graw-Hill, New York)

[40] Laframboise J G 1966 Fourth Symposium on Rarefied Gas, vol 2, ed J H Leeuw (Academic Press, New York-London) pp 22–44

[41] Virmont J 1969 Thèse de Doctorat (Paris)

[42] Béchu S 2004 Mesures de sondes électrostatiques en plasma basse pression *Plasmas Froids. Génération, caractérisation et technologies* (Saint-Étienne: Publications de l'Université de Saint-Étienne) pp 159–223

[43] Chung P M, Talbot L and Touryan K J 1975 *Electrical probes in stationary and flowing plasma: theorie and application* (New York: Springer-Verlag)

[44] Langmuir I and Mott-Smith H M 1924 *Gen. Elec. Rev.* **27**, 449–55, 538–48, 616–23, 762–71, 810–20

[45] Mott-Smith H M and Langmuir I 1926 The theory of collectors in gaseous discharges *Phys. Rev.* **28** 727–63

[46] Swift J D and Schwar M J R 1969 *Electrical probes for plasma diagnostics* (New York: Elsevier)

[47] Sadeghi N 2004 Molecular Spectroscopy Techniques Applied for Processing Plasma Diagnostics *J Plasma Fusion Res.* **80** 767–76

[48] Wiese W L, Brault J W, Danzmann K, Helbig V and Kock M 1989 Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon *Phys. Rew. A* **39** 2461–71

[49] Penache C, Miclea M, Bräuning-Demian A, Hohn O, Schössler S, Jahnke T, Niemax K and Schmidt-Böcking H 2002 Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 476–83

[50] Granier A, Chéreau D, Henda K, Safari R and Leprince P 1994 Validity of actinometry to monitor oxygen atom concentration in microwave discharges created by surface wave in $O_2$-$N_2$ mixtures *J. Appl. Phys.* **75** 104–14

[51] Booth J P, Joubert O, Pelleteir J and Sadeghi N 1991 Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm *J. Appl. Phys.* **69** 618–26

[52] National Institute of Standards and Technologies, compilation de données disponible sur: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html

[53] Chen F F and Arnush D 2001 The floating potential of cylindrical Langmuir probes *Phys. Plasmas* **8** 5051–2

[54] Moisan M and Pelletier J 2006 *Physique des plasmas collisionnels : application aux décharges hautes fréquences* (Grenoble: EDP Sciences) pp 358-63

[55] Gudmundsson J T, Kouznetsov I G, Patel K K and Lieberman M A 2001 Electronegativity of low-pressure high-density oxygen discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 1100–9

[56] Katsch H M, Sturm T, Quandt E and Döbele H F 2000 Negative ions and the role of metastable molecules in a capacitively coupled radiofrequency excited discharge in oxygen *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** 323–30

[57] Touzeau M, Vialle M, Zellagui A, Gousset G, Lefebvre M and Pealat M 1991 Spectroscopic temperature measurements in oxygen discharges *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 41–7

[58] Boving H, Rocchi R 1978 *Société Suisse de Chronométrie, Communication* No. **14** 507.

[59] Fiche technique sur le Calotest®, disponible sur : http://www.stinstruments.com/Brochures/Calotest.pdf

[60] Peterson E W and Talbot L 1970 Collision-less electrostatic single-probe and double-probe measurements *AIAA J.* **8** 2215–9

[61] Mausbach M 1997 Parametrisation of the Laframboise theory for cylindrical Langmuir probe analysis *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** 2923–9

[62] Kiel R E 1971 Electrostatic probe theory for free molecular spheres *AIAA J.* **9** 1930

[63] Kiel R E 1968 Electrostatic probe theory for free molecular cylinders *AIAA J.* **6** 708

# Annexes

**Annexe 1. Sections efficaces et constantes de réaction pour l'argon**

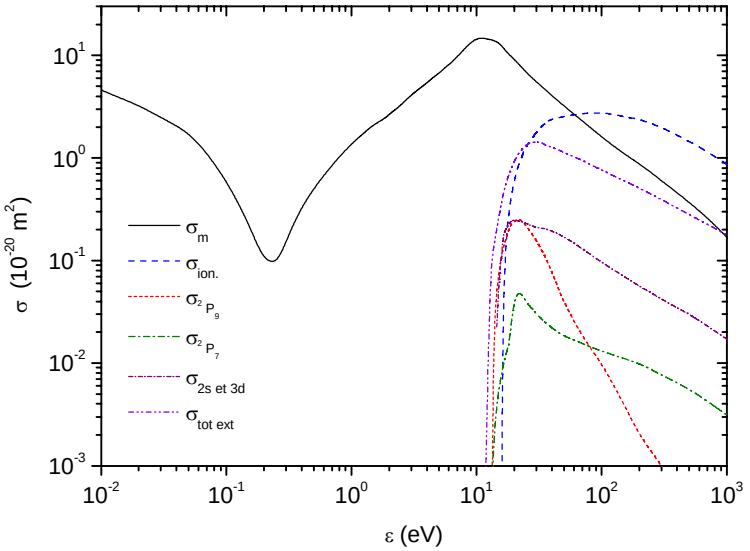



***Figure A1.1.*** *Sections efficaces de collisions électron-neutre pour l'argon en fonction de l'énergie des électrons incidents.*

