



HAL
open science

Diagnosics et modélisation d'un plasma basse pression gaz rares-fluor excité à 13.56 MHz

Mustapha Elyaakoubi

► **To cite this version:**

Mustapha Elyaakoubi. Diagnosics et modélisation d'un plasma basse pression gaz rares-fluor excité à 13.56 MHz. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université d'Orléans, 1991. Français. NNT: . tel-00420859

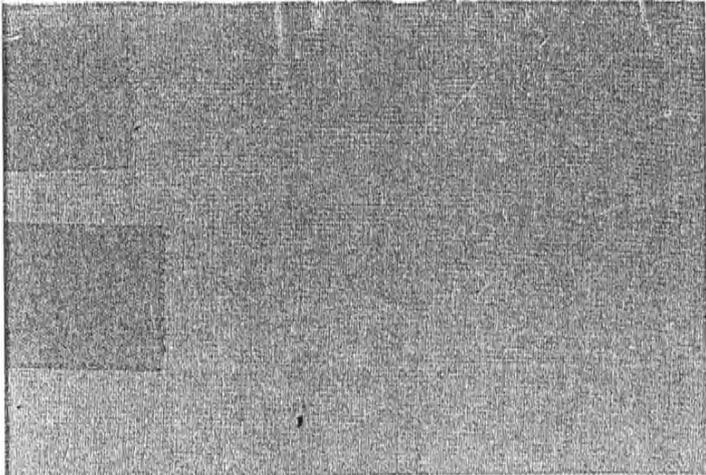
HAL Id: tel-00420859

<https://theses.hal.science/tel-00420859>

Submitted on 29 Sep 2009

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.



*"Diagnostic et modélisation d'un
plasma basse pression gaz
rares-fluor excité à 13.56 MHz.*



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



GREMI 

GROUPE DE RECHERCHES
SUR L'ENERGETIQUE DES MILIEUX IONISES
C.N.R.S. URA 831

UNIVERSITE D'ORLEANS UFR Faculté des Sciences
B.P. 6759 - 45067 ORLEANS Cedex 2 - (FRANCE)
Tél.: (33) 38 41 70 01 - Fax : (33) 38 41 71 54
Télex : UNIVORI 783388

THESE

Présentée à l'Université d'Orléans pour l'obtention du titre de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

*"Diagnostic et modélisation d'un
plasma basse pression gaz
rares-fluor excité à 13.56 MHz. "*

par

Mustapha ELYAAKOUBI

Spécialité : Physique des gaz et des plasmas

Soutenue le 04 Novembre 1991 devant la commission d'examen :

MM. A. BOUCHOULE, Professeur, Université d'Orléans

Président

P. RANSON, Professeur, Université d'Orléans

Directeur de Thèse

Mme C. BOULMER-LEBORGNE, Chargé de Recherche au CNRS, Université d'Orléans

Rapporteurs

MM. E. MARODE, Directeur de Recherche, SUPELEC

J. BRETAGNE, Directeur de Recherche, Université d'Orsay

Examineurs

J. DEROUARD, Professeur, Université Grenoble I

G. HANCOCK, Lecturer, Université d'Oxford

Ce travail a été effectué à l'Université d'Orléans au laboratoire "plasmas réactifs basse pression : gravure, dépôt ", au sein du Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI), unité de recherche 831 associée au CNRS.

Je tiens à remercier Mr André BOUCHOULE de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également Mr Pierre RANSON d'avoir dirigé ma thèse et de m'avoir fait part de ses connaissances scientifiques et de son soutien bénéfique et permanent.

Je remercie tout le personnel technique du GREMI, particulièrement Mr Jacky MATHIAS pour les manipulations d'absorption avec le laser monomode (en anneau) où il a fait preuve de beaucoup de patience. Je remercie également MM Claude LAURE, Bernard DUMAX, André BONNET et Henry SANSAC pour leur aide efficace.

Je remercie Mme C. BOULMER-LEBORGNE, MM A. BOUCHOULE, E. MARODE, J. BRETAGNE, G. HANCOCK et J. DEROUARD d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie enfin tous les copains, thésards, avec qui j'ai partagé les joies et les difficultés éprouvées au cours du présent stage de recherche.

ABSTRACT

In this work the study is related to the source plasma of an "Helicon" reactor which can be used for semiconductor etching. We use an Ar-He-F₂ mixture at pressures between 4 and 20 mTorr with variable compositions. Microwave interferometry at 68 GHz is used to measure electron density values that lie between 0.4 and 2 10¹² cm⁻³ according to pressure and RF power conditions. With the aid of measured helium spectral line intensities, we established a radiative collisional model of the discharge. It enabled us to characterise the electron energy distribution function (EEDF). A two temperature model was chosen to describe this EEDF. The dependence of these temperatures on discharge conditions is presented. The gas temperature found to be about 850 °K was measured by laser absorption which also allowed to measure the argon 4s level densities and to validate the self-absorption technique. The fluorine line kinetics were studied, and enabled the first measurement of the fluorine electronic excitation coefficients. These data together with the knowledge of the population channels for argon and helium excited levels show the limits of actinometry applicability. A theoretical approach is presented to show the different processes responsible for the discharge maintenance and the energy deposition.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude du plasma source d'un réacteur type "Hélicon" pouvant être utilisé pour la gravure des semiconducteurs. Nous utilisons un mélange Ar-He-F₂ à des pressions variant entre 4 et 20 mTorr avec des conditions de mélange variables. L'interférométrie microonde (68 GHz) a été utilisée pour mesurer la densité électronique dont les valeurs vont de 0.4 à 2 10¹² cm⁻³ selon les conditions de pression et de puissance RF. En se basant sur la mesure de l'intensité des raies spectrales de l'hélium, nous avons établi un modèle collisionnel radiatif de la décharge. Il nous a permis de caractériser la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Un modèle à deux températures a été choisi pour décrire cette FDEE. La variation de ces températures en fonction des conditions de décharge est présentée. La température du gaz, trouvée de l'ordre de 850 °K, a été mesurée par absorption laser qui a permis également de mesurer la densité des niveaux 4s d'argon et de valider la technique d'auto-absorption. La cinétique des raies de fluor a été étudiée et a permis d'obtenir pour la première fois les coefficients d'excitation électroniques du fluor. Ces données ainsi que la mise en évidence des voies de population des états excités d'argon et d'hélium montrent les limites d'applicabilité de l'actinométrie. Une approche théorique est présentée pour montrer l'importance des différents processus responsables de l'entretien de la décharge et du dépôt d'énergie.

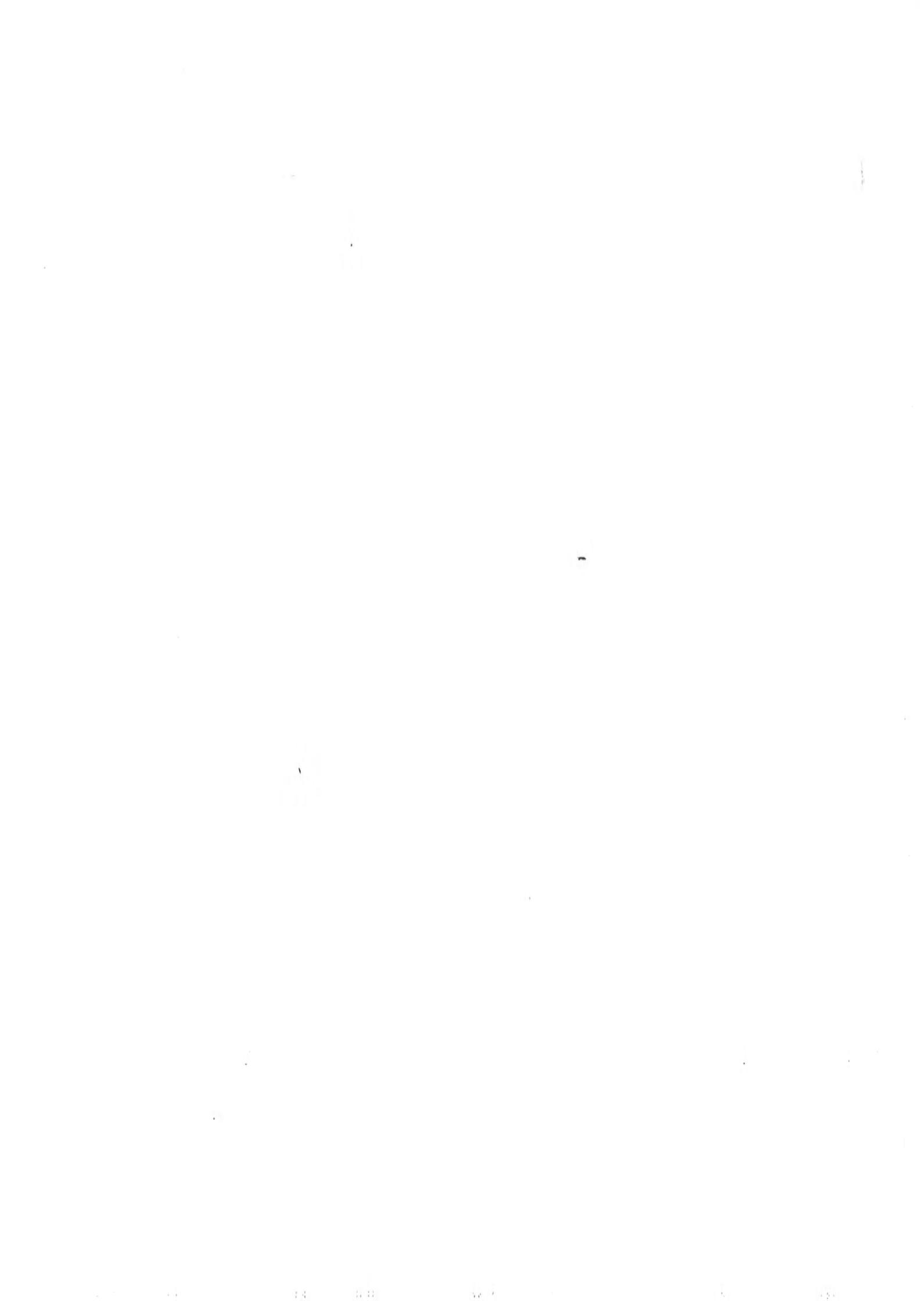


TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	
1.1.description du dispositif	8
1.1.1. Enceinte de la décharge	8
1.1.2. Pompage	10
1.1.3. Temps de résidence	11
1.1.4. Système d'excitation	13
1.1.5. Générateur RF	14
1.1.6. Système optique et interferométrique	14
1.2. Condition experimentales	16
1.2.1. Pression	16
1.2.2. Flux des gaz	16
1.2.3. Puissance RF	18
2. DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE	19
2.1. Interferométrie microonde utilisant les ondes en espace libre	21
2.1.1. Principe de la méthode	21

2.1.2. Description pratique	22
2.2. Résultats des mesures.	25
2.2.1. Régime stationnaire	25
2.2.2. Résolution temporelle	28
3. REGIME STATIONNAIRE : DETERMINATION DE LA DENSITE DES ESPECES EXCITEES	31
3.1. Actinométrie	32
3.1.1. Principe de la méthode	32
3.1.2. Les points discutables de l'actinométrie	34
3.2. Spectroscopie dans le visible	35
3.2.1. Description	35
3.2.2. Etalonnage des intensités des raies	35
3.2.3. Variation de la densité des niveaux excités en fonction de la densité électronique	40
3.2.4. Raies de quelques impuretés	54
3.3. Auto-absorption	57
3.3.1. Principe de la méthode	57
3.3.2. Calcul du coefficient d'absorption à partir des intensités des raies	60
3.3.3. Résultats : densité des métastables	65
3.4. Absorption laser	70
3.4.1. Description de la méthode	71
3.4.2. Résultats	74
3.4.2.1. Température du gaz	74
3.4.2.2. Densité des niveaux 4s	82

3.5. Conclusion	83
4. MODELE COLLISIONEL RADIATIF :	85
4.1. Cas de l'helium	86
4.1.1. Différents processus pris en compte	86
4.1.2. Mise en équation	88
4.1.3. Hypothèse sur la fonction de distribution en énergie des électrons	90
4.1.4. Cascades radiatives et réabsorption	93
4.1.5. Sections efficaces et coefficients d'excitation	94
4.1.6. Résultats et discussion	97
4.1.7. Conclusion	106
4.2. Cas de l'argon	108
4.2.1. Utilisation des rapports des intensités des raies	108
4.2.2. Résultats et discussion sur l'actinométrie	111
4.3. Cas du fluor	115
4.3.1. Calcul des coefficients d'excitation	116
4.4. Conclusion	120
5. CINETIQUE ET PHYSICO-CHIMIE DE LA DECHARGE :	122
5.1. Densité électronique	123
5.2. Spectroscopie dans le visible	123
5.2.1. Intensités des raies d'ArI	124
5.2.2. Raies d'He	124
5.2.3. Discussion	124
5.2.4. Raie d'ArII	125
5.2.5. Raies d'OI et H _α	125

5.2.6. Raie de FI : actinométrie et temps de dissociation de F_2	129
5.3. Spectroscopie V.U.V.	138
5.3.1. Description du montage expérimental	138
5.3.2. Spectres v.u.v.	140
5.3.3. Evolution cinétique de ArF^* et F_2^*	145
5.4. Modèle cinétique	147
5.4.1. Hypothèses du modèle et processus pris en compte	147
5.4.2. Différentes données de la littérature et mise en équation	150
5.4.3. Résultats et discussion	157
5.4.4. Conclusion	161
CONCLUSION GENERALE	163

INTRODUCTION GENERALE

Les décharges basse pression présentent un intérêt important dans le domaine de la gravure des semi-conducteurs. La gravure par plasma, appelée gravure sèche, est devenue indispensable dans la technologie moderne car elle permet d'avoir une densité d'intégration supérieure. En effet la gravure "humide" (par voie chimique en solution) donne une gravure isotrope (voir figure 0.1.) et limite ainsi la miniaturisation des circuits intégrés à des dimensions de motifs grands devant les épaisseurs des couches minces. Dans la gravure sèche, le plasma a deux rôles : le premier est de permettre la libération des espèces réactives (F, Cl, ...) en dissociant les molécules du gaz utilisé (ex : SF₆, CF₄, CClF₃, NF₃, F₂, ...) par des processus collisionnels causés, généralement, par les électrons. Le deuxième rôle est d'aboutir à une gravure anisotrope (voir figure 0.1.) grâce à l'effet du bombardement ionique qui, dans le domaine des basses pressions, peut se faire grâce à la gaine entourant la surface du substrat selon une direction perpendiculaire à celle-ci conduisant ainsi à une érosion préférentielle selon cette direction. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer l'interaction entre l'ion, l'espèce réactive et le substrat [Fla 83]. Pour avoir un meilleur degré d'anisotropie, la pression du gaz doit être assez basse pour permettre aux ions d'arriver perpendiculairement à la surface du substrat et éviter ainsi les collisions élastiques à l'intérieur de la gaine qui font diffuser les ions dans toutes les directions. Les décharges alternatives dans le domaine des hautes fréquences sont les plus adéquates pour différentes raisons (elles ne sont pas gênées par la présence d'une couche diélectrique sur l'une des électrodes jouant simplement le rôle d'une capacité, elles s'amorcent assez facilement à basse pression, etc) [Cha 80]. Les fréquences les plus utilisées sont

13.56 MHz (RF) et 2.45 GHz (micro-onde).

Les réacteurs utilisés dans le domaine de la gravure sont nombreux et ils se différencient entre eux, essentiellement, par leur système d'excitation.

Dans les années 70 des réacteurs de gravure commencent à être développés. Dans le début des années 80, parmi les réacteurs utilisés, on cite par exemple le réacteur du type RIE (réactive ion etching) [Oeh 86] qui travaille à une fréquence de 13.56 MHz et qui est constitué de deux électrodes parallèles dont l'une est portée à la masse et l'autre (électrode chaude), sur laquelle est posé le substrat, est portée à la tension RF. Ils présentent un inconvénient du fait qu'il n'est pas possible de contrôler l'énergie des ions arrivant sur le substrat; celle-ci est en effet commandée par la tension d'auto-polarisation qui dépend du plasma lui-même. Pour palier à cet inconvénient, des améliorations ont été apportées (triode, magnétron, ...). Ces réacteurs travaillent à des pressions qui varient entre 10 mTorr et 100 mTorr.

Plus récemment, des réacteurs de nouvelle génération ont été développés. C'est le cas par exemple des réacteurs de type ECR (electron cyclotron resonance) dont le système d'excitation est constitué par une source microonde en présence d'un champ magnétique. Lorsque la fréquence micro-onde correspond la fréquence de résonance cyclotronique de l'électron autour des lignes de champ magnétique, il résulte un confinement du plasma qui devient alors fortement ionisé et qui peut être amorcé même à très faible pression. Ces réacteurs travaillent généralement à des pressions qui varient entre 10^{-2} et 10^{-5} Torr. Ils sont constitués de deux parties. Dans la première partie, sous forme d'un tube relié au guide d'onde, est créé le plasma source. La deuxième partie est une chambre de diffusion au bas de laquelle est posé le substrat dont on peut commander la tension de polarisation électrique indépendamment de la source. On peut aussi contrôler plus aisément la température du substrat. L'inconvénient majeur de ces réacteurs réside dans la pulvérisation des parois métalliques utilisées entraînant ainsi la présence d'impuretés métalliques dans la décharge et par voie de conséquence sur les surfaces gravées, ce qui est néfaste pour les circuits intégrés.

Le réacteur auquel on s'intéresse dans cette étude est un réacteur RF de type helicon (ou RIPE) bien que, l'excitation est faite ici sans induction magnétique statique, ces termes apparaissent plus comme des noms génériques [Bos 70] [Bos 82] [Bos84] [Bos 85] [Bos 87] [Fla 91] [Chr 90]. Sa géométrie ressemble à celle du type ECR. Par contre la fréquence d'excitation est de 13.56 MHz contre 2.45 GHz pour le réacteur ECR entraînant des différences de conception du système d'excitation des deux réacteurs. Dans notre cas le plasma est créé par une antenne quadrifilaire qui entoure le tube (voir figure 0.2.). Ce réacteur peut travailler à des pressions assez basses. Dans le tube où est créé le plasma source, la pression peut descendre jusqu'à 1 mTorr, ce qui fait qu'elle est inférieure à 1 mTorr dans la chambre de diffusion. Le tube interne dans lequel est créé le plasma source est constitué d'alumine étanche (Al_2O_3) résistant bien au fluor par la création d'une couche passivante d' AlF_3 . Cependant la surface interne du tube peut être source d'oxygène comme impureté dans la décharge à la suite de la pulvérisation des parois et/ou à cause de réactions chimiques plus ou moins complexes qui se déroulent sur celles-ci.

Bien que le développement technologique de ces réacteurs précèdent la compréhension fine des phénomènes physiques et chimiques, engendrés soit en volume soit en surface, cette dernière devrait contribuer beaucoup à une maîtrise plus approfondie des procédés de gravure ou de dépôt utilisant ces technologies.

Le sujet de cette étude consiste en l'étude du plasma source du réacteur type Hélicon. Le plasma source est le siège d'une création d'espèces qui peuvent diffuser par la suite dans la chambre de diffusion si elles ont une durée de vie assez longue leur permettant d'atteindre le substrat. Pour mieux maîtriser le fonctionnement du réacteur, il est indispensable de passer par une étude du plasma source. Cette étude peut se faire selon différentes manières et avec des moyens de diagnostic différents. Des sondes de Langmuir ou analyseurs d'énergie peuvent être utilisés comme moyens de diagnostic afin de remonter directement à quelques paramètres du plasma tel que le potentiel plasma, densité électronique, fonction de distribution en énergie des électrons ou des ions. Ces moyens présentent toutefois l'inconvénient d'être perturbatifs et nécessitent des

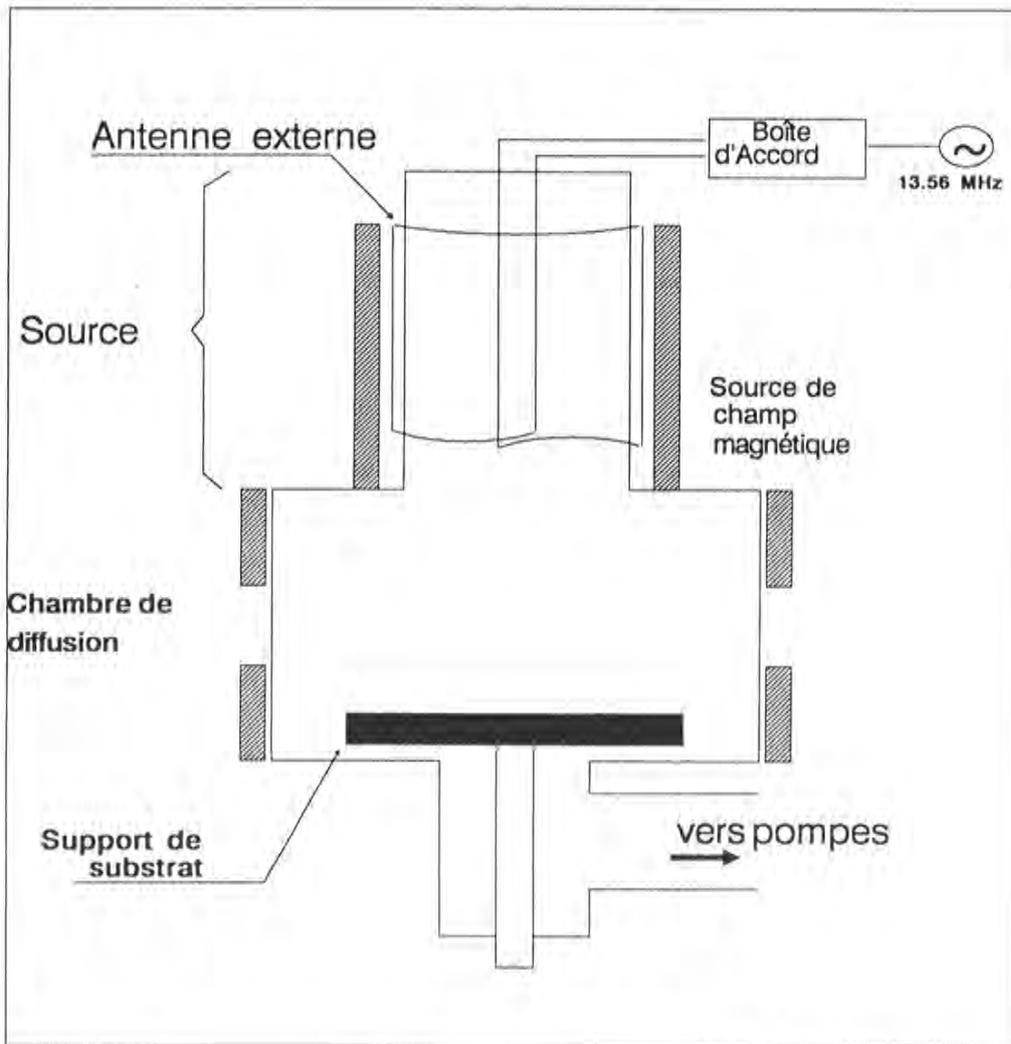


Figure 0.2 Schéma du réacteur Hélicon (ou RIPE)

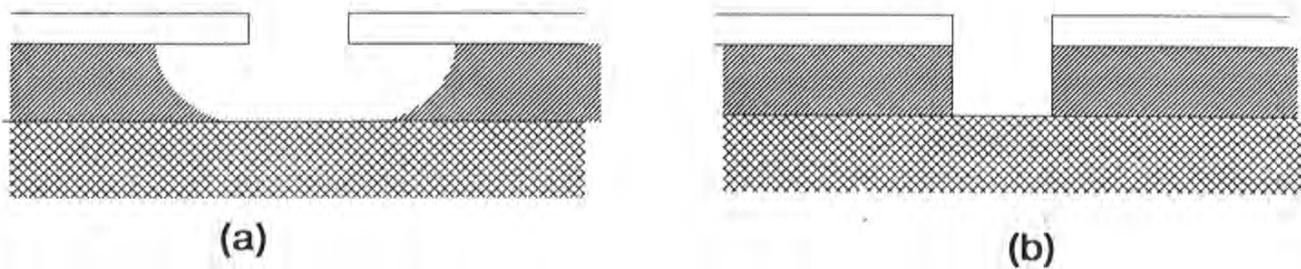


Figure 0.1 Profils de gravure : (a) isotrope, (b) anisotrope

soins particuliers en milieu réactif à cause des attaques chimiques qu'ils peuvent subir. D'autre part les dimensions du plasma source font que les perturbations apportées par la sonde de Langmuir ou l'analyseur d'énergie ne sont pas sans influence sur le plasma lui-même.

Les moyens de diagnostic que nous avons choisi sont basés essentiellement sur la spectroscopie d'émission et d'absorption. Ils permettent de connaître la nature de plusieurs espèces créées dans le plasma et de mesurer leurs concentrations. La densité électronique est mesurée parallèlement par interférométrie microonde qui est d'une bonne précision. Ceci est important car nous verrons que c'est un paramètre qui joue un rôle majeur dans les différents processus collisionnels. Le domaine de pression dans lequel nous travaillons fait que les collisions atomiques sont négligeables à l'exception de celles qui font intervenir des états excités de longue durée de vie (ex.: les métastables pouvant donner lieu à l'ionisation Penning). On peut donc, par une approximation justifiée, séparer l'étude de chaque composante du mélange gazeux même s'ils sont présents simultanément dans la décharge. Les plasmas de gravure étant bien évidemment réactifs, nous avons choisi un mélange Ar-He-F₂. Le fluor moléculaire a été choisi à la place des gaz fluorés traditionnels (SF₆, CF₄, ...) de façon à simplifier au maximum la chimie du plasma. D'autre part l'argon et l'hélium sont des gaz suffisamment étudiés pour qu'il existe à leur sujet un nombre considérable de données de sections efficaces et de coefficients d'excitations. Ces données nous permettront de caractériser le plasma et de remonter à quelques informations sur le gaz d'électrons telle que la fonction de distribution en énergie. Il faut signaler que ce sont les électrons qui gouvernent la majorité des processus ayant lieu dans ce type de décharge et qui transfèrent au mélange gazeux l'énergie électrique couplée.

Pour suivre l'évolution, dans le temps, de la densité de certaines espèces (chimiques ou chargées), nous avons choisi de travailler en régime impulsional avec une durée d'impulsion de 4ms à une fréquence de répétition de 10 Hz. La résolution temporelle est de l'ordre de la microseconde. Le travail est divisé en deux parties : état stationnaire et cinétique.

Dans un premier chapitre nous décrirons le dispositif expérimental ainsi que les conditions expérimentales.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons la méthode de mesure de la densité électronique basée sur l'interférométrie micro-onde.

Les résultats directs obtenus avec la spectroscopie d'émission et d'absorption seront présentés dans le chapitre III. Dans ce chapitre on donnera les valeurs des densités des niveaux excités des différents atomes (Ar, He et F) obtenues à partir des intensités des raies que nous avons mesurées et de l'étalonnage du dispositif de mesure. On donnera aussi les densités des niveaux 4s d'argon, dont deux sont des niveaux métastables, déterminés à l'aide d'une technique basée sur l'auto-absorption des raies émises par les niveaux excités. On donnera aussi les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption, dont la température des neutres qui présente une importance primordiale, en particulier sur l'emprisonnement du rayonnement de résonance, et qui est ici largement supérieure à la température ambiante prise assez souvent dans la littérature comme température du gaz.

La décharge étudiée ici est caractérisée par un régime intermédiaire entre les plasmas faiblement et fortement ionisés. Par exemple, les conditions qui aboutissent à un équilibre thermique des électrons ne sont pas toutes réalisées. La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) ne peut pas être représentée par une simple maxwellienne. Nous avons choisi le modèle de Vriens [Vri 73], [Mor 80] pour décrire la FDEE qui consiste à prendre deux températures pour la FDEE qui caractérisent deux groupes d'électrons dans la décharge, ceux du coeur de la FDEE et ceux de la queue à haute énergie. Cette méthode d'approche s'avère être la plus adaptée pour déterminer les processus collisionnels et les concentrations des espèces mis en jeu. Dans le chapitre IV, on essaiera de caractériser la FDEE à travers un modèle collisionnel radiatif basé sur les données expérimentales des densités des états excités et de la densité électronique. On essaiera de remonter aussi à quelques données élémentaires concernant les espèces réactives (fluor atomique et moléculaire) qui, à notre connaissance, sont absentes dans la littérature.

Dans le chapitre V nous donnerons les résultats montrant l'évolution cinétique de plusieurs espèces. Nous discuterons de la validité de l'actinométrie qui est une technique assez souvent utilisée dans le

domaine des plasmas de gravure. Nous donnerons aussi les résultats de la spectroscopie VUV complémentaire, par les espèces émissives, de la spectroscopie visible ainsi qu'une approche théorique de la cinétique des espèces jouant un rôle important dans le comportement du plasma.

CHAPITRE 1

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans le présent chapitre, on ne donnera pas tous les détails du dispositif expérimental. On ne décrira que la structure de base. Chaque moyen de diagnostic sera décrit de façon complète dans le chapitre concerné.

1.1. DESCRIPTION DU DISPOSITIF :

1.1.1. Enceinte de la décharge :

L'enceinte dans laquelle est créé le plasma est un tube en alumine étanche (Al_2O_3) de grande pureté, de 45 mm de diamètre intérieur et 300 mm de long. Ce même tube est encastré dans un autre tube en pyrex de 55 mm de diamètre intérieur. Le choix de l'alumine est imposé par plusieurs conditions. En effet, puisque ce tube est directement exposé au plasma qui contient, d'une part des espèces ioniques énergétiques (Ar^+ , F^+ , F_2^+ , ...) et d'autre part des espèces réactives (F , F_2 , ...), il est clair que le matériau composant ce tube doit être choisi avec précaution. D'une manière général, il faut qu'il satisfasse aux conditions suivantes :

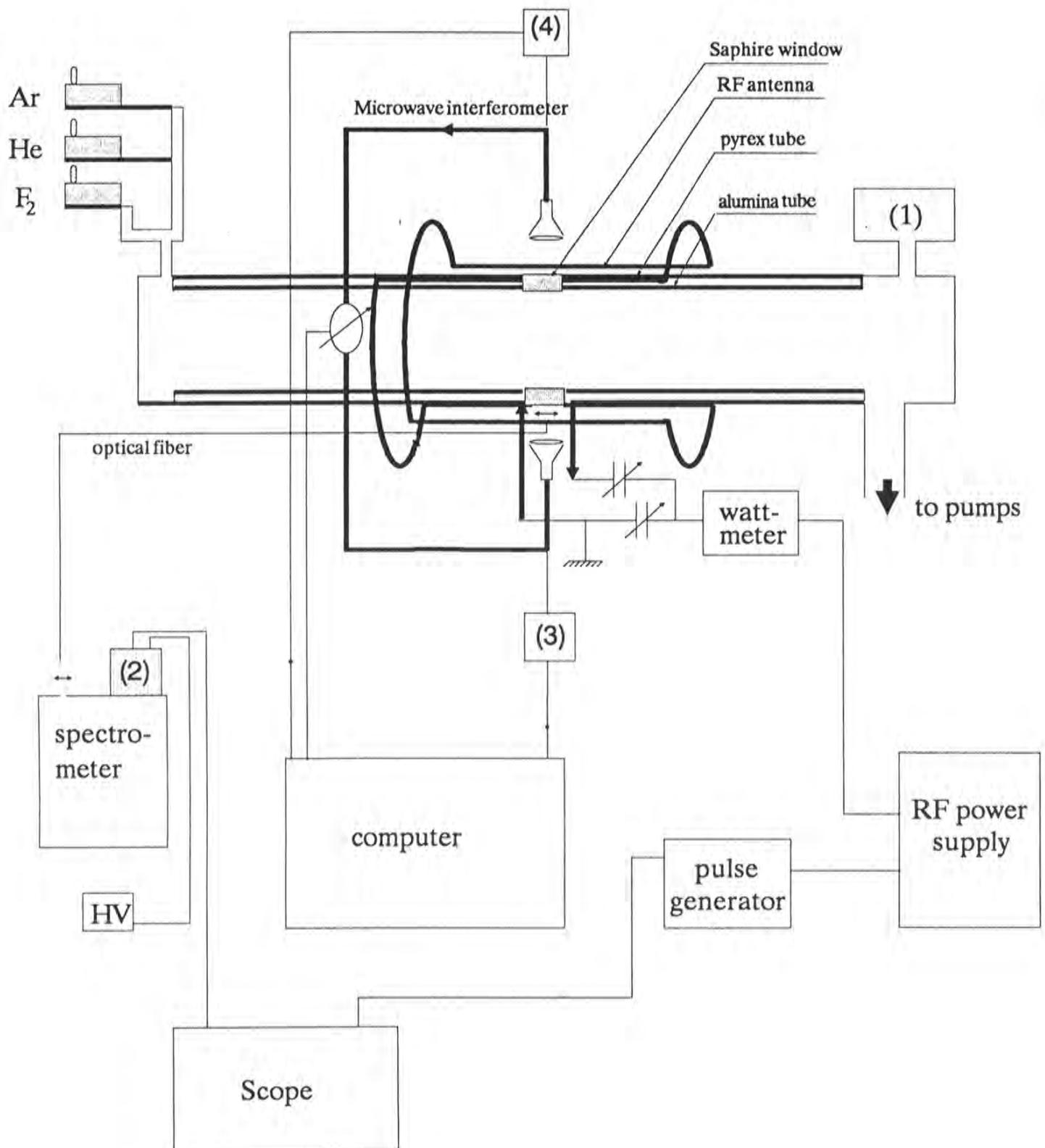


Figure 1.1. Schéma du dispositif expérimental, 1) manomètre capacitif
 2) photomultiplicateur, 3) diode Gunn, 4) détecteur.

i) Il doit être peu sensible aux effets du plasma et ne doit introduire de perturbation ni dans le plasma, ni éventuellement sur le substrat à graver.

ii) Il doit être transparent aux ondes hyperfréquences pour permettre des mesures d'interférométrie microonde (cf chap.II).

iii) Il doit être un diélectrique pour que la puissance radiofréquence (RF) puisse être transmise au plasma par antenne externe.

On ne peut pas utiliser de tube en quartz car il peut être néfaste pour la gravure à cause des atomes de silicium et d'oxygène libérés des parois par pulvérisation et gravure.

Un bon candidat parmi les différents types de matériaux est l'alumine. Elle admet des propriétés qui se rapprochent au mieux des conditions citées plus haut. Ses caractéristiques principales exploitées ici sont les suivantes :

i) elle est résistante thermiquement,

ii) elle n'est pas gravée par le fluor pour la raison suivante : la réaction de l'alumine avec le fluor (F_2) donne naissance à AlF_3 solide et de l'oxygène qui est perdue en volume. La formation d'une couche solide de AlF_3 protège l'alumine d'une attaque ultérieure du fluor. Toutefois, nous avons observé, au voisinage du point chaud de l'antenne, une pulvérisation continue de l'alumine, responsable de la présence permanente d'oxygène dans le plasma. Cependant, la proportion d'oxygène obtenue dans le volume du plasma reste inférieure à celle qui serait donnée par des parois de silice par exemple.

1.1.2 Pompage :

Le pompage est assuré par une pompe à palette (33 m³/ h) qui

amorce un vide primaire et d'une pompe turbomoléculaire (140 l / s) qui donne un vide allant jusqu'à 10^{-6} Torr. La pression est contrôlée par une jauge à capacitance Baratron. Le flux du gaz est régulé par des débitmètres massiques. La pression de travail s'étale entre 4 et 20 mTorr. On utilise un mélange de gaz constitué d'argon, hélium et fluor. L'argon et l'hélium ont été choisis afin de faciliter la modélisation du plasma car il existe beaucoup de données élémentaires sur ces deux gaz. Le fluor est rajouté au mélange Ar-He avec des pourcentages qui sont de 0, 25, 50 et 75 %. La pression partielle de l'hélium est maintenue égale à celle de l'argon.

Pour des raisons de sécurité, le palier de la pompe turbomoléculaire est protégé en permanence par un flux d'azote et le gaz pompé passe à travers une enceinte cylindrique de dimension $\varnothing = 200$ mm, $h = 500$ mm contenant des billes d'alumine activée (voir fig.1.2). Celles-ci constituent un piège pour le fluor selon la réaction suivante déjà citée :



Lorsque les gaz sont pompés ils sont dilués avec un débit d'azote au niveau de la pompe primaire. L'huile de pompage (Alcatel 300) est partiellement nettoyée à l'aide d'un bulleur alimenté en azote et circule dans un filtre à alumine activée pour l'élimination du fluor.

1.1.3. Temps de résidence:

C'est le temps moyen au cours duquel la molécule reste dans l'enceinte de la décharge avant d'être évacuée par le pompage. Ce temps est fonction des caractéristiques de flux et de pompage. Soit P la pression du gaz, V le volume de l'enceinte et Q le flux gazeux. le temps de résidence est donné par l'expression suivante :

$$\tau = \frac{P V}{Q}$$

P est en Torr, V en l et Q en Torr.l / s

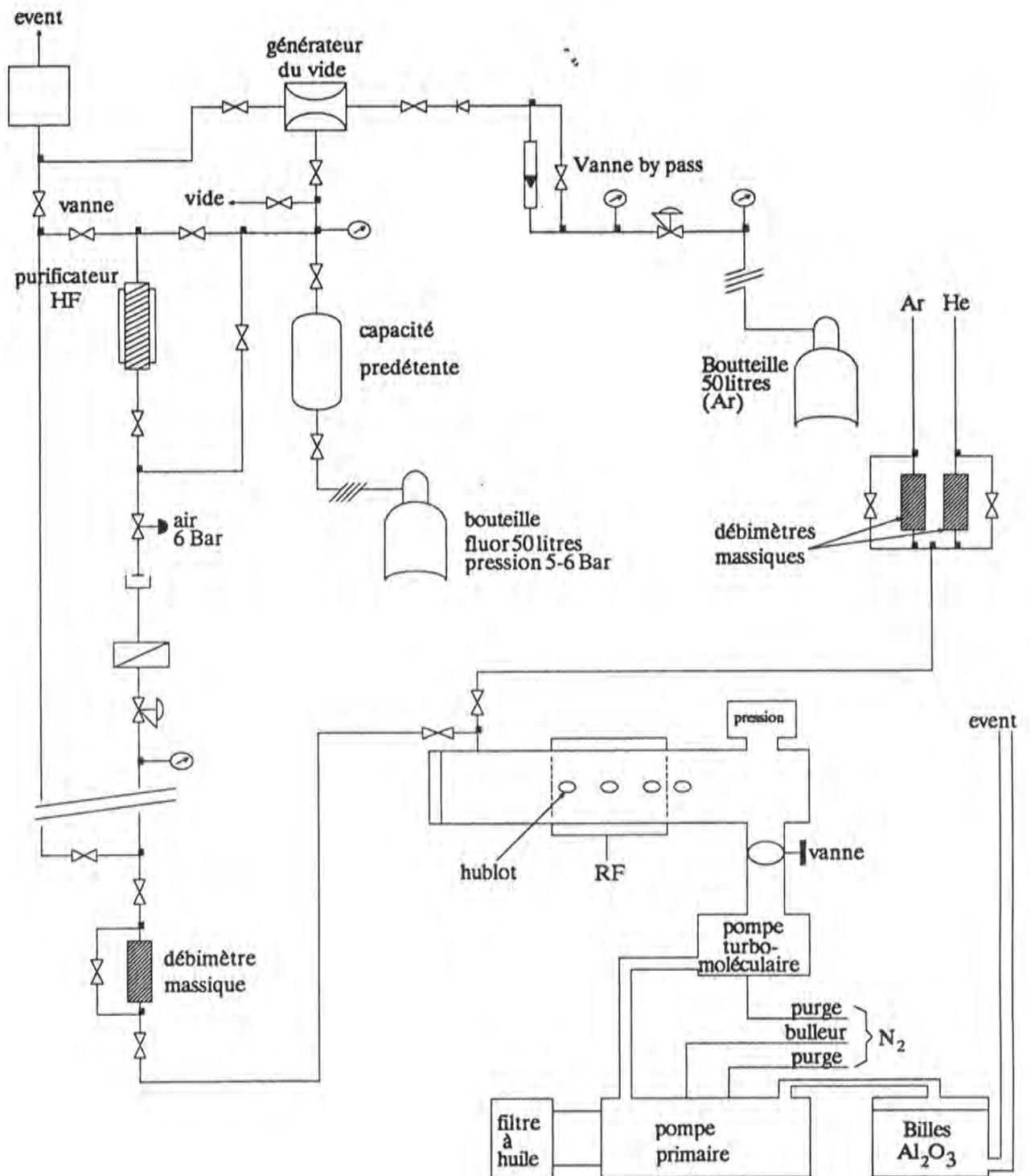


Figure 1.2. : Banc expérimental ; alimentation en gaz et pompage

Vues les conditions de pression, le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que les dimensions du tube . On peut donc dire que le gaz est en écoulement intermédiaire entre le régime visqueux et le régime moléculaire [Ley 85] [Duv 89]. Par conséquent chaque élément gazeux se comporte comme si il était seul. On calcule donc les temps de résidence séparément pour chaque composante du mélange gazeux.