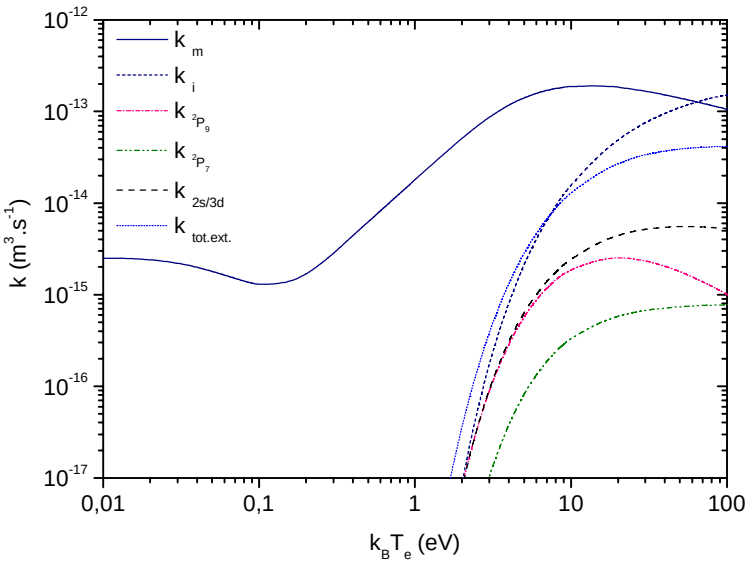



***Figure A1.2.*** *Constantes de réaction pour l'argon en fonction de la température électronique.*

**Annexe 2. Concentration calculée des atomes excités du bloc 4s en fonction de la densité du plasma et de la pression d'argon.**

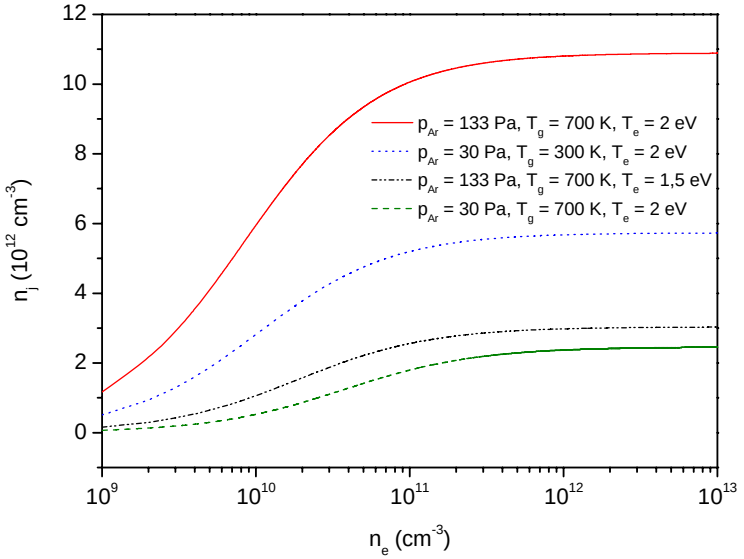



***Figure A2.1.*** *Variations de la concentration des atomes excités du bloc 4s en fonction de la densité du plasma.*

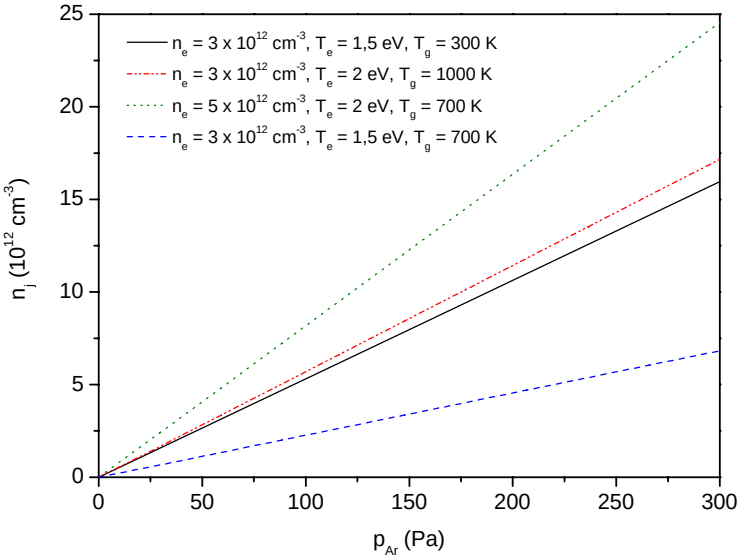



***Figure A2.2.*** *Variations de la concentration des atomes excités du bloc 4s en fonction de la pression d'argon.*

**Annexe 3. Analyse de courbe de sonde de Langmuir**

La figure A3.1 est une courbe expérimentale obtenue pour une puissance micro-onde de 400 W et une pression d'argon de 145 Pa à 20 mm du plan de source.

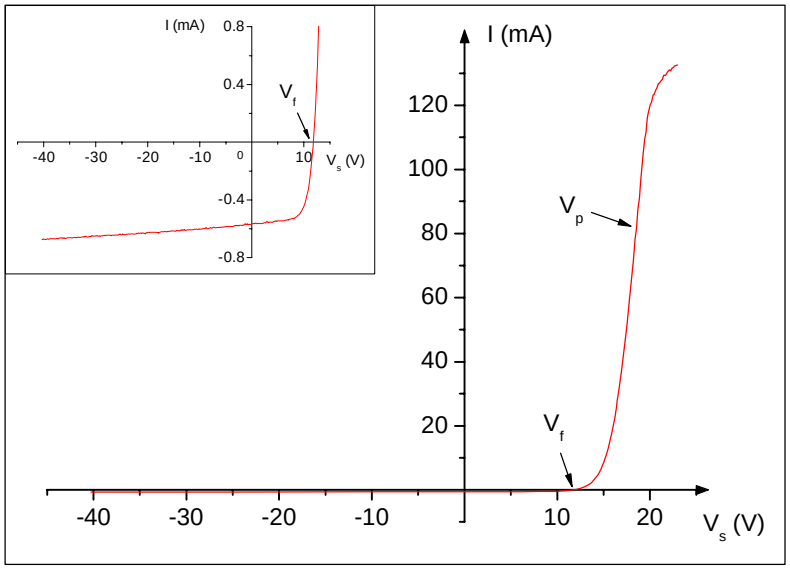



***Figure A3.1.*** *Courbe expérimentale obtenue pour une puissance micro-onde de 400 W et une pression d'argon de 145 Pa à 20 mm du plan de source.*

Au point $V_p$, c'est à dire au point d'inflexion de la courbe I(V), il n'existe aucune différence de potentiel entre la sonde et le plasma. Il n'y a donc aucun champ électrique et le courant collecté est dû à la vitesse thermique des particules. Étant donné leur faible masse, les électrons sont beaucoup plus rapides que les ions et ils sont les principaux responsables du courant collecté à ce potentiel.

Si on applique sur la sonde un potentiel positif par rapport à celle du plasma, $V_s > V_p$, les électrons situés au voisinage de la sonde seront accélérés vers la partie collectrice. Les ions sont repoussés. Ainsi, la faible contribution des ions au potentiel $V_p$ disparaît, et il y a accumulation de charges négatives autour de la sonde de façon à équilibrer sa charge positive.

Si, par contre, on applique un potentiel négatif à la sonde par rapport à $V_p$, $V_s < V_p$, les ions sont accélérés vers la sonde et les électrons retardés. Nous avons donc $I_i << I_e$, et la variation du courant électronique est exponentielle par rapport au potentiel $V_s$. Lorsque $V_s$ atteint la valeur $V_f$, ou potentiel flottant, le flux de particules négatives et positives se compensent exactement : aucun courant n'est alors collecté. C'est le potentiel auquel se place spontanément un objet isolé placé dans le plasma.

Pour des valeurs de $V_s$ très négatives, tous les électrons sont repoussés, il se crée entre le plasma et la sonde une gaine ionique. La différence de grandeur entre les deux courants de saturation (ionique et électronique), obtenue pour les valeurs extrêmes de polarisation s'explique par la différence de masse entre les ions et les électrons, et la différence de mobilité des espèces.

**Mesure du potentiel plasma $V_p$**

Il correspond au point d'inflexion sur la caractéristique de sonde.

**Mesure du potentiel flottant $V_f$**

Il est obtenu pour un courant de sonde nul.

**Mesure de la température électronique**

La méthode la plus simple pour obtenir $I_e$ consiste à extrapoler le courant ionique par une droite et à le soustraire au courant total collecté. La représentation semi-logarithmique permet de vérifier que la FDEE est bien maxwellienne et, lorsque c'est le cas, la pente de la partie linéaire (entre $2V_f < V_s < V_p$) est inversement proportionnelle à $T_e$.

Ainsi, si $\Delta V$ est la variation de potentiel correspondant à une décade de courant, on obtient :

$$T_e\ (eV) = \Delta V / 2{,}3. \qquad \text{(A3.1)}$$

**Mesure de la densité ionique**

En prenant $V_p$ comme origine des potentiels ($V_p = 0$) et une fois $T_e$ obtenue, il est possible de trouver la densité ionique du plasma $n_i$ en jouant sur sa valeur afin de faire coïncider un modèle théorique avec la courbe expérimentale (abaques de Laframboise).

Laframboise prend en compte dans la résolution de l'équation de Poisson une géométrie de gaine quelconque et une distribution maxwellienne des vitesses pour les deux populations de particules. Dans ce cas le mouvement des particules est orbital autour de la sonde, le critère de sélection est : $5 < r_S / \lambda_D < 100$, ce qui est toujours notre cas.

Laframboise, dans son célèbre rapport de 1966 [40], présente une compilation d'abaques qu'il est bien difficile d'utiliser de façon intensive. C'est pourquoi les expressions analytiques de Peterson et Talbot [60], Mausbach [61] et Kiel [62,63] sont extrêmement utiles. Elles donnent directement le courant collecté en fonction de la densité et de la température. Les expressions suivantes donnent un aperçu de ces équations dont l'insertion dans une boucle assurant la convergence vers une solution pour $n_i$ est très facile :

$$I_i = qA_s n_i \sqrt{\frac{2k_B T_e}{\pi M}} \left( \beta + \left| \frac{qV_s}{k_B T_e} \right| \right)^{\alpha}, \qquad \text{(A3.2)}$$

$$\alpha = g\left(a, b, c, ..., T_e, n_i\right), \qquad \text{(A3.3)}$$

$$\beta = h\left(a, b, c, ..., T_e, n_i\right), \tag{A3.4}$$

où les coefficients a,b,c sont tabulés et dépendent du rapport $T_e$ / $T_i$ et $A_s$ est la surface de la sonde. Il est important de remarquer que ces abaques représentent des courants adimensionnés. Des expressions similaires sont utilisés pour le calcul de $n_e$.

La figure A3.2 représente un abaque de Laframboise où le courant normalisé est tracée en fonction du potentiel réduit pour différents rapports de $r_S$ / $\lambda_D$. Pour le courant ionique, la référence utilisée est la valeur du courant collecté au potentiel plasma ($V_p$ = 0), avec pour température, celle des électrons et non des ions. C'est pour cette raison qu'apparaissent, dans l'équation (A3.2), M et $T_e$. Laframboise utilise, pour normaliser les courants ioniques présentés dans ces abaques, le courant défini par :

$$I_{io} = qA_s n_i \sqrt{\frac{k_B T_e}{2\pi M}} . \tag{A3.5}$$

Le courant normalisé est donc le rapport entre les équations (A3.2) et (A3.5), ce qui permet d'obtenir $\left(\beta + \left|\frac{qV_s}{k_B T_e}\right|\right)^{\alpha}$ et donc la densité ionique du plasma.