Sur une longueur de 25 cm, supérieure à la dimension transversale du plasma, le volume du cylindre correspondant est de 398 cm^3 . Pour $Q = 1.6 \text{ sccm}$ (standard cubic centimeter per minute) et en rappelant que $1 \text{ Torr l/s} = 78.7 \text{ sccm}$, on obtient une valeur pour le temps de résidence de l'argon $\tau = 78 \text{ ms}$ (pour une pression partielle de 4 mTorr). On verra par la suite l'utilité de ce temps de résidence.

1.1.4 Système d'excitation:

Le système d'excitation est constitué d'une antenne quadrifilaire (voir figure 1.1.4) de 14 cm de long qui entoure le tube externe. La puissance radiofréquence (RF) arrive sur l'antenne à travers une boîte d'accord constituée d'un condensateur série sous vide à capacité variable (20 - 500 pF) et un condensateur parallèle à air de même gamme (voir figure 1.1.3).

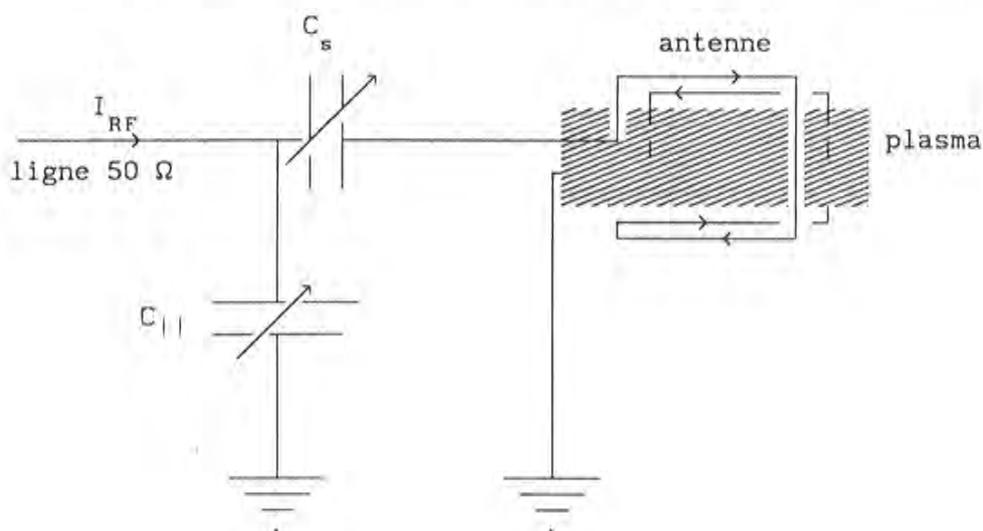


Figure 1.1.3. Boîte d'accord.

Cette boîte d'accord, permet de transmettre le maximum de puissance au plasma en jouant sur les deux capacités de telle manière à adapter l'antenne à la ligne 50Ω . Autrement dit, ceci permet d'annuler la puissance réfléchie ou du moins de la rendre très faible devant la puissance incidente. Un wattmètre bidirectionnel visualise la puissance incidente et la puissance réfléchie. Leur évolution temporelle est en même temps contrôlée sur un oscilloscope.

1.1.5. Générateur RF :

La puissance RF est délivrée par un générateur travaillant à une fréquence fixe de 13.56 MHz. Il comprend un oscillateur commandé avec une faible constante de temps par la tension grille du tube de puissance. Ceci permet de travailler en mode impulsional (largeur variable de $10 \mu\text{s}$ à 1 s) avec un taux de répétition pouvant atteindre quelques dizaines de KHz. Le temps de montée et de coupure des impulsions est de l'ordre de la microseconde. Ce générateur délivre une puissance maximale de 3 KW. Cette puissance a été étalonnée en mesurant la tension RF aux bornes d'une charge 50Ω . La puissance que nous avons utilisée varie entre 150 et 1000 W. Le générateur peut être commandé en mode interne ou en mode externe par une tension TTL et le niveau de puissance est défini par une tension 0 - 5 V. Il faut signaler que la puissance fournie décroît légèrement durant le temps d'une impulsion (environ 10 % au bout de 5 ms).

1.1.6. Systeme optique et interférométrie :

Pour pouvoir utiliser des diagnostics optiques, le tube en alumine contient en son milieu des hublots en saphir résistant au fluor et permettant d'utiliser une large gamme de longueur d'onde à sonder ($3800 - 8600 \text{ \AA}$). La lumière est amenée au spectromètre à travers une fibre optique.

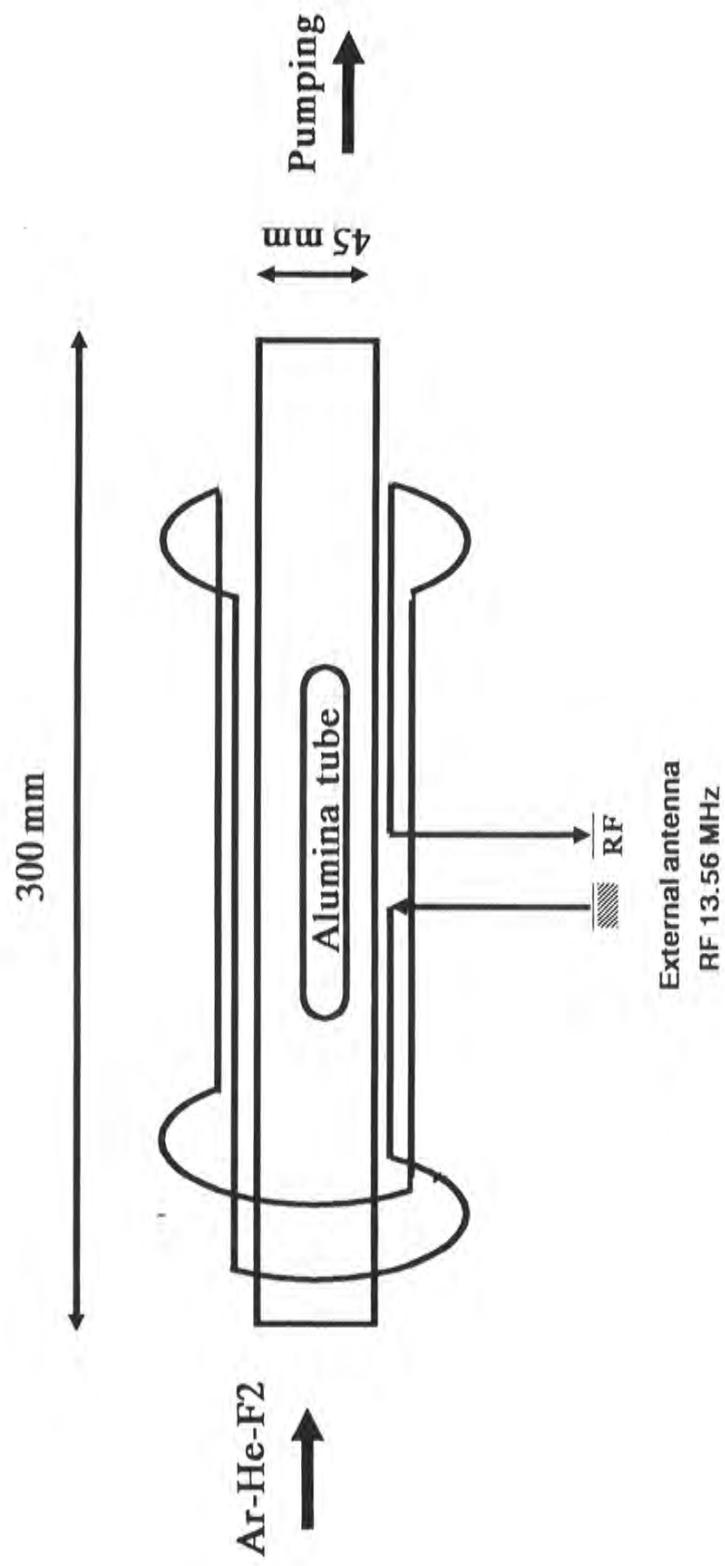


Figure 1.1.4 Géométrie de l'antenne RF.

Dans un plan transversal passant par le milieu du tube, est disposé un banc interférométrique utilisant des ondes hyperfréquences à 68 GHz (cf chap II),

1.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES:

1.2.1. Pression :

La pression des gaz utilisés dans les réacteurs de gravure est généralement assez basse. Pour les réacteurs actuels, elle dépasse rarement 100 mTorr ($13 \cdot 10^{-3}$ Pa). Elle dépend du type de réacteurs qui diffèrent entre eux par leur système d'excitation. Il existe, pour chaque type, des valeurs limites de pression pour lesquelles la décharge s'amorce. Cette condition impose une contrainte sur le choix de la limite inférieure du domaine de pression. Ainsi les réacteurs RIE (réactive ion etching) fonctionnent à des pressions dont la limite inférieure est située autour de 10-20 mTorr alors que les nouvelles générations des réacteurs ECR peuvent fonctionner à des pressions qui varient entre 10^{-5} et 10^{-2} Torr. Notre réacteur (hélicon) peut fonctionner à une pression dans la source autour de quelques 10^{-3} Torr.

Les différentes conditions de pression utilisées ici sont regroupées dans le tableau 1.1.

1.2.2. Flux des gaz :

Les débits d'Ar et d'He sont régulés par des débitmètres massiques (0 - 20 sccm) Hi-TEC.

La ligne de fluor a fait l'objet de précautions particulières pour des raisons de sécurité. L'installation ainsi que le banc expérimental sont décrits sur la figure 1.2. Une journée d'expérience nécessite une quantité de fluor de l'ordre d'un litre à une pression de l'ordre de l'atmosphère. Pour éviter de travailler directement avec la bouteille, on introduit cette

Gaz	pressions partielles (mTorr)					
Ar	2	4	10	3	2	1
He	2	4	10	3	2	1
F ₂	0	0	0	2	4	6
pression totale	4	8	20	8	8	8

Tableau 1.1. : Pressions partielles des gaz dans les différentes conditions.

pression / débit	P=4 mTr (2,2,0)	p=8 mTr (4,4,0)	P=20 mTr (10,10,0)	P=8 mTr (3,3,2)	P=8 mTr (2,2,4)	P=8 mTr (1,1,6)
d(Ar) en sccm/mn	1.20	1.60	4.0	1.15	0.56	0.25
d(He) en sccm/mn	3.0	4.0	10.0	3.0	2.1	1.0
d(F ₂) en sccm/mn	0	0	0	1.1	2.1	3.0

Tableau 1.2.: Débit des différents gaz en sccm (standard centimètre cube) correspondant à différentes conditions de pression. (p_{Ar} , p_{He} , p_{F_2})

* fermeture partielle de la vanne de pompage.

quantité dans un réservoir qui peut être pompé auparavant et éventuellement laissé sous pression de gaz neutre (Ar) en dehors des périodes d'utilisation. Le passage dans une cartouche de fluorure de sodium permet de

fixer l'acide fluorhydrique (HF). Le débit du fluor est contrôlé par un débitmètre massique (0 - 20 sccm). Une vanne pneumatique permet d'interrompre rapidement le débit en cas de nécessité. Les débits qu'on a utilisés sont regroupés dans le tableau 1.2.

1.2.3. Puissance RF :

Comme il a été mentionné précédemment, l'idéal serait de transmettre le maximum de puissance délivrée par le générateur au plasma. Pour améliorer le rendement en puissance, on joue sur la boîte d'accord pour adapter l'impédance de l'ensemble condensateurs-plasma à la ligne 50 Ω . Dans ce cas, le coefficient de surtension de l'antenne atteint des valeurs importantes. Mais cela suppose que l'impédance du plasma, pour une condition donnée, reste constante au cours du temps ou du moins varie très peu. Or dans certains cas, à faible puissance et pour un plasma électronégatif (plasma fluoré), l'adaptation est quasiment impossible à réaliser tout au long d'une impulsion à cause des variations rapides de l'impédance du plasma due à un changement dans sa composition ionique et chimique. Un compromis est donc nécessaire.

Jusqu'à présent la transmission de la puissance RF au plasma est mal connue. Il est fort probable qu'il y ait différents régimes de fonctionnement de la décharge [Bos 87(a)] correspondant à différentes manières de transmission de la puissance qui se font soit dans les gaines (couplage capacitif) comme pour les réacteurs du type RIE ; soit en volume, de manière inductive. L'amorçage de la décharge est mal connue aussi. On discutera de ces problèmes avec un peu plus de détails dans le chapitre V.

Pour la création du plasma, on travaille en régime impulsional avec une fréquence de répétition de 10 Hz. La durée du pulse est fixée à 4 ms. Dans ce cas, étant donné les temps de résidence des atomes dans l'enceinte, les gaz ont le temps d'être renouvelés pendant le temps séparant deux impulsions. Le choix d'un régime pulsé nous permet une résolution temporelle et un suivi des différentes cinétiques.

CHAPITRE 2

DETERMINATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE

La connaissance des paramètres qui déterminent le comportement du plasma comme la densité des espèces chargées, la température électronique, la densité de certaines espèces excitées ,..., est nécessaire pour entreprendre la modélisation de la décharge.

Dans les plasmas de gravure, la connaissance de la densité électronique est primordiale pour de multiples raisons. En effet l'un des buts de l'utilisation de ces plasmas est d'exploiter d'une part les ions positifs (avec leur énergie) et dont la concentration est égale, aux ions négatifs près, à celle des électrons. D'autre part les espèces réactives sont créées en volume par dissociation des radicaux ou des molécules lors des collisions électroniques.

Le choix des moyens de diagnostic pour la mesure de la densité électronique dépend étroitement de la nature et des conditions de la décharge. A titre d'exemple comme on va le voir ci-dessous le système d'excitation, la nature des gaz utilisés et le but final de l'étude influencent beaucoup sur la décision pour le choix.

Depuis le début des études sur les plasmas, les sondes de Langmuir ont été utilisées du fait de leur simplicité et de leur capacité à pouvoir mesurer en même temps la densité et la température électronique. Mais il

s'est avéré que ces sondes sont difficilement exploitables dans les milieux RF ; elles ne donnent pas une bonne précision à cause des fluctuations du potentiel plasma et du bruit dû à l'interaction directe entre la sonde et le plasma. D'autre part ces sondes sont vite détériorées à cause de la grande réactivité du fluor dans le cas d'un plasma fluoré. Ceci nous amène alors à utiliser un autre moyen moins simple mais plus précis. Cette méthode est basée sur l'interférométrie microonde qui a l'avantage d'une bonne précision (voir fin du chapitre) et de ne pas présenter de contact physique avec le plasma.

Différentes méthodes utilisant les ondes hyperfréquences:

La propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu ionisé a été depuis longtemps largement exploitée par les expérimentateurs, soit pour sonder le milieu, soit pour connaître son emplacement dans l'espace comme dans le cas des techniques utilisées pour étudier les couches de l'ionosphère. Les méthodes utilisant ce phénomène varient selon le type de plasma et les dimensions de l'enceinte dans laquelle il est contenu. Parmi ces méthodes on distingue :

i) la méthode de la cavité résonnante [Pap 65]. Dans ce cas le plasma est enfermé dans une cavité et introduit une perturbation sur les paramètres caractérisant un mode de résonance de la cavité électromagnétique. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est plus valable lorsque la densité électronique est supérieure à 10^{12} cm^{-3} pour les fréquences utilisées.

ii) la méthode du guide d'onde [Pap 65]. Dans ce cas le plasma est introduit dans un guide d'onde et la propagation des ondes dans le guide est modifiée par la présence du plasma. L'exploitation de cette perturbation fournit certains paramètres du plasma. Cette méthode présente le même inconvénient que la précédente.

iii) La méthode utilisant les ondes en espace libre [Pap 65]. C'est cette méthode qui est utilisée dans notre cas et dont on va donner un bref résumé dans le prochain paragraphe. Elle nous permet

de mesurer des densités comprises entre 10^{10} et 10^{13} cm^{-3} . Ces valeurs limites dépendent de la fréquence de sondage et des dimensions du plasma.

2.1. INTERFÉROMÉTRIE MICROONDES UTILISANT LES ONDES EN ESPACE LIBRE

2.1.1. Principe de la méthode

Le principe de la méthode repose sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec un plasma. Les formulations mathématiques sont développées en détail dans les références [Pap 65] et [Sal 85]. Dans ce qui suit on va passer en revue les grandes lignes de la méthode.

Celle-ci consiste à mesurer le déphasage subit par une onde hyperfréquence lorsqu'elle traverse le plasma. Ce déphasage est dû au fait que le plasma constitue pour l'onde un milieu d'un certain indice qui est différent de celui de l'air à cause de la présence du gaz d'électrons dans le plasma. Dans notre cas, le déphasage causé par ce gaz d'électrons est mesurable. La connaissance de ce déphasage nous donne directement la valeur de la densité électronique selon l'expression suivante [Pap 65] :

$$n_e = \frac{2 \epsilon_0 m c \omega}{q^2 l} \Delta \phi \quad (2.1.1)$$

n_e étant la densité électronique, ϵ_0 la permittivité du vide, m la masse de l'électron, q sa charge, ω la pulsation de l'onde de sondage, l le diamètre du tube et $\Delta \phi$ le déphasage qu'a subit l'onde en traversant le plasma. Les unités sont exprimées en U.S.I. (unité système international).

Il faut rappeler que dans l'expression (2.1.1) n_e est obtenue en intégrant le profil de la densité électronique sur le diamètre du tube si on néglige l'épaisseur des gaines. Pour simplifier le problème, on suppose que

le plasma est homogène c'est à dire que n_e est constante. En résumé, la densité électronique calculée à l'aide de l'équation (2.1.1) est une moyenne sur le diamètre du tube.

2.1.2. Description pratique

En pratique la mesure du déphasage $\Delta \phi$ se fait de la manière suivante (voir figure 2.1.1):

Une diode Gunn génère une onde hyperfréquence (68 GHz) dont une partie traverse radialement le tube dans lequel sera créé le plasma, l'autre partie passe dans un bras de référence équipé d'un déphaseur commandé par un moteur pas à pas. On recueille par la suite le signal résultant de l'interférence des deux signaux qui correspond à la superposition des champs électriques associés aux deux ondes. Dans un premier temps, et sans plasma, on reconstitue un signal périodique (franges) en faisant varier régulièrement le chemin optique de l'onde qui traverse le bras de référence à l'aide du moteur pas à pas. Le signal enregistré qui correspond à une frange servira de signal de référence auquel on comparera le signal d'interférence obtenue en présence du plasma. Celui-ci est enregistré de la même manière. Puisque le plasma joue le rôle d'une lame possédant un certain indice, faisant décaler le système de franges, on mesure facilement le déphasage $\Delta \phi$.

Pour pouvoir mesurer convenablement le déphasage entre les deux signaux, on les lisse d'abord par une sinusoïde.

Condition d'utilisation de la méthode:

L'avantage de cette méthode est qu'elle ne perturbe pas le milieu qu'on veut sonder et qu'elle n'est pas perturbée par le milieu non plus. Par contre, l'un de ses inconvénients est qu'elle ne peut mesurer qu'une bande étroite de densité électronique. La borne inférieure ($\sim 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour

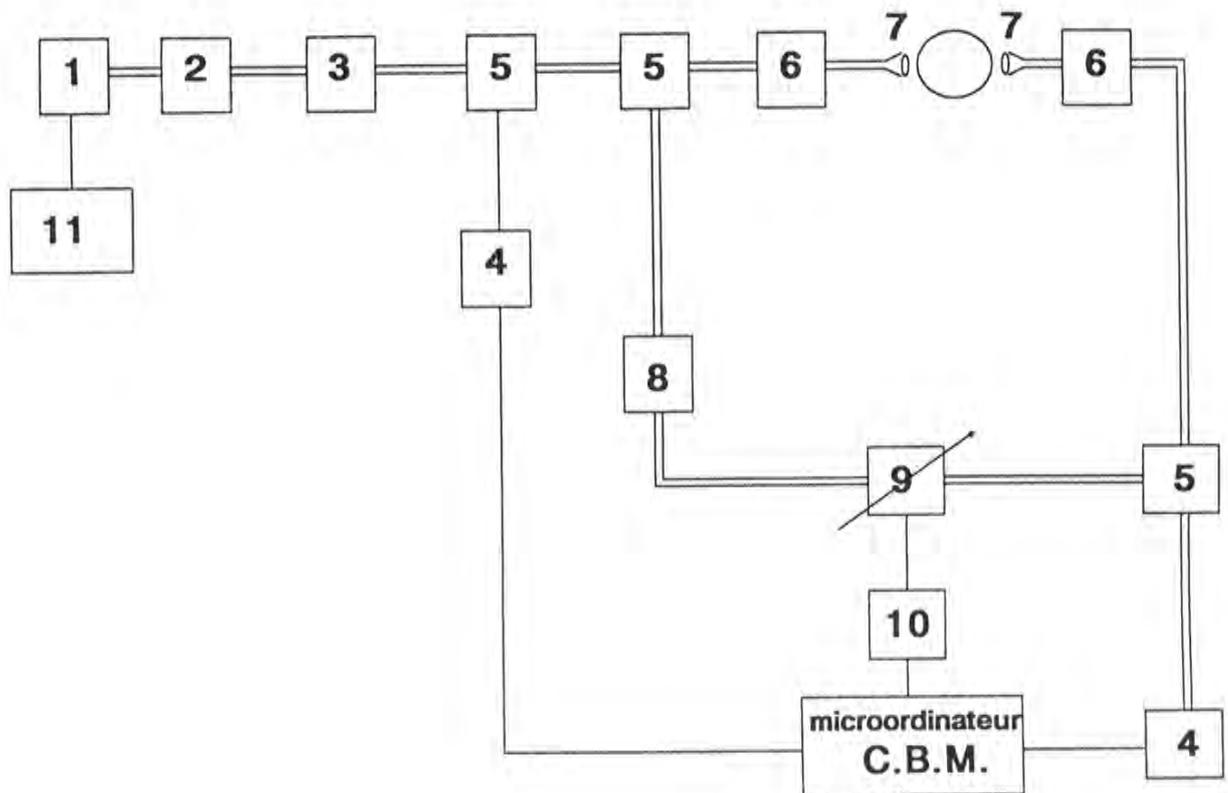


Figure 2.1. Montage interférométrique ; 1) diode Gunn (68 GHz) ; 2) isolateur en ferrite ; 3) ondomètre à absorption ; 4) détecteur (diodes 1 N 53, HA 19 4 couplées à une charge adaptée pour éviter les réflexions) ; 5) coupleurs directifs ; 6) adaptateurs guide rectangulaire-guide circulaire; 7) cornet et lentilles de Fresnel en teflon ; 8) atténuateur ; 9) déphaseur ; 10) moteur pas à pas ; 11) alimentation.

68 GHz) est déterminée par le déphasage minimum que l'on peut mesurer (de l'ordre de 1-2 °). La borne supérieure est déterminée par la coupure. En effet une onde ne peut pas se propager dans un milieu ionisé si sa fréquence est supérieure à la fréquence plasma. Comme la fréquence plasma est fonction de la densité électronique il existe une densité critique n_{ec} au delà de laquelle le plasma n'est plus transparent pour l'onde. Cette densité critique se calcule facilement par la relation

$$n_{ec} = \frac{m \epsilon_0 \omega^2}{q^2} \quad (2.2)$$

Dans nos conditions cette densité critique est de l'ordre de $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, qui est largement supérieure à la densité maximale qu'on peut atteindre dans notre réacteur. On voit qu'on peut changer cette borne supérieure en changeant la fréquence de l'onde de sondage.

On signalera que les deux tubes dans lesquels est créé le plasma sont constitués respectivement d'alumine et de pyrex qui sont des matériaux transparents pour l'onde utilisée ici.

Acquisition des données:

Le pilotage du dispositif expérimental a été fait à l'aide d'un microordinateur CBM Commodore avec un périphérique muni de cartes de conversion et de commande permettant de faire l'acquisition et le traitement des données et aussi de commander le générateur RF et le moteur pas à pas. Pour plus de détails se référer à [Sal 85].

2.2. RESULTATS DES MESURES

La durée du pulse plasma est de 4 ms. On constate que la plupart des grandeurs mesurées atteignent un régime quasi-stationnaire bien avant l'instant $t = 2$ ms après le début du pulse. C'est pour cette raison qu'on divisera l'ensemble des résultats en deux parties. Une première partie contiendra les résultats à l'instant $t = 2$ ms c'est à dire en régime stationnaire. Dans ce cas les variables seront la pression et la puissance RF. Dans la deuxième partie seront présentés quelques résultats typiques montrant l'évolution temporelle de la densité électronique.

2.2.1. Régime stationnaire

Plasma d'Ar-He :

La variation de la densité électronique en fonction de la puissance RF est représentée sur la figure 2.2.1. on constate une variation quasi linéaire avec une "cassure" autour de 600 W, correspondant probablement à un changement de régime de fonctionnement de la décharge. Il faut signaler que cette "cassure" n'est pas aussi nette que celle trouvée par Boswell et al [Bos 87] dans un réacteur où le système d'excitation est du même genre que le notre. Cependant il peut être attribué à un début de changement de régime de couplage entre la puissance RF et le plasma.

On remarque aussi que la densité électronique augmente avec la pression mais pas de façon linéaire. Ceci est compréhensible car l'augmentation de la pression peut être un obstacle pour l'efficacité de l'accélération des électrons. En effet si elle augmente le nombre de collisions d'ionisation, dégradent également l'énergie des électrons permettant cette ionisation. D'autre part elle peut changer la fréquence de collisions électrons-neutres qui jouent un rôle important dans l'efficacité d'ionisation dans les plasmas RF [Cha 80]. En effet elle détermine la phase des oscillations des électrons dans le plasma et par la suite leur aptitude à absorber l'énergie du champ RF et acquérir ainsi des vitesses assez grandes.

On note aussi qu'on atteint des degrés d'ionisation assez importants par rapport aux valeurs obtenues avec des réacteurs RIE (reactive ion etching) [Cha 80]. C'est l'un des avantages du réacteur utilisant notre plasma source car une forte densité plasma veut dire un taux de dissociation important des molécules composées de l'espèce réactive. A titre d'exemple pour une pression de 4 mTr (2 mTr d'Ar et 2 mTr d'He) le taux d'ionisation maximale correspondant à la puissance maximale qu'on a injectée dans le plasma est de $2.6 \cdot 10^{-2}$.

Plasma fluoré:

Lorsqu'on ajoute du fluor au mélange Ar-He, on voit une nette diminution de la densité électronique (environ 25 %) (voir figure 2.2.2) par rapport à la densité obtenue avec une même pression d'Ar-He pur. Cette chute est due à plusieurs facteurs qui sont les suivants :

i) la section efficace d'ionisation de Ar est plus élevée que celle de F surtout près du seuil dont les valeurs respectives sont 15.76 et 17.4 eV [Wie 69]. Ceci entraîne une plus grande facilité d'ioniser l'argon [Kri 88] que le fluor atomique [Hay 87]. Nous verrons d'autre part que la concentration de fluor moléculaire, dont le seuil d'ionisation est de l'ordre de 16 eV [Cen 72], est négligeable en régime stationnaire.

ii) la transmission de la puissance RF dépend de la nature du gaz car elle dépend de la fréquence de collision électron-neutre [Cha 80] qui dépend donc de la nature des particules neutres.

iii) la création des ions négatifs F^- au début de la décharge par attachement dissociatif [Hal 78] [McC 86] ($F_2 + e^- \rightarrow F^- + F$) introduit une perte d'électrons qui peuvent être vite restitués sous l'effet du détachement électronique ($e^- + F^- \rightarrow F + 2 e^-$). Cependant la recombinaison ionique (entre Ar^+ et F^- ou F_2^+ et F^-) est une voie de perte des ions négatifs mais cette fois les électrons ne seront plus restitués. Par conséquent la compétition entre le détachement électronique et la recombinaison ionique joue

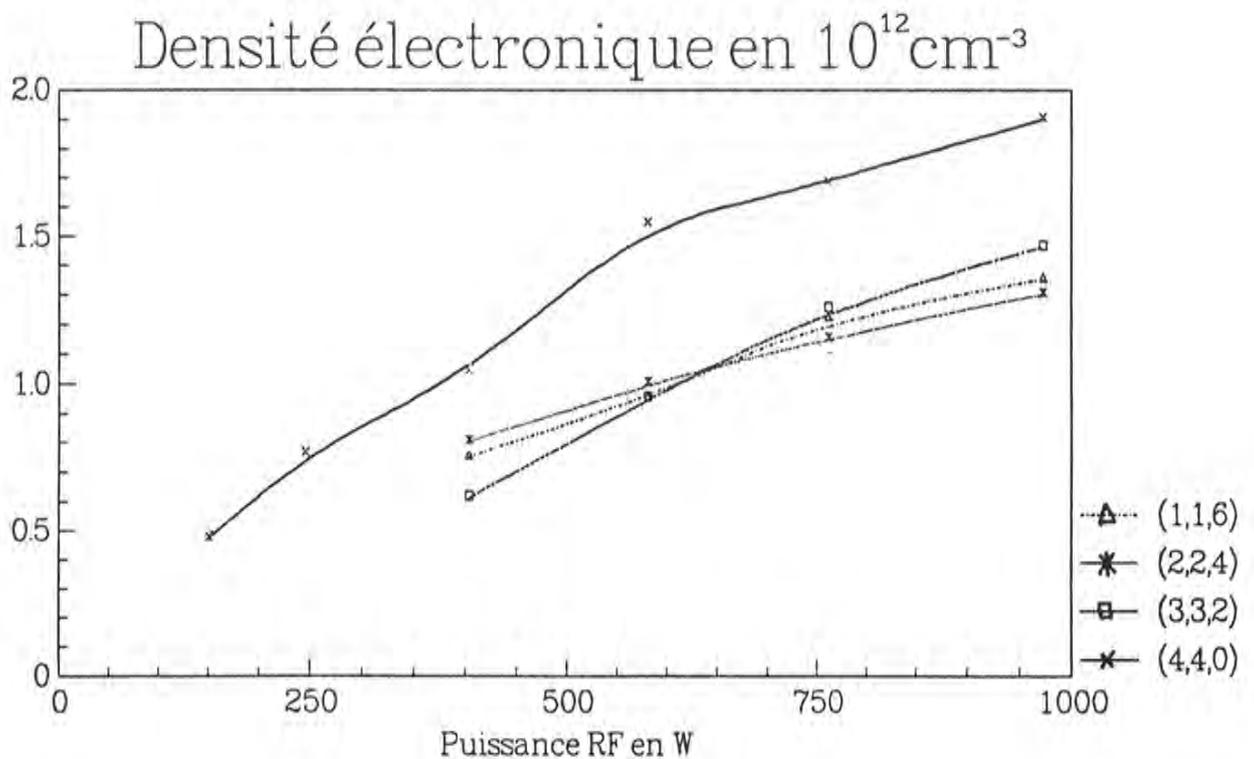
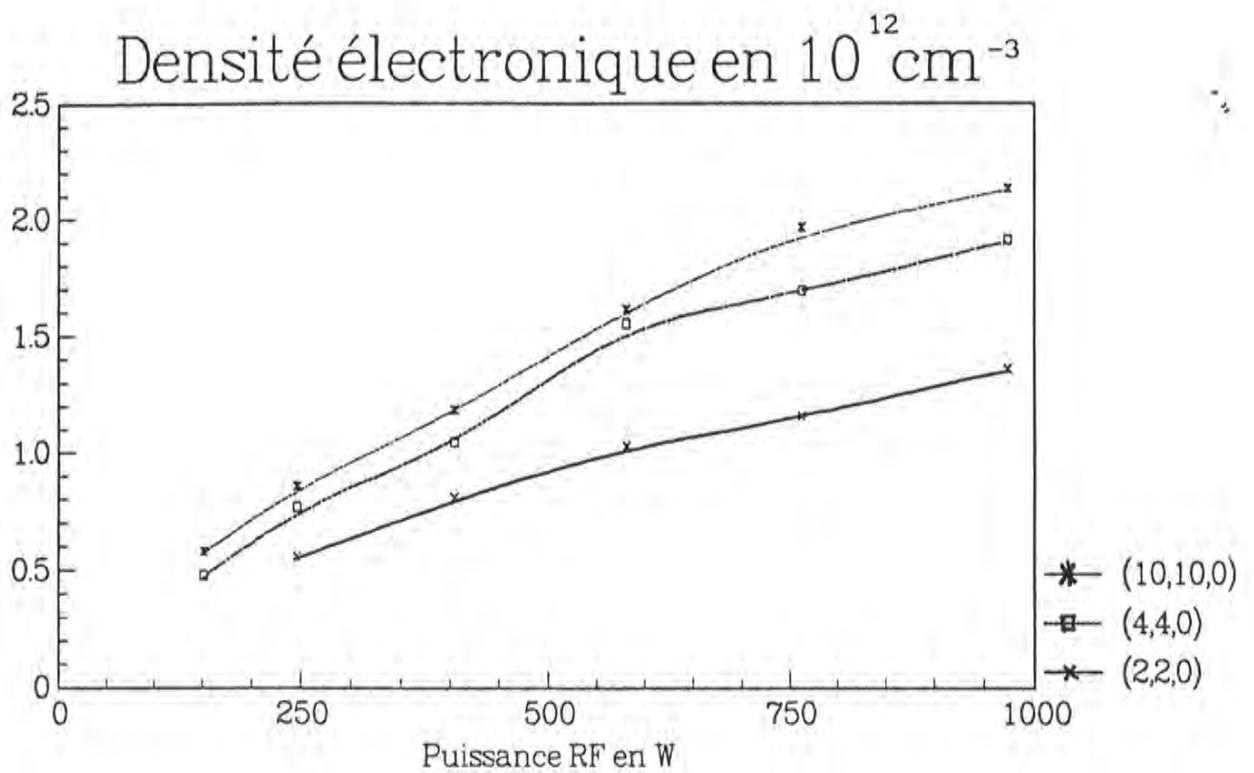


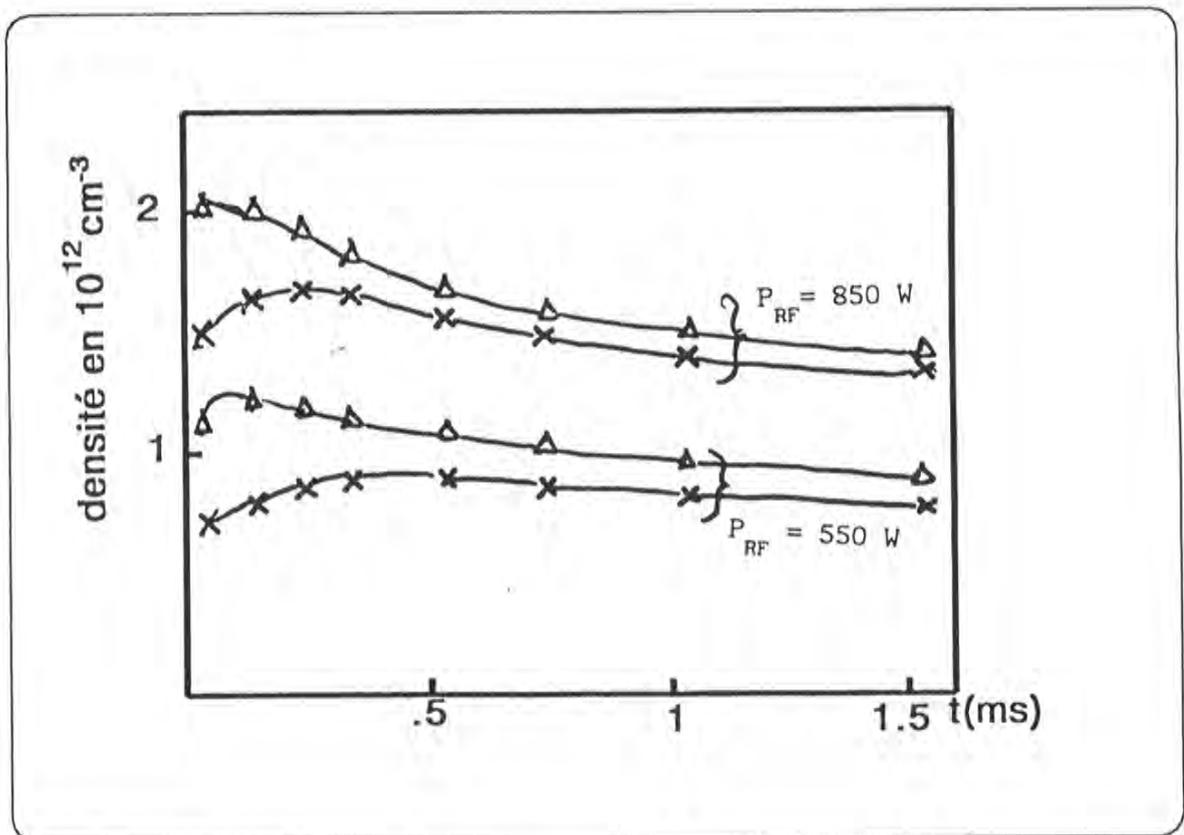
Figure 2.2.1. Densité électronique en fonction de la puissance RF pour différentes conditions de pression. $(x,y,z) \equiv$ Pression ($\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2$) (mTorr).

un rôle dans le bilan gain-perte d'électrons. D'autres processus sont aussi mis en jeu. Pour connaître l'importance des différents mécanismes conduisant à la génération ou la perte des électrons, il faut établir un bilan complet de ces mécanismes à l'aide d'un modèle cinétique. Ceci fera l'objet du chapitre V. Il faut signaler aussi que la présence d'ions négatifs au début du pulse modifie probablement la répartition et le module du champ électrique de charge d'espace dans la plasma et par conséquent la nature des gaines. Ce qui va entraîner un changement dans les processus d'apport d'ionisation et aussi un changement dans la transmission de la puissance RF au plasma si celle-ci se fait de manière capacitive.

2.2.2. Résolution temporelle :

Des mesures ont été faites à différents instants après le début du pulse plasma (à 0.1, 0.5, 1 et 2 ms).

On observe une nette différence entre le profil d'évolution temporelle de la densité électronique (n_e) d'un plasma d'Ar-He et celle d'un plasma d'Ar-He-F₂. Visiblement, dans un plasma fluoré n_e n'atteint son maximum qu'au bout de 500 μ s après le début du pulse, alors que pour un plasma d'Ar-He, n_e atteint son maximum dès les premières dizaines microsecondes. Ceci est essentiellement dû à l'attachement électronique de F₂ au début de la décharge. On constate donc que la cinétique de formation des électrons thermiques ne se fait pas de la même manière en présence qu'en absence du fluor. Ceci va être développé avec plus de détail dans le chapitre V.



- \triangle $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (2.8, 1.2, 0) \text{ mTorr.}$
 \times $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (1.5, 0.5, 2) \text{ mTorr.}$

Figure 2.2.2. Evolution de la densité électronique en fonction du temps pour différentes conditions de pression et de mélange de gaz.

Remarques:

i) Ces premiers résultats nous donnent un aperçu sur l'aspect du plasma. En effet, les valeurs du taux d'ionisation indiquent dans quelle catégorie se situe le plasma. Est-ce parmi les plasmas "intermédiaires" ou les plasmas faiblement ionisés? En fait la connaissance de la densité électronique seule ne peut nous donner ce renseignement, il faut connaître aussi la température électronique [Del 66]. Comme la température électronique est assez élevée (elle varie entre 3 et 7 eV selon les conditions expérimentales (cf chap IV)) on peut considérer notre plasma comme étant parmi ceux dit "intermédiaires". Ce sont des plasmas intermédiaires entre les plasmas faiblement ionisés et les plasmas fortement ionisés.

ii) En ce qui concerne la précision de la méthode, celle donnée par l'approximation contenue dans 2.1.1 est égale $(\omega/\omega_p)^4$ [Pap 65], ce qui est négligeable. Par contre les erreurs de mesure proviennent essentiellement du signal d'interférence recueilli et lissé par une série de Fourier au premier ordre. Il s'avère que dans certains cas le signal présente un léger écart par rapport à la sinusoïde. Mais en tous cas la précision reste autour de 5 %.

CHAPITRE 3

REGIME STATIONNAIRE :

DÉTERMINATION DE LA DENSITÉ DES ESPÈCES EXCITÉES

La spectroscopie d'émission est l'un des moyens les plus simples à utiliser techniquement. Ses applications sont très diverses. Son utilisation consiste soit en l'analyse du profil des raies, soit en la mesure des intensités des raies émises par le milieu considéré. Cette dernière technique combinée avec une calibration adéquate permet de remonter à la densité des espèces émettrices, même dans le cas où la radiation émise est partiellement réabsorbée dans le milieu mais à condition de connaître la densité des espèces absorbantes.

Dans le présent chapitre on va d'abord passer en revue les principes de l'actinométrie qui est l'un des moyens les plus simple de l'application de la spectroscopie d'émission, particulièrement dans le domaine des plasmas réactifs basse pression. Puis on donnera les résultats des densités de population des espèces excitées déduites soit directement à partir des intensités des raies, soit par la technique de l'auto-absorption ou par absorption laser.

On ne présentera que les résultats correspondant au régime

stationnaire c.à.d. à partir du moment où les paramètres du plasma restent à peu près constants et se stabilisent dans le temps. Dans notre cas l'instant $t = 2$ ms après le début de l'impulsion, satisfait largement cette condition.

3.1 Actinométrie:

Dans les plasmas de gravure, la densité de l'élément réactif (l'atome de fluor dans la majorité des cas) doit être connue car c'est un des paramètres qui détermine les caractéristiques de la gravure [Fla 83]. Or, l'atome de fluor peut provenir de sources diverses (molécules ou radicaux fluorés) qui sont plus ou moins riches en fluor selon le type de plasma. Celui ci est caractérisé par ses paramètres (T_e , T_{gaz} , n_e , ...) qui déterminent tous les processus conduisant à la production ou à la perte des atomes de fluor. Donc pour connaître la densité de ces atomes, la méthode la plus "naïve" est d'utiliser un modèle complet qui englobe tous les processus pouvant être mis en jeu et qui soit capable de prédire cette densité dans le temps et/ou dans l'espace. Dans le but de simplifier le problème Coburn et al [Cob 80] [Cob 81] suggèrent d'utiliser une méthode simple en exploitant la spectroscopie d'émission. Cette méthode, dite actinimétrique, dont on va décrire le principe, a été utilisée par la suite par de nombreux expérimentateurs, mais elle a aussi fait l'objet de quelques critiques. Nous discuterons de sa validité par la suite.

3.1.1. Principe de la méthode :

Supposant qu'on mesure l'intensité d'une raie émise par un niveau donné du fluor. Si on suppose que ce niveau est peuplé uniquement à partir du niveau fondamental par collision électronique et qu'il est dépeuplé uniquement par émission radiative, alors l'expression du signal détecté de la raie s'écrira comme suit :

$$I_F^{ij} = \alpha n_e k_{0i}^{exc}(F) N(F) \tau^{rad} A_{ij} \quad (3.1,1)$$

$$\text{avec } 1 / \tau^{\text{rad}} = A^{\text{rad}} = \sum_j A_{ij}$$

n_e étant la densité électronique, $k_{0i}^{\text{exc}}(\text{F})$ le coefficient d'excitation du niveau i de l'atome de fluor par collision électronique à partir du fondamental (0), $N(\text{F})$ la densité des atomes de fluor dans l'état fondamental et α est un coefficient de proportionnalité qui ne dépend que des conditions géométriques et de la réponse du spectromètre, τ^{rad} étant la durée de vie radiative du niveau supérieur i et A_{ij} la probabilité de transition correspondant à la transition radiative $i \rightarrow j$.

On voit que pour connaître la densité du fluor, on doit connaître à chaque fois la densité électronique ainsi que le coefficient d'excitation qui peut varier rapidement avec la température électronique. Ceci veut dire qu'on doit avoir tous les renseignements concernant la fonction de distribution en énergie des électrons. Pour éviter cette dépendance, Coburn et al [Cob 80], [Cob 81] et D'Agostino et al [d'Ag 81a], [d'Ag 81b] proposent de rajouter une faible quantité d'un gaz inerte appelé actinomètre (souvent l'Ar) et de mesurer l'intensité d'une raie émise par un niveau bien spécifique des atomes de ce gaz. Ce niveau doit satisfaire aux mêmes conditions que celui du fluor pour qu'il puisse s'écrire sous une forme similaire à (3.1.1). Dans ce cas le rapport de l'intensité de la raie du fluor I_{F} sur celle de l'argon I_{Ar} donne :

$$\frac{I_{\text{F}}}{I_{\text{Ar}}} = \beta \frac{k_{0i}^{\text{exc}}(\text{F}) N(\text{F})}{k_{0j}^{\text{exc}}(\text{Ar}) N(\text{Ar})} \quad (3.1.2)$$

β étant un coefficient constant qui ne dépend pas des paramètres de la décharge, $N(\text{Ar})$ la densité des atomes d'argon dans leur état fondamental et $k_{0n}^{\text{exc}}(\text{Ar})$ le coefficient d'excitation du niveau émetteur n de l'atome d'argon.

On voit donc que la seule dépendance avec les conditions de la décharge réside dans les coefficients d'excitation qui eux, dépendent de la température électronique (T_e). Or il suffit que les deux coefficients varient de la même façon en fonction de T_e pour que leur rapport dépende peu de T_e . Dans ce cas le rapport dans (3.1.2) sera quasiment constant et on peut

connaître de façon aisée la densité des atomes du fluor en valeur relative. D'autre part à l'aide d'une calibration (I_F , I_{Ar} , et β connues) et connaissant la densité électronique, on peut déduire de l'équation (3.1.1) appliquée à l'Ar le coefficient d'excitation du niveau émetteur de l'Ar et par la suite avoir un ordre de grandeur concernant la température électronique grâce aux données existant dans la littérature sur l'argon. Ainsi d'après l'équation (3.1.1) on peut alors déduire le coefficient d'excitation du fluor et connaître ensuite la densité des atomes de fluor grâce à (3.1.2).

3.1.2 Les points discutables de l'actinométrie :

L'actinométrie ne peut être utilisée de façon efficace que si certaines hypothèses qui sont les suivantes sont vérifiées :

i) le niveau émetteur de la raie du fluor ou d'argon doit être peuplé exclusivement à partir du fondamental.

ii) le dépeuplement du niveau en question doit être exclusivement radiatif sans qu'il y ait réabsorption de la lumière émise.

iii) pour que les deux coefficients d'excitation dans la relation (3.1.2) aient la même dépendance en fonction de la température électronique il faut que les sections efficaces d'excitation des deux niveaux en question aient des seuils d'énergie voisins et des dépendances avec l'énergie incidente de l'électron semblables.

Il est clair que les deux premières hypothèses peuvent être sujet de discussion. En effet dans certaines conditions les cascades radiatives peuvent être non négligeables dans le peuplement des niveaux supérieurs. D'autre part le peuplement des niveaux supérieurs peut être réalisé aussi à partir des niveaux inférieurs (ex. métastables) par collisions électroniques.

Il faut signaler aussi que le fluor existe aussi sous forme moléculaire, donc l'atome de fluor émetteur peut très bien provenir directement de la dissociation de la molécule par collisions électroniques.

Par conséquent la première hypothèse n'est pas forcément vérifiée. Ceci va être mis en évidence et discuté dans le chapitre V. Dans la suite de notre étude, la discussion de la validité de ces hypothèses aura une place non négligeable.

3.2 spectroscopie dans le visible :

3.2.1 description:

L'analyse de la lumière émise par le plasma se fait au centre du tube à travers un hublot en saphir. La lumière est transmise par une fibre optique à un monochromateur de distance focale 0.6 m. Il est couplé à un photomultiplicateur (PM) ayant une réponse spectrale de type S 20, étendu et refroidi par effet Peltier à -20°C afin de diminuer le courant d'obscurité et augmenter le rapport signal sur bruit. L'impédance de charge du PM varie entre 1 et 100 k Ω . Le PM est soumis à une tension qui varie entre 600 et 1000 V. Les signaux sont ensuite enregistrés sur un oscilloscope numérique de type Tektronix 2440.

Comme on travaille en régime impulsionnel, on peut ainsi observer l'évolution temporelle des intensités des raies au cours de l'impulsion plasma qui dure 4 ms. On constate que les intensités des raies atteignent un régime stationnaire au bout d'un temps qui dépend de la puissance couplée mais dans tous les cas inférieur à 2ms.

3.2.2. étalonnage des intensités des raies :

Pour obtenir des intensités des raies en valeur absolue, un étalonnage des signaux mesurés est nécessaire.

L'étalonnage est effectué à l'aide d'une lampe à ruban de tungstène chauffée à une température de 2610 °C. La mesure de la température a été faite par pyrométrie optique.

La densité spectrale de luminance \mathcal{E}_L du ruban de tungstène à une température T et à une longueur d'onde λ est reliée à celle du corps noir par la loi de Kirchoff

$$\mathcal{E}_L (\lambda, T) = a_\lambda (T) B_0 (\lambda, T) \quad (3.1.3)$$

$a_\lambda (T)$ étant l'émissivité du tungstène [Bil 63] et $B_0 (\lambda, T)$ la densité spectrale de luminance du corps noir

$$B_0 (\lambda, T) = \frac{2 h c^2}{\lambda^5 (\exp (h c / \lambda k T) - 1)} \quad (3.1.4)$$

h étant la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide et k la constante de Boltzmann. Ces constantes sont exprimées en unités S.I.

Le flux lumineux relatif à la lampe qu'on mesure à la sortie du spectromètre sera :

$$\phi_L (\lambda, T) = \alpha \mathcal{E}_L (\lambda, T) \Delta S \Delta \Omega \Delta \lambda_L \quad (3.1.5)$$

α est un facteur multiplicatif qui dépend des caractéristiques du spectromètre et du photomultiplicateur (P.M) (largeur des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre ,coefficient de réflexion des miroirs, efficacité du réseau, réponse du P.M. en longueur d'onde ,tension de l'alimentation du P.M., ect...).

ΔS est la surface que voit la fibre optique à travers une lentille placée par rapport à la fibre de manière à ce que le grandissement transversal de la lentille n'entraîne pas à un dépassement de la surface du ruban de tungstène de la lampe.

$\Delta\Omega$ est l'angle solide de collection des rayons lumineux par la lentille. Cette angle solide est gardé constant dans les deux cas ; avec plasma et avec lampe.

$\Delta\lambda_L$ est une largeur spectrale autour de λ sur laquelle l'intensité lumineuse a été intégrée.

D'autre part le flux lumineux, relatif au plasma, que l'on mesure à la sortie du spectromètre sera

$$\phi_p(\lambda) = \alpha \mathcal{E}_p(\lambda) \Delta S \Delta\Omega d \quad (3.1.6)$$

d étant le diamètre du tube.

Cette équation n'est valable que dans le cas où l'on suppose que le plasma est homogène sur le diamètre du tube. L'hypothèse précédente est acceptable grâce à la symétrie radiale de l'antenne R.F. L'avantage de cette approximation est qu'elle nous évite d'utiliser l'inversion d'Abel (difficile à optimiser) qui permet de retrouver le coefficient d'émission volumique à partir du coefficient d'émission surfacique dans le cas où le plasma a une configuration cylindrique.

Dans l'équation (3.1.6), $\mathcal{E}_p(\lambda)$ représente le coefficient d'émission volumique du plasma correspondant à une transition $i \rightarrow j$. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{E}_p(\lambda) = \frac{1}{4\pi} A_{ij} N_i \frac{h c}{\lambda} \quad (3.1.7)$$

N_i étant la densité de population du niveau émetteur i .

Dans l'équation (3.1.6), le flux total de la lumière du plasma correspondant à une raie d'une largeur à mi-hauteur effective $\Delta\lambda$ (due à l'appareil) peut s'écrire encore sous la forme suivante :

$$\phi_p(\lambda, T) = I_\lambda \Delta\lambda \quad (3.1.8)$$

I_λ étant l'intensité lumineuse mesurée au centre du profil de la raie. Ce

profil est triangulaire. C'est pour cette raison que l'équation (3.1.8) qui est une intégration de l'intensité sur tout le profil, se ramène à un simple produit.

En faisant le rapport des équations (3.1.5) et (3.1.6) et en utilisant l'équation (3.1.8) on trouve :

$$\mathcal{E}_p(\lambda) = \frac{I_\lambda \Delta\lambda \mathcal{E}_L(\lambda, T) \Delta\lambda_L}{\phi_L d} \quad (3.1.9)$$

et d'après l'équation (3.1.7) on déduit la densité du niveau i.

$$N_i = \frac{4\pi \lambda_{ij} I_\lambda \mathcal{E}_L(\lambda, T) \Delta\lambda_L}{h c A_{ij} \phi_L d} \quad (3.1.10)$$

D'autre part nous avons mesuré la variation du gain du P.M. en fonction de la tension d'alimentation V. Cette variation est de la forme $V^{7.92}$ entre 500 et 1000 Volt.

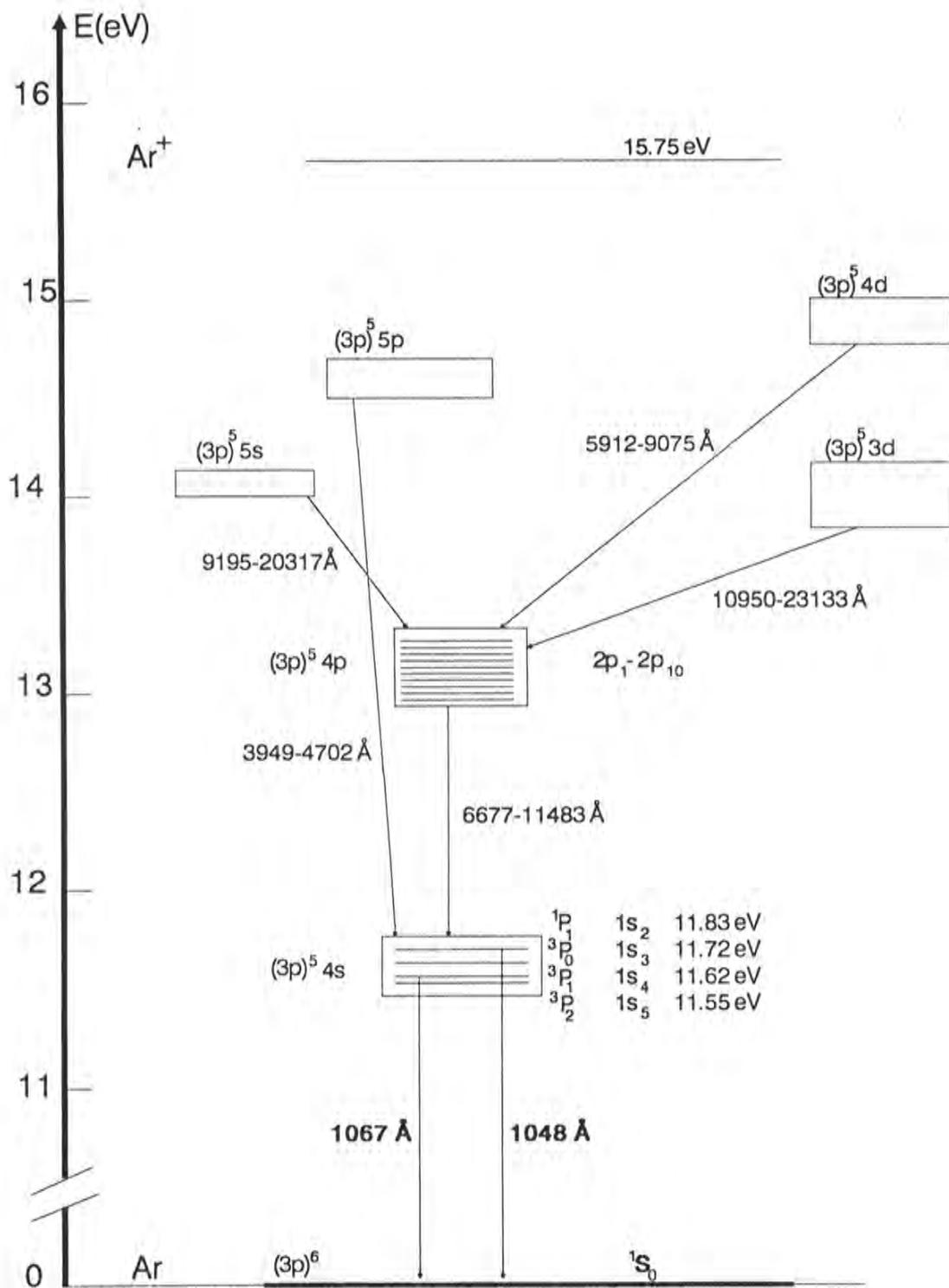


Figure 3.2.1. : Configuration des niveaux d'énergie de l'atome d'argon

3.2.3. Variation de la densité des niveaux supérieurs d'Ar, d'He et de F en fonction de la densité électronique :

RAIE D'ARGON :

A l'aide de l'étalonnage du spectromètre et du P.M. et à partir des intensités des raies, on a donc calculé la densité des niveaux émetteurs pour les différentes conditions de pression et de puissance.

Le diagramme d'énergie de l'atome d'argon est représenté sur la figure 3.2.1.

Pour l'argon on a mesuré la densité de population de neuf niveaux 4p parmi les dix existants. Le dixième niveau ($2p_{10}$ en notation de Paschen) émet des radiations dans l'infrarouge qu'on ne peut détecter avec le PM.

Les intensités de quelques raies émises par les niveaux plus élevés comme les 4d et 6s ont également été utilisées ainsi que des raies de l'ion d'argon une fois ionisé. Ces dernières sont les raies

$$\begin{aligned} & 480.6 \text{ nm } (4s({}^4P_{5/2}) - 4p({}^4P_{5/2})) \\ & 488.0 \text{ nm } (4s({}^2P_{3/2}) - 4p({}^2D_{5/2})) \\ & \text{et } 476.5 \text{ nm } (4s({}^2P_{1/2}) - 4p({}^2P_{3/2})). \end{aligned}$$

Les raies d'argon utilisées sont regroupées dans le tableau 3.2.1.

(oscillator strength ?)

λ (Å)	transition	$A_{ij} (10^7 \text{ s}^{-1})(*)$	$f_{ji} (*)$
8521	$1s_2 - 2p_4$	1.47	0.16
8424	$1s_4 - 2p_8$	2.33	0.431
8408	$1s_2 - 2p_3$	2.44	0.431
8264	$1s_2 - 2p_2$	1.68	0.172
8115	$1s_5 - 2p_9$	3.66	0.51
8103	$1s_4 - 2p_7$	2.77	0.273
8015	$1s_5 - 2p_8$	0.96	0.092
8006	$1s_4 - 2p_6$	0.468	0.075
7948	$1s_3 - 2p_4$	1.96	0.56
7635	$1s_5 - 2p_6$	2.74	0.239
7514	$1s_4 - 2p_5$	4.3	0.121
7503	$1s_2 - 2p_1$	4.72	0.133
7383	$1s_4 - 2p_3$	0.87	0.119
7372	$2p_9 - 4d'_4$	0.20	0.021
7272	$1s_4 - 2p_2$	0.20	0.0159
7206	$2p_3 - 3s_2$	0.258	0.0121
7147	$1s_5 - 2p_4$	0.065	0.0029
7067	$1s_5 - 2p_3$	0.395	0.0296
7030	$2p_9 - 3s_5$	0.278	0.0147
6965	$1s_5 - 2p_2$	0.67	0.0292
6677	$1s_4 - 2p_1$	0.024	$5.4 \cdot 10^{-4}$

Tableau 3.2.1. Les différentes raies d'argon utilisées.

(*) : [Wie 69]

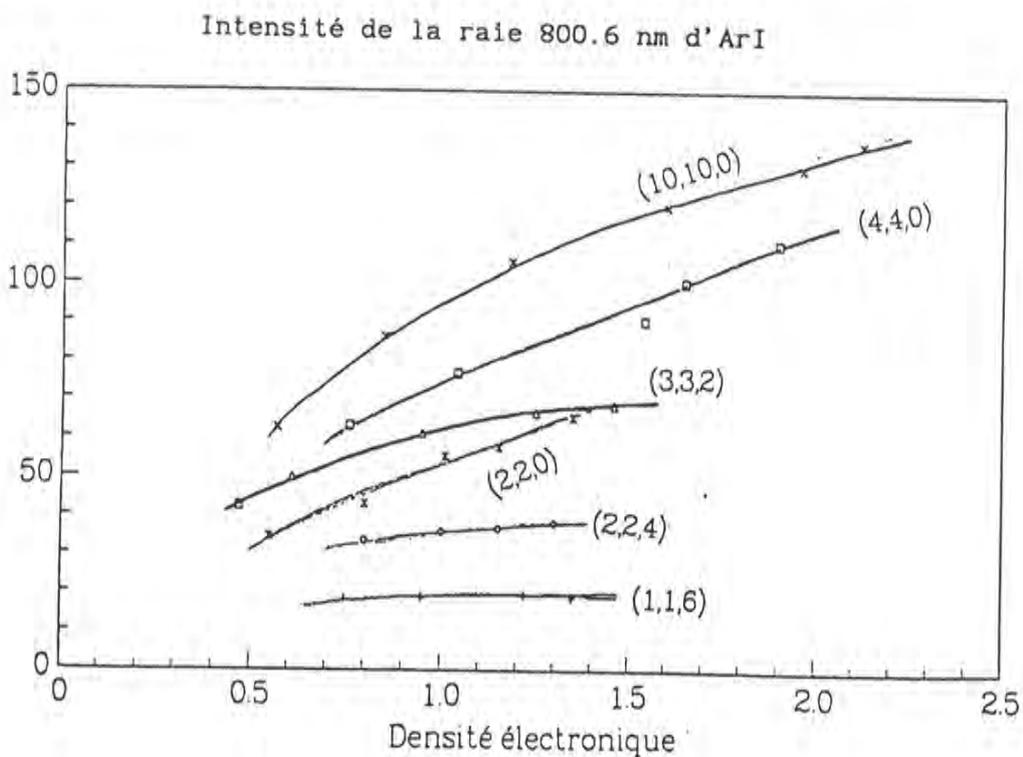
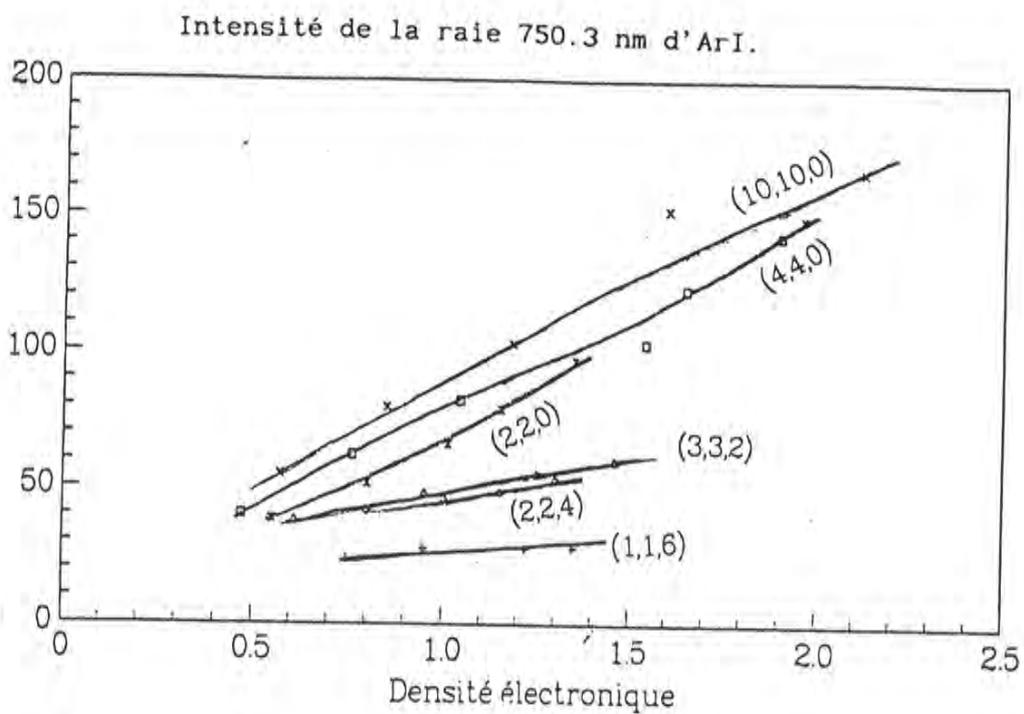
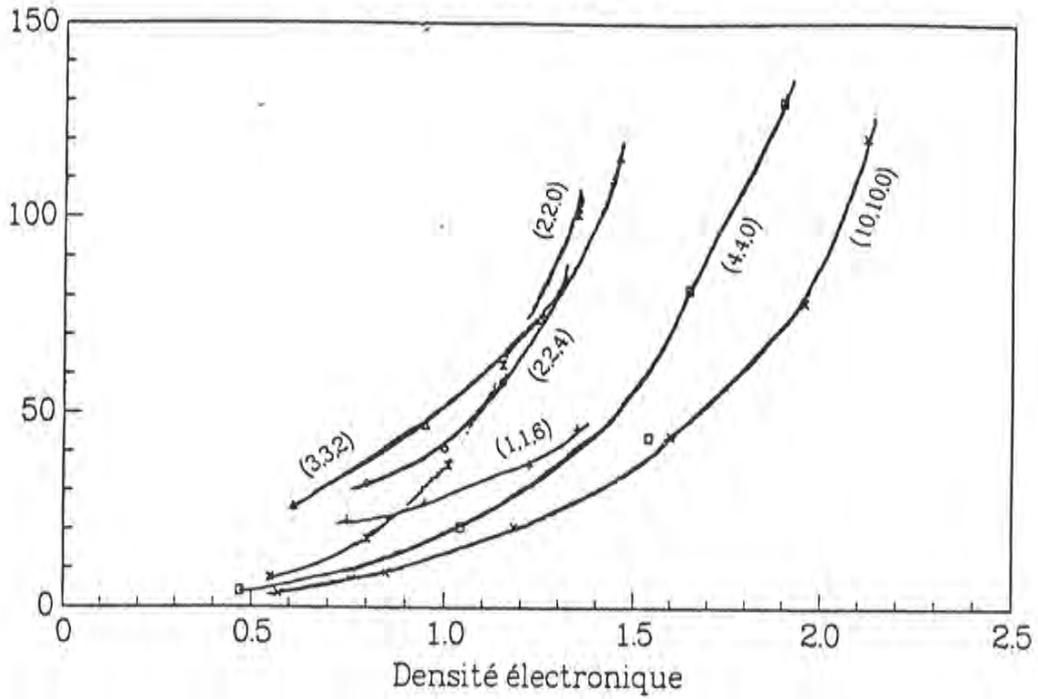


Figure 3.2.2. Variation de l'intensité de deux raies d'argon en fonction de la densité électronique (en 10^{12} cm^{-3}) pour différentes conditions de pression et de mélange de gaz.
 $(x, y, z) \equiv$ Pression (Ar, He, F_2) (mTorr)

Intensité de la raie 488 nm d'ArII



Intensité de la raie 480.6 nm d'ArII.

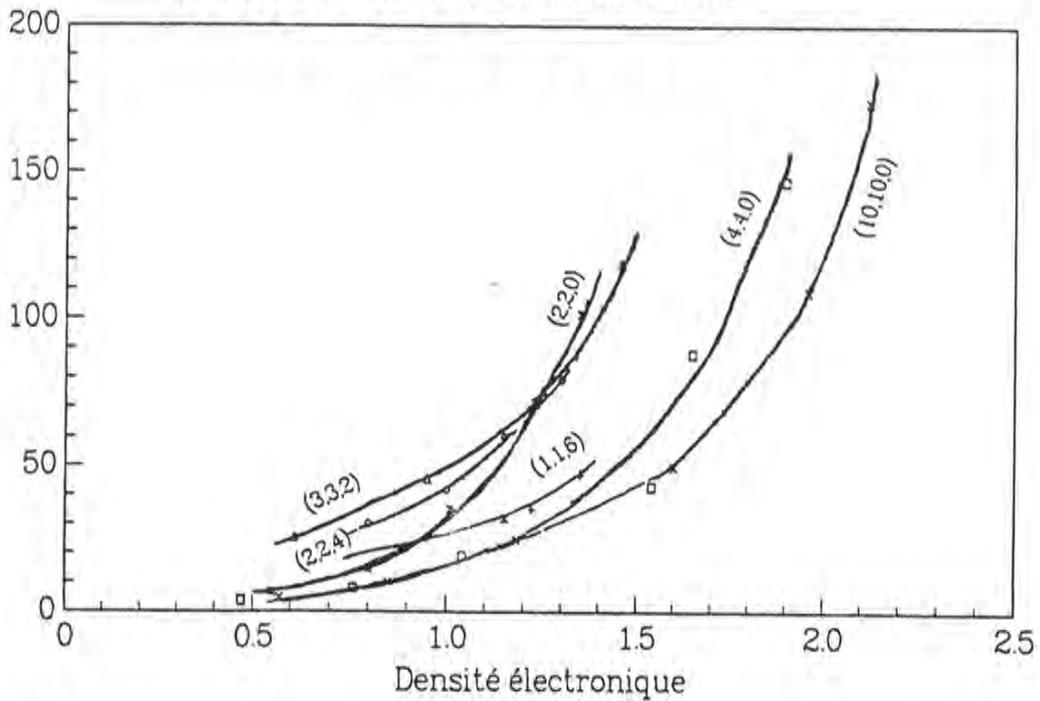


Figure 3.2.3. Variation de l'intensité de deux raies d'ArII en fonction de la densité électronique (en 10^{12} cm^{-3}) pour différentes conditions de pression et de mélange de gaz.
 (x, y, z) \equiv Pression (Ar, He, F₂) (mTorr)

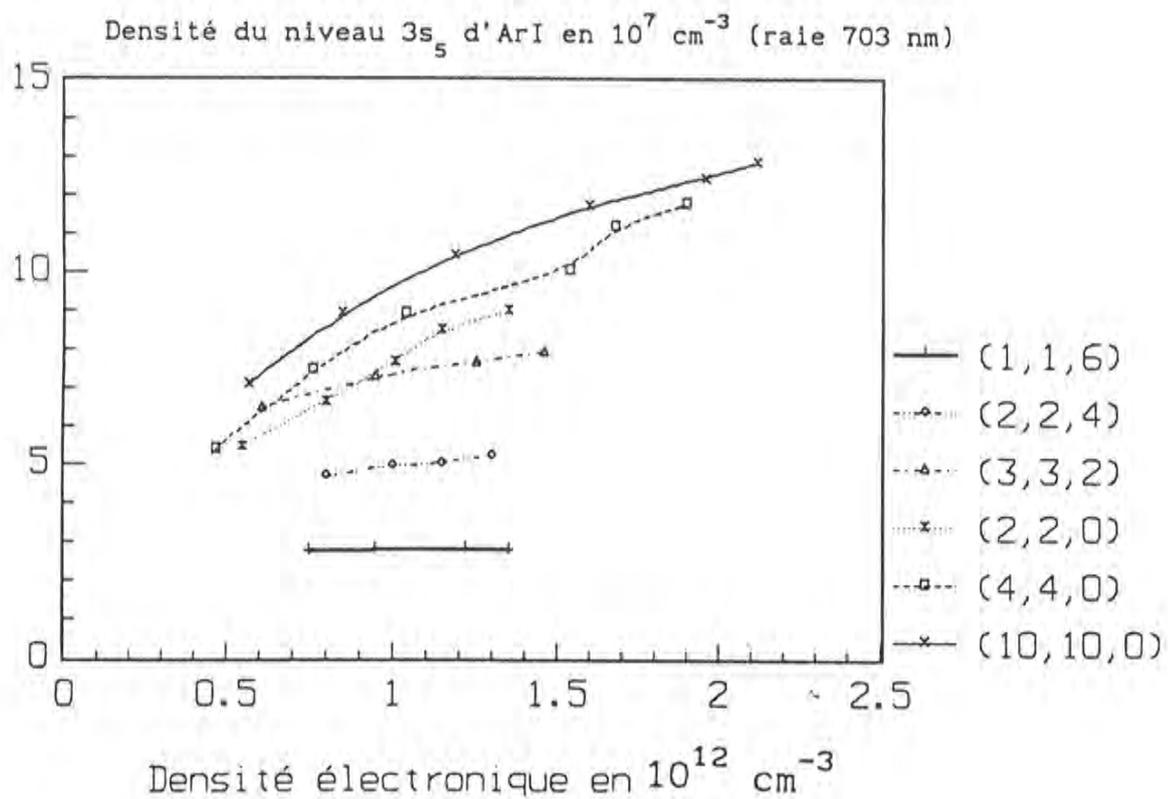
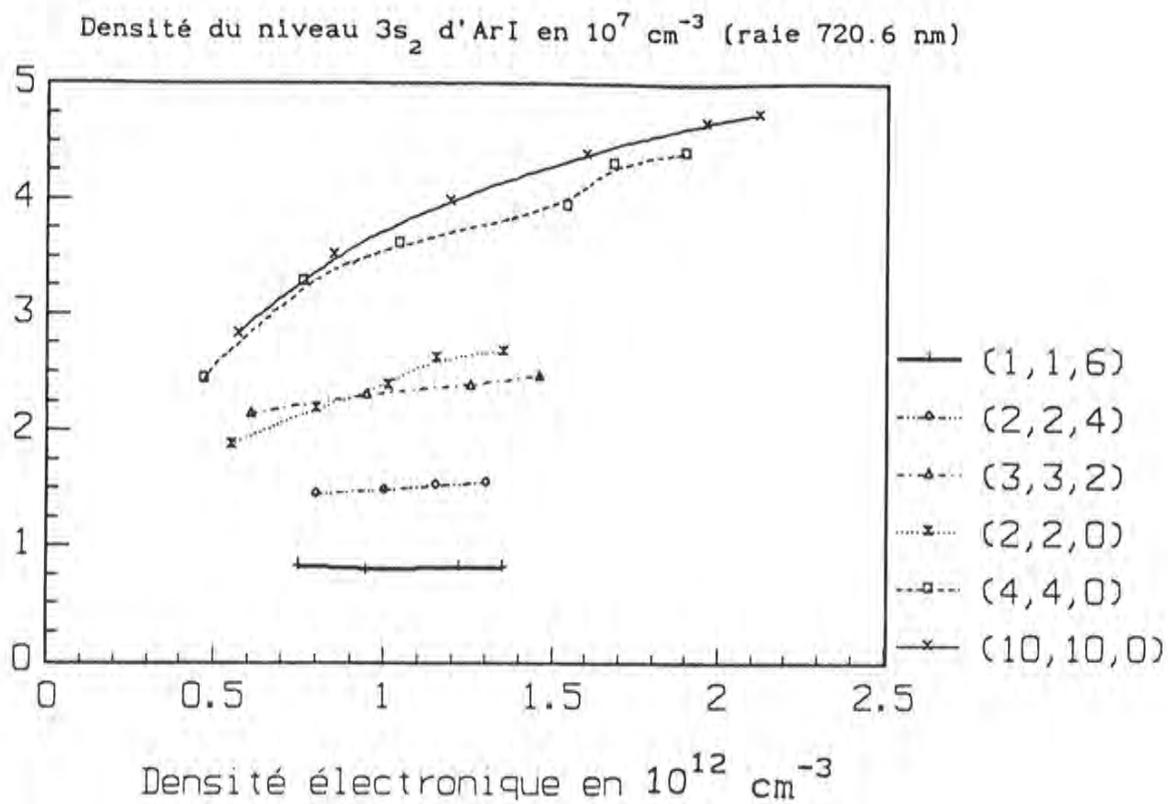


Figure 3.2.4 Variation de la densité de quelques niveaux des configurations $6s$ et $4d$ d'ArI, en fonction de densité électronique. $(x, y, z) \equiv$ Pression (Ar, He, F_2) (mTorr).

La concentration d'un niveau donné est déduite de l'équation (3.1.7) connaissant l'intensité d'une des raies qu'il émet. Lorsqu'il y'a réabsorption de la raie, il faut tenir compte de ce phénomène en multipliant la probabilité de transition par un facteur d'échappement qui dépend de l'épaisseur optique du plasma. On verra par la suite (cf § 3.3.) comment exploiter et utiliser ce phénomène. Comme on a un choix assez important de raies émises par les niveaux 4p, on sélectionne celles dont la réabsorption est quasiment négligeable pour en déduire la densité des niveaux correspondants. L'évolution de la densité de population de quelques niveaux 4p (d'ArI) est représentée sur les figures 3.2.2 et 3.2.3.