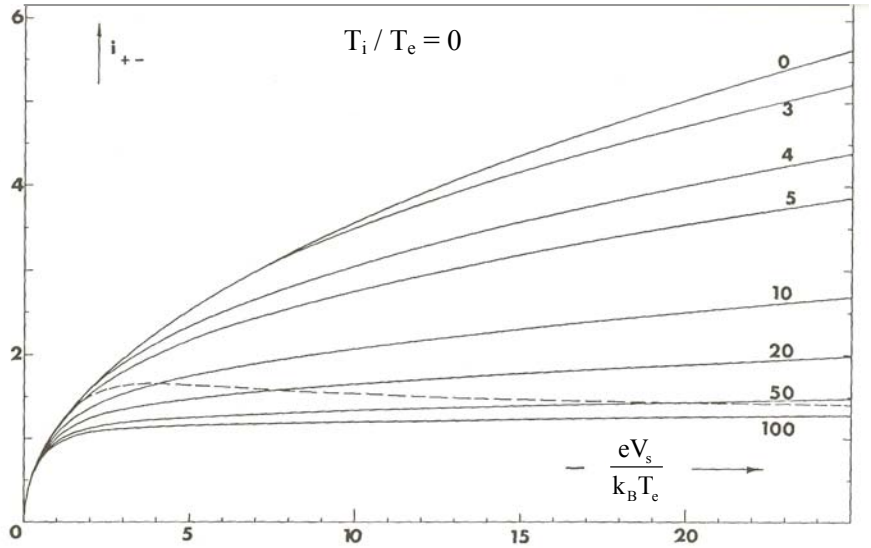
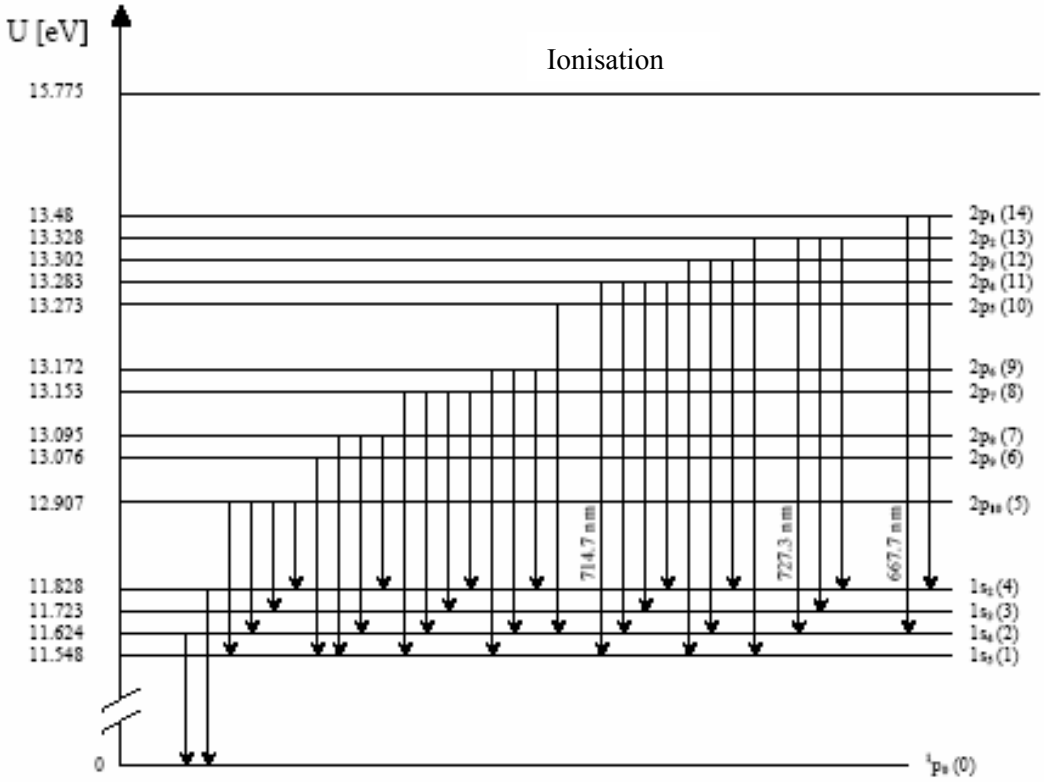



***Figure A3.2.*** *Abaque de Laframboise présentant le courant de collection d'ions normalisé $i_+$ et le courant d'électrons normalisé $i_-$ en fonction de la polarisation de la sonde, pour différents rapports $r_s/\lambda_D$, pour le cas où la température des ions est très inférieure à celle des électrons.*

**Annexe 4. Diagramme des transitions de l'argon**




| | | | |
|---|---|---|---|
| $2p_1$ | $\lambda_{14\text{-}2}$ = 667,7280 nm | $2p_6$ | $\lambda_{91}$ = 763,5105 nm |
| | $\lambda_{14\text{-}4}$ = 750,3870 nm | | $\lambda_{92}$ = 800,6156 nm |
| $2p_2$ | $\lambda_{13\text{-}1}$ = 696,5430 nm | | $\lambda_{94}$ = 922,4498 nm |
| | $\lambda_{13\text{-}2}$ = 727,2940 nm | $2p_7$ | $\lambda_{81}$ = 772,3760 nm |
| | $\lambda_{13\text{-}3}$ = 772,4210 nm | | $\lambda_{82}$ = 810,3692 nm |
| | $\lambda_{13\text{-}4}$ = 826,4521 nm | | $\lambda_{83}$ = 866,7943 nm |
| $2p_3$ | $\lambda_{12\text{-}1}$ = 706,7217 nm | | $\lambda_{84}$ = 935,4218 nm |
| | $\lambda_{12\text{-}2}$ = 738,3980 nm | $2p_8$ | $\lambda_{71}$ = 801,4785 nm |
| | $\lambda_{12\text{-}4}$ = 840,8209 nm | | $\lambda_{72}$ = 842,4647 nm |
| $2p_4$ | $\lambda_{11\text{-}1}$ = 714,7041 nm | | $\lambda_{74}$ = 978,4502 nm |
| | $\lambda_{11\text{-}2}$ = 747,1164 nm | $2p_9$ | $\lambda_{61}$ = 811,5311 nm |
| | $\lambda_{11\text{-}3}$ = 794,8176 nm | $2p_{10}$ | $\lambda_{51}$ = 912,2967 nm |
| | $\lambda_{11\text{-}4}$ = 852,1441 nm | | $\lambda_{52}$ = 965,7786 nm |
| $2p_5$ | $\lambda_{10\text{-}2}$ = 751,4651 nm | | $\lambda_{53}$ = 954,8391 nm |
| | | | $\lambda_{54}$ = 870,2235 nm |