On remarque que la variation de l'intensité de la raie 750.3 nm ($I_{750.3}$) est linéaire en fonction de la densité électronique n_e . On voit qu'elle ne varie pas de façon régulière en fonction de la pression partielle d'argon. Par exemple $I_{750.3}$ est plus grande dans la condition (2,2,0) que dans (3,3,2). Pour expliquer cette "irrégularité" on peut d'abord émettre une hypothèse qui sera vérifiée par la suite dans le chapitre IV. On admet que le niveau émetteur de la raie 750.3 nm est peuplé majoritairement à partir du niveau fondamental. Dans ce cas l'intensité de la raie vérifie la relation (3.1.1) et alors admettre que la température électronique est plus élevée dans la condition (2,2,0) que dans la condition (3,3,2) (voir chapitre IV, figure 4.1.5) pour expliquer les variations observées.

La densité de population des niveaux situés plus haut en énergie que les niveaux 4p est représentée sur la figure 3.2.4. On remarque que l'évolution de la densité de ces niveaux (6s, 4d) en fonction de la puissance présente une variation moins rapide par rapport à celle des niveaux 4p. Ceci est du au rôle que jouent les électrons dans le peuplement des niveaux supérieurs à partir d'autres niveaux excités. Dans le cas de l'argon ce sont les niveaux 4s qui jouent le rôle de relais. Cette caractéristique leur est conférée grâce à leur concentration importante étant donnée leur longue durée de vie (métastables, résonnants piégés).

RAIE D'HELIUM :

λ (Å)	transition	A_{1j} (10^7s^{-1})	f_{ji}
3889	$2^3\text{S} - 3^3\text{P}$	0.95	0.064
5016	$2^1\text{S} - 3^1\text{P}$	1.34	0.151
5875	$2^3\text{P} - 3^3\text{D}$	7.06	0.609
6678	$2^1\text{P} - 3^1\text{D}$	6.38	0.711
7065	$2^3\text{P} - 3^3\text{S}$	2.78	0.069
7281	$2^1\text{P} - 3^1\text{S}$	1.81	0.048

Tableau 3.2.1 : Les différentes raies d'hélium mesurées.

Pour l'hélium on a mesuré les six raies émises par les six niveaux $n = 3$ (trois triplets 3^3S , 3^3P , 3^3D et trois singulets 3^1S , 3^1P , 3^1D) dont on a déduit les densités. Les caractéristiques de ces raies sont regroupées dans le tableau ci-dessus [Wie 69].

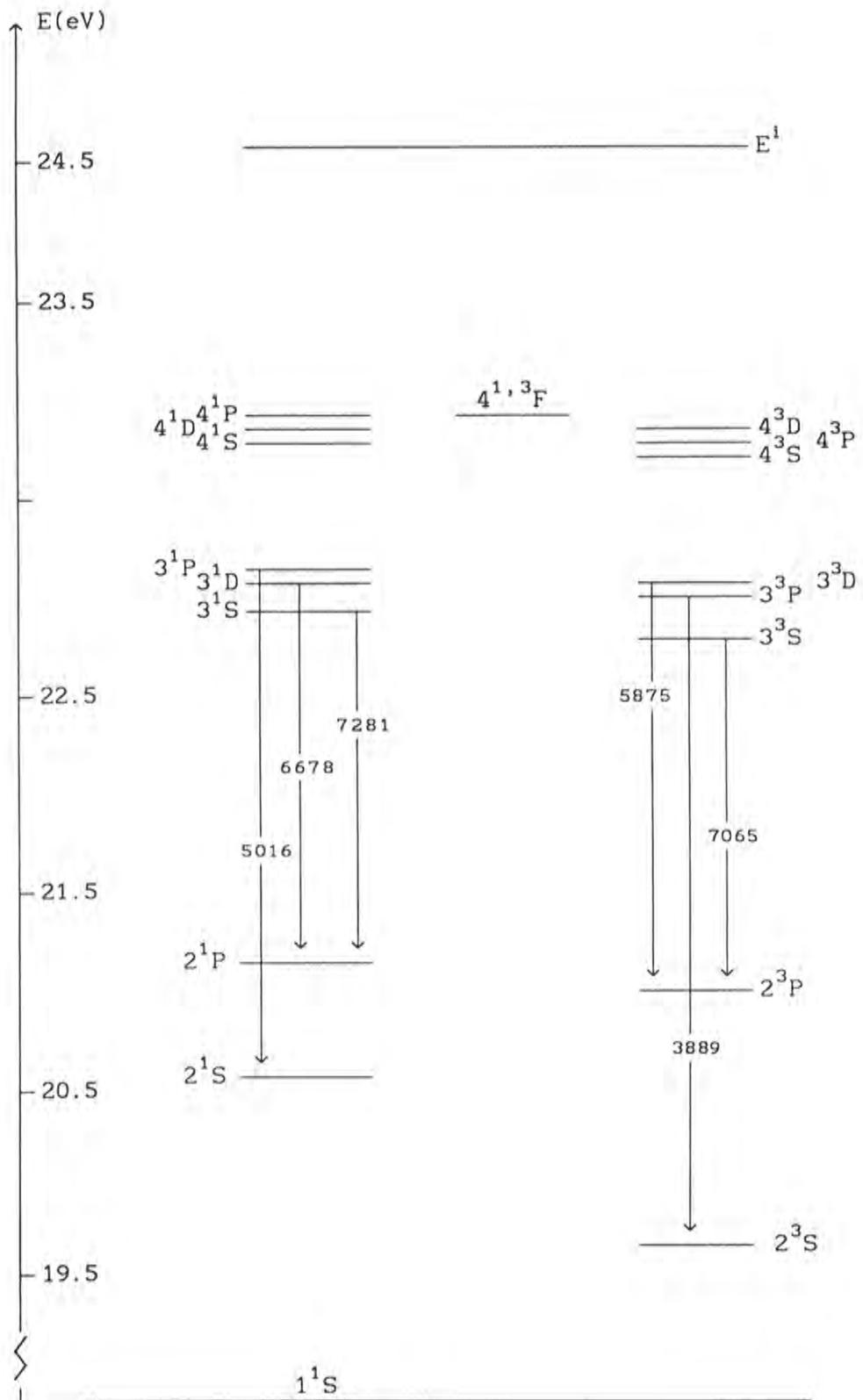


Diagramme d'énergie de l'hélium.

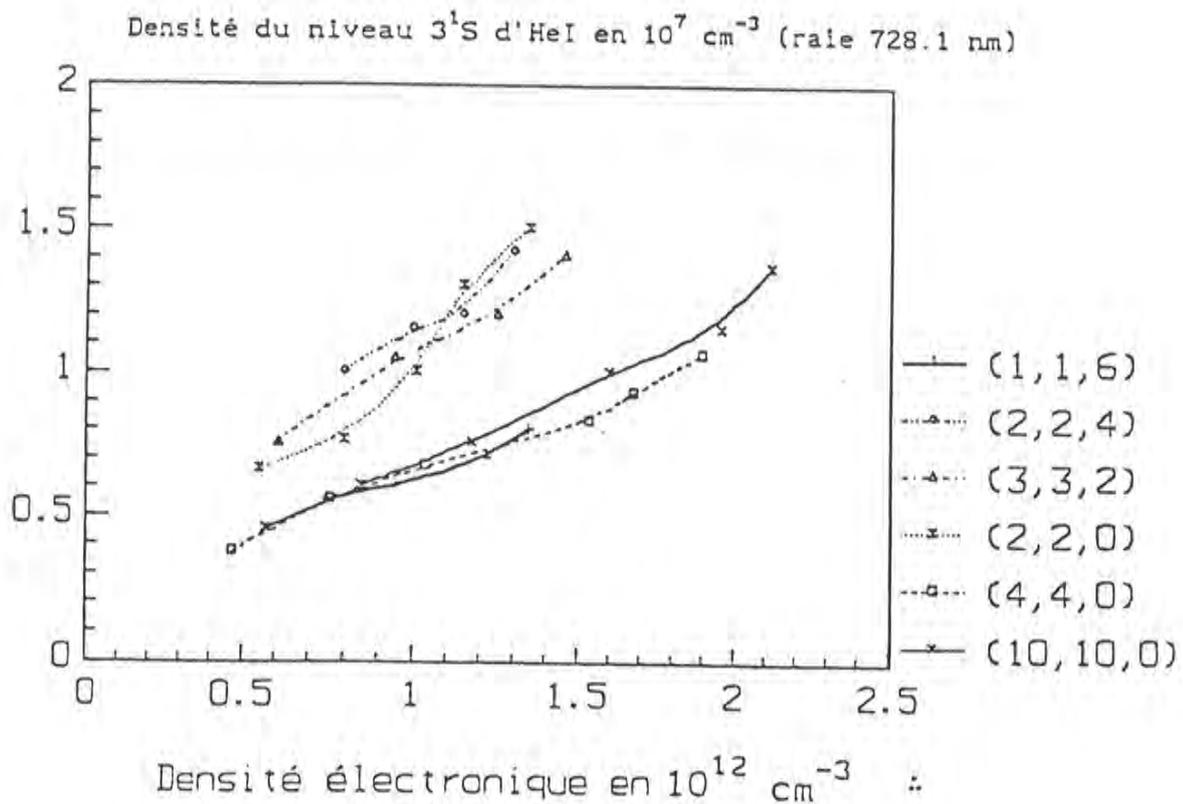
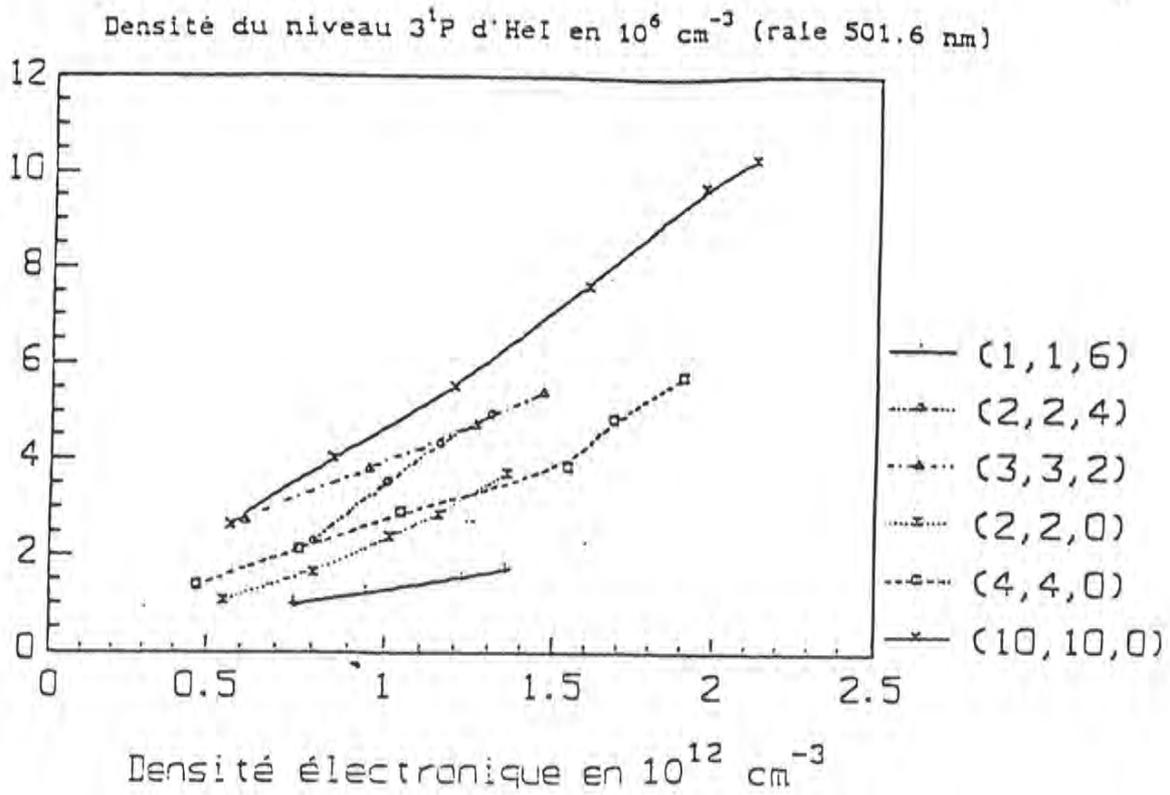


Figure 3.2.5 Variation de la densité de quelques niveaux d'hélium en fonction de la densité électronique.
 $(x, y, z) \equiv$ Pression (Ar, He, F_2) (mTorr)

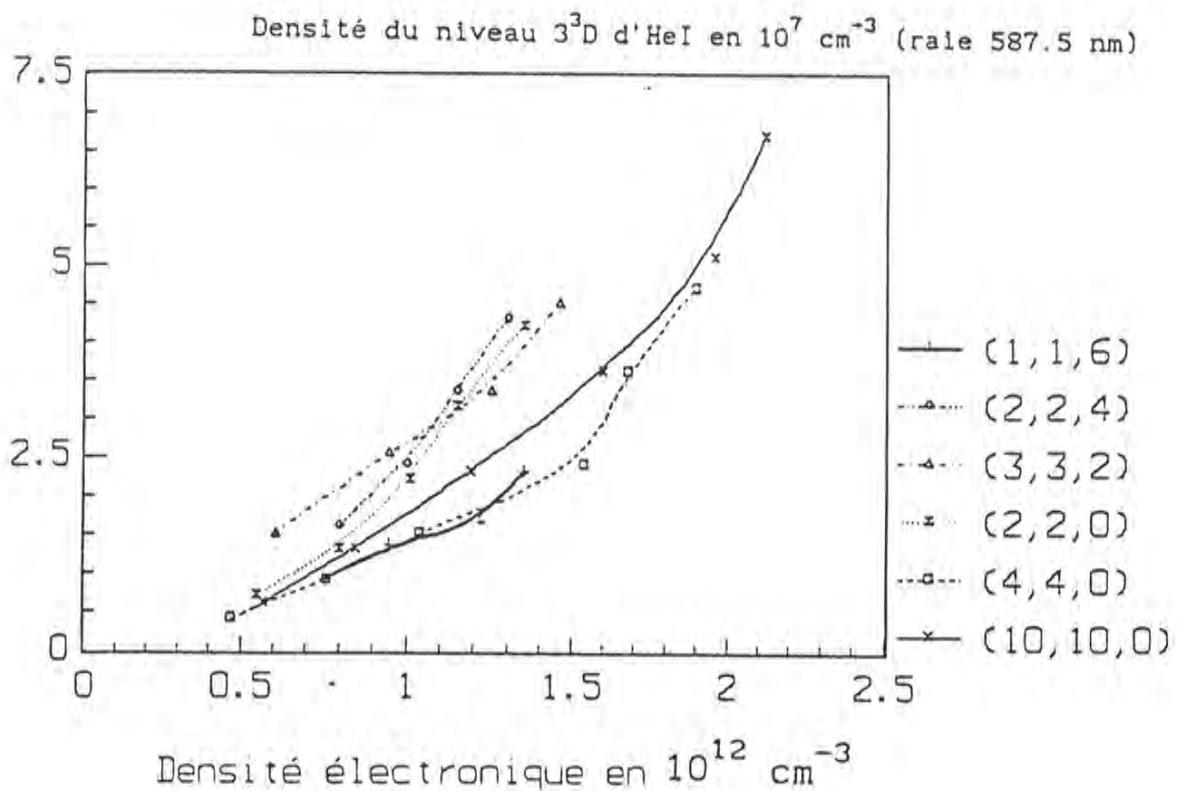
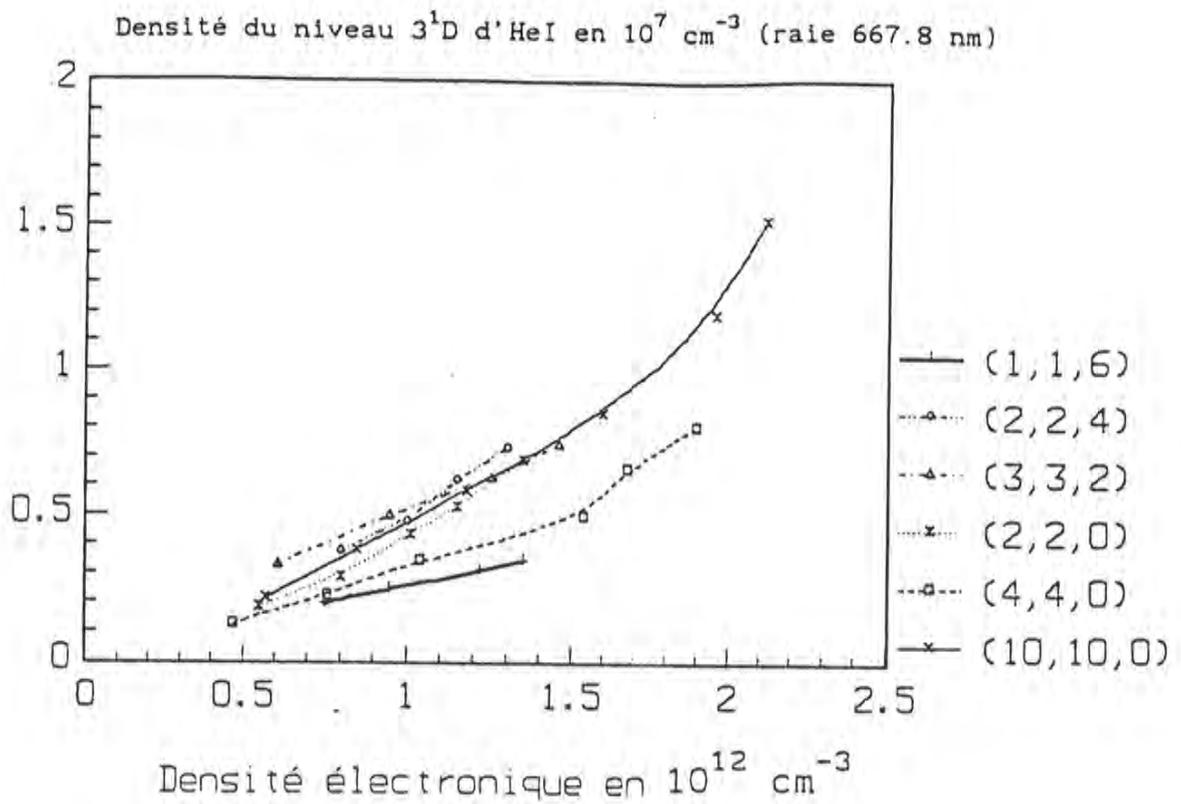


Figure 3.2.6 Variation de la densité de quelques niveaux d'hélium en fonction de la densité électronique.
 $(x, y, z) \equiv$ Pression (Ar, He, F₂) (mTorr)

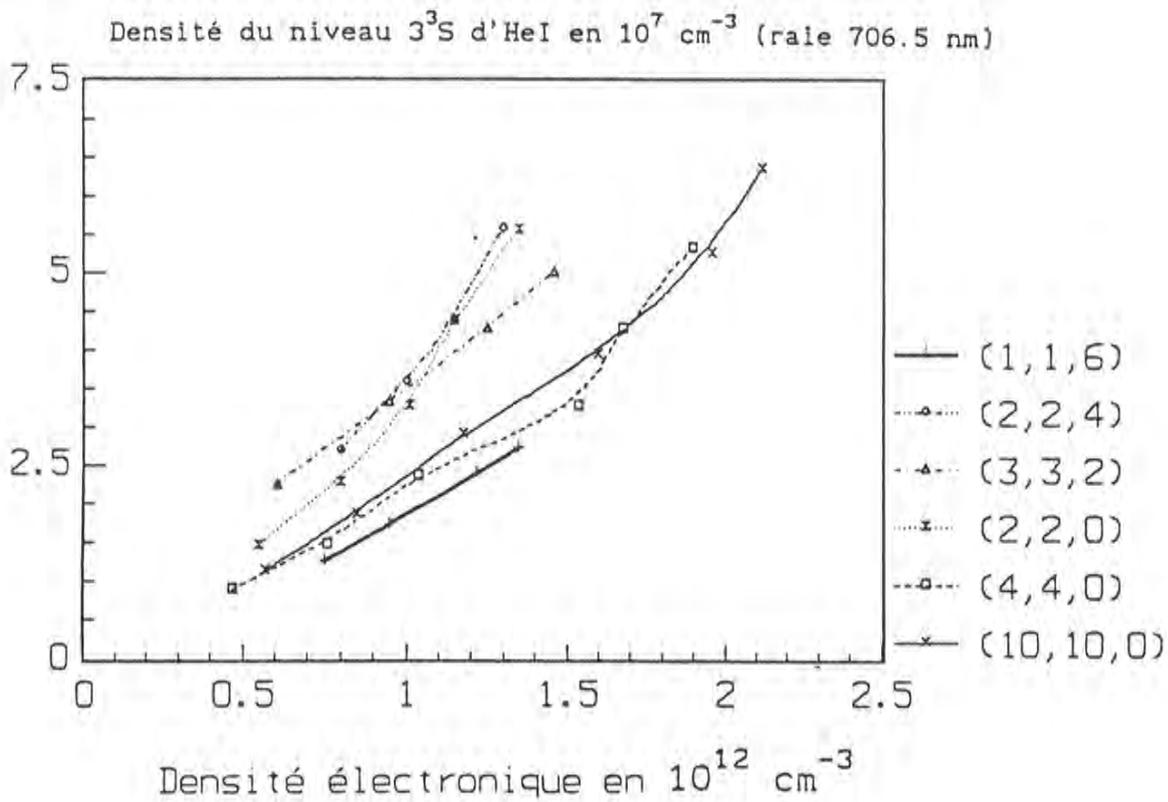
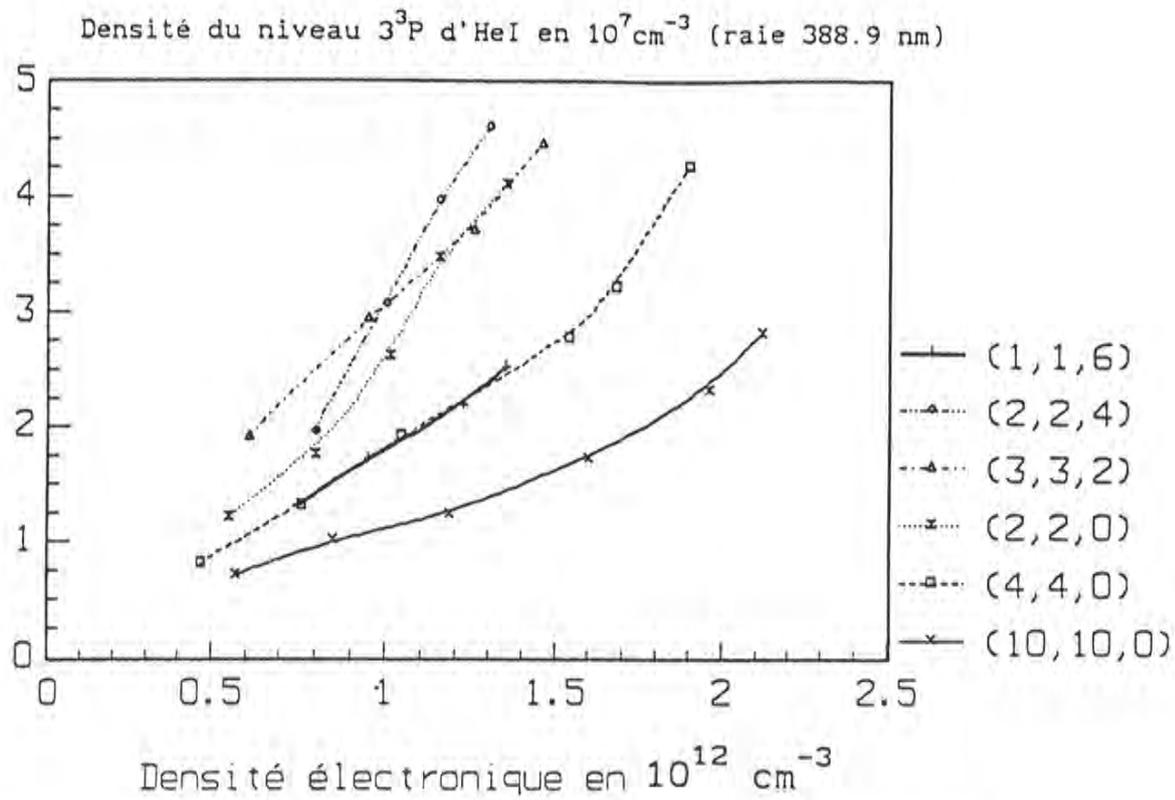


Figure 3.2.7 Variation de la densité de quelques niveaux d'hélium en fonction de la densité électronique.
 $(x, y, z) \equiv \text{Pression (Ar, He, F}_2\text{) (mTorr)}$

La variation de la densité des niveaux $n = 3$ d'hélium en fonction de la densité électronique est représentée sur les figures 3.2.5 et 3.2.6. on constate que le comportement des densités en fonction de la puissance ou de la pression varie selon la nature de la raie. On voit par exemple que la densité du 3^1P (raie 5016 Å) augmente avec la pression alors que ce n'est pas le cas pour le 3^3P . Ceci est sûrement dû au fait que le 3^1P est peuplé majoritairement à partir du fondamental.

On a mesuré aussi les intensités des raies émises par certains niveaux $n = 4$ et on en a déduit leur densité. Ces densités n'ont été mesurées que dans certaines conditions de pression et de puissance car le but de ces mesures était d'évaluer les cascades radiatives sur les niveaux $n = 2$ et de les comparer à celles provenant des niveaux $n = 3$. Les densités des niveaux $n = 4$ étaient nécessaires aussi pour évaluer l'échange d'excitation entre les niveaux $n = 3$ et $n = 4$ par collision électronique (cf chap IV).

RAIES DU FLUOR :

λ (Å)	E_i (eV)	E_j (eV)	transition	A_{ij} ($10^8 s^{-1}$)
6856	12.70	14.50	$3s^4P_{5/2} - 3p^4D_{7/2}^0$	0.45
7037	12.98	14.75	$3s^2P_{3/2} - 3p^2P_{3/2}^0$	0.38
7309	15.36	17.06	$3s^1^2D_{5/2} - 3p^1^2F_{7/2}^0$	0.47
7398	12.70	14.37	$3s^4P_{5/2} - 3p^4P_{5/2}^0$	0.25
7754	12.98	14.58	$3s^2P_{3/2} - 3p^2D_{5/2}^0$	0.35

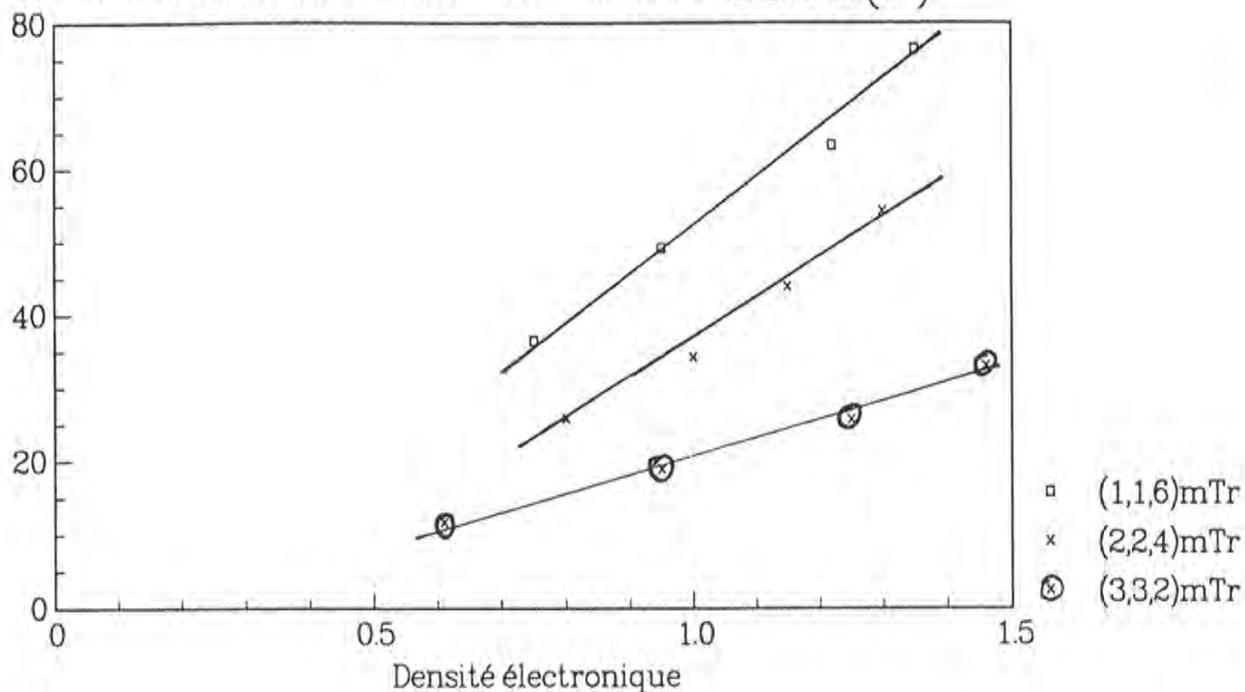
Tableau 3.2.2 Caractéristiques des raies de FI mesurées.

La plupart des raies de fluor que l'on a mesurées se rapportent aux transitions entre les configurations $3p - 3s$. Les raies utilisées sont regroupées dans le tableau précédant.

Parmi ces raies, on distingue la raie 7309 Å qui a la particularité d'être émise par un niveau "doublement" excité où le coeur est dans un état excité caractérisé par un nombre quantique total $J = 1/2$ alors que pour le fondamental, ce nombre vaut $3/2$. Cette caractéristique est probablement la raison amenant à un comportement différent du niveau émetteur de la raie 7309 Å qui va être exploitée par la suite comme un moyen de vérification de l'actinométrie (voir chapitre V, § 5.2.6).

On a représenté sur les figures 3.2.6 et 3.2.7 l'évolution de la densité des niveaux émetteurs de ces raies en fonction de la densité électronique. On remarque que leur variation est quasiment linéaire et que leur intensité est assez bien proportionnelle à la concentration du fluor.

Intensité de la raie 6856(F)



Intensité de la raie 7037(F)

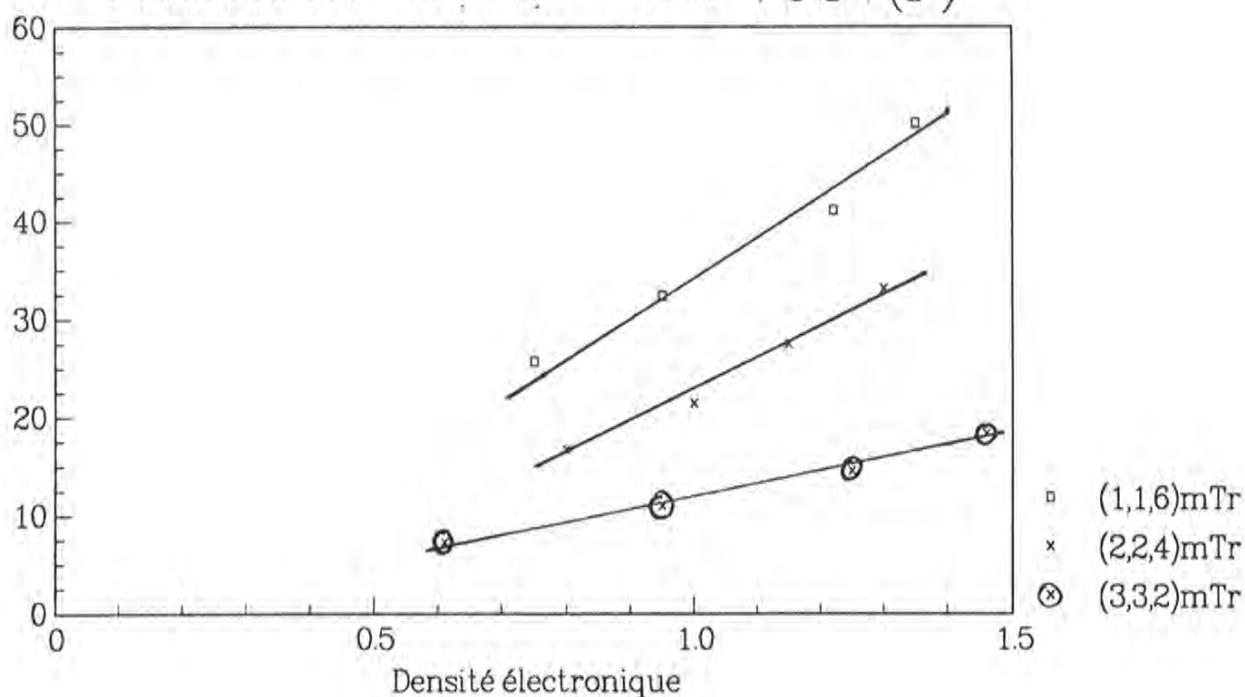


Figure 3.2.9. Variation de l'intensité de quelques raies de fluor en fonction de la densité électronique (en 10^{12} cm^{-3}).
 (x,y,z) \equiv Pression (Ar,He,F₂) (mTorr).

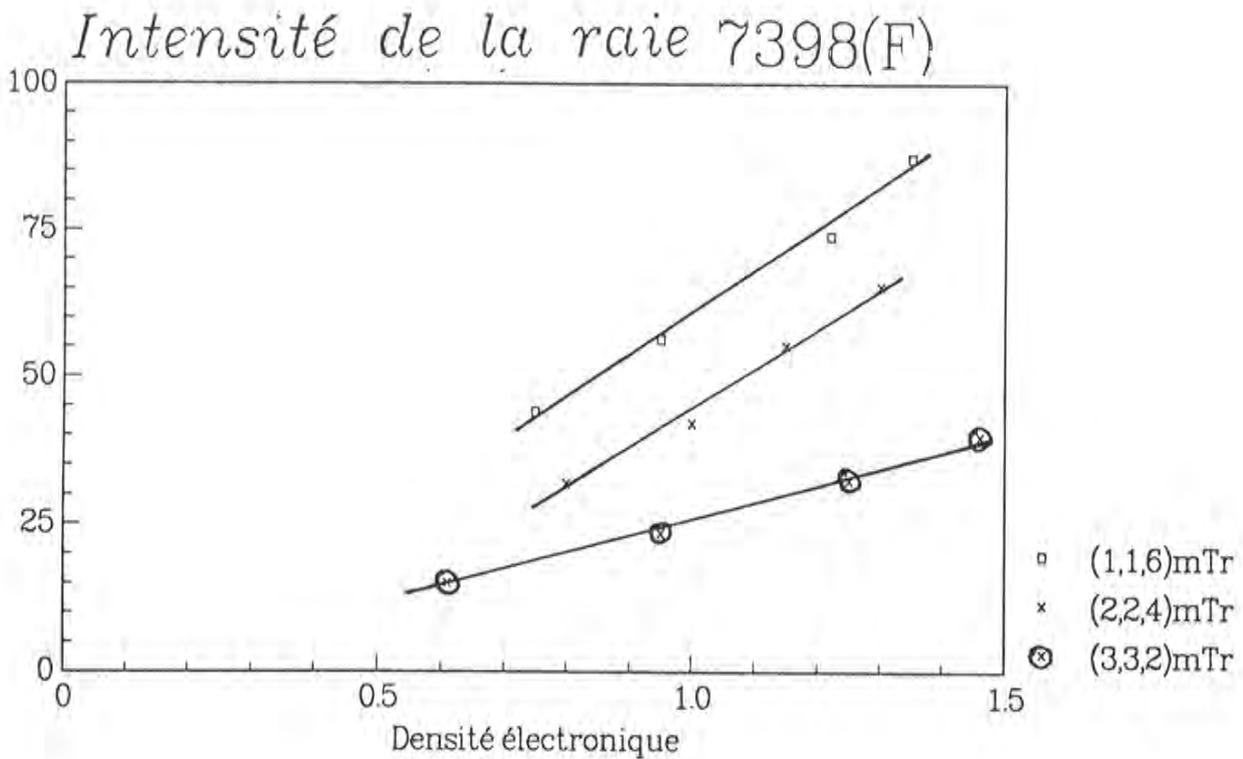
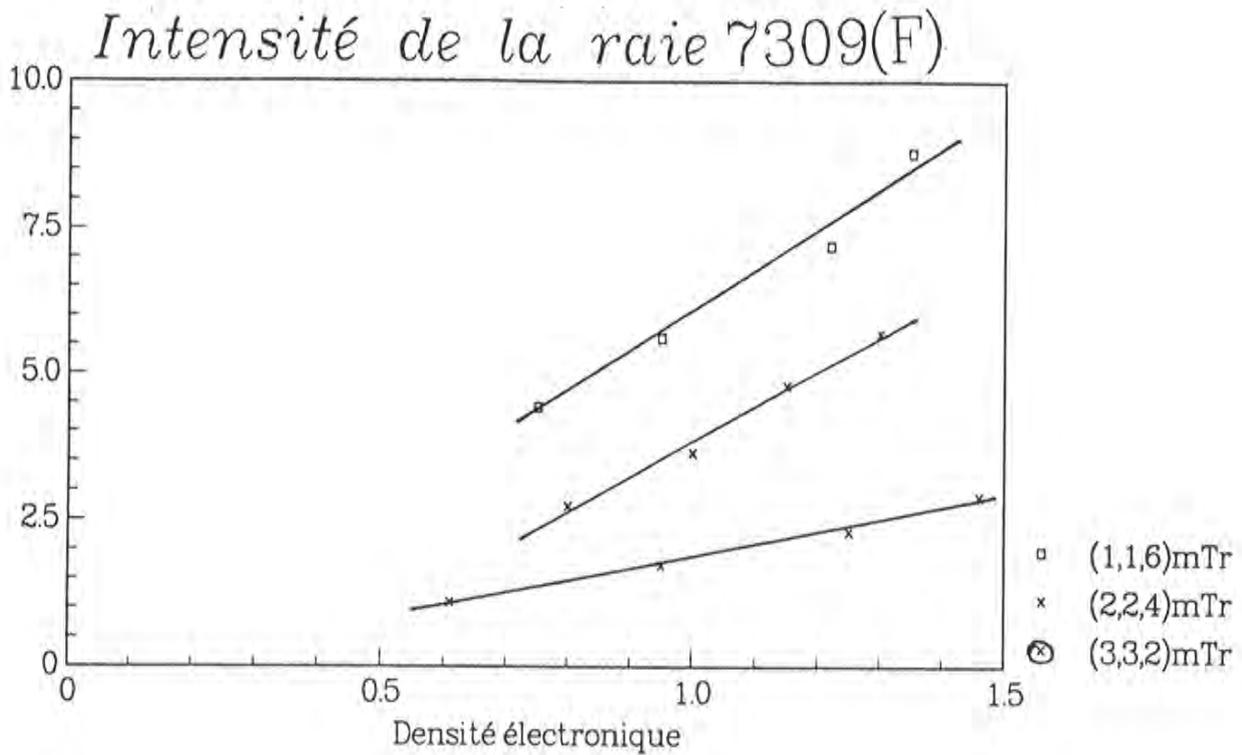


Figure 3.2.9. Variation de l'intensité de quelques raies de fluor en fonction de la densité électronique (en 10^{12} cm^{-3}).
 (x,y,z) \equiv Pression (Ar,He,F₂) (mTorr).