## Annexe 5. Programme du modèle numérique

Programme principal :

```
function converge

global prs
global tempg
global freq
global pow

%------------- Paramètres d'entrée ---------------------

R2 = 0.8;          % Rayon ext du quartz [cm]
R1 = 0.35;          % Rayon int du quartz [cm]
haut = 3.0;        % Hauteur de la chambre [cm]

prs = 0.4;         % Pression [Torr]
tempg = 500;       % Température du gaz [K]

freq = 2450;       % Fréquence [MHz]
pow = 100;         % Puissance par antenne [W]

%-----------------------------------------------------

   EE1 = champE(haut,R1,R2);
    EE2 = pdexNeTe(EE1,haut);



save('ElecValue.mat','EE1');
```

Calcul du champ électrique micro-onde :

```
function EE = champE(haut,R1,R2)

global freq
global tempg
global prs
global pow

Tg = tempg;
ff = freq;
w = 2*pi*ff.*1e6;       % pulsation onde (s-1)
p = prs;
Pw = pow;
h = haut;
%----------------------------
res=load('tel.mat');
t0=res.rs.*h;
T1=res.Ts;
Te = T1./11600;
PTe = spline(t0,Te);
%----------------------------
%----------------------------
res1=load('n_e.mat');
t1=res1.t.*h;
Ne=res1.Ne0;
PNe = spline(t1,Ne);
%----------------------------

% CONSTANTES
c = 2.99792456e10;      % vitesse lumière [cm/s]
e = 1.6022e-19;         % charge élémentaire [C]
me = 9.1094e-31;        % masse électron [kg]
eps0 = 8.8542e-12;      % permittivité du vide
epsd = 3.78;            % permittivité du quartz (passage micro-ondes)
mu0 = 4*pi*1e-7;        % perméabilité magnétique du vide
mud = 1;
kB = 1.38e-23;          % constante de Boltzmann [J/K]
%-----------------------------------------------------------------------
% ARGON
Uext = 11.55;           % énergie seuil d'excitation totale [eV]
M = 39.9;               % Masse molaire argon
mi = M*1836*me;         % Masse de l'ion [kg]
%-----------------------------------------------------------------------

Ng0 = 1e-6*1.013e5/(760*kB*300);   % nb[cm^-3] de neutres à p0 = 1 Torr et Tg0 = 300K
Ng = Ng0*p*300/Tg;

% CALCUL DE E et Te
imax = 10001;
z = linspace(0.,h,imax);        % hauteur varie en [cm]
Te = ppval(PTe,z);
Ne = ppval(PNe,z);

%Collisions
km = (2.*Te+0.607.*Te.^2-0.103.*Te.^3+0.0044.*Te.^4).*1e-8;   %[cm^3/s] valable pour Te 0.5 a 10 [eV]

nuel = Ng.*km;                          % fréquence collisions élastiques [s^-1]
```

```
wp = (e.^2.*1e6.*Ne./(eps0.*me)).^0.5;      % pulsation plasma  [s^-1]

nu = nuel;                                  % fréquence de collisions élastiques [s^-1]

%PROPAGATION - ONDE plane transversale k^2=(w/c)^2*(1+eps_plasma)

epsp=1.-(wp.^2)./(w^2.-i*w.*nu); % sans unités
Nonde=(w/c).*sqrt(epsp); % cm-1

alpha=-imag(Nonde); % cm-1

dalpha = alpha.*h./imax;
Calpha = cumsum(dalpha);


A0 = (Pw./(log(R2./R1).*pi).*(mu0.*mud./(eps0.*epsd)).^0.5).^0.5;
% amplitude A(r) du E dans le coax(V)

E0 = A0./(R2-R1).*log(R2./R1);                  % Amplitude moyenne en sortie du coax (V/cm)

E_m = E0.*exp(-Calpha)';                        % Champ propagatif plasma-aténuation sur deltap

EE = E0;
z1 = (z./h)';
CC = exp(-Calpha)';

PEm = spline(z1,E_m);
tc = linspace(0,1,101)';
Em = ppval(PEm,tc);
E_m = Em;

subplot(3,2,1);  plot(tc.*h,E_m,'r-');
drawnow;

save('Elec.mat','tc','E_m');
```