3.2.4. Raies de quelques impuretés

On a observé quelques raies de certaines impuretés comme l'oxygène (7771 Å) et l'hydrogène (H_{α} : 6562 Å).

1) l'hydrogène :

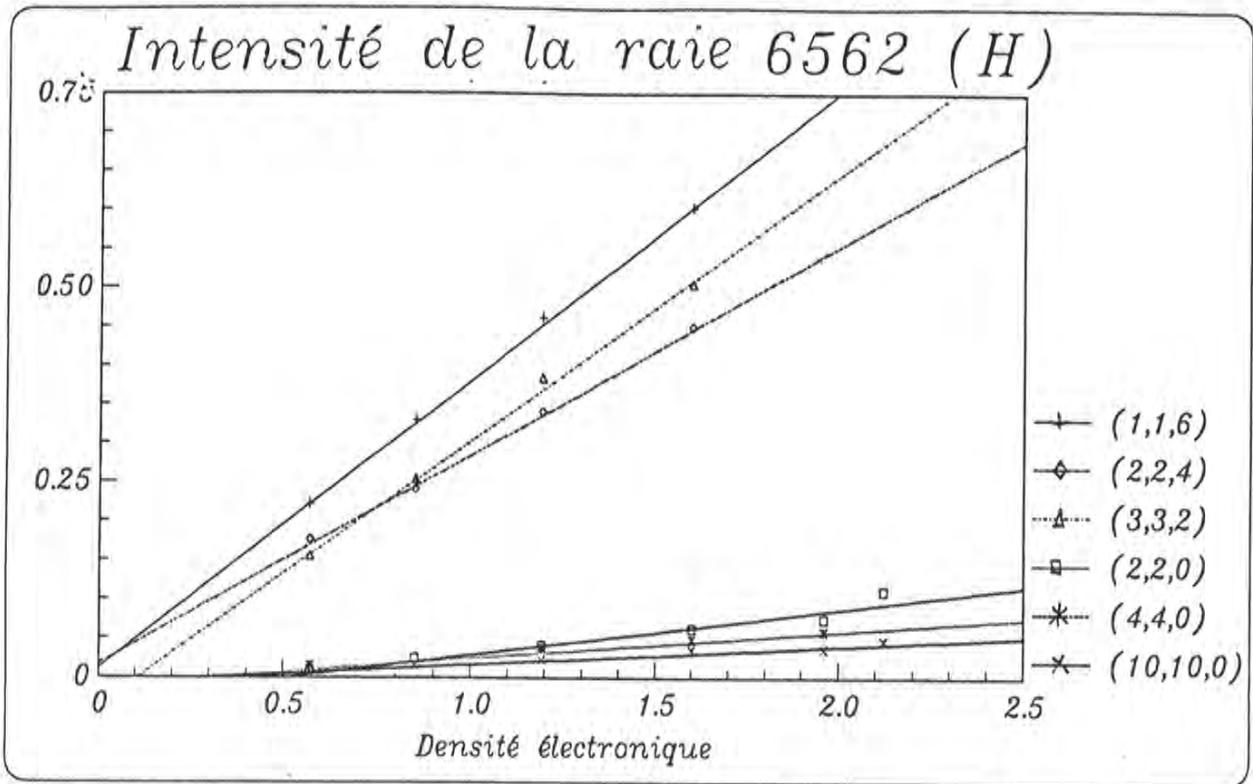
On remarque sur la figure 3.2.10 que la densité de l'hydrogène augmente au fur et à mesure qu'on ajoute du fluor. Ceci prouve qu'il provient essentiellement de la bouteille du fluor sous forme d'acide fluorhydrique (HF) malgré l'utilisation d'un purificateur (voir figure 1.2). La quantité d'hydrogène en impureté (provenant des hydrocarbures de pompes et des parois) est très faible devant celle provenant de HF car l'augmentation de l'intensité de la raie H_{α} en présence de fluor qu'on observe sur la figure 3.2.8 ne peut être expliquée que par une augmentation de la densité d'hydrogène. En effet, on voit par exemple que l'intensité de la raie est plus importante dans la condition (3,3,2) que (2,2,0) alors que la température électronique est plus élevée dans cette dernière (voir § 4.1.6).

A partir de la densité du niveau émetteur de la raie H_{α} on peut estimer la pression partielle de l'Hydrogène présent dans la décharge. En effet si on admet que le niveau émetteur est peuplé essentiellement à partir du niveau fondamental, la densité N_0 de ce dernier vérifie la relation suivante :

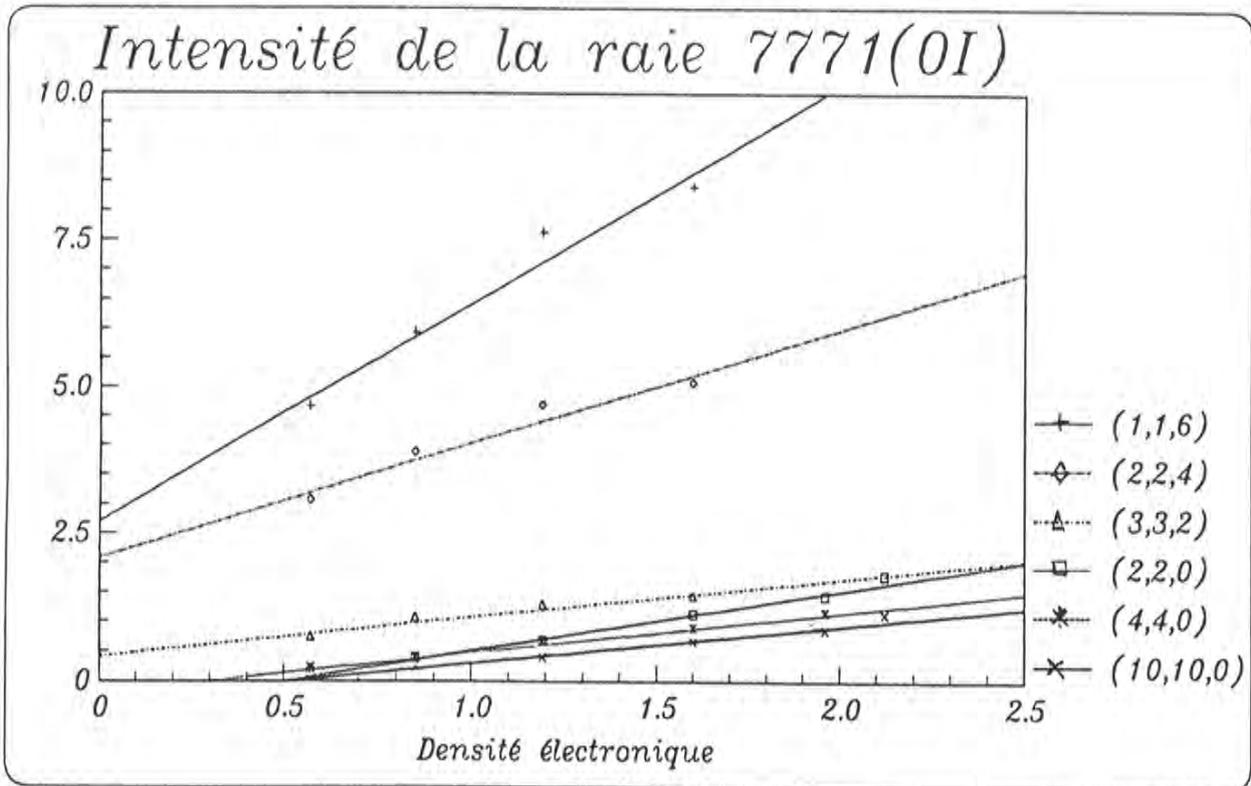
$$N_0 = \frac{N_1}{k_0^i n_e \tau_i} \quad (3.2.1)$$

où k_0^i est le coefficient d'excitation du niveau émetteur i à partir du niveau fondamental [Jan 87], n_e la densité électronique et τ_i la durée de vie radiative du niveau émetteur.

Ainsi en présence du fluor la pression partielle de l'hydrogène atteint au maximum quelques centièmes de millitars



6562



7771

Figure 3.2.10. Variation de l'intensité de la raie H_{α} et d'une raie d'oxygène en fonction de la densité électronique (en 10^{12} cm^{-3}) pour différentes conditions en présence et en absence du fluor. $(x,y,z) \equiv$ Pression (Ar,He,F₂) (mTorr)

ii) l'oxygène:

D'après l'évolution de l'intensité de la raie 7771 Å, on constate que la présence de l'oxygène dans la décharge est favorisée par le fluor. Dans notre cas la seule source abondante en oxygène est le tube en alumine (Al_2O_3) qui peut libérer des atomes d'oxygène de deux façons possibles. La première l'érosion due au bombardement ionique due à l'accélération des ions dans la gaine. Cet effet est favorisé par l'augmentation de la puissance RF car dans ce cas la tension de gaine augmente. La seconde voie de production d'oxygène provient de la réaction chimique du fluor avec les parois. Cette réaction chimique est en quelque sorte activée et accélérée par le bombardement ionique qui rend les parois plus "chaudes". Par conséquent l'oxygène sera d'autant plus abondant que la quantité de fluor augmente et que la puissance RF augmente. Ce qui explique la variation de la densité du niveau émetteur de la raie 7771 Å (OI) en fonction des conditions de la décharge qui est représentée sur la Figure 3.2.10.

Ceci est corroboré par le fait que la surface interne du tube d'alumine change d'aspect après une longue durée de fonctionnement. Elle acquiert une couleur noire qui correspond à AlF_3 sauf pour les endroits situés en face des points chauds de l'antenne où la présence d' AlF_3 n'est pas visible. La pulvérisation plus intense à cause du bombardement ionique nettoie en permanence la surface et laisse probablement l'alumine libérer de l'oxygène.

3.3. AUTO-ABSORPTION :

Lorsqu'un photon est émis par un atome, il peut être réabsorbé par l'un des atomes voisins de la même espèce. A la limite du plasma on obtient donc un rayonnement dont l'intensité est devenue plus faible à cause du piégeage partiel qu'il a subi au cours de son trajet. Ce phénomène appelé auto-absorption peut être rencontré dans presque toutes les décharges même celles fonctionnant à basse pression.

Dans nos conditions, la réabsorption de la lumière émise par les atomes d'argon est mesurable et est d'autant plus grande que les forces d'oscillateur des raies en question sont grandes. Dans le cas de l'argon, l'exploitation de cette réabsorption, en mesurant le rapport de deux raies bien choisies, nous permet de remonter à la densité des quatre niveaux de la configuration 4s.

3.3.1 Principe de la méthode :

Pour simplifier le problème on suppose que le plasma est homogène dans la direction d'observation. Dans ce cas les coefficients d'émission et d'absorption sont indépendants des coordonnées spatiales.

Soit la densité spectrale de rayonnement $\rho(\nu)$ telle que $\rho(\nu)d\nu$ soit l'énergie de radiation par unité de volume dans l'intervalle de fréquence $d\nu$. L'absorption dans un intervalle de distance dx est proportionnelle à la densité de radiation $\rho(\nu)$ ainsi qu'au coefficient d'absorption qui lui, dépend de la densité d'atomes absorbant et des caractéristiques de l'atome. On écrit donc

$$d\rho(\nu)/dx = - k(x) P_a(\nu, x) \rho(\nu) \quad (3.3.1)$$

$P_a(\nu, x)$ étant le profil normalisé d'absorption de la raie.

k est définie en fonction du coefficient d'absorption d'Einstein B et de la densité d'atomes absorbants n_a par l'expression suivante [Cow 46] :

$$k(x) = \frac{h\nu_0 B n_a(x)}{c} \quad (3.3.2)$$

h est la constante de Planck, ν_0 est la fréquence au centre du profil de la raie et c la vitesse de la lumière dans le vide.

En intégrant sur x l'équation (3.3.1), on obtient [Cow 46]

$$\rho(\nu, r) = \rho_0(\nu, r) \exp \left\{ (-h\nu_0 B/c) \int_{r_0}^r n_a(x) P_a(\nu, x) dx \right\} \quad (3.3.3)$$

r_0 est la position d'où la lumière est émise.

Cette expression donne la distribution en fréquence de la densité spectrale d'énergie en un point quelconque r en fonction de la densité d'atomes absorbants le long du parcours entre r_0 et r et de la distribution en fréquence $\rho_0(\nu, r)$ qui existerait au point r s'il n'y avait pas de réabsorption c'est à dire si $n_a(x) = 0$ pour $\forall x$.

L'expression (3.3.3) peut être exprimée en termes d'intensité lumineuse.

$$I(\nu, r) = I_0 P_e(\nu, r_0) \exp \left\{ (-h\nu_0 B/c) \int_{r_0}^r n_a(x) P_a(\nu, x) dx \right\} \quad (3.3.4)$$

I_0 étant la distribution de l'intensité totale au point r en absence d'absorption.

Dans le cas général, les profils d'absorption et d'émission sont identiques (loi de Kirchoff). Dans le cas présent, l'élargissement des raies est essentiellement dominé par l'effet Doppler. En plus, on supposera

que ce profil est indépendant de x car on n'a pas de gradient notable de température suivant l'axe d'observation.

on peut donc écrire

$$P_e(\nu, x) = P_a(\nu, x) = P(\nu) = \left(\frac{\text{Ln } 2}{\pi \Delta\nu_D} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{\text{Ln } 2}{\Delta\nu_D^2} (\nu - \nu_0)^2 \right\} \quad (3.3.5)$$

où $\Delta\nu_D$ est la mi-largeur à mi-hauteur du profil. La largeur total $2 \Delta\nu_D$ s'écrit comme suit

$$2 \Delta\nu_D = 2 \left(\text{Ln} 2 \left(2 kT \nu_0^2 / mc^2 \right) \right)^{1/2} \quad (3.3.6)$$

$\Delta\nu_D = \frac{\Delta\nu}{\lambda^2} = \frac{3,5 \cdot 10^8}{\lambda^2} \quad \frac{3,7 \cdot 10^8}{\lambda^2} \quad T = 500 \text{ K} \quad P = 4 \cdot 10$

Les grandeurs figurant dans cette expression sont exprimées en unité S.I.

Pour simplifier le problème, on suppose que le plasma est homogène et est uniformément excité. Dans ce cas les coefficients d'émission et d'absorption seront indépendants des coordonnées spatiales. L'équation (3.3.4) s'écrit alors de la façon suivante [Cow 46]

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \frac{1}{2p} \left(\frac{\text{Ln} 2}{\Delta\nu_D^2} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - \exp \left\{ -2p e^{-(\text{Ln} 2) (u/\Delta\nu_D)^2} \right\} \right) du \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-2p)^m}{(m+1)^{1/2} (m+1)!} \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

$$\text{avec } 2p = (h\nu_0 B/c) P(\nu_0) \int_{-\infty}^{+\infty} n_a(x) dx = k_0 l$$

où l est le diamètre du tube et k_0 étant le coefficient d'absorption au centre de la raie. Il est relié à la densité du niveau absorbant par l'expression suivante:

$$k_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D} \left(\ln(2) / \pi \right)^{1/2} \frac{\pi e^2}{mc} n_a f, \quad (\text{en m}^{-1}) \quad (3.3.8)$$

$$\Delta\nu_D = 4.86 \cdot 10^8 \text{ pour } 7635$$

on voit donc que la connaissance du coefficient d'absorption permet de déduire n_a . On sait, d'après l'équation (3.3.7) que ce coefficient d'absorption est relié au rapport de l'intensité de la raie avec réabsorption sur l'intensité de la raie que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas de réabsorption. Ce rapport sera noté R.

Jolly ([Jol 77], [Jol 75]) donne des graphes représentant la variation du rapport R en fonction de l'épaisseur optique $k_0 l$ dans le cas d'un profil Gaussien pour un plasma homogène et un plasma non-homogène (voir figures 3.3.1.a) et 3.3.1.b)). Les valeurs de $k_0 l$ ont été déduites de leurs travaux, de la façon suivante.

3.3.2. Calcul du coefficient d'absorption à partir des intensités des raies :

Le rapport $R = I/I_0$ peut être déterminé de la façon suivante :

On choisit deux raies émises par un même niveau dont l'une, d'intensité I_1 présente une auto-absorption non négligeable (ex. $\lambda = 7635 \text{ \AA}$, $f = 0.239$ du niveau inférieur) et l'autre d'intensité I_2 pas ou peu auto-absorbée (ex. $\lambda = 8006 \text{ \AA}$, $f = 0.075$ du niveau inférieur).

on cherche à déterminer R pour la première raie qui peut s'écrire de la manière suivante :

$$R = \frac{I_1}{I_{01}} = \frac{I_1}{I_2} \times \frac{I_2}{I_{01}}$$

Or $I_2 = I_{02}$ car la seconde raie ne présente pas de réabsorption. On peut donc écrire R sous la forme

$$R = \frac{I_1}{I_2} \times \frac{I_{02}}{I_{01}} \quad (3.3.9)$$

R est exprimé sous forme d'un produit de deux rapports. Le premier n'est autre que le rapport des intensités des deux raies enregistrées sans besoin d'étalonnage (nous verrons par la suite pourquoi). Le second terme de l'équation (3.3.9) est le rapport des intensités qu'auraient les deux raies si elles n'étaient pas auto-absorbées. Ces deux raies sont émises par le même niveau et d'après l'équation (3.1.7), on sait que le rapport des intensités de deux raies en absence de réabsorption doit théoriquement être une constante et dépendre des longueurs d'ondes et des probabilités de transition correspondant aux deux raies, mais aussi de la réponse du système optique. Pour cela on a le choix entre deux méthodes :

i) On se place dans des conditions de mélange de gaz telles que la réabsorption devienne quasiment négligeable, c'est à dire pour lesquelles la densité des niveaux absorbants (les deux métastables et les deux niveaux résonants) devient très faible. Par exemple, on peut ajouter du SF₆ à l'argon et diminuer la pression partielle de ce dernier car, d'une part, le SF₆ détruit efficacement les niveaux métastables d'argon et, d'autre part, la diminution de la pression partielle de l'argon fait diminuer notablement la densité des niveaux résonants . Cette méthode a l'avantage d'éviter de passer par un étalonnage des intensités des raies. Son inconvénient est qu'on ne sait pas exactement si la réabsorption est vraiment négligeable.

ii) On calcule ce rapport en prenant la valeur théorique liée aux probabilités de transition respectives et d'utiliser un étalonnage en énergie des intensités des raies pour tenir compte de la réponse du spectromètre.

Dans notre cas l'étalonnage des intensités des raies a déjà été fait. Nous avons donc utilisé les deux méthodes que l'on a comparées entre elles. On donnera à la fin de ce chapitre une discussion sur les méthodes et le moyen qui permet de trancher sur l'origine des erreurs si un écart entre elles se manifeste.

Après avoir mesuré le rapport, R il faut se reporter à la courbe 3.3.1.a) représentant R en fonction de l'épaisseur optique ($k_0 l$) et en déduire k_0 . La détermination de n_a se fait ensuite à l'aide de l'équation (3.3.8) qui, par l'intermédiaire de $\Delta\nu_D$, fait intervenir la température T du gaz qu'il faut connaître aussi. Dans le cas présent la valeur de T a été déterminée à l'aide du profil de l'absorption laser qui sera décrite plus tard (cf § 3.4). La valeur de T trouvée est de l'ordre de 850 °K.

Cette méthode d'auto-absorption est applicable aux deux niveaux métastables comme aux deux niveaux résonants de la même configuration 4s.

Un exemple d'ensemble de raies à choisir pour la technique de l'auto-absorption est explicité dans le tableau ci-après.

$\lambda(\text{Å})$	transition	f_{1j}	résultat du rapport
7635	$2p_6 - 1s_5 (^3P_2)$	0.239	$\frac{I_{7635}}{I_{8006}} \rightarrow N(^3P_2)$
8006	$2p_6 - 1s_4 (^3P_1)$	0.075	
8264	$2p_2 - 1s_2 (^1P_1)$	0.172	$\frac{I_{8264}}{I_{6965}} \rightarrow N(^1P_1)$
6965	$2p_2 - 1s_5 (^3P_2)$	0.0292	
7947	$2p_4 - 1s_3 (^3P_0)$	0.56	$\frac{I_{7948}}{I_{7147}} \rightarrow N(^3P_0)$
7147	$2p_4 - 1s_5 (^3P_2)$	0.0029	
8424	$2p_8 - 1s_4 (^3P_1)$	0.413	$\frac{I_{8424}}{I_{8015}} \rightarrow N(^3P_1)$
8015	$2p_8 - 1s_5 (^3P_2)$	0.092	

Tableau 3.3.1 Utilisation des rapports de raie.

En fait la difficulté réside dans le fait que les raies de faible force d'oscillateur peuvent quand-même être réabsorbées avec un degré, certes faible, mais qu'il convient de déterminer. Ceci peut être gênant pour évaluer la précision de la méthode. Le principe du calcul est détaillé dans le schéma ci-dessous (fig.3.3.3) où on traite un exemple précis pour le calcul de la densité des niveaux $1s_5$ et $1s_4$. Les différentes étapes suivies sont les suivantes:

(1) on calcule le degré de réabsorption de la raie 7635 Å, comme décrit précédemment, en supposant que la raie 8006 Å est non auto-absorbée.

(2) à partir de la courbe 3.3.1.a) on déduit le coefficient d'absorption de la raie 7635 Å.

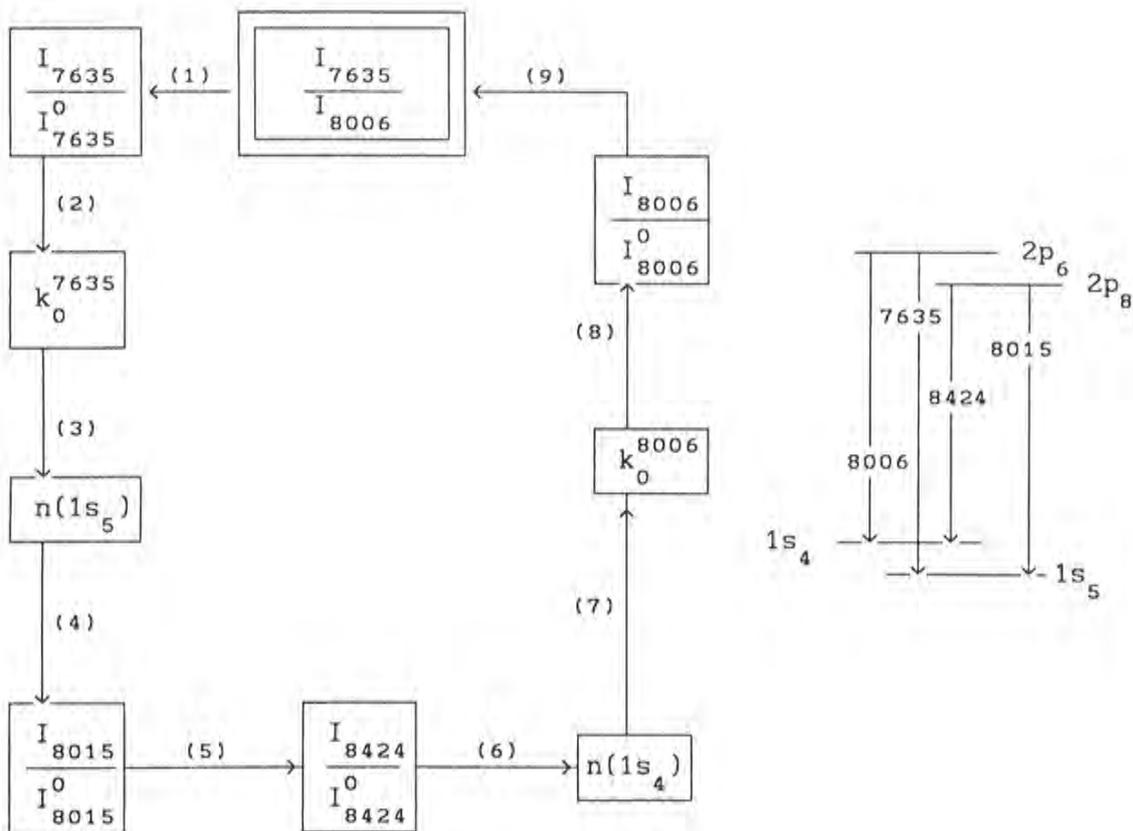


Figure 3.3.3 : exemple d'utilisation de l'auto-absorption pour le calcul de la densité des niveaux $1s_4$ et $1s_5$.

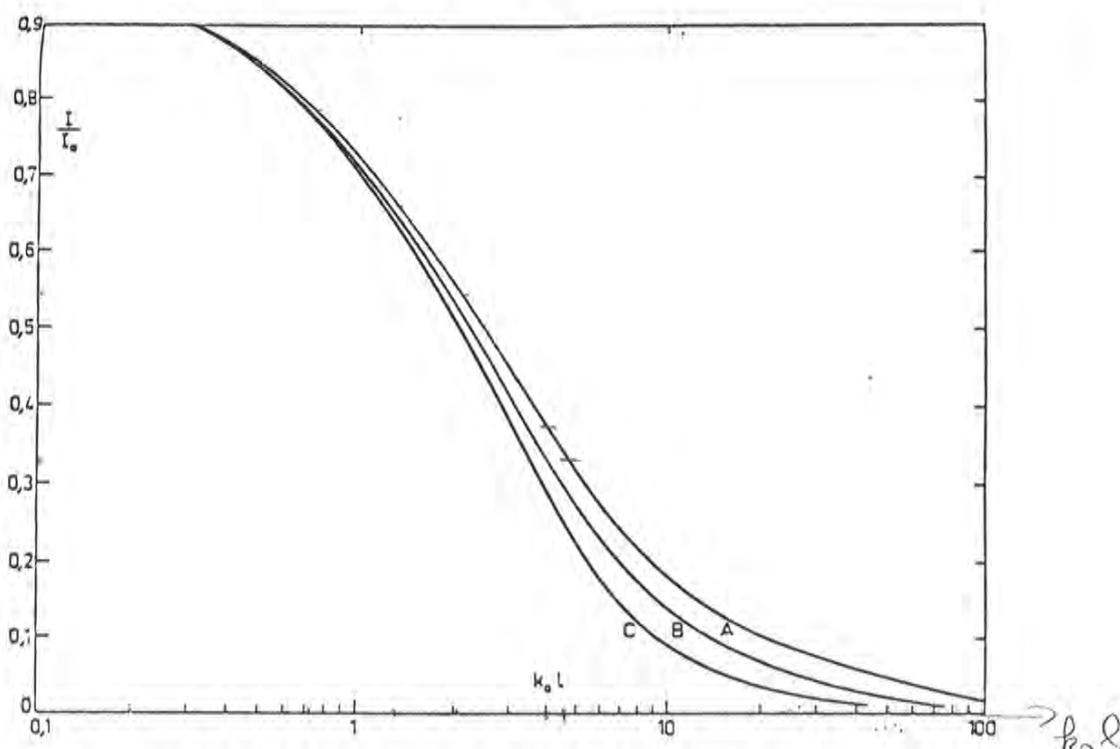


Figure 3.3.1 a) - Variation de $k_0 l$ avec le rapport I / I_0 . A: milieu homogène, C: émetteurs et absorbants spatialement séparés, B: cas intermédiaire où la fonction de d'excitation est une fonction de Bessel.

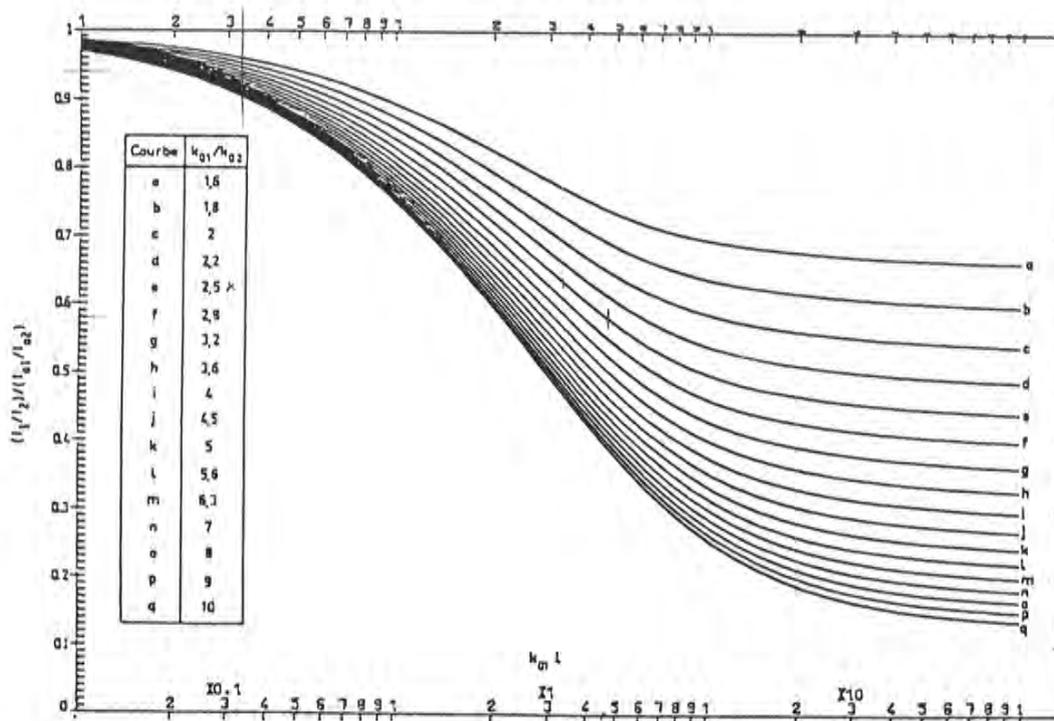


Figure 3.3.1.b) - Variation du paramètre d'absorption $k_0 l$ avec le rapport $(I_1/I_2) / (I_{01}/I_{02})$.

$$= \frac{I_1}{I_{01}} / \frac{I_2}{I_{02}}$$

(3) à partir de la relation 3.3.8 on déduit la densité du métastable $1s_5$.

(4) en déterminant k_0^{8015} , à partir de k_0^{7635} on déduit I_{8015} / I_{8015}^0 à partir de la courbe 3.3.1.b).

(5) A l'aide du rapport I_{8424} / I_{8015} on déduit le rapport I_{8424} / I_{8424}^0 de la raie 8424 émise par le même niveau à partir de la relation.

(6) A partir de la courbe 3.3.1.a) on calcul le coefficient d'absorption de la raie 8424 Å et par la suite la densité du niveau $1s_4$ à l'aide de la relation (3.3.8).

(7) connaissant cette densité, on déduit le coefficient d'absorption de la raie 8006 toujours à l'aide de la relation (3.3.8).

(8) et donc le degré de réabsorption de la 8006 Å à partir de la courbe 3.3.1.a). Si celui ci est suffisamment faible on arrête là notre boucle de calcul.

(9) si par contre le degré de réabsorption est non négligeable, on corrige le rapport des intensités des raies 7635 et 8006 en le multipliant par I_{8006} / I_{8006}^0 (voir démonstration de l'expression (3.3.9)). Puis on recommence depuis l'étape (1) en refermant la boucle un certain nombre de fois jusqu'à ce que le degré de réabsorption de la 8006 se stabilise. En général, il suffit de boucler deux ou trois fois pour que le résultat converge.

3.3.3 Résultats : densité des métastables :

D'après les résultats obtenus on constate, par exemple, que le degré de réabsorption de la raie 8006 Å qui est une raie de référence est autour de 10 % pour 20 mtorr et de 1 % pour de fortes pressions partielles

de fluor. On voit donc que la correction doit être faite dans certaines conditions mais qu'elle n'est pas nécessaire dans d'autres.

A l'aide de la technique de l'auto-absorption, on a pu calculer la densité des niveaux de la configuration 4s. Cette configuration est constituée de deux niveaux métastables (3P_0 et 3P_2 en notation LS, $1s_3$ et $1s_5$ en notation Paschen) et de deux niveaux résonnants (3P_1 et 1P_1 en notation LS, $1s_4$ et $1s_2$ en notation Paschen). Ces deux niveaux résonnants peuvent être considérés comme des pseudo-métastables à cause de leur durée de vie qui est fortement augmentée par l'intense réabsorption du rayonnement de résonance émis par ces niveaux.

On a représenté sur la figure 3.3.2 et 3.3.3 la variation de la densité des quatre niveaux 4s en fonction de la densité électronique et des conditions de pression et de mélange de gaz. On remarque que la densité des métastables diminue de façon nette lorsque la densité électronique (ou la puissance RF) augmente. Ceci est dû au quenching de ces niveaux par collisions électroniques. En conséquence on peut dire que l'augmentation de la puissance n'est pas accompagnée par une forte augmentation de la température électronique car on sait que les métastables d'argon sont détruits essentiellement par les électrons "froids" [Fer 75] et que leur formation est plutôt favorisée par les électrons rapides. Ceci va être confirmé plus tard par les résultats obtenus avec un modèle collisionnel radiatif sur l'hélium où on trouve que la température électronique augmente lentement avec la puissance RF. On rappelle que ces résultats concernent le régime stationnaire où la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) a déjà atteint un état d'équilibre. Cette état correspond à une thermalisation des électrons à cause des collisions qui font tendre la fdee vers une maxwellienne où la population d'électrons thermiques est beaucoup plus importante que celle des électrons rapides. On verra plus tard que d'après la cinétique de la densité des métastables, que celle-ci augmente au début de la pulse puis commence à chuter au bout de quelques centaines de microsecondes. Ceci vient de ce que le début de l'impulsion est dominé par la production d'électrons rapides qui se thermalisent en fonction du temps.

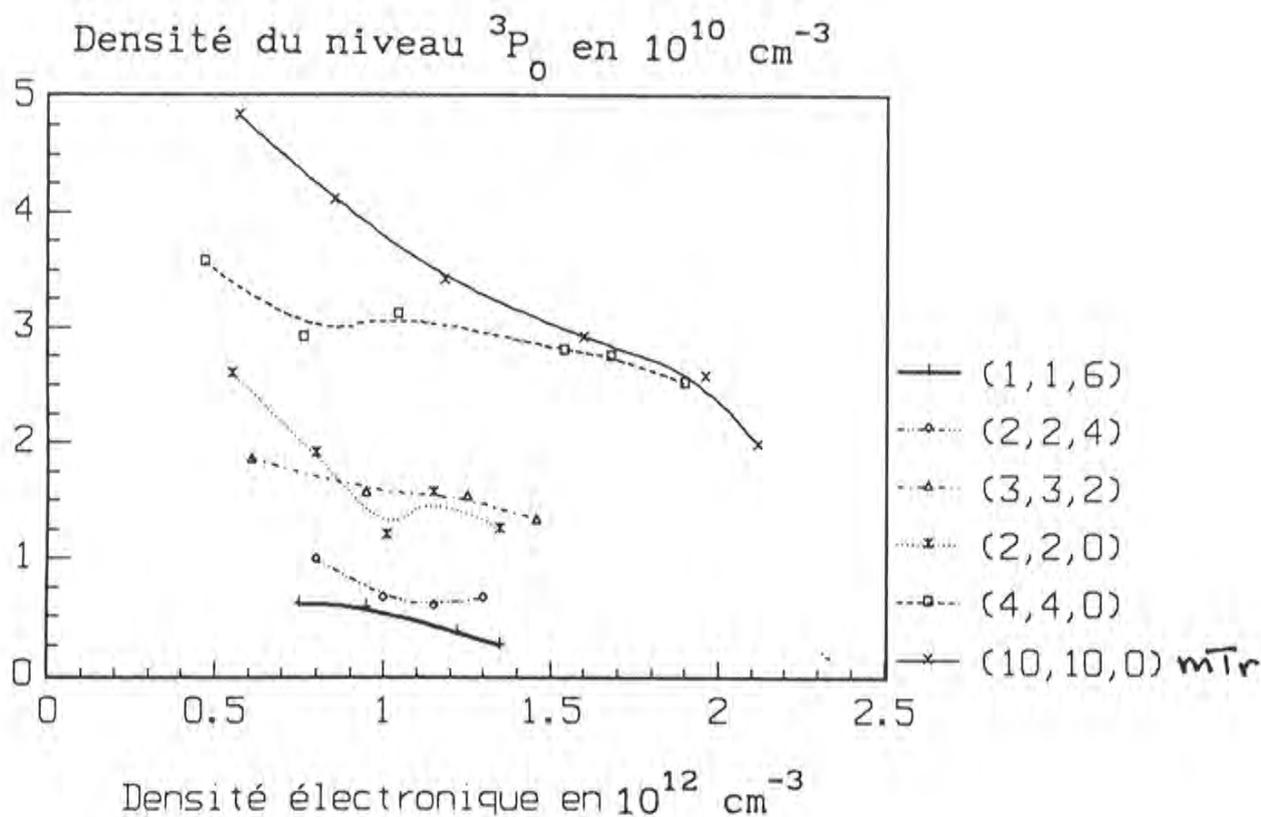
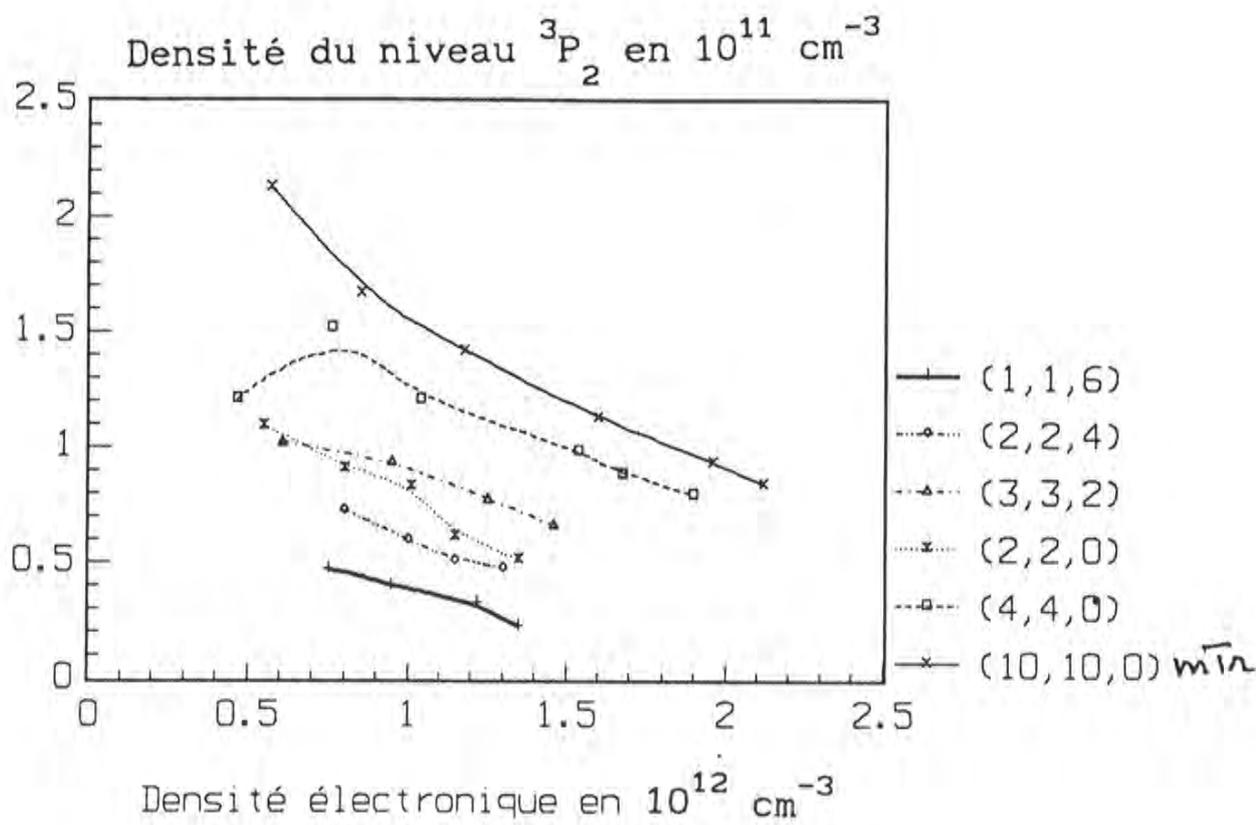


Figure 3.3.2. Variation de la densité des niveaux métastables 3P_0 et 3P_2 de la configuration $4s$ d'argon en fonction de la densité électronique, des conditions de pression et de mélange de gaz.