Calcul de la densité et de la température électronique :

```
% Argon

function FF = pdexNeTe(X,a)

global prs
global tempg
global freq
global pow
global PE
global hh

E0 = X;
Tg = tempg;
hh = a;
%----------------------------
res1=load('Elec.mat');
t0=res1.tc;
E1=res1.E_m;
PE = spline(t0,E1);
%----------------------------
m = 0;
x = linspace(0,1,30);
t = linspace(0,2,3);

sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,x,t);
% Extract the first solution component as u.  This is not necessary
% for a single equation, but makes a point about the form of the output.
u1 = sol(:,:,1);
u2 = sol(:,:,2);

subplot(3,2,3); plot(x,u2(end,:)./11604,'r:');
drawnow
subplot(3,2,4); plot(x,u1(end,:),'k--');
drawnow

xout = linspace(0,1,101)';
[u2, dudt] = pdeval(0,x,u2(end,:),xout);
Ts = u2;
[u1, dudt] = pdeval(0,x,u1(end,:),xout);
Ne0 = u1;

%==============================================================================
t=xout;
rs=xout;
save('tel.mat','rs','Ts');
save('n_e.mat','t','Ne0');
FF = E0;
% ---------------------------------------------------------------------

function [c,f,s] = pdex1pde(x,t,u,DuDx)
global prs
global tempg
global freq
global pow
global PE
global hh
global pp
```

```
global Dd

% Constantes (SI):
c = 2.99792456e8;      % c [m/s] - speed of light in vacuum
eps0 = 8.8542e-12;     % eps0 [F/m] - permittivity of free space
epsV = 1;              % epsV - vacuum permittivity
me = 9.1094e-31;       % me [kg] - electron mass
el = 1.6022e-19;       % e [C] - elementary charge
mp = 1.6726e-27;       % mp [kg] - proton mass
kB = 1.3807e-23;       % kB [J/K] - Boltzman constant
TeV = 1.1604e4;        % TeV [K] - Temperature associated with 1eV
hp = 6.6261e-34;       % hp [Js] - Planck constant
uma = 1.66e-27;        % U.M.A
M=39.9;                %masse argon
delta=2*me/(M*uma);    %delta=2*m/M
%-----------------------------------------------------------------

% Argon
Ei = 15.76;            % Ei [eV] - ionization energy
Ev = 11.55;            % Ev [eV] - excitation energy
AN = 39.9;             % Atomic weight
%-----------------------------------------------------------------
Tg = tempg;
a = hh;
p0 = prs;
ff = freq;
E = ppval(PE,x);
%-----------------------------
% u(1) densité électronique
% u(2) température électronique

Ng = 1e-6.*(p0.*1.33329e2)./(kB.*Tg);      % densite cm^-3
T2=u(2)./11604;                            % Te(eV)
T1=Tg./11604;                              % Tg(eV)

%===========transfert de quantité du mouvement=====
km = (2.*T2+0.607.*T2.^2-0.103.*T2.^3+0.0044.*T2.^4).*1e-8;
Nu = Ng.*km;
%=================================================
w = 2*pi*ff.*1e6;
sig = 1e-2.*(el^2/me.*1e6.*u(1).*Nu./(w.^2+Nu.^2));
%=======conductivité des électrons===========
le = 1e-2.*(5/2.*1e6.*u(1)*kB^2*u(2)/me/Nu);
%=================================================

%========= total excitation =======================
nuexc = 1.04e-8.*(T2.^0.5).*Ng.*exp(-Ev./T2);
%=================================================
%========= direct ionization ======================
nui = 1.27e-8.*(T2.^0.5).*Ng.*exp(-Ei./T2);
%=================================================
%========== step ionization=======================
Dj = 54.*(3.22e16./Ng).*(Tg./300).^0.5;     % métastable diffusion coefficient
Lj = a./pi;
tauj = (Lj.*Lj)./Dj;

al0j = 4.8e-9*(T2.^0.5).*exp(-11.65./T2);
alji = 1.37e-7*(T2.^0.5).*exp(-(Ei-11.65)./T2);

rosi = Ng.*al0j.*alji.*tauj;
```

```
%=================================================
%============= saturation=========================
g0 = 1;
gj = 12;
alj0 = (g0/gj).*al0j.*exp(11.65./T2);
eta = (alj0 + alji).*tauj;
%=================================================
%=================== dissociative recombination coeff
roer = 8.5.*1e-7.*((u(2)./300).^(-0.67)).*(Tg./300)^-0.58;

k4 = 8.75e-27.*T2.^(-4.5);                    % Coefficient de recombinaison a trois corps

%================== Coefficient de diffusion ambipolaire===================
Da = (760./p0).*Tg/300.*1.83.*(T2+T1);      % [cm^2/s]
%==========================================================================

pp = (1e4.*kB./(M.*uma)).^0.5.*exp(-0.5);
%==========================================================================
%==========================================================================
c = [a.^2; a.^2.*3/2.*kB.*u(1)];
f = [Da; le].*DuDx;

s1 = a.^2.*(nui.*u(1) + rosi.*u(1).^2./(1+eta.*u(1)) - 1e-1.*roer.*u(1).^2 – 9e-1.*k4.*u(1).^3);

s2=a.^2.*(-3/2*kB*Nu*delta*u(1).*(u(2)-Tg)-kB*u(1)*nuexc*(Ev.*11604)-kB*u(1)*nui*(Ei.*11604)
+sig.*E.^2);

s = [s1; s2];
% ---------------------------------------------------------------------

function u0 = pdex1ic(x)
u0 = [5e12; 35000];
% ---------------------------------------------------------------------

function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(xl,ul,xr,ur,t)
global pp
global Dd

pl = [(ul(1).*(ul(2).^0.5)).*pp; 0];          % BC - critère de Bohm
ql = [-1; 1];
pr = [(ur(1).*(ur(2).^0.5)).*pp; 0];          % BC - critère de Bohm
qr = [1; 1];
```

**Annexe 6. Expressions des coefficients de réaction des processus collisionnels et de transport utilisés dans la modélisation d'un plasma d'argon**

Sauf précision, toutes les densités sont exprimées en $cm^{-3}$, la température électronique est exprimée en eV et les coefficients de réaction en $cm^3s^{-1}$. La fréquence de collisions élastiques s'écrit :

$$\nu = n_g k_m = n_g \times 10^{-8} \times \left(2 \times T_e + 0,607 \times T_e^{\,2} - 0,103 \times T_e^{\,3} + 0,0044 \times T_e^{\,4}\right), \qquad \text{(A6.1)}$$

avec $k_m$ le coefficient réaction correspondant et $n_g$ la densité du gaz.

La fréquence d'ionisation directe est :

$$\nu_i = n_g k_i = n_g \times 1,27 \times 10^{-8} \sqrt{T_e} \exp\left(\frac{-U_i}{T_e}\right) \qquad \text{(A6.2)}$$

où $k_i$ est le coefficient de réaction pour l'ionisation directe et $U_i$ = 15,76 eV est l'énergie d'ionisation d'un atome d'argon.