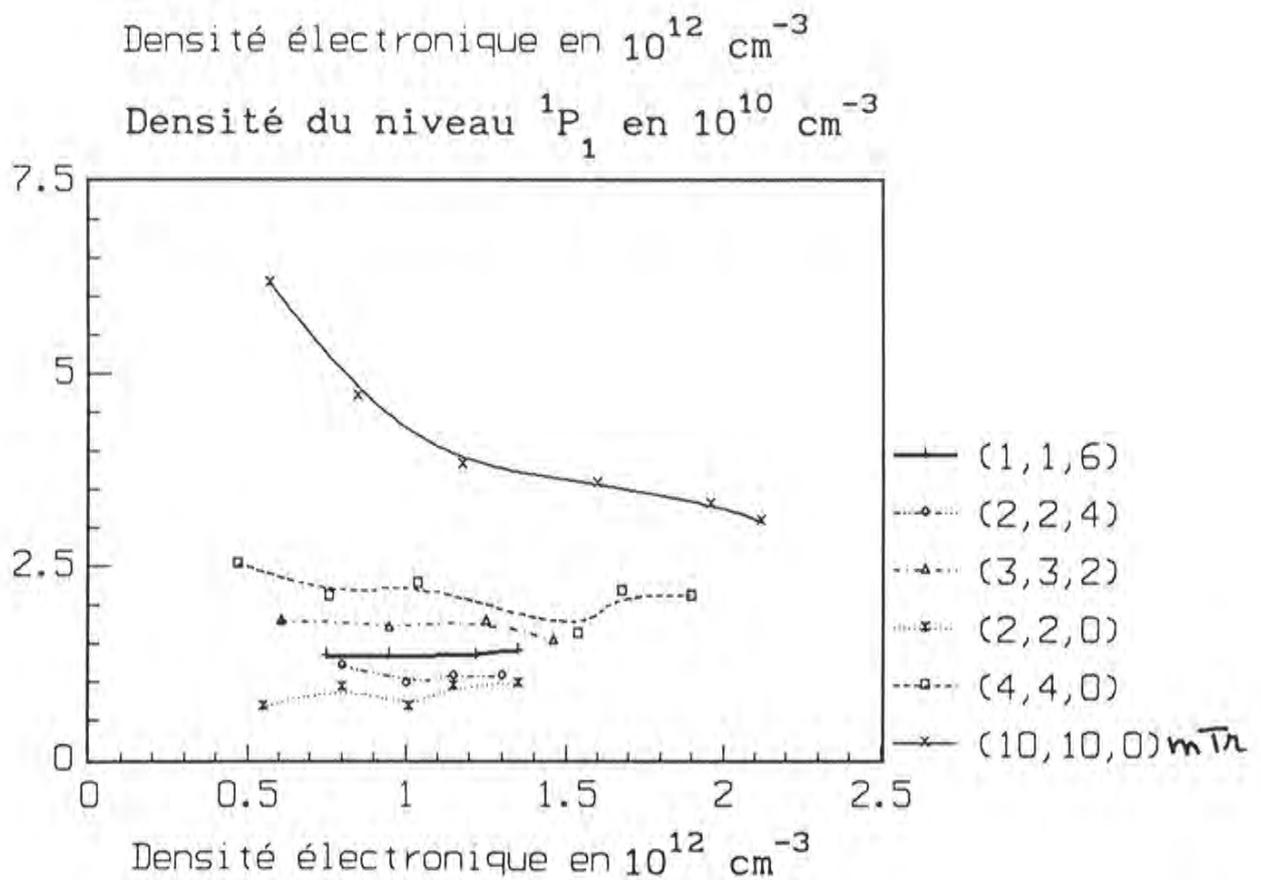
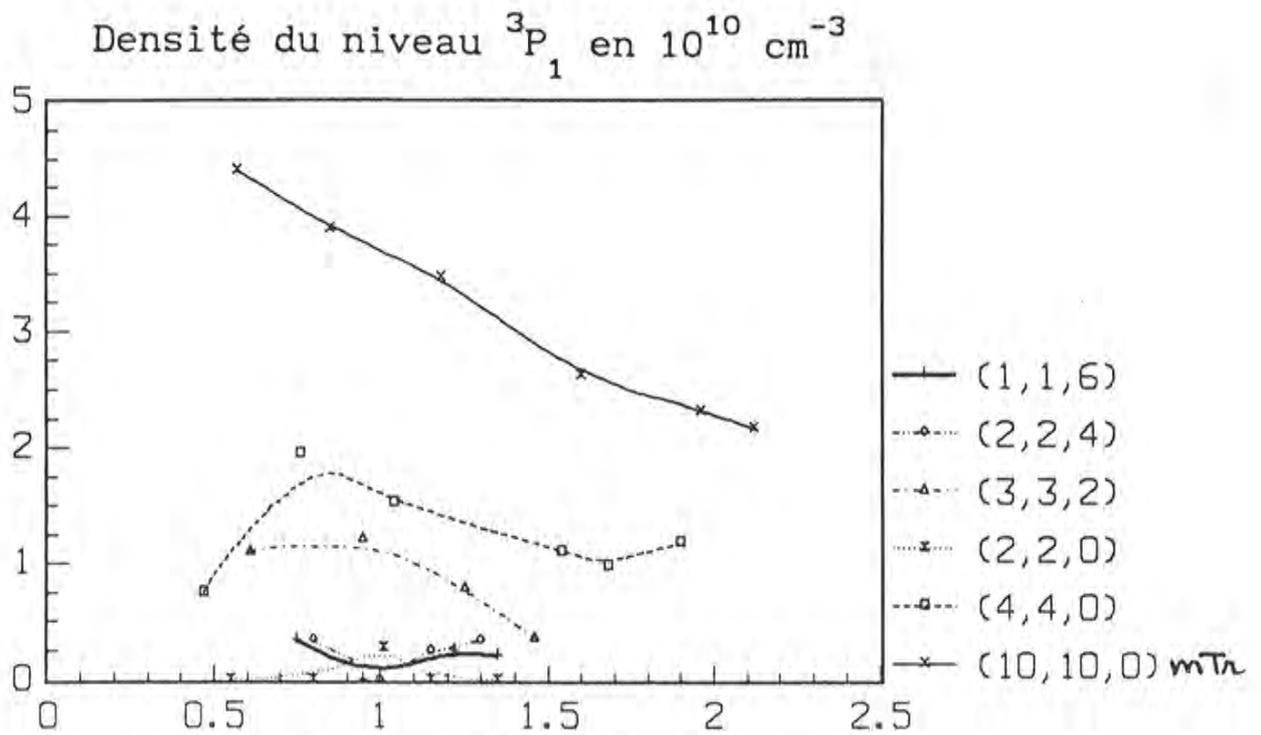


Figure 3.3.3. Variation de la densité des niveaux 1P_1 et 3P_1 de la configuration $4s$ d'argon en fonction de la densité électronique, des conditions de pression et de mélange de gaz.

D'autre part, on sait que les molécules de fluor peuvent détruire les métastables d'argon ($k \sim 7.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3}$) [Sad 89] alors que les atomes de fluor sont inefficace puisque leurs niveaux d'énergie sont plus élevés. Or, on ne remarque pas d'effet notable du fluor sur ces métastables. Ceci est compréhensible puisque la majeure partie des molécules de fluor est dissociée au début de l'impulsion plasma.

Dans le prochain chapitre on discutera de façon plus approfondie et on établira un modèle qui confirmera les prévisions basées sur l'évolution des grandeurs que nous avons mesurées (essentiellement les intensités des raies).

Remarques :

i) Evaluation de la précision de la méthode :

Il est important d'estimer la précision de la méthode et de donner les différentes sources d'erreurs. Pour la mesure des intensités des raies, l'erreur est très faible car celle-ci se fait avec un oscilloscope numérique qui moyenne le signal obtenu sur 256 coups. On élimine ainsi la majeure partie du bruit associé au signal. Par contre la mesure du rapport I_{02} / I_{01} en ajoutant du SF_6 à la décharge peut être source d'erreur due à une destruction seulement partielle des niveaux métastables par le SF_6 . On ne possède pas d'autre part de moyen direct pour juger si la réabsorption est complètement négligeable. C'est pour cette raison que l'on a comparé les deux méthodes (la première à l'aide de l'étalonnage et la deuxième en ajoutant du SF_6). Nous avons constaté qu'il existe un écart qui varie selon les différents types de rapport et atteint au maximum 22 %. Cependant son effet peut être amplifié lorsqu'on utilise par la suite la courbe $R = f(k_0 l)$ pour calculer le coefficient d'absorption. Il est alors utile de comparer ces résultats avec ceux obtenus à l'aide de l'absorption laser qui sont eux plus directs. C'est ce qui va être fait à la fin de ce chapitre.

ii) Application de la méthode d'auto-absorption à l'hélium :

La technique d'auto-absorption ne peut pas être appliquée à l'hélium car la réabsorption de la plupart des raies est négligeable. Dans notre cas, hormis le 2^3S , la densité des niveaux $n = 2$ est trop faible pour qu'il y ait une réabsorption mesurable. D'autre part, on n'a pas la possibilité de choisir un couple de raies émises par un même niveau comme pour l'argon.

iii) Application de la méthode d'auto-absorption au fluor :

Nous avons aussi essayé d'appliquer cette technique au fluor. Pour cela, nous avons mesuré un grand nombre d'intensité de raies qui lient les configurations $3p$ et $3s$. La seule raie pour laquelle nous avons pu observer une réabsorption est la 7398 \AA , avec une réabsorption quand même négligeable (elle atteint au maximum 14%). Nous n'avons donc pas pu calculer la densité des niveaux $3s$ du fluor.

3.4. ABSORPTION LASER :

Dans notre cas la spectroscopie d'absorption laser est utilisée dans le but de mesurer la densité des niveaux $4s$ d'argon et pour mesurer aussi la température des atomes neutres qui est un paramètre ayant une influence directe sur la densité des espèces neutres dans la décharge et jouant aussi un rôle important dans la réabsorption car il intervient dans la largeur à mi-hauteur du profil Doppler. D'autre part, la température du gaz réactif a une influence non négligeable sur le profil de gravure du silicium. En effet l'élévation de cette température peut induire une composante isotrope dans la vitesse de gravure [Ibo 84] [Gei 86] et modifier la température du substrat.

Malgré de grandes difficultés techniques rencontrées (stabilités de mode, balayage en longueur d'onde,...), cette méthode a l'avantage d'être plus précise car c'est un moyen de mesure plus direct.

3.4.1. description de la méthode :

THEORIE :

On suppose que le plasma est homogène ; dans ce cas le coefficient d'absorption $k(\lambda)$ ne dépend pas des coordonnées spatiales. L'intensité de la raie laser après avoir traversé le plasma de diamètre l s'écrira comme suit

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(- k(\lambda) l) \quad (3.4.1)$$

Au centre de raie, le coefficient d'absorption s'écrira donc de la façon suivante :

$$k_0 l = \text{Log} \left(\frac{I_0(\lambda_0)}{I(\lambda_0)} \right) \quad (3.4.2)$$

avec λ_0 la longueur d'onde au centre de la raie.

MODE OPERATOIRE :

On utilise un laser à colorant monomode Coherent Radiation où le faisceau suit un trajet en anneau. Le faisceau traverse le plasma diamétralement (45 mm) et est envoyé sur un monochromateur qui permet le positionnement en longueur d'onde. A l'aide de la porte d'un boxcar de quelques dizaines de microsecondes de large, on mesure le signal issu du

photo-multiplificateur à différents instants du pulse plasma. On ouvre largement les fentes du spectromètre pour que sa réponse ait un profil plat sur quelques angströem c'est à dire sur une largeur pouvant contenir le profil d'absorption. On peut ainsi balayer la longueur d'onde du laser sur quelques gigahertz (6 GHz) et enregistrer le profil d'absorption sur un fond assez plat. On mesure la largeur à mi-hauteur pour en déduire la température des espèces absorbantes en utilisant l'expression (3.3.6). Cette expression peut s'écrire d'une manière pratique pour la largeur totale par

$$\Delta\lambda_D = 7.13 \cdot 10^{-7} \lambda \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{en S.I.}$$

T étant la température des atomes absorbants exprimée en °K, M étant la masse atomique de l'atome concerné.

Ces mesures sont effectuées à différents instants du pulse plasma.

Puis, pour le calcul des coefficients d'absorption, on se place au milieu du profil, et on visualise l'intensité du signal laser sur un oscilloscope numérique au cours du pulse plasma. Ce signal est enregistré en présence et en absence du plasma. A partir de l'équation (3.4.2) on calcule le coefficient d'absorption de la raie choisie.

Nous avons utilisé à la sortie du laser des filtres de différentes valeurs de transmission afin de ne pas saturer l'absorption et le PM et en ayant soin de ne pas avoir non plus une trop faible intensité laser pour pouvoir négliger l'intensité plasma.

La difficulté de cette manipulation réside dans le réglage et la stabilité du balayage car il peut y avoir de temps à autre des sauts de mode en particulier pour les longueurs d'onde limites dans la bande du colorant. Pour cette raison, nous n'avons pas pu effectuer les mesures sur toutes les raies permettant de déduire la densité des niveaux $4s$. On a pu utiliser les raies 7514 \AA et 7503 \AA qui nous ont permis de calculer T et la densité des niveaux 3P_1 et 1P_1 . Ceci est suffisant car la densité des autres niveaux a été calculé avec une bonne précision par la technique d'auto-absorption. Les

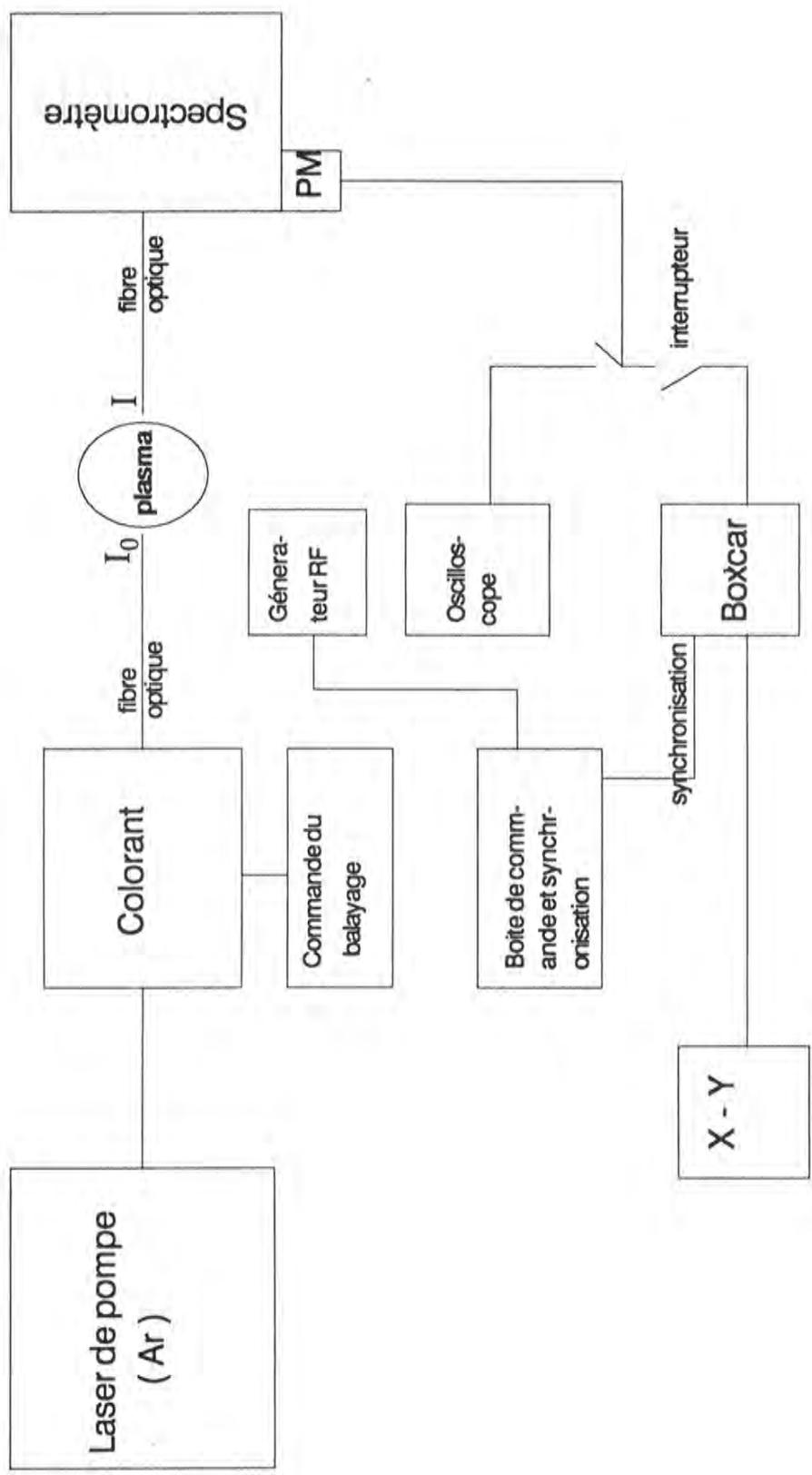


Figure 3.4.1. Schéma du dispositif utilisant l'absorption laser.

résultats obtenus nous ont permis de comparer les deux méthodes.

3.4.2. Résultats :

3.4.2.1. Température du gaz :

Nous avons constaté que la température mesurée est assez élevée et qu'elle dépend peu de la pression et de la puissance RF. Nous avons remarqué aussi qu'elle ne présente pas de variation notable en fonction du temps. La valeur trouvée est de 850 ± 100 °K. Un résultat cohérent a été obtenu en mesurant la largeur d'une raie d'émission d'hélium (5875 \AA) à l'aide d'un spectromètre de grande focale (1.15 m) dont les fentes étaient fermées au maximum. La largeur de la fonction d'appareil a été déterminée à l'aide d'un laser He-Ne ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$). La déconvolution des deux fonctions (d'appareil et effet Doppler) nous a permis de remonter à la largeur à mi-hauteur du profil d'émission et donc à la température. Même si on tient compte de la largeur de la raie laser He-Ne (ou plutôt des différents modes), on trouve une température de 950 ± 150 °K qui est en bon accord avec la valeur trouvée à l'aide de l'absorption laser.

Nous verrons d'autre part que cette valeur est cohérente avec celle obtenue par le modèle collisionnel-radiatif sur l'hélium (cf. Chap IV).

L'obtention d'une température assez élevée par rapport à celle trouvée dans les réacteurs RIE [Geo 88] (350 °K) peut être attribuée à deux causes principales:

i) les collisions élastiques électrons-atomes qui mettent en jeu un échange d'énergie cinétique dont le rapport est de l'ordre de $2m/M$ lors de chaque collision (m étant la masse de l'électron et M la masse de l'atome neutre). Ces collisions ont une fréquence $N \sigma v$. La vitesse des électrons v est de l'ordre de 10^8 cm/s . La section efficace de transfert de quantité de mouvement σ est de l'ordre de 10^{-15} cm^{-2} [Nak 88]. Pour une

densité des atomes neutres N de 10^{14} cm^{-3} on trouve une fréquence de collision ν qui est de l'ordre de 10^7 s^{-1} . L'énergie cédée aux atomes par unité de volume et par unité de temps a la forme suivante [Jol 77]:

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)_{e-o} = 2 \frac{m}{M} n_e \frac{12}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2}{5} \right)^{5/2} \nu \frac{3}{2} kT_e \left(1 - \frac{T_0}{T_e} \right) \quad (3.4.3)$$

T_e est la température électronique, T_0 la température des atomes, k la constante de Boltzmann et n_e la densité électronique.

Si on prend des valeurs typiques à notre décharge $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et $kT_e = 3 \text{ eV}$ on obtient

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)_{e-o} \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ eV cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

soit pour un atome

$$30 \text{ eV s}^{-1} = 0.35 \text{ }^\circ\text{K} / \mu\text{s}.$$

L'évaluation de l'élévation de température peut être faite en estimant la durée sur laquelle cette élévation se fait. Si on admet que les atomes perdent complètement leur énergie par collision sur les parois, cette durée sera le temps entre deux de ces collisions

soit d / v

d est le diamètre du tube et v la vitesse moyenne des atomes.

Ce temps est de l'ordre de $60 \mu\text{s}$. Ce qui fait qu'un atome gagne environ $20 \text{ }^\circ\text{K}$ au bout de ce temps.

On constate donc que les collisions élastiques électrons-neutres n'est pas le mécanisme dominant dans le chauffage des atomes. Même si on prend une température électronique plus importante dans l'équation (3.4.3) c'est à dire si on veut tenir compte des électrons rapides créés au début de la décharge, l'énergie échangée lors de la collision ne sera pas considérablement augmentée (il sera au plus multiplié par un facteur 3).

ii) le processus d'échange de charge qui admet une forte probabilité (grande section efficace [Chap 80]) peut aussi être un mécanisme aboutissant à l'élévation de la température des neutres.



L'énergie de cet atome neutre est distribuée par la suite sur les autres atomes par collision élastique. La valeur de l'énergie échangée par unité de volume et par unité de temps est donnée par l'expression suivante [Jol 77]:

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)_{i \rightarrow 0} = n_i \langle \nu_i U_i \rangle \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \quad (3.4.4)$$

où ν_i est la fréquence de collision d'échange de charge entre Ar^* et Ar , U_i est l'énergie de l'ion, T_i la température des ions et n_i leur densité.

En première approximation on peut supposer que ν_i ne varie pas avec l'énergie. L'expression (3.4.4) s'écrira donc comme suit

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta t} \right)_{i \rightarrow 0} = n_i \nu_i \frac{3}{2} kT_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) \quad (3.4.5)$$

Si on considère l'échange de charge en volume, les ions mis en jeu auront une température faible par rapport à celle des électrons et qui est de l'ordre de celle du gaz soit 0.1 eV car ils ne subissent pas de chauffage de la part du champ électrique à cause de leur grande masse qui ne leur permet pas de suivre la variation temporelle de la RF. Dans ce cas, et sachant que $n_i \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ et $\nu_i \sim 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ pour une pression d'argon de 8 mTorr l'énergie gagnée par un atome est de l'ordre de

$$3.4 \text{ } ^\circ\text{K} / \mu\text{s}$$

soit sur le temps caractéristique cité précédemment (60 μs) une élévation de l'ordre de 200 $^\circ\text{K}$, ce qui est plus faible que la température mesurée.

Cependant les ions ont une vitesse de dérive vers les parois due à la diffusion ambipolaire. Cette vitesse peut être obtenue en calculant le

temps de diffusion τ_1 des ions vers les parois

$$\tau_1 = \frac{\Lambda^2}{D_A}$$

avec

$$\Lambda = r / 2.405$$

où D_A est le coefficient de diffusion ambipolaire, Λ la longueur de diffusion et r le rayon du tube.

D_A est donné par

$$D_A = D_1 \left(1 + \frac{T_e}{T_1} \right)$$

où D_1 est le coefficient de diffusion des ions, donnée par

$$D_1 = \frac{k T_1}{M_1 \nu_1}$$

M_1 est la masse des ions, les autres paramètres ont déjà été définis précédemment.

Pour une température ionique de 0.1 eV et une température électronique de 3 eV on a

$$D_1 = 1.18 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

et

$$D_A = 4.73 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

sachant que $r = 2.25 \cdot 10^{-2}$ m, le temps de diffusion d'un ion vers la paroi sera

$$\tau_1 = 18 \text{ } \mu\text{s}$$

ce qui donne une énergie moyenne de dérive de 0.33 eV.

Dans ce cas le calcul de l'échange d'énergie sera exprimée par la relation (3.4.5) en remplaçant kT_1 par une énergie directionnelle. On trouve une élévation de température d'un atome par unité de temps de $11 \text{ }^\circ\text{K} / \mu\text{s}$. Par conséquent l'atome aura gagné $660 \text{ }^\circ\text{K}$ avant d'atteindre les parois où il perdra cette énergie.

Au total le gaz peut donc atteindre facilement une température de l'ordre de $1000 \text{ }^\circ\text{K}$. D'autre part les collisions élastiques de transfert de quantité de mouvement sont suffisamment fréquentes ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) pour permettre une répartition des énergies entre les différents atomes du mélange gazeux, l'échange d'énergie se faisant dans de bonnes conditions car le rapport des masses entre les différents atomes n'est pas très différent de 1.

On constate donc que dans nos conditions l'échange de charge est le mécanisme essentiel qui chauffe le gaz. On constate également que cette élévation de température se fait sur un temps ($\sim 60 \mu\text{s}$) de même ordre de grandeur que la largeur de la porte du boxcar que nous avons choisi ($\sim 50 \mu\text{s}$) et qui permet d'extraire le signal d'absorption à différents instants du pulse plasma. C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu mesurer une variation de température en fonction du temps.

La raison pour laquelle la température du gaz dans notre plasma source du réacteur est supérieure à celle obtenue dans les réacteurs RIE (qui est généralement de l'ordre de $350 \text{ }^\circ\text{K}$) est lié à la différence des densités électroniques. En effet nous avons au moins deux ordres de grandeur de plus en densité plasma (10^{12} au lieu de $10^9 - 10^{10}$). Par contre la température obtenue dans les réacteurs ECR, dans lesquels les conditions sont assez proches des nôtres, est généralement assez grande. Rosnagel et al [Ross 90] ont déduit par des mesures de chute de pression du gaz dans le plasma source d'un réacteur ECR que la température du gaz est de l'ordre de $2500 \text{ }^\circ\text{K}$. D'autres auteurs [McK 89] ont mesuré cette température par spectroscopie d'émission (effet Doppler) et trouvent une valeur plus grande (de l'ordre de $4600 \text{ }^\circ\text{K}$). Mais récemment Nakano et al [Nak 91] ont mesuré cette température par fluorescence induite par laser dans les mêmes conditions trouvent une température de l'ordre de $790 \text{ }^\circ\text{K}$.

Il existe peu de mesure de température du gaz dans le plasma

source du réacteur Hélicon. On cite celle de Salah [Sal 85] effectuée sur le même réacteur que le notre en utilisant un mélange d'hydrogène et d'argon. Il trouve une température entre 1000 et 2000 °K en exploitant un profil d'émission de la raie H_{β} et les intensités des raies rotationnelles de H_2 .

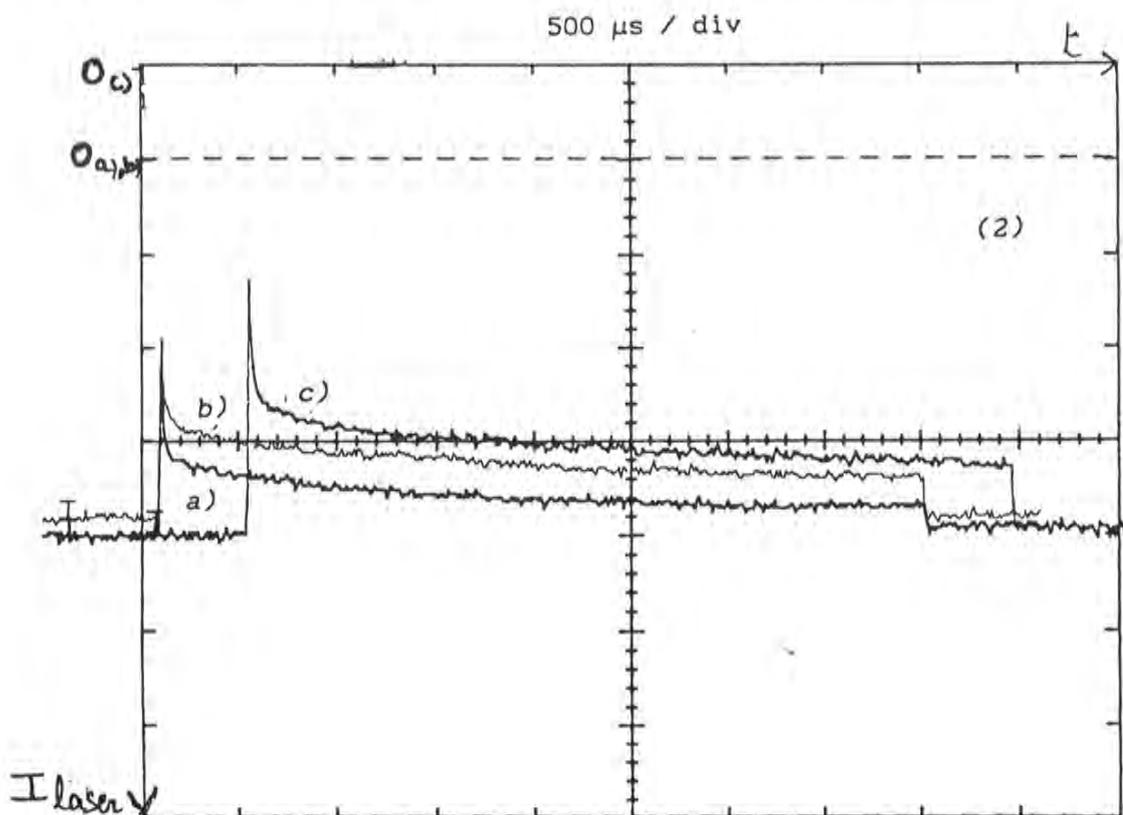
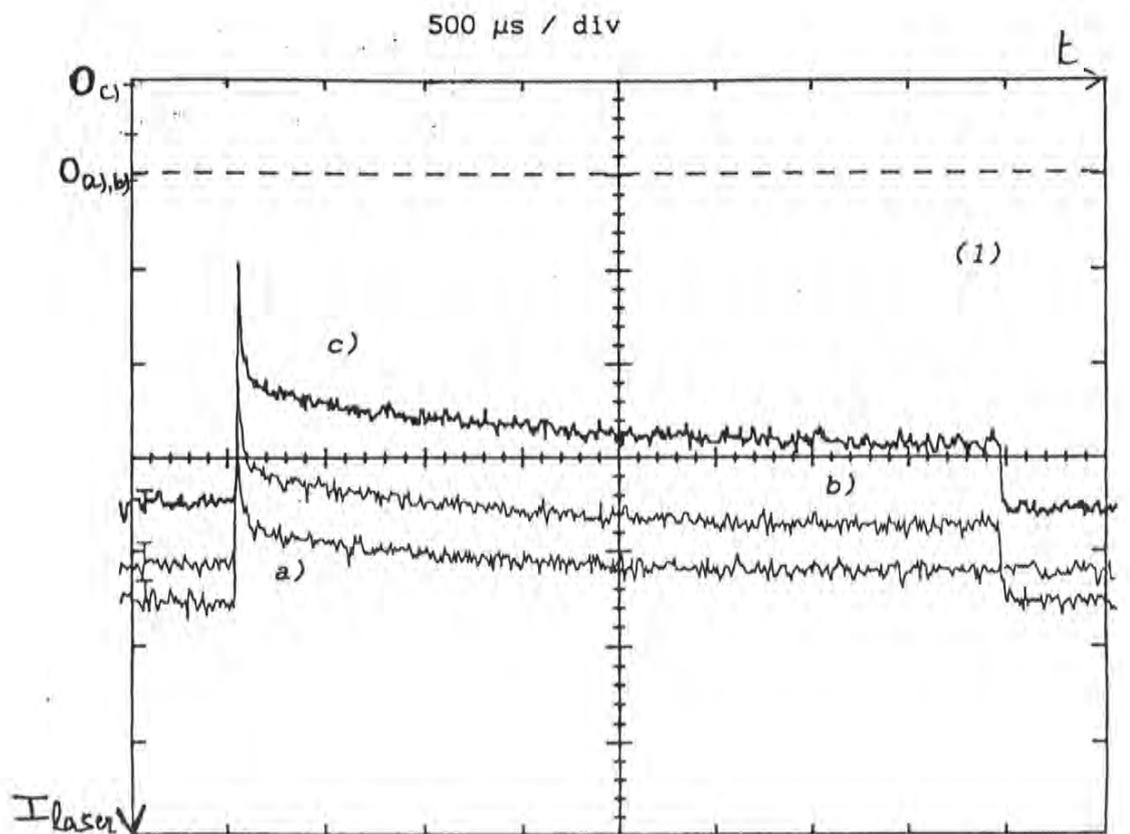


Figure 3.4.3. Variation de l'intensité de la raie laser à la sortie du plasma en fonction du temps sur une impulsion plasma. (1) raie 750.3 nm, (2) raie 751.4 nm. a) $P_{RF} = 400$ w, b) $P_{RF} = 780$ W, c) $P_{RF} = 1000$ W. P (Ar, He, F_2) = (10, 10, 0) mTorr.

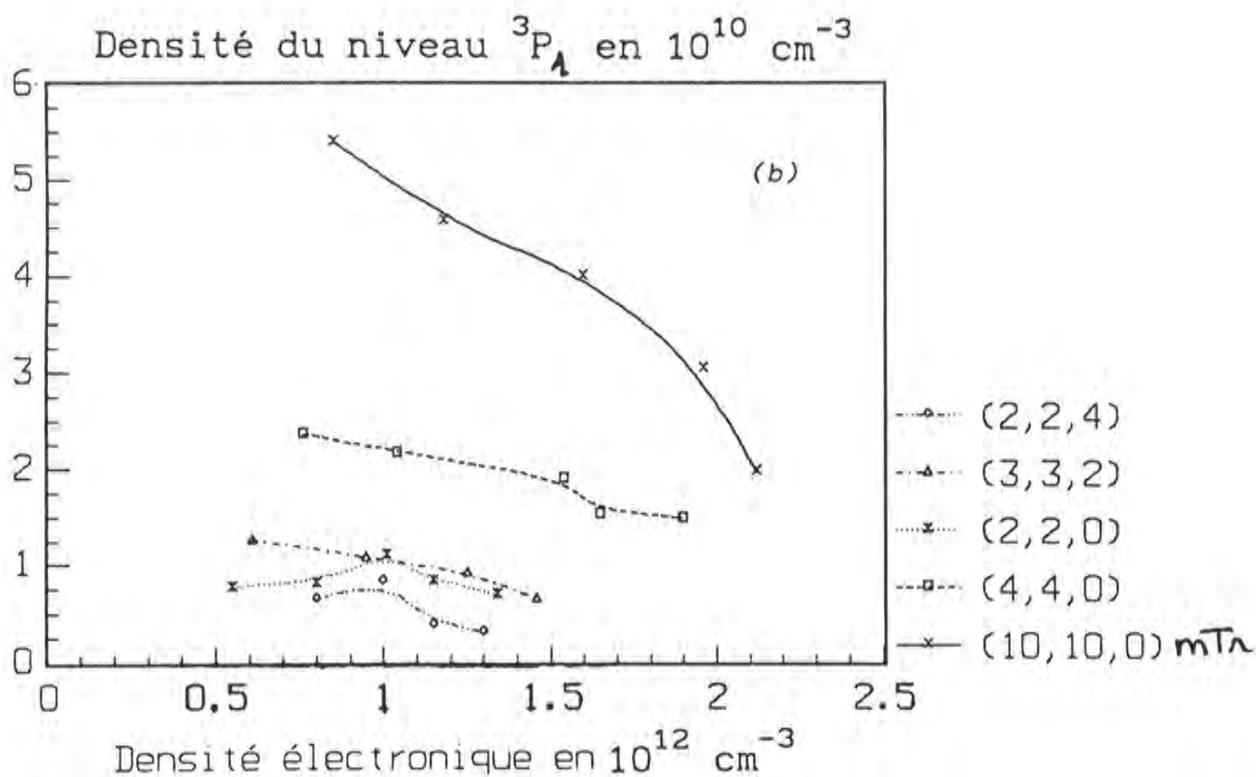
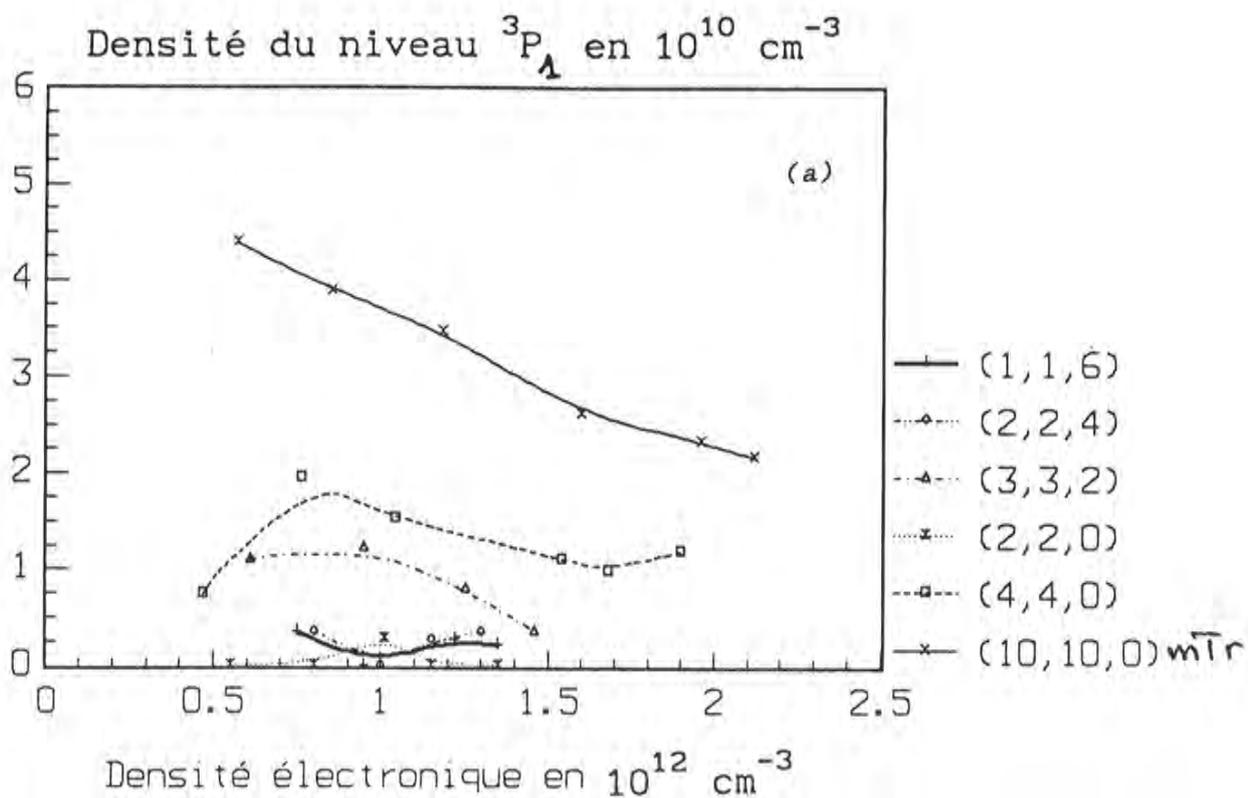


Figure 3.4.2. Variation de la densité du niveau 3P_1 de la configuration $4s$ d'Ar en fonction de la densité électronique. (a) calculée par auto-absorption, (b) mesurée par absorption laser.