Le processus d'ionisation par étapes requiert la densité des états excités $n_j$ du bloc 4s, qui est déterminé par le bilan :

$$\Delta\left(D_j nj\right) + \alpha_{0j} n_e n_g - \alpha_{j0} n_e n_j - \alpha_{ji} n_e n_j = 0\,. \qquad \text{(A6.3)}$$

Le boc 4s est peuplé par les collisions électroniques de l'état fondamental (avec le coefficient de réaction $\alpha_{0j}$) et dépeuplé par la diffusion (de coefficient $D_j$), les collisions électroniques conduisant à une désexcitation vers l'état fondamental (de coefficient de réaction $\alpha_{j0}$) et par l'ionisation (de coefficient de réaction $\alpha_{ji}$) avec :

$$\alpha_{ji} = 1,37 \times 10^{-7} \sqrt{T_e} \exp\left(-\frac{U_i - U_j}{T_e}\right), \qquad \text{(A6.4)}$$

$$\alpha_{0j} = 4,8 \times 10^{-9} \sqrt{T_e} \exp\left(-\frac{U_j}{T_e}\right), \qquad \text{(A6.5)}$$

$$\alpha_{j0} = \left(\frac{g_0}{g_j}\right) \alpha_{0j} \exp\left(-\frac{U_j}{T_e}\right), \qquad \text{(A6.6)}$$

où $g_0 = 1$ et $g_j = 12$ sont des poids statistiques et $U_j = 11{,}652$ eV est l'énergie l'excitation du bloc 4s. L'équation (A6.3) conduit à l'expression de la densité du bloc 4s :

$$n_j = \frac{\alpha_{0j} n_e n_g \tau_j}{1 + \left(\alpha_{j0} - \alpha_{ji}\right) n_e \tau_j} \tag{A6.7}$$

où $\tau_j = \Lambda_j^{\,2} / D_j$ est le temps de diffusion avec la longueur caractéristique $\Lambda_j = h/\pi$ et le coefficient de diffusion $D_j = 10^{17} \frac{\sqrt{T_g}}{n_g}$ ($cm^2s^{-1}$) avec $T_g$, la température du gaz (K). En utilisant (A6.7), le taux d'ionisation par étapes s'écrit :

$$\nu_{si}\, n_e = \alpha_{ji} n_e n_j = \frac{\rho_{si}\, n_e^{\,2}}{1 + \eta n_e} \tag{A6.8}$$

où

$$\rho_{si} = n_g \alpha_{0j} \alpha_{ji} \tau_j \tag{A6.9}$$

est le coefficient de réaction pour l'ionisation par étape de la population du bloc 4s pourvue à partir de l'état fondamental et

$$\eta = \left(\alpha_{j0} + \alpha_{ji}\right) \tau_j \tag{A6.10}$$

est le coefficient de saturation du processus d'ionisation par étapes ($cm^3$).

Le coefficient de réaction pour la recombinaison dissociative est [31] :

$$\rho_{dr} = 8{,}5 \times 10^{-7} \left(\frac{T_e}{300}\right)^{-0{,}67} \left(\frac{T_g}{300}\right)^{-0{,}58} \tag{A6.11}$$

avec $T_e$ et $T_g$ en K. Le coefficient de réaction pour la recombinaison ($cm^6s^{-1}$) à trois corps est donné par :

$$\rho_{tr} = 8{,}75 \times 10^{-27}\, T_e^{-9/2}\,. \tag{A6.12}$$

La fréquence d'excitation totale est :

$$\nu^* = n_g k_{ext} = n_g \times 1{,}04 \times 10^{-8} \sqrt{T_e} \exp\left(-\frac{U^*}{T_e}\right) \qquad \text{(A6.13)}$$

où U* = 11,548 eV.

## Annexe 7. Récapitulatif des manipulations de dépôt

| Dépôt à partir d'un plasma $O_2$ + TMS | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° échantillon | Substrat | $P_w$ W | Temps de dépôt min | $p_{O_2}$ Pa | $p_{TMS}$ Pa | Pression totale Pa | Epaisseur µm | Ecart type µm |
| 3.3 | Si (100) | 1600 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 5,9 | 0,41 |
| 3.4 | Si (100) | 600 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 5,0 | 0,17 |
| 3.5 | Si (100) | 1000 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 6,6 | 0,30 |
| 3.6 | Si (100) | 1800 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 5,6 | 0,27 |
| 4.1 | Si (100) | 800 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 6,2 | 0,29 |
| 4.2 | Si (100) | 1200 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 6,5 | 0,21 |
| 4.3 | Si (100) | 1400 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 6,4 | 0,29 |
| 4.5 | Si (100) | 450 | 5 | 7,7 | 15,3 | 23 | 4,0 | 0,30 |
| 4.7 | Si (100) | 1000 | 5 | 10 | 20 | 30 | 7,1 | 0,47 |
| 5.1 | Inox | 1000 | 3 | 7,7 | 15,3 | 23 | 6,1 | 0,5 |
| 5.2 | Aluminium | 1000 | 3 | 7,7 | 15,3 | 23 | | |
| 5.3 | Inox | 1000 | 3 | 7,7 | 15,3 | 23 | 5,1 | 0,2 |

| Dépôt à partir d'un plasma $N_2$ + TMS | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| N° échantillon | Substrat | $P_w$ W | Temps de dépôt min | $p_{N_2}$ Pa | $p_{TMS}$ Pa | Pression totale Pa | Epaisseur µm | Ecart type µm |
| 6.1 | Si (100) | 1000 | 5 | 10 | 15 | 25 | 6,4 | 0,27 |
| 6.2 | Si (100) | 1000 | 5 | 15 | 15 | 30 | 6,1 | 0,25 |
| 6.3 | Si (100) | 1000 | 5 | 8 | 15 | 23 | 6,5 | 0,28 |
| 6.4 | Si (100) | 1000 | 5 | 20 | 15 | 35 | 5,2 | 0,29 |
| 6.5 | Si (100) | 1000 | 5 | 25 | 15 | 40 | 4,4 | 0,29 |
| 7.1 | Si (100) | 600 | 5 | 10 | 15 | 25 | 5,1 | 0,33 |
| 7.2 | Si (100) | 1600 | 5 | 10 | 15 | 25 | 6,7 | 0,44 |
| 7.3 | Si (100) | 1400 | 5 | 10 | 15 | 25 | 7,2 | 0,28 |
| 7.4 | Si (100) | 800 | 5 | 10 | 15 | 25 | 6,1 | 0,40 |
| 7.5 | Si (100) | 1200 | 5 | 10 | 15 | 25 | 6,9 | 0,45 |
| 7.6 | Si (100) | 1800 | 5 | 10 | 15 | 25 | 6,3 | 0,33 |
| 7.7 | Si (100) | 450 | 5 | 10 | 15 | 25 | 4,0 | 0,31 |
| 8.1 | Inox | 1400 | 4 | 10 | 15 | 25 | | |
| 8.2 | Inox | 1400 | 4 | 20 | 15 | 35 | | |
| 8.3 | Inox | 600 | 5 | 11 | 15 | 26 | 8,9 | |
| 8.4 | Aluminium | 1400 | 4 | 10 | 15 | 25 | | |

**Résumé**

Les procédés plasma de grandes dimensions, uniformes et denses, sont essentiels pour les traitements de surface qui demandent des vitesses de gravure ou de dépôt élevées et uniformes. Ainsi, l'objectif de cette étude est de produire des nappes de plasma uniformes et de fortes densités dans la gamme de pression de 100 Pa. L'extension d'échelle des plasmas est réalisable par la distribution de sources plasma micro-onde suivant un réseau à deux ou trois dimensions. Ce concept a été appliqué à un réacteur plan constitué de 4 × 3 = 12 sources plasma micro-onde distribuées selon une configuration matricielle carrée (paramètre de maille de 4 cm). Pour chaque source élémentaire, le plasma est produit à l'extrémité d'un applicateur coaxial implanté perpendiculairement au plan de la source bidimensionnelle. Dans la gamme des puissances micro-onde faibles et dans celle des pressions élevées, des plasmas localisés à symétrie azimutale sont visibles autour de chaque applicateur coaxial. En augmentant la puissance micro-onde, les plasmas localisés s'étendent et se rejoignent pour produire une tranche de plasma uniforme. Les plasmas d'argon, qui peuvent être maintenus entre 7,5 et 750 Pa, ont été caractérisés principalement par sonde de Langmuir. La nappe de plasma obtenue devient uniforme à partir de 15-20 mm du plan de source, c'est-à-dire à une distance de l'ordre de la moitié du paramètre de maille. Les résultats montrent que le plasma peut atteindre des densités comprises entre $10^{12}$ et $10^{13}$ $cm^{-3}$ avec une uniformité de ± 3,5 % à 20 mm du plan de source. La décroissance de la température électronique observée lors d'une augmentation de la puissance micro-onde est justifiée par l'apparition d'un mécanisme d'ionisation par étapes via les atomes métastables, dont la concentration et la température ont été mesurées par spectroscopie d'absorption par diodes laser. Une modélisation analytique simplifiée suivie d'une modélisation numérique du plasma d'argon à une dimension a été effectuée. Elle permet de conforter la plupart des hypothèses sur les mécanismes de création et de perte dans le plasma. Enfin, pour tester le réacteur dans des applications aux traitements de surface, des couches de SiOCH et de SiNCH ont été déposées par PACVD en vue d'évaluer la vitesse et l'uniformité du dépôt. Les vitesses de dépôt obtenues dépassent le µm/min et les dépôts sont uniformes.

Mots clés : plasma micro-onde, sonde de Langmuir, spectroscopie d'absorption par diodes laser, modélisation du plasma, dépôt par PACVD, gravure.

**Abstract**

Today, large-scale processing with high density and uniform plasma is necessary for surface treatments that need highly uniform etching or deposition rates. Thus, the objective of this new kind of plasma is to produce a sheet of high density, uniform plasma in the 100 Pa pressure range. Plasma scaling up can be achieved by distributing elementary microwave plasma sources over bi or tri-dimensional networks. This concept is applied to a planar reactor comprising 4 × 3 microwave plasma sources distributed according to a square lattice matrix configuration (with a lattice mesh of 40 mm). In each elementary plasma source, the plasma is produced at the end of a coaxial applicator implemented perpendicularly to the planar source. In the low microwave power range and high pressure range, a localized plasma with azimutal symmetry can be observed around each coaxial applicator. When increasing the microwave power, the localized plasmas expand and then meet together to produce a sheet of uniform plasma. Argon plasmas, that can be sustained in the medium pressure range from 7.5 to 750 Pa, were characterized by using Langmuir probes. The sheet of plasma thus obtained becomes uniform at a distance from the source plane of 15-20 mm, i.e., less than half the lattice mesh of the matrix network. Results show that the plasma can reach densities between $10^{12}$ and $10^{13}cm^{-3}$ with a uniformity better than ± 3.5 % at 20 mm from the source plane. The decrease in the electron temperature observed when increasing the microwave power can be justified by the apparition of a two-step ionization mechanism via argon metastable atoms, whose temperature and concentration were measured by laser diode absorption spectroscopy. Analytical and numerical one dimension modelling was presented and permits to justify the assumptions on creation and loss mechanisms. Finally, in order to test matrix plasmas for applications to surface treatments, films of SiOCH and SiNCH were deposited by PACVD in order to evaluate the deposition rate and the uniformity of the films. The deposition rates obtained exceed the µm/min and the films are uniform.

Keywords: microwave plasma, Langmuir probe, laser diode absorption spectroscopy, plasma modelling, PACVD deposition, etching.