3.4.2.2. Coefficient d'absorption et densité des niveaux 4s :

Comme il a été mentionné précédemment on a pu comparer les résultats obtenues avec les deux méthodes : i) la méthode direct par absorption laser, ii) la méthode utilisant l'auto-absorption des raies émises par le plasma.

On trouve qu'effectivement la technique qui consiste à ajouter une forte proportion de SF₆ à la décharge, pour la mesure du rapport des intensités des raies sans auto-absorption, induit une erreur systématique que nous avons corrigée par la suite.

Les résultats des deux méthodes concordent bien entre eux tant en allure qu'en valeur absolue. Nous avons représenté sur la figure 3.4.2 les densité du niveau ³P₁ obtenue avec les deux méthodes. On remarque que l'écart entre les différentes valeurs ne dépassent pas 30 % qui est l'ordre de grandeur de la précision de la méthode d'auto-absorption (la méthode direct est un peu plus précise mais plus délicat et demande plus de moyens). On remarque que l'écart entre les résultats des deux méthodes devient plus important à faible pression partielle d'argon. Ceci est dû à la précision de la méthode de l'auto-absorption qui devient limitée lorsque le coefficient d'absorption est faible (< 0.5).

Pour voir l'évolution de la densité des niveaux 4s au cours du temps, nous avons représenté sur la figure 3.4.3 l'allure du signal laser à la sortie du plasma qui reflète bien cette évolution. On note qu'on obtient une forte densité (qui est un maximum) vers les premières 70 μs qui chute rapidement juste après pour atteindre environ 40 % de la valeur maximale en régime stationnaire. Ceci est dû à la présence d'électrons rapides au début d'impulsion et à l'absence d'électrons thermiques qui sont les principaux responsables du quenching des niveaux 4s.

3.5. CONCLUSION :

Les moyens de diagnostic que nous avons utilisés ont deux objectifs principaux. Le premier est de pouvoir sonder directement quelques paramètres du plasma (densité des métastables, densité électronique, température du gaz,...). Le second est de permettre de construire des modèles afin de connaître les mécanismes importants ayant lieu dans la décharge et permettant une étude critique des approximations généralement utilisées (ex. l'actinométrie qui est l'une des meilleurs illustrations de l'application de la spectroscopie d'émission).

La technique d'auto-absorption présente l'avantage d'être moins couteuse en temps et en matériel que l'absorption laser pour la mesure de la densité des métastables d'argon. Pour cela il suffit de choisir convenablement deux raies et de mesurer leurs intensités. Comme on vient de le constater dans ce paragraphe, une erreur sur la mesure du rapport des intensités des raies sans auto-absorption peut apparaître, être amplifiée par la non linéarité des processus d'absorption et atteindre des valeurs de l'ordre de 50 % sur la densité des métastables. Pour ne pas prendre de risque, il vaut donc mieux passer par un étalonnage pour le calcul de ce rapport. D'autre part les autres risques d'erreurs sont faibles dans ce cas puisqu'on n'a pas besoin de connaître les valeurs absolues des intensités des raies ; le rapport limite donc les erreurs systématiques.

On a vu aussi que la technique d'auto-absorption a été validée par l'absorption laser qui nous a permis aussi de connaître la température des neutres. Cette température est assez élevée par rapport à celle obtenue dans les décharges classiques RIE mais elle rejoint celle obtenue dans les décharges basse pression des réacteurs du type ECR qui sont actuellement largement étudiés et utilisés [Fla 91].

La connaissance de la température du gaz a les conséquences suivantes :

- 1) elle permet de connaître le degré de réabsorption du rayonnement émis par le plasma.

ii) elle permet aussi de remonter à la densité des atomes de fluor lorsqu'on connaît sa pression partielle. Cette densité est directement liée à la vitesse de gravure du silicium.

CHAPITRE 4

MODELE COLLISIONNEL RADIATIF

Dans ce chapitre nous allons essayer d'exploiter les résultats de la spectroscopie d'émission. Dans nos conditions, à part l'élargissement Doppler, le plasma n'engendre aucun élargissement mesurable des profils des raies, qui puisse nous renseigner sur les caractéristiques de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Le seul effet ressenti par les atomes de la part des électrons, et que l'on peut mesurer sans difficulté, est dû aux chocs inélastiques qui se traduisent, dans la majorité des cas, par une émission de lumière dont l'intensité nous renseigne sur la concentration des émetteurs. Cette concentration dépend du nombre de chocs de même type qu'il peut y avoir, c'est à dire du nombre d'électrons ayant une énergie bien spécifique. Or ce nombre est imposé par la température électronique, donc une fonction de distribution d'une certaine température détermine une certaine distribution de la densité des niveaux excités selon l'énergie de leur niveau. On voit donc que pour connaître la température entre autres, on doit passer par un modèle prédisant les densités des niveaux excités, ce modèle sera testé par la comparaison avec les valeurs mesurées des populations des états excités.

Dans les plasmas à des pressions aussi basse que quelques millitorrs, les collisions de type neutre-neutre sont si rares qu'on peut les négliger devant les collisions électron-neutre. Cela est vraie sauf pour celles faisant intervenir des atomes excités dans des états métastables et sauf pour les collisions entre les particules chargées qui elles, ont des

libres parcours moyens beaucoup plus petits que ceux des neutres. Alors si on utilise un mélange de gaz, les interactions entre eux seront faibles. Dans notre cas le seul processus qui couple les gaz entre eux est l'ionisation Penning. Par conséquent si on veut étudier les états excités des atomes on peut le faire pour chaque gaz séparément sans qu'il y ait une grande difficulté pour les découpler au niveau du calcul. D'autre part, il ne faut pas oublier que l'un des buts du modèle que l'on va établir est de recueillir des informations sur la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et sur sa dépendance en fonction des conditions de la décharge. De plus l'étude des voies de peuplement des états excités nous permettra de juger de la validité de l'actinométrie.

4.1. CAS DE L'HELIUM :

L'atome d'hélium possède la caractéristique d'avoir des états excités situés très haut en énergie (> 19 eV) donc les électrons jouant un rôle important dans le peuplement de ses niveaux, sont ceux dont l'énergie est supérieure à 20 eV. On verra par la suite qu'en exploitant les intensités des raies émises par l'hélium, on peut remonter à des informations sur la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE), plus précises que celles que l'on peut obtenir sur son coeur.

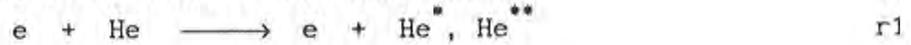
Le but du calcul est de savoir quels sont les mécanismes qui aboutissent au peuplement et au dépeuplement des états excités de l'hélium dans les différentes conditions de pression et de puissance.

4.1.1. Différents processus pris en compte :

Nous allons passer en revue les différents types de processus qui peuvent contribuer au peuplement et au dépeuplement d'un niveau donné. Dans ce qui suit, on ne citera pas les réactions dont les taux sont négligeables

devant les autres, dans les conditions de pression dans lesquelles on se place.

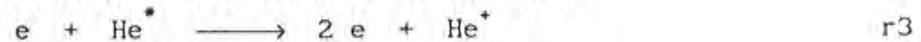
- Excitation à partir du fondamental :



- Excitation à partir d'un état excité :



- Ionisation à partir d'un état excité :



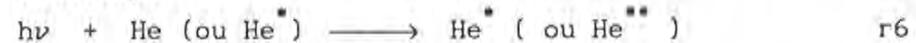
- Désexcitation radiative des niveaux de resonance :



- Désexcitation radiative entre états excités ou vers le fondamental :



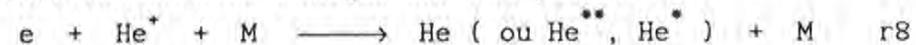
- Auto-absorption :



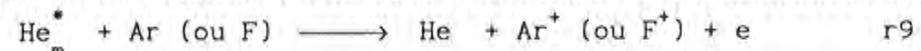
- Désexcitation électronique vers les autres états excités ou vers le fondamental :



- Recombinaison électronique sur les parois :



- Ionisation Penning (qui fait intervenir les métastables He_m^*) :



MECANISMES DE GAIN :

Si on considère un niveau donné, les mécanismes qui aboutissent à son peuplement sont les suivants : peuplement par collision électronique à partir du fondamental (r1), à partir d'un autre niveau excité situé plus bas en énergie (r2) et à partir des cascades radiatives (r5, r8). Ces cascades sont difficilement chiffrables pour deux raisons. La première est qu'elles proviennent de plusieurs niveaux supérieurs (même des niveaux situés au delà de la limite d'ionisation dans le cas général) et qu'on ne connaît pas leur densité de population. Pour en tenir compte on doit en principe inclure dans le modèle ces niveaux, ce qui rend les calculs très lourds et qui nécessiterait la connaissance de leur densité de population. Or cette mesure peut rencontrer des difficultés dues entre autres à leur faibles densités de population et à l'étendue des longueurs d'onde qui sort en général du domaine visible. On verra dans le paragraphe suivant lors de la mise en équation comment contourner ces difficultés.

MECANISME DE PERTES :

Dans notre cas les mécanismes qui aboutissent au dépeuplement d'un niveau donné sont les suivants : i) désexcitation radiative soit vers un autre état excité ou vers le fondamental si c'est un état résonnant (comme c'est le cas du 2^1P et du 3^1P) (r5, r6), ii) désexcitation par collision électronique vers un autre état excité situé plus haut ou plus bas en énergie (r2, r7), iii) ionisation par collision électronique (r3), iv) collision Penning si le niveau est un métastable (2^3S , 2^1S) (r9), v) diffusion et destruction sur les parois pour les métastables.

4.1.2. Mise en équation :

La mise en équation consiste à écrire les équations de conser-

vation pour chaque niveau. Ces équations traduisent le bilan de peuplement et de dépeuplement des états excités.

Pour simplifier le problème on ne considérera que 11 niveaux comprenant le fondamental, les quatre niveaux $n = 2$ et les six niveaux $n = 3$. On tiendra compte des échanges entre ce système de niveaux et le "milieu extérieur". Bien évidemment cette tâche sera parmi les difficultés du modèle. Avant de donner les détails expliquant le mode opératoire pour tenir compte des différents phénomènes, on donne d'abord le système d'équation.

soit un niveau i de densité n_i donnée, son équation de conservation s'écrit

$$4 \leq i \leq 11,$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = n_1 n_e k_1^i - \frac{n_i}{\tau_i} + \sum_{j \neq i} k_j^i n_e n_j - \sum_{i \neq j} k_i^j n_e n_j + \sum_{j > i} n_j A_{ji} \delta_{ij} - k_i^{\text{ion.}} n_e n_i \quad (4.1.1)$$

$i = 1$ représente le niveau fondamental. Les niveaux sont classés par ordre croissant en énergie.

Pour les deux métastables ($i = 2, 3$) la durée de vie τ_i est remplacée par un temps de diffusion et dans le terme de gauche on rajoute un terme de perte qui est dû à l'ionisation Penning des atomes d'argon ou de fluor par les deux métastables d'hélium. Ce terme s'écrit donc

$$k^{\text{penning}} n_1 n(N), \quad i = 2 \text{ ou } 3$$

$n(N)$ est la densité des atomes neutres d'argon ou de fluor.

Dans l'équation (4.1.1) n_e représente la densité électronique, k_1^j est le coefficient d'excitation par collision électronique d'un niveau i vers un niveau j , k_1^{ion} est le coefficient d'ionisation par collision électronique à partir d'un état excité i , A_{ij} est la probabilité de transition entre les deux niveaux, et δ_{ij} est le facteur d'échappement qui tient compte de la réabsorption des radiations émises par le niveau i .

Dans le cas présent on se place en régime stationnaire, ce qui revient donc à poser

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$$

Dans ce cas la simplification réside dans le fait qu'il n'y a plus d'équations différentielles mais un système d'équation linéaires à résoudre.

4.1.3. Hypothèses sur la fonction de distribution en énergie des électrons :

Pour calculer les coefficients d'excitation, il faut connaître la forme de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) et ses paramètres. Dans les décharges hautes fréquences à très basse pression ($p < 20$ mtorr), la FDEE n'a pas été beaucoup étudiée. Dans ces types de décharge, le régime correspondant à la "maxwellisation" de la FDEE n'est pas tout à fait atteint. D'une manière globale les électrons créés dans un plasma subissent deux types d'effets importants qui déterminent la fonction de distribution en énergie. Ces deux effets sont d'une part, les collisions de type électrons-atomes ou molécules neutres et d'autre part, les collisions de type électrons-particules chargées (électrons, ions).

i) les collisions entre les électrons et les atomes ou molécules neutres qui sont des interactions binaires à courte portée font intervenir des échanges d'énergie très importants. Ces

collisions, ou plutôt celles qui sont de type inélastique (excitation et ionisation), sont la principale cause de la dégradation de l'énergie des électrons rapides [Fer 75] créés au début de la décharge et entretenues par la suite par différents processus [BEL 90]. Elles peuplent ainsi le coeur de la fonction de distribution [FER 75].

ii) D'autre part les collisions entre les électrons et les autres particules chargées (électrons, ions), qui sont des interactions à longues portées, interagissent avec les autres particules dans leurs sphères de Debye et causent ainsi une dégradation continue de l'énergie des électrons [Wel 73]. Ces collisions viennent compléter le travail des autres collisions en "homogénéisant" l'énergie des électrons si bien que leur fonction de distribution tend vers une maxwellienne. La fréquence de ces collisions est assez grande mais l'échange d'énergie n'est pas toujours important [Chap 80].

D'après les études faites sur les FDEE dans des types de décharge ayant des caractéristiques communes à la nôtre, soit par leurs domaines de pression [Hop 91],[Bre 87], soit par leurs système d'excitation haute fréquence (RF [Cox 87] ou microonde [Ame 88], [Ike 87]) ou bien dans le même réacteur [Chr 90], [Bos 87], [Sal 85], tous les résultats tendent à confirmer que la FDEE n'est pas une maxwellienne. La majorité de ces auteurs obtiennent les FDEE à l'aide des mesures avec des sondes de Langmuir ou des analyseurs d'énergie mais il est rare de trouver une forme analytique qui décrivent ces résultats. Hopkins et al [Hop 87] associent deux températures à la FDEE qu'ils mesurent dans un plasma crée dans une cage magnétique multipolaire. D'après ces derniers auteurs et ceux cités plus haut la FDEE est caractérisée par deux groupes d'électrons qui différent par leur domaine d'énergie. Un premier groupe constituant le coeur de la FDEE contient des électrons "froids" et un deuxième groupe qui contient des électrons relativement chauds. Le problème qui se pose est de donner une représentation analytique de cette FDEE. Ceci peut se faire de plusieurs manières qui peuvent différer entre elles dans la forme mais qui sont presque identiques dans le fond. C'est donc la manière de modéliser et le cadre de définition qu'il faut bien choisir. Cette manière doit être simple et s'approcher au mieux de la réalité. Dans cette optique on choisit

une FDEE constituée de deux parties. Une première partie associée au premier groupe d'électrons qui est le coeur d'une maxwellienne avec une température T_c ; une deuxième partie commençant à partir de 15-20 eV qui est la queue d'une maxwellienne d'une température T_q . Cette fonction s'écrira donc sous la forme suivante :

$$f(E) = \begin{cases} A_1 (E)^{1/2} / (kT_c)^{3/2} \exp(-E / kT_c) & \text{si } 0 < E < E_1 \\ A_2 (E)^{1/2} / (kT_q)^{3/2} \exp(-E / kT_q) & \text{si } E_1 < E < \infty \end{cases} \quad (4.1.2)$$

avec

$$\int f(E) dE = 1 \quad (4.1.3)$$

on voit que cette dernière condition nous impose une condition sur le couple des constantes (A_1, A_2). D'autre part, nous avons deux possibilités pour le choix de la deuxième équation déterminant le couple (A_1, A_2), la première est de prendre une fonction continue, la seconde est de ne pas se soucier de cette continuité. Vriens [Vri 73] prend une forme similaire à (4.1.2) pour décrire la FDEE de la colonne positive d'une décharge basse pression (qqs Torr). Morgan and Vriens [Mor 80] font appel aux deux possibilités du choix de la forme de la FDEE citées plus haut et ils donnent des références des auteurs qui ont choisis l'une ou l'autre forme. En tout cas, le modèle à deux températures (MDT) est très fréquemment appliqué aux décharges basse pression (voir par exemple [Wani 88]).

Dans notre cas on prendra $A_1 \sim A_2 \sim 2/(\pi)^{1/2}$ pour plusieurs raisons que l'on développera par la suite (cf § 4.1.6). La valeur de E_1 est autour de 15-20 eV.

4.1.4. Cascades radiatives et réabsorption :

CASCADES RADIATIVES :

Pour tenir compte des cascades radiatives on a divisé le calcul en deux étapes. On calcule d'abord la densité des quatre niveaux $n = 2$ en incluant dans leurs équations les valeurs expérimentales de la densité de population des niveaux $n = 3$ pour évaluer les cascades tombant sur les niveaux $n = 2$. Cette technique d'évaluation se rapproche très bien de la réalité car les valeurs expérimentales des concentrations des niveaux $n = 3$ contiennent déjà les contributions des cascades qui peuvent provenir des niveaux supérieurs situés plus haut en énergie ou de n'importe quel type de recombinaison. Dans une deuxième étape on calcule la densité des niveaux $n = 3$ en s'aidant des densités des niveaux $n = 2$ précédemment calculées. On compare après ces densités calculées avec les valeurs expérimentales. Dans cette deuxième étape les cascades ne sont pas introduites de façon implicite mais on en tient compte en prenant les valeurs de sections efficaces d'excitation de Bogdanova et al [Bog 86] qui sont obtenues dans des conditions de pression proches des nôtres. Ces auteurs ont mesuré les sections efficaces dans deux régimes d'excitation différents, l'un pulsé pour minimiser l'effet des cascades et l'autre continue. La différence entre les résultats obtenus avec chaque régime donne l'effet des cascades radiatives. On verra plus loin dans les résultats du modèle quelles sont les niveaux les plus affectés par ce phénomène.

Les cascades provenant des niveaux $n = 4$ ont été estimées de la façon suivante. On a mesuré les densités des niveaux $n = 4$ à l'aide des intensités de certaines raies émises par ces niveaux dans des conditions de pression et de mélange de gaz bien définies. Ces raies sont : 3964 Å (4^1P), 4471 Å (4^3D), 4713 Å (4^3S), 4921 Å (4^1D) et la 5047 Å (4^1S). Toutes ces raies retombent sur les niveaux $n = 2$. A l'aide de la densité de ces niveaux, nous avons évalué le pourcentage des cascades radiatives sur les niveaux $n = 2$ provenant des niveaux $n = 4$.

REABSORPTION :

Dans le cas de l'hélium la réabsorption est plus faible que dans le cas de l'argon car le coefficient d'absorption est diminué dans un rapport égal à la racine carré du rapport des masses atomiques des deux éléments (effet Doppler voir relation (3.4.3)). D'autre part la densité des niveaux $n = 2$ est assez faible mis à part le 2^3S mais les forces d'oscillateurs correspondantes sont faibles aussi. A partir des densités de ces niveaux calculées par le modèle, nous avons révérifié que la réabsorption est effectivement très faible. Cette caractéristique simplifie la résolution du système d'équation et n'introduit pas de nonlinéarité entre les équations. La réabsorption ne se fait sentir que sur les raies de resonance (qui retombent sur le fondamental). Pour en tenir compte on utilise les courbes données par Jolly et Touzeau [Jol 75] (voir § 3.3.2) pour les faibles valeurs du coefficient d'absorption et l'expression analytique de Holstein [Hol 51] dans le cas où le coefficient d'absorption est assez grand, c'est à dire dans le cas où l'approximation de Holstein est valable. Cette expression qui donne le facteur d'échappement g en fonction de l'épaisseur optique $k_0 l$ (voir section 3.3.1) s'écrit de la manière suivante [Hol 51]:

$$g = \frac{3.2}{k_0 l (\pi \text{Log} (k_0 l / 2))^{1/2}} \quad (4.1.4)$$

Cette réabsorption influe sur la durée de vie du 3^1P et du 2^1P et dépend donc de la pression et de la température qui font changer le nombre d'atomes absorbants (fondamental). La température est un paramètre constant qu'on a pris égal à 850 °K d'après les résultats de l'absorption laser décrit dans le chapitre précédent.

4.1.5. Sections efficaces et coefficients d'excitation :

Le choix des données atomiques dans la littérature (section

efficace ou coefficient d'excitation) constitue toujours une difficulté dans l'élaboration des modèles. Cette difficulté provient du fait qu'il existe un écart non négligeable entre les données provenant des différentes références. Bogdanova et Yurgenson [Bog 86] donnent des sections efficaces d'excitation des six niveaux $n = 3$ mesurées dans des conditions de faible pression (qqs mTr). Mais ces auteurs ne donnent pas les sections efficaces des autres voies de peuplement. Ces données seront utilisées dans l'évaluation des cascades radiatives pouvant aboutir sur les niveaux $n = 3$ comme il a été expliqué précédemment. Nous avons choisi les données de Berrington et Kingston [Ber 87] qui donnent des valeurs des coefficients d'excitation théoriques basées sur une méthode R-matrice à 19 états dans laquelle ils tiennent donc compte des niveaux $n = 4$. On a comparé ces valeurs à ceux de Fujimoto publiées dans le livre de R.K.Janev et al [Jan 87], ces valeurs présentent en général une bonne concordance entre elles. Les données de Berrington et Kingston présentent l'avantage d'être plus complètes puisque ces auteurs donnent tous les coefficients d'excitation par collision électronique des niveaux $n = 2$, $n = 3$ à partir du fondamental, excitation des niveaux $n = 3$ à partir des niveaux $n = 2$, échange d'excitation entre les niveaux $n = 2$ et échange d'excitation entre quelques niveaux $n = 3$. Le quenching des niveaux $n = 3$ incluant tous les canaux possibles par collision électronique a été déduit des valeurs expérimentales de Dubreuil et Prigent [Dub 85]. L'échange d'excitation entre tous les niveaux $n = 3$ a été calculé en utilisant l'approximation de Born-Bethe qui est valable lorsque l'énergie cinétique de l'électron (E_e) est très grande devant l'écart en énergie (ΔE) entre les deux niveaux. La section efficace correspondante s'écrit sous la forme suivante :

$$\sigma_{i \rightarrow j} = \frac{4 Ry^2}{\Delta E E_e} f_{ij} \pi a_0^2 \ln \left(\frac{E_e}{\Delta E} \right) \quad (4.1.5)$$

où f_{ij} représente la force d'oscillateur entre les deux niveaux i et j , Ry étant la constante de Rydberg, et a_0 le rayon de Bohr. Pour calculer le coefficient d'excitation correspondant on intègre cette équation sur une maxwellienne qui donne une expression sous forme d'une série qui converge assez vite. L'expression simplifiée de ce coefficient s'écrit comme suit :

$$k_1^J = \frac{4.38 \cdot 10^{-6} f_{1J}}{kT} \left[- \ln \alpha - 0.577 + 0.999 \alpha - 0.250 \alpha^2 + 0.0552 \alpha^3 - 0.00976 \alpha^4 + 0.00108 \alpha^5 \right] \quad (4.1.6)$$

avec $\alpha = \frac{\Delta E}{kT}$ et T la température des électrons.

Pour l'ionisation Penning sur les atomes d'argon nous avons pris les valeurs de Brutschy et al [Bru 76] et Haberland et al [Hab 77] qui donnent des valeurs de section efficace de $2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ et $8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ pour le 2^3S et le 2^1S respectivement.

Pour l'ionisation à partir des niveaux excités (particulièrement des métastables) par collision électronique, nous avons utilisé les données de Fujimoto [Jan 87]. Nous constatons que les coefficients d'ionisation de l'hélium à partir des quatre niveaux $n = 2$ ne sont pas très différents entre eux. Par exemple, pour une température électronique de 3 eV, ces coefficients valent $3.7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le 2^1S et le 2^3S respectivement.

Dans les équations régissant les densités des niveaux métastables le terme de perte par désexcitation radiative est remplacé par un terme de diffusion vers les parois. Vu les conditions de pression dans lesquelles on se place, le transport de ces espèces s'effectue dans un régime intermédiaire entre la diffusion et la chute libre. On peut constater que ce terme de perte ne joue pas un rôle important dans la destruction des métastables. En effet même dans le cas le plus pénalisant de la chute libre, ce terme est toujours faible.

4.1.6. Résultats et discussions :

PARAMETRES DU MODELE :

Comme il a été expliqué avant, on procède en deux étapes pour le calcul. On résoud d'abord le système d'équations à quatre inconnues pour les niveaux $n = 2$. On s'aide pour cela des valeurs des densités des niveaux $n = 3$ mesurées dans le chapitre précédent à l'aide des intensités des raies. Dans une deuxième étape on calcule la densité des niveaux $n = 3$ en résolvant le système d'équations correspondant à ces états. Il convient de noter que les deux étapes ne sont pas la réciproque l'une de l'autre. Elles mettent en œuvre des processus différents. On compare ensuite les densités de ces niveaux avec celles mesurées expérimentalement.

La température du gaz est gardée constante d'après les résultats de l'absorption laser, confirmés par la mesure du profil d'émission (cf chap III). Cette valeur est de 850 ± 100 °K.

Le paramètre sur lequel on agit est la température électronique que l'on fait varier jusqu'à obtenir un meilleur accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales. En fait on agit sur deux paramètres puisque la fonction de distribution en énergie des électrons contient deux températures, une température du coeur T_c et une température de la queue T_q . Comme il a été indiqué précédemment (cf § 4.1.3), le choix de la forme analytique de la FDEE est très délicat. Pour les raisons indiquées précédemment, on a choisit la forme (4.1.2) qui doit vérifier la condition (4.1.3). Le choix que l'on a fait pour le couple (A_1, A_2) permet de vérifier cette condition (4.1.3) avec un écart qui peut atteindre au maximum 4% selon les valeurs du couple (T_c, T_q) . Ce choix a été fait parmi deux possibilités. La première est de prendre les constantes A_1 et A_2 de telle façon qu'il n'y ait plus de saut dans la FDEE, c'est à dire qu'elle soit continue. La deuxième possibilité est de prendre la forme (4.1.2) en la corrigeant éventuellement avec la condition (4.1.3) si l'écart s'avère important. Nous avons choisi la deuxième possibilité pour les raisons suivantes :

- 1) On rappelle d'abord que la condition de continuité est une

Concentration des niveaux n=2 d'hélium

$2^3S: 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $2^1S: 10^9 \text{ cm}^{-3}$; $2^3P: 10^9 \text{ cm}^{-3}$; $2^1P: 10^8 \text{ cm}^{-3}$

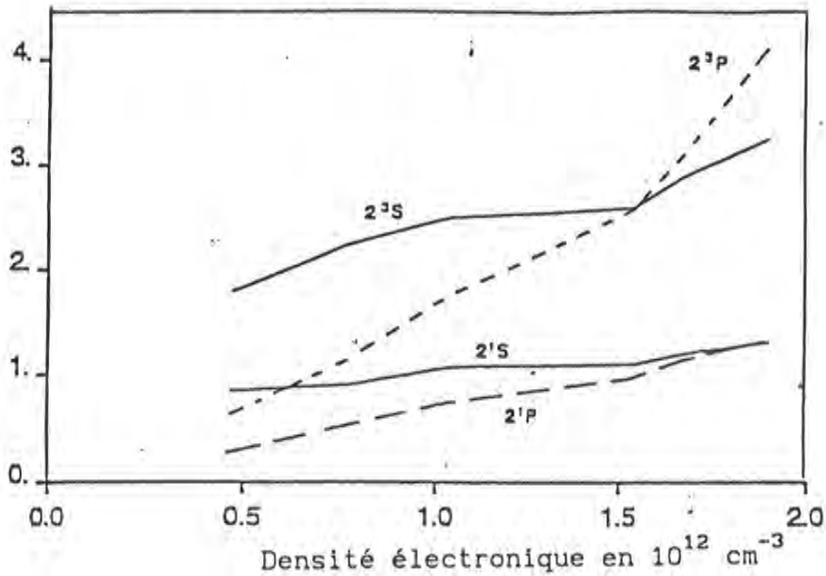


Figure 4.1.1. Variation des valeurs calculées des populations des niveaux n= 2 d'hélium en fonction de la densité électronique. Condition $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (4, 4, 0) \text{ mTorr}$.

Concentration des niveaux n=2 d'hélium

$2^3S: 10^{10} \text{ cm}^{-3}$; $2^1S: 10^9 \text{ cm}^{-3}$; $2^3P: 10^9 \text{ cm}^{-3}$; $2^1P: 10^7 \text{ cm}^{-3}$

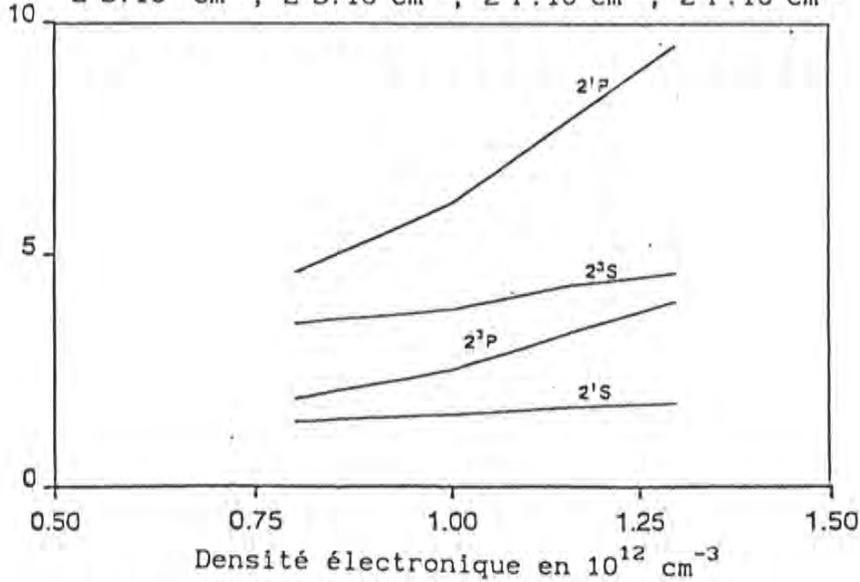


Figure 4.1.2. Variation des valeurs calculées des populations des niveaux n= 2 d'hélium en fonction de la densité électronique. Condition $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (2, 2, 4) \text{ mTorr}$.

contrainte purement mathématique qui ne présente pas beaucoup d'intérêt sur le plan de la physique puisque la coupure à une énergie fixée est purement arbitraire. En prenant une FDEE qui vérifie cette condition, on trouve que T_q doit être très grande (> 15 eV). Or ces valeurs ne coïncident pas avec les valeurs de T_q mesurées dans le même type de réacteur par d'autres auteurs [Chr 90], [Bos 87].

ii) Si on tient compte de la condition de continuité, les résultats de T_q sont tellement élevés qu'ils entraînent une surestimation du nombre d'électrons rapides. En effet le potentiel plasma est autour de 40 V, ce qui entraîne certainement une coupure de la FDEE autour de cette valeur car les électrons qui auront une énergie supérieure à $e V_p$ ne seront plus piégés électrostatiquement dans le plasma et se perdront rapidement sur les parois. D'autre part ces valeurs ne seront plus en accord avec l'expression du potentiel plasma qui a la forme suivante (pour l'argon) :

$$V_p = 4-5 kT_e / e$$

Cette expression donne le potentiel plasma pour un plasma d'argon ayant une FDEE maxwellienne ayant une température T_e .

DENSITE DES NIVEAUX n = 2 :

On a représenté sur les figure 4.1.1 et 4.1.2 les densités des niveaux n = 2 calculées avec le modèle dans deux conditions différentes. On remarque que les niveaux radiatifs (2^1P et 2^3P) ont une dépendance vis à

	niveaux d'arrivée							
	n=1 fondamental	diffusion 2 ³ S (parois)	2 ³ S	2 ¹ S	2 ³ P	2 ¹ P	He ⁺	n=3
2 ³ S	---	5.7 %	---	2.9 %	78%	1.3 %	5.0%	6.7%
2 ¹ S	---	2.4 %	5.0 %	---	3.8%	81 %	2.0%	6.0%
2 ³ P	---	0.3 %	98 %	0.0 %	---	0.0 %	0.4%	0.8%
2 ¹ P	88 %	0.0 %	0.0 %	---	0.0%	---	0.0%	7.8%

Tableau 4.1.1. Différents termes de perte en pourcent pour chaque niveau $n = 2$ présentés horizontalement. Pression d'(Ar,He,F₂) = (2.2.4) mTr

vis de la densité électronique plus marquée que les deux métastables. Ceci s'explique par le fait que ces niveaux radiatifs sont peuplés efficacement à partir des métastables à l'aide des électrons thermiques. Or l'augmentation de la densité électronique qui est due à l'augmentation de la puissance RF s'accompagne, comme il va être confirmé plus loin, par une augmentation du nombre d'électrons thermiques alors que la température électronique augmente à peine. Ceci est confirmé par les résultats du tableau 4.1.1 et 4.1.2 qui contiennent les pourcentages de perte et de gain de population des niveaux $n = 2$.

	niveaux de départ					
	n=1 fondamental	2^3S	2^1S	2^3P	2^1P	n=3
2^3S	9.6 %	---	0.5 %	89 %	0.0 %	0.8 %
2^1S	60 %	32 %	---	0.6 %	5.6 %	1.5 %
2^3P	4.6 %	86 %	0.4 %	---	0.0 %	8.6 %
2^1P	26 %	9.3 %	51 %	1.0 %	---	13 %

Tableau 4.1.2. Différents termes de création des niveaux $n = 2$ (horizontalement) à partir d'autres niveaux (verticalement) dans la même condition que dans le tableau 4.1.1.

Nous n'avons pas représenté dans le tableau 4.1.1 le terme de perte des métastables par ionisation Penning qui n'est que de quelques pourcents.

On voit que les niveaux radiatifs sont peuplés en grande partie à partir des métastables mais que les singulets sont peuplés principalement à partir du fondamental, en particulier le 2^1S . On remarque aussi que les niveaux 2^3S et 2^3P sont très couplés entre eux, que les niveaux singulets 2^1S et 2^1P le sont aussi mais que ce dernier se désexcite radiativement vers le fondamental. C'est pour cette raison que les niveaux singulets sont moins peuplés que les niveaux triplets.

DENSITE DES NIVEAUX $n = 3$:

La densité des niveaux $n = 3$ calculée et comparée à celle trouvée expérimentalement est représentée sur les figures 4.1.3 et 4.1.4. On remarque que l'écart entre les deux résultats n'est pas très grand sauf dans

certaines conditions pour le 3^1P où cet écart atteint 30 %. Ceci est dû au fait que ce niveau est affecté par la réabsorption du rayonnement de résonnance et qu'on a une erreur assez grande sur la température des neutres (voir section 3.4) ainsi que sur la modélisation de ce processus. En dehors de ce cas la concordance est assez bonne, en moyenne l'écart ne dépasse pas 15 %. On notera aussi que les valeurs calculées de la densité du 3^3D sont toujours inférieures à celles mesurées. Ceci reflète probablement l'effet des cascades des niveaux supérieurs sur ce niveau. D'après les données de Bogdanova et al [Bog 86], ce niveau est très affecté par ces cascades. Il semble que leurs résultats soient d'ailleurs sous-estimés car, même en introduisant les cascades déduites de leurs données dans notre modèle, les valeurs des densités calculées du 3^3D sont encore inférieures aux valeurs mesurées. Il faut noter que ces cascades peuvent amener un apport de peuplement par rapport à celui provenant du fondamental qui peut dépasser les 50 %.

Nous avons représenté sur le tableau 4.1.3 et 4.1.4 les différentes voies de peuplement et dépeuplement des niveaux $n = 3$ ainsi que leur importance relative. On constate que les principales voies de perte sont bien évidemment radiative sauf pour le 3^3P où le quenching par collision électronique est un terme de perte important. Ceci est dû au fait que le 3^3P a une durée de vie radiative assez longue (105 ns) et un taux de quenching par collision électronique important ($\sim 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [Dub 85]). Par contre le peuplement de ces niveaux se fait par deux voies principales, la première vient du fondamental par excitation électronique et la deuxième vient des niveaux $n = 2$ également, par collision électronique, qui constituent donc un relais pour le peuplement des niveaux $n = 3$. On constate que tous les niveaux, à l'exception peut être du 3^1P , sont peuplés par les deux processus. Le 3^1P est lui peuplé de façon très majoritaire à partir du fondamental. On constate aussi le rôle joué par le 2^3S dans le peuplement des niveaux $n = 3$ et plus particulièrement les triplets. On voit que les triplets sont couplés entre eux et forme un système quasiment fermé, gouverné par le 2^3S et que leur seule voie de dépeuplement est celle du 2^3S qui se désexcite sur les parois après diffusion, par ionisation et par quelques fuites vers les $n = 3$ et $n = 2$ singulets. C'est pour cette raison que la densité des triplets est importante. Les singulets forment aussi un système mais qui est relié au fondamental via le 2^1P qui constitue une voie de dépopulation importante pour ces niveaux. Leur densité est donc davantage

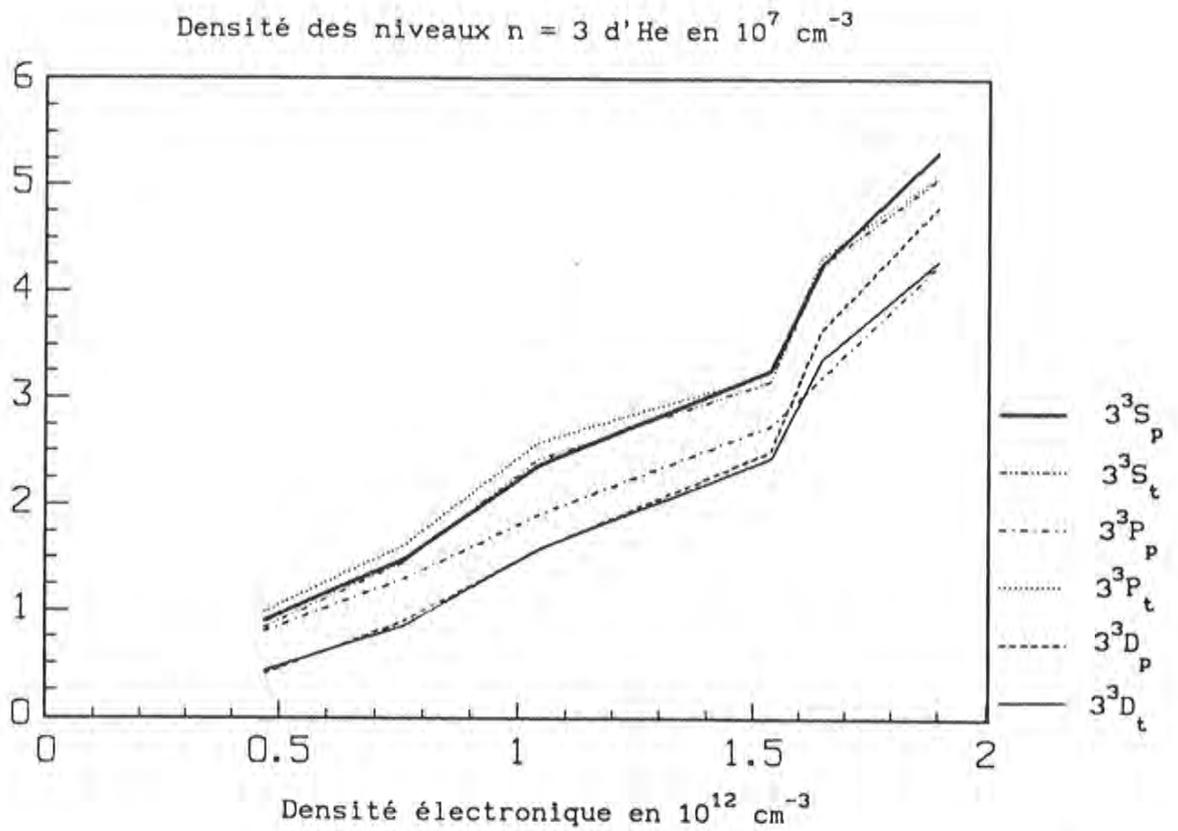
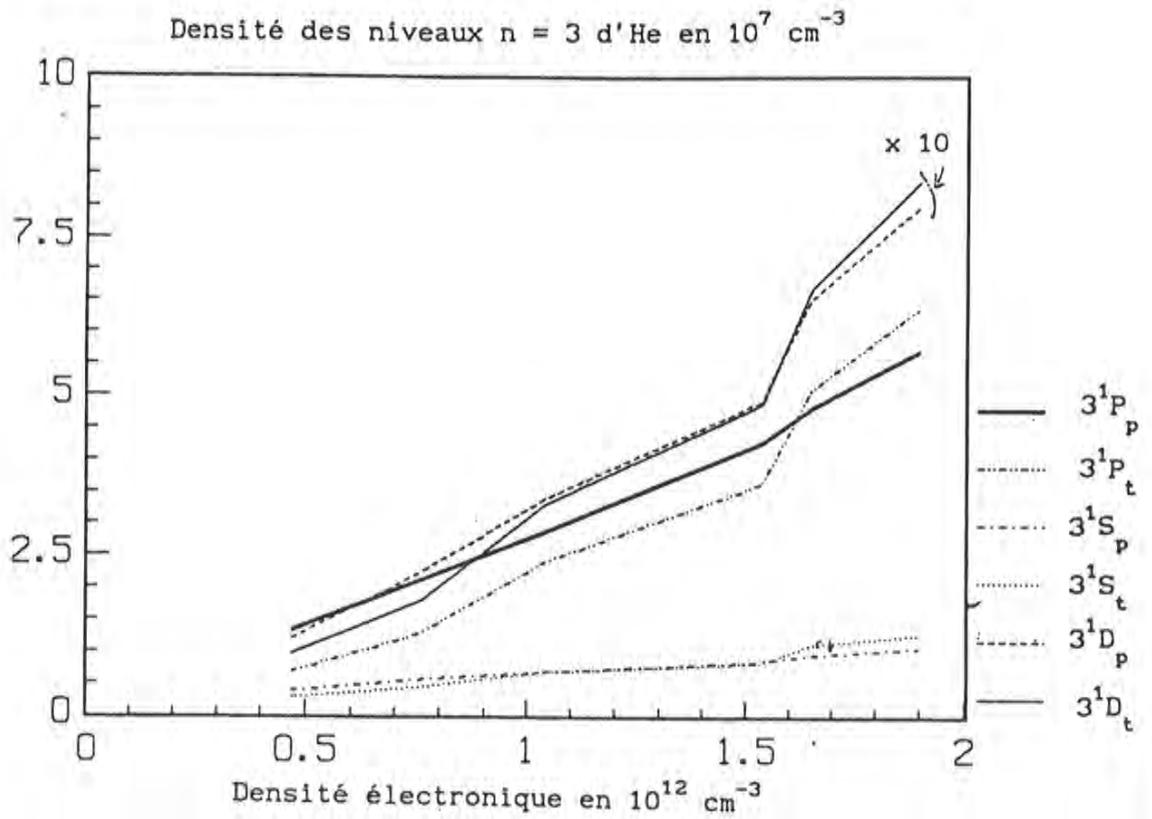


Figure 4.1.3 et 4.1.4. Comparaison entre les valeurs des densités de population des niveaux $n=3$ d'He calculées avec le modèle et celles mesurées (indice $t \equiv$ calculée et $p \equiv$ mesurée).
 Pression $(Ar, He, F_2) = (4, 4, 0) \text{ mTr}$.

gouvernée par le fondamental et il est évident qu'elle dépendra alors beaucoup de la queue de la FDEE.

	1 ¹ S	2 ³ S	2 ¹ S	2 ³ P	2 ¹ P	3 ³ S	3 ³ P	3 ³ D	3 ¹ S	3 ¹ P	3 ¹ D	Qu.
3 ³ S		0		.67			.17					.16
3 ³ P		.31		0		.11					.04	.52
3 ³ D				.95		.01						.04
3 ¹ S					.48					.15		.36
3 ¹ P	.94		.04						~ 0			~ 0
3 ¹ D					.93			~ 0				.07

Tableau 4.1.3. Taux de branchement pour le dépeuplement des niveaux $n = 3$.
Qu. représente le taux du quenching total.

	1 ¹ S	2 ³ S	2 ¹ S	2 ³ P	2 ¹ P	n=3
3 ³ S	.37	.53	.01	.04	00	.05
3 ³ P	.33	.50	.01	.14	00	.02
3 ³ D	.25	.58	.01	.15	00	.01
3 ¹ S	.63	.18	.07	.11	00	.01
3 ¹ P	.72	.10	.04	.01	00	.13
3 ¹ D	.46	.25	.24	.04	00	.00

Tableau 4.1.4. Taux de branchement pour le peuplement des niveaux $n = 3$.
Les états initiaux sont en colonnes.

Ceci nous amène à un point important qui est la vérification de la validité de l'actinométrie dans le cas de l'hélium. Bien sûr, l'actinométrie consiste en général en l'ajout d'une faible pression partielle du gaz

actinométrie, ce qui n'est pas le cas ici. Cependant les conclusions auxquelles nous aboutissons peuvent être dans l'ensemble généralisées, dans la mesure où la densité et la température électronique (ou la FDEE) restent du même ordre pour les différentes conditions, c'est à dire avec ou sans gaz réactif. On observe que l'hélium ne serait pas dans nos conditions un bon actinomètre car même si le 3^1P est le seul niveau à être peuplé majoritairement à partir du fondamental, sa raie de résonance qu'il émet présente une auto-absorption qui modifie sa durée de vie et par conséquent lui impose une dépendance vis à vis de la pression et de la température du gaz. Ceci peut être bien sûr atténué en ne prenant qu'une faible quantité de ce gaz. De plus, il existe une autre condition que la raie 5016 Å ne vérifie pas pour l'application au gaz réactif tel que le fluor. La section efficace d'excitation correspondant ne présente en effet ni le même seuil d'excitation (24 eV contre 17 eV), ni surtout la même variation en énergie que celle de la raie 7037 Å de fluor.

TEMPERATURES ELECTRONIQUES :

Après avoir ajusté les résultats aux densités expérimentales, on obtient la température de la queue et du coeur de la FDEE. On constate que la précision sur T_c ne peut pas être améliorée à cause de la faible sensibilité des densités des niveaux d'hélium à la température des électrons du coeur de la FDEE. Ceci peut s'expliquer par le fait que les coefficients d'excitation ne présentent pas de variation assez rapide dans le domaine de variation de T_c car les transitions pour lesquelles les électrons thermiques sont efficaces présentent un écart d'énergie qui de l'ordre de kT_c . Cependant ces densités sont très sensibles à la variation de T_q ce qui permet donc d'avoir une bonne précision sur cette dernière. Nous avons constaté que lorsqu'on fait varier T_c de ± 0.5 eV les résultats du modèle varient de 10 %. Nous avons choisi le couple de valeur des deux températures qui donne le meilleur ajustement aux résultats expérimentaux. On trouve que T_c varie entre 2 et 4.5 eV selon les conditions de pression et de mélange de gaz et qu'elle admet le même sens de variation que T_q en fonction de ces conditions.

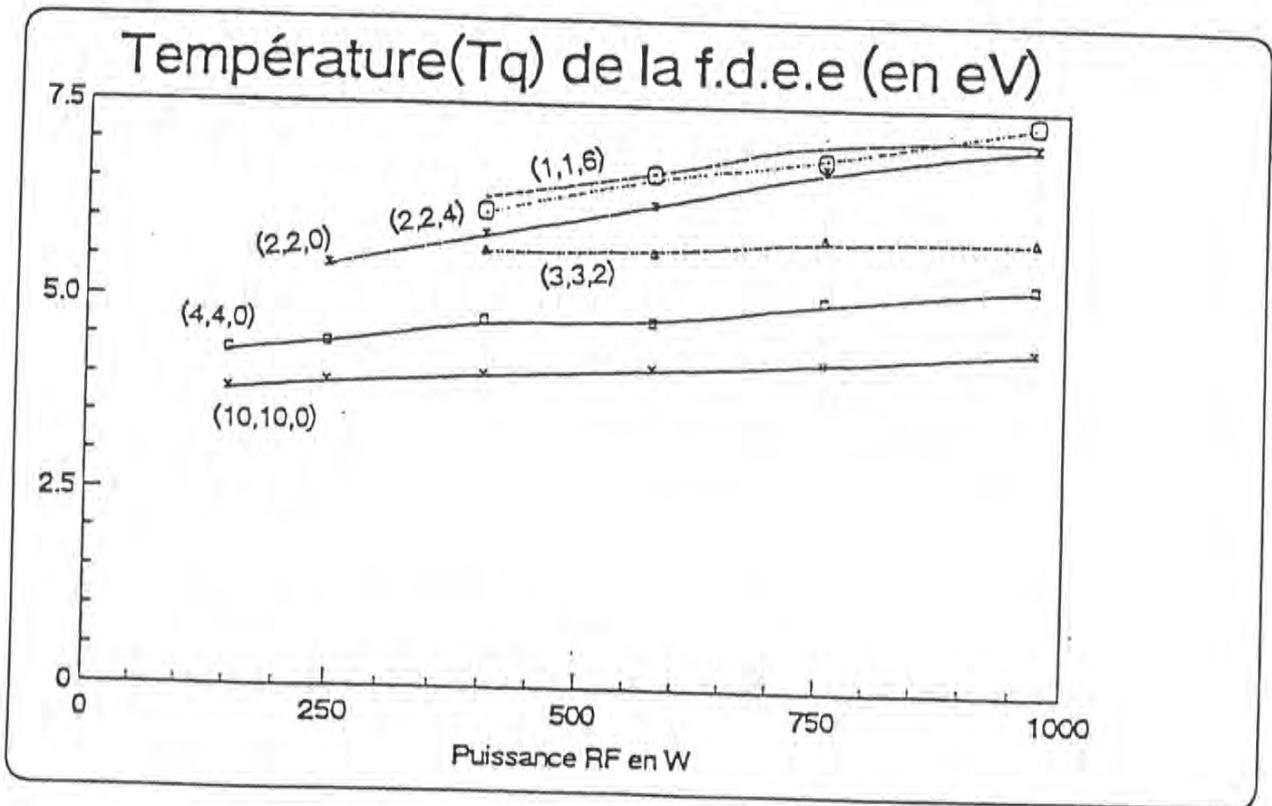


Figure 4.1.5. Variation de la température de la queue de la FDFE des électrons en fonction de la Puissance RF, des conditions de pression et de mélange de gaz.

Nous avons représenté la variation de cette température T_q en fonction de la puissance RF pour toutes les conditions de pression et de mélange, sur la figure 4.1.5. On voit bien que cette température augmente lorsque la pression partielle de l'hélium (ou d'argon) diminue. C'est un résultat qui concorde bien avec ceux de la littérature [Cox 87] [Ame 88]. On remarque aussi que l'écart entre T_c et T_q se creuse d'autant plus que la pression diminue. Ceci peut s'expliquer par le rôle joué par les collisions inélastiques dans la dégradation de l'énergie des électrons rapides. D'autre part, on constate aussi que les températures électroniques augmentent si on augmente la proportion du fluor. Ce résultat concorde bien avec ceux de Zaitsev et al [Zai 84]. Ce comportement peut s'expliquer par le phénomène d'attachement électronique qui affecte de préférence les électrons froids, et qui s'accompagne donc par une augmentation de la température électronique. Il s'explique aussi par la valeur plus élevée du seuil d'ionisation et la valeur moins élevée de la section efficace d'ionisation du fluor atomique par rapport à l'argon.

On constate clairement aussi que la variation de la puissance RF ne s'accompagne pas d'une grande variation de T_q . Ceci est un résultat important dans la compréhension des mécanismes de la transmission de la puissance RF au plasma. Il est dû au fait que l'augmentation de la puissance RF fait augmenter le courant dans la décharge plutôt que la tension [Ibb 88]. On peut donc dire que la température électronique est imposée essentiellement par la pression et la nature du gaz dans la décharge. On notera aussi que la dépendance de la température électronique en fonction de la puissance RF est légèrement plus marquée à basse pression qu'à haute pression.

4.1.4. Conclusion :

Le modèle que l'on vient de présenter est caractérisé d'une part par la simplicité de son principe, et d'autre part par l'homogénéité des données atomiques choisies. En effet nous n'avons pas eu recours à beaucoup de références en ce qui concerne le besoin de données élémentaires, grâce d'une part au fait que les processus mis en jeu dans la décharge ne sont pas très nombreux et d'autre part parce que notre choix des données s'est porté

sur le travail de Berrington et al [Ber 87] qui constituent un ensemble quasi-complet.

La simplicité du modèle vient du fait qu'il combine la théorie et les valeurs expérimentales. A l'aide du modèle on a pu déterminer les températures caractéristiques de la FDEE. Si l'on compare cette méthode d'estimation avec la méthode de détermination à partir des sondes, on constate qu'elle présente l'avantage d'obtenir T_q qui ne concerne que les électrons énergétiques (> 20 eV) dont la densité ne peut être déduite par mesure de sonde avec une bonne précision. Ceci est dû à la faible proportion de ces électrons et au rapport courant électronique / courant ionique qui en découle.

On vient de voir qu'à faible pression la FDEE s'écarte beaucoup d'une maxwellienne et que ceci est accentué par l'ajout de fluor. Cet écart est moins marqué à 20 mTr à cause sans doute du rôle joué par les collisions élastiques de type électron-électron. En effet ce type de collisions vient se rajouter à l'effet des collisions inélastiques, car dans ce cas la densité électronique est assez élevée.

En ce qui concerne la précision des résultats, il faut noter que les principaux paramètres que l'on introduit dans le modèle sont la densité électronique et les intensités des raies. Il faut signaler que ces deux grandeurs ont été mesurées simultanément. On sait que les densités électroniques pour les différentes conditions ont été obtenues avec une bonne précision (cf chap. II). C'est un point important si on juge le rôle essentiel que joue les électrons dans le plasma. Pour les intensités des raies elles ont aussi été mesurées avec une précision convenable ($\sim 4\%$). Il faut ajouter la précision sur l'étalonnage des intensités des raies qui présente l'inconvénient de contenir plusieurs étapes. Mais ces erreurs peuvent être limitées ($\sim 10\%$) si le travail est fait avec soin sauf pour les longueurs d'onde proche de l'UV (< 400 nm) où le coefficient d'émission de la lampe à ruban de tungstène varie très vite avec la température. D'autre part une erreur systématique peut provenir de la mesure des pressions partielles qui peut être due au gradient de pression dans le tube. Mais cette erreur, si elle existe, aura une influence à peu près constante sur tous les résultats.

4.2. CAS DE L'ARGON :

Il serait utile d'établir pour l'argon un modèle comme pour l'hélium pour deux raisons essentielles. La première est que ce modèle peut servir de moyen supplémentaire qui permettra de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus sur la fdee à l'aide du modèle sur l'hélium. La deuxième raison réside dans l'utilisation massive de l'argon comme actinomètre. Certains niveaux excités d'argon (par exemple les métastables) présentent alors un double intérêt, à savoir le rôle qu'ils jouent dans l'équilibre de la décharge et la connaissance des voies de peuplement des niveaux excités, utiles pour la validation de l'actinométrie. Cependant le problème qui se pose alors est le manque de données homogènes de sections efficaces d'excitation par collisions électroniques sur l'argon. Cela ne permet pas d'effectuer une modélisation systématique comme cela a été fait avec l'hélium. Les seules données qui sont disponibles et que l'on peut utiliser sont celles concernant les excitations des niveaux 4s et 4p par collision électronique à partir du fondamental alors que manquent celles relatives aux échanges d'excitation d'une part entre les niveaux de la même configuration (4s ou 4p) et d'autre part entre les niveaux 4s et 4p. Ce "manque" de données nous oblige alors à chercher un autre moyen d'arriver au but fixé au départ. En effet, dans le cas particulier de l'argon, on connaît les valeurs des densités de population des niveaux des deux configurations 4s et 4p. Une méthode simple utilisant ces valeurs consiste à prendre le rapport de deux raies que l'on choisit convenablement. C'est le thème du paragraphe qui suit.

4.2.1. Utilisation du rapport de l'intensité de deux raies :

Pour connaître les taux de peuplement par la voie directe (à partir du fondamental) et par relais (à partir des niveaux 4s), on utilise le rapport des intensités de deux raies émises par les niveaux 4p. En effet, d'après l'équation bilan en régime stationnaire d'un niveau 4p donné et, en ne gardant que les termes prépondérants, la densité de population sera donnée par l'expression suivante :

$$n_{2p} = n_e (n_0 k_0 + \langle n_{4s} \rangle \langle k_{4s} \rangle) \frac{\tau}{\beta} \quad (4.2.1)$$

τ étant la durée de vie du niveau 2p considéré, β le degré de réabsorption global influant sur la durée de vie du niveau, k_0 et k_{4s} les coefficients d'excitation par collision électronique respectivement à partir du fondamental et à partir des niveaux 4s.

Le rapport α des intensités de deux raies λ_1 et λ_2 émises par les niveaux 4p s'écrira donc de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{n_0 k_0^1 + \langle n_{4s} \rangle \langle k_{4s}^1 \rangle}{n_0 k_0^2 + \langle n_{4s} \rangle \langle k_{4s}^2 \rangle} \times R \quad (4.2.2)$$

où R est un rapport qui tient compte de la réponse \mathcal{R}_λ du spectromètre, de la probabilité de transition A_λ , du facteur d'échappement δ_λ et de certains paramètres cités plus haut. Ce rapport s'écrit comme suit

$$R = \frac{\tau_1}{\tau_2} \times \frac{\delta_{\lambda_1}}{\delta_{\lambda_2}} \times \frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}} \times \frac{\mathcal{R}_{\lambda_1}}{\mathcal{R}_{\lambda_2}} \times \frac{\beta_2}{\beta_1} \times \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (4.2.3)$$

soit a et b les rapports définis par les relations suivantes

$$\begin{aligned} k_0^2 &= a k_0^1, \\ (\langle k_{4s} \rangle)^2 &= b (\langle k_{4s} \rangle)^1 \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Notons par γ le taux de peuplement par relais. Il s'écrit comme

$$\gamma = \frac{n_{4s} k_{4s}}{n_0 k_0 + n_{4s} k_{4s}} \quad (4.2.5)$$

et peut s'écrire encore en fonction du rapport α des intensités des raies et des autres paramètres définis précédemment de la manière suivante :

$$\gamma = \frac{a - R / \alpha}{a - b} \quad (4.2.6)$$

Dans l'équation (4.2.6) les différents paramètres sont déterminés comme suit :

i) α est déterminé expérimentalement grâce aux intensités des raies mesurées.

ii) a est déterminé à l'aide des données expérimentales de Ballou et al [Bal 73]. Nous avons choisi ces valeurs car elles ont été mesurées dans des conditions expérimentales proches des nôtres. Il faut noter que ces valeurs contiennent toujours des contributions qui sont dues aux cascades radiatives malgré les corrections largement sous estimées par ces auteurs. Ceci n'est pas gênant pour notre cas car les cascades radiatives n'ont pas été incluses dans l'équation bilan qui donne la relation (4.2.1).

iii) la difficulté réside dans l'estimation du paramètre b . Dans l'équation (4.2.4) on rappelle que le terme $n_{4s} k_{4s}$ est la somme des taux d'excitation sur tous les niveaux $4s$ qui contribuent au peuplement du niveau supérieur. Ces taux ont été ramenés à celui du métastable 3P_2 qui est de loin le plus peuplé et ils ont été estimés à partir des rapports des forces d'oscillateurs des raies qui relient ces niveaux $4s$ au niveau supérieur [Wie. 69]. En effet pour les transitions optiquement permises les sections efficaces d'excitation sont proportionnelles aux forces d'oscillateurs. On suppose donc que c'est à travers ce type de transition que le peuplement des niveaux supérieurs par collision électronique s'effectue de façon majoritaire. Ceci est d'autant plus vrai que l'écart en énergie entre les niveaux est petit et la température de la fdee est grande car dans le cas des transitions optiquement interdites les sections efficaces atteignent en général leur maximum près du seuil et admettent une décroissance assez

rapide, ce qui veut dire que seul une classe d'électrons dont l'énergie est contenue dans un interval relativement étroit va contribuer à l'excitation, alors que les transitions permises font intervenir une très large gamme d'énergie. Ces taux d'excitation ont été également estimés à l'aide des calculs de Kissami et Fleurier [Kis 90].

iv) Dans le rapport R donné par l'expression (4.2.3) les coefficients de réabsorption ont été évalués dans le chapitre 3 (cf § 3.3.) et les données atomiques sont tirées de la référence [Wie 69].

4.2.2. Résultats et discussion

Prenons, par exemple, le cas particulier des deux raies 8006 Å et 8015 Å émises respectivement par les deux niveaux $2p_6$ et $2p_8$ en notation Paschen, la valeur de a qui est le rapport des coefficients d'excitation par collision électronique à partir du fondamental est voisine de 0.5 [Bal 73] et celle de b définie par la relation (4.2.4) qui représente le rapport des contributions de peuplement à partir des niveaux 4s par collision électronique pour les deux niveaux, est proche de 2. A l'aide de la relation 4.2.6 on déduit, pour chaque niveau 4s, la valeur de γ qui est représentée dans le tableau 4.2.1.

Dans ce tableau on remarque l'importance des deux niveaux métastables, qui sont les plus peuplés parmi les niveaux 4s, dans le peuplement des niveaux 4p.

		2p ₁	2p ₂	2p ₃	2p ₄	2p ₅	2p ₆	2p ₇	2p ₈
3P ₂	a	10%	17	12	2	-	66	16	32
	b	6%	23	21	1	-	77	23	40
3P ₁	a	0	2	8	-	26	3	24	24
	b	0	2	12	-	29	4	29	26
3P ₀	a	0	53	-	79	-	-	13	-
	b	0	28	-	42	-	-	8	-
1P ₁	a	0	17	29	14	-	6	1	-
	b	0	11	23	10	-	4	1	-

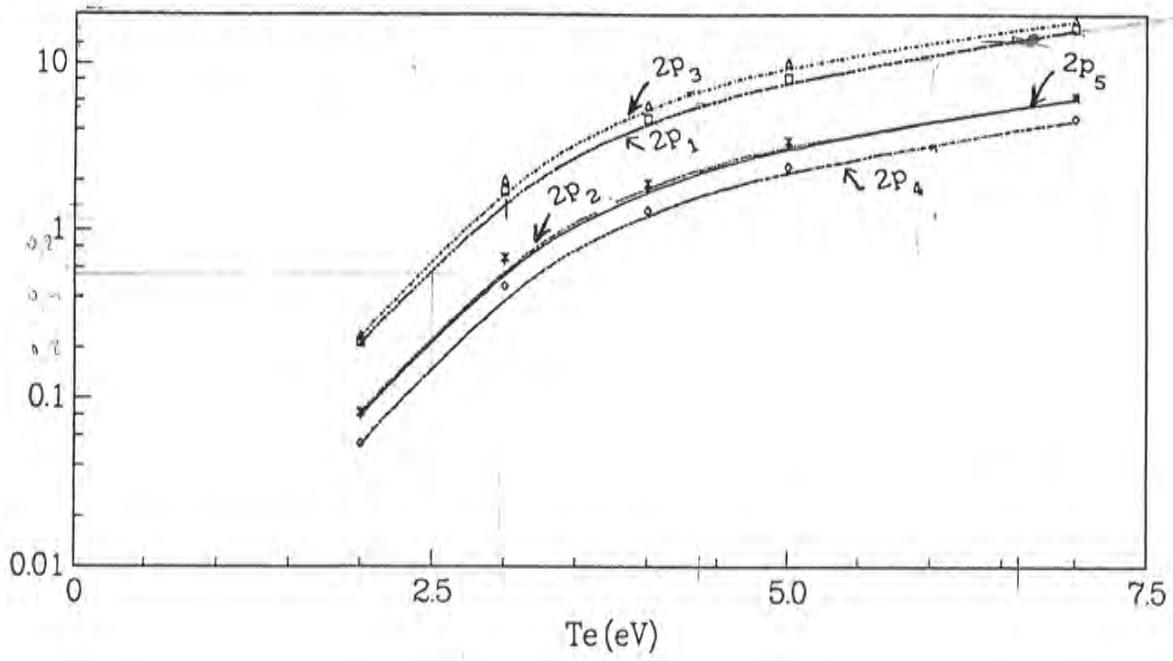
Tableau 4.2.1. Taux de peuplement (en pourcent) des niveaux 4p à partir des niveaux 4s pour deux conditions de mélange (a : $P(Ar, He, F_2) = (4, 4, 0)$ mTr, b : $P(Ar, He, F_2) = (2, 2, 4)$ mTr).

En faisant un bilan détaillé de peuplement et dépeuplement des niveaux 4p en supposant que le peuplement s'effectue essentiellement à partir du fondamental et à partir des niveaux 4s et que le dépeuplement est radiatif (en tenant compte de la réabsorption), on déduit les coefficients d'excitation à partir du fondamental. Sur la figure 4.2.1 on a représenté les coefficients d'excitation des niveaux 4p d'argon calculé à l'aide des sections efficaces de Ballou et al approximées par des portions de droites sur des intervalles bien choisis. A partir de ces courbes on déduit les températures électroniques puisqu'on connaît les coefficients d'excitation tirés des équations bilans. Cette température qu'on a évaluée est celle des électrons qui ont une énergie supérieure à 13 eV, ce qui équivaut à la

$2,5 \times 10 \rightarrow 4,3 \times 10$
 $\frac{4,3 \times 10}{4,3} \rightarrow 10$

$2 \times 10 \rightarrow 20$

Coefficient d'excitation des niveaux 4p d'ArI en $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$



Coefficient d'excitation des niveaux 4p d'ArI en $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

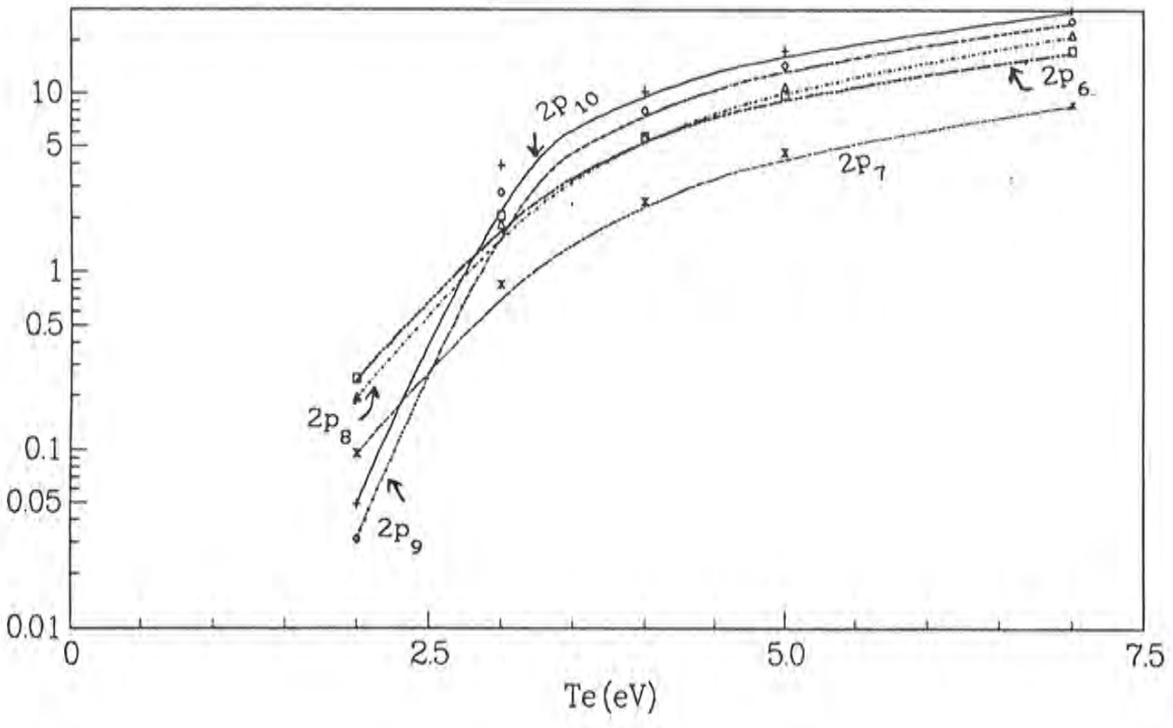


Figure 4.2.1. Variation des coefficients d'excitation des dix niveaux 4p d'ArI en fonction de la température électronique T_e . Ces valeurs déduites des sections efficaces de Ballou et al [Bal 73].

température de la queue de la FDEE définie dans le paragraphe 4.2.2. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.2.2.

niveau	coefficient d'excitation ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) a	T_q (eV) a	% de peuplement direct	
			a	b
$2p_1$	9.5	5.3	86	94
$2p_2$	2.8	4.5	--	37
$2p_3$	4.0	4.3	51	44
$2p_4$	1.3	4.0	-	47
$2p_5$	3.8	5.2	74	71
$2p_6$	5.8	4.0	24	16
$2p_7$	5.5	5.3	45	38
$2p_8$	10.0	5.0	42	32

Tableau 4.2.2. valeurs moyennes des coefficients d'excitation des niveaux 4p d'argon et de la température équivalente de la queue de la FDEE. Le pourcentage du taux de peuplement à partir du fondamental est donné pour deux conditions (a : $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (4, 4, 0) \text{ mTr}$, b : $P(\text{Ar}, \text{He}, \text{F}_2) = (2, 2, 4) \text{ mTr}$). Ces résultats correspondent à une puissance RF autour de 750 w.

Ces résultats présentent deux intérêts essentiels. Le premier concerne les valeurs des températures de la FDEE qui, malgré quelques écarts, coïncide bien, en moyenne, avec les valeurs trouvées à l'aide du

modèle sur l'hélium. Le deuxième intérêt est celui des voies de peuplement des niveaux $4p$ qui a une application directe dans l'actinométrie. On remarque que tous les niveaux sont partiellement peuplés des niveaux intermédiaires sauf pour le niveau $2p_1$. Or ce niveau est l'émetteur de la raie 7503 \AA qui est largement utilisé dans l'actinométrie. On voit qu'effectivement, comme il a été supposé dans les conditions d'utilisation de l'actinométrie, le $2p_1$ est peuplé essentiellement à partir du fondamental. D'autre part on a calculé les cascades radiatives (voir annexe I) pouvant tomber sur les niveaux $4p$ et provenant des autres niveaux supérieurs $3d$ et $5s$. Ces cascades ont été évaluées à l'aide des données sur les probabilités de transition [Wie 69] entre les niveaux supérieurs et les niveaux $4p$. On constate que, relativement aux autres niveaux, le $2p_1$ est moins affecté par ces cascades, mais qu'elles ne sont pas complètement négligeables (environ 14 %). C'est un terme qui est a priori constant mais qui peut aussi être affecté par le quenching des états supérieurs ($3d$, $5s$) par collision électronique, surtout dans ces plasmas assez fortement ionisés. Il reste à savoir maintenant si la réabsorption n'influe pas sur l'intensité de cette raie. Cette raie admet une force d'oscillateur de 0.133 et est reliée au niveau 1P_1 qui est un niveau résonnant. Par conséquent si le niveau est assez peuplé, ce qui est le cas à haute pression, la réabsorption ne sera pas complètement négligeable. C'est pour cette raison que l'on observe un écart entre les taux de peuplement calculés dans le tableau 4.2.1 correspondant aux deux conditions de mélange. La question qui se pose est : à partir de quelle pression peut-on juger que la réabsorption est négligeable? Si elle l'est on peut appliquer sans problème l'actinométrie.

4.3. CAS DU FLUOR :

Le fluor est un élément pour lequel il manque beaucoup de données élémentaires, en particulier les sections efficaces d'excitation. On ne peut donc pas construire de modèle collisionnel radiatif sur ce gaz. Les mesures relatives aux atomes de fluor portent sur les intensités des raies émises, généralement, par les niveaux $3p$. Dans ce qui va suivre, nous allons tenter de donner le maximum d'informations que l'on peut tirer de nos mesures.

4.3.1. Calcul du coefficient d'excitation :

Nous avons déduit des valeurs expérimentales des densités de population, les valeurs absolues des coefficients d'excitation de quelques niveaux de l'atome de fluor. Ces coefficients sont calculés à l'aide de la relation (4.3.1), déduite de l'équation bilan corona applicable moyennant certaines approximations que l'on explicitera par la suite.

$$k_0 = n^* / (\tau n_e n_F) \quad (4.3.1)$$

n_e étant la densité électronique, n_F la densité des atomes de fluor dans l'état fondamental, k_0 le coefficient d'excitation par collision électronique à partir du fondamental d'un niveau donné de fluor, n^* la densité du niveau excité en question et τ sa durée de vie radiative.

On présente ci-dessous les conditions de validité de ce modèle, conditions que l'on vérifiera simultanément.

i) Le niveau en question doit être peuplé essentiellement à partir du fondamental. En fait, on n'a pas de moyen direct qui permette de vérifier cette condition à cause du manque de données sur les sections efficaces d'excitation de ces niveaux (c'est d'ailleurs ce qu'on se propose de calculer). On supposera donc cette condition réalisée. Ceci peut partiellement être justifié par le fait que les densités de ces niveaux varient linéairement avec la densité électronique et avec la pression partielle du fluor (cf fig.3.2.6 et 3.2.7). On discutera d'avantage de la validité de notre hypothèse après avoir présenté les résultats.

ii) Il faut vérifier que le terme de peuplement du niveau excité de densité n^* provient exclusivement de l'atome de fluor et non de la molécule F_2 (cf chap V). Dans le cas présent la mesure de n^* est effectuée en régime stationnaire. Or dans ce cas on suppose que la densité des molécules de fluor est négligeable devant celle des atomes de fluor car la dissociation est quasiment complète (cf. chap V).

iii) Il faut que la réabsorption de la radiation émise par le niveau excité soit négligeable, sinon il faut corriger la durée de vie radiative et la mesure de la concentration du niveau en tenant compte de cet effet. Dans le cas du fluor, cet effet est négligeable d'après les calculs basés sur le rapport des intensités des raies effectué dans le chapitre III (cf § 3.3.3.).

Bien évidemment les valeurs que l'on va calculer sont fonctions des paramètres du plasma qui varient en fonction des conditions de pression et de puissance. En fait les coefficients d'excitation ne dépendent que de la température électronique et plus précisément de celle de la queue de la FDEE. On donne dans le tableau 4.3.1 les valeurs calculées ainsi que les paramètres du plasma correspondants.

On remarque que les coefficients d'excitation restent presque constants en fonction de la densité électronique, autrement dit en fonction de la puissance RF. Ceci coïncide avec les résultats obtenus par le modèle collisionnel radiatif sur l'hélium où on trouve que la température T_q de la queue de la FDEE ne varie pas beaucoup en fonction de la puissance RF (voir figure 4.1.5). Pour chaque niveau, la différence entre les valeurs de k_0 pour les différentes conditions de pression est donc dûe essentiellement à la variation de T_q . On peut donc donner l'évolution du coefficient d'excitation des niveaux cités plus haut en fonction de la température électronique. Ceci est représenté sur la figure 4.3.1.

Sur cette figure on compare également les valeurs de k_0 des niveaux émetteurs des raies 7037, 7309 et 6856 Å calculées ici avec le coefficient d'excitation de la configuration 3p de fluor donné par T.H.J. BISSCHOPS [BIS 87]. La valeur donnée par cet auteur est estimée à partir des coefficients d'excitation de la configuration 4p de l'argon. On remarque que l'écart entre ces différentes valeurs n'est pas très important si on se permet d'extrapoler les résultats de $T_q = 5.5$ à $T_q = 5$ eV en ligne droite ou dans le prolongement des courbes en suivant la même loi de variation. On constate également que le coefficient d'excitation du niveau émetteur de la raie 7309 Å présente une variation plus rapide en fonction de T_q et admet des valeurs plus faibles par rapport aux deux autres coefficients à cause de son seuil d'excitation qui est plus élevé.

Condition (3,3,2) mTr(= Pression (Ar,He,F))				
n_e	0.61	0.95	1.25	1.46
$T_q^{(a)}$	5.6	5.6	5.8	5.8
k_0^{7037}	0.72	0.72	0.72	0.78
k_0^{7309}	0.11	0.12	0.12	0.13
k_0^{6856}	1.20	1.20	1.27	1.40
Condition (2,2,4) mTr				
n_e	0.80	1.00	1.15	1.30
$T_q^{(a)}$	6.1	6.6	6.8	7.3
k_0^{7037}	0.78	0.80	0.88	0.95
k_0^{7309}	0.14	0.14	0.16	0.17
k_0^{6856}	1.20	1.30	1.40	1.56
Condition (1,1,6) mTr				
n_e	0.75	0.95	1.22	1.35
$T_q^{(a)}$	6.3	6.6	7.1	7.1
k_0^{7037}	1.00	0.99	0.98	1.10
k_0^{7309}	0.18	0.18	0.18	0.20
k_0^{6856}	1.20	1.30	1.40	1.56

Tableau 4.3.1.: Coefficients d'excitation (en $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) du niveau $3p^2F$ et $3p^4P$ ainsi que les valeurs des paramètres du plasma correspondants à chaque condition. T est exprimée en eV, n_e en 10^{12} cm^{-3} . (a) les valeurs de T_q sont celles calculées à l'aide du modèle collisionnel radiatif sur l'hélium.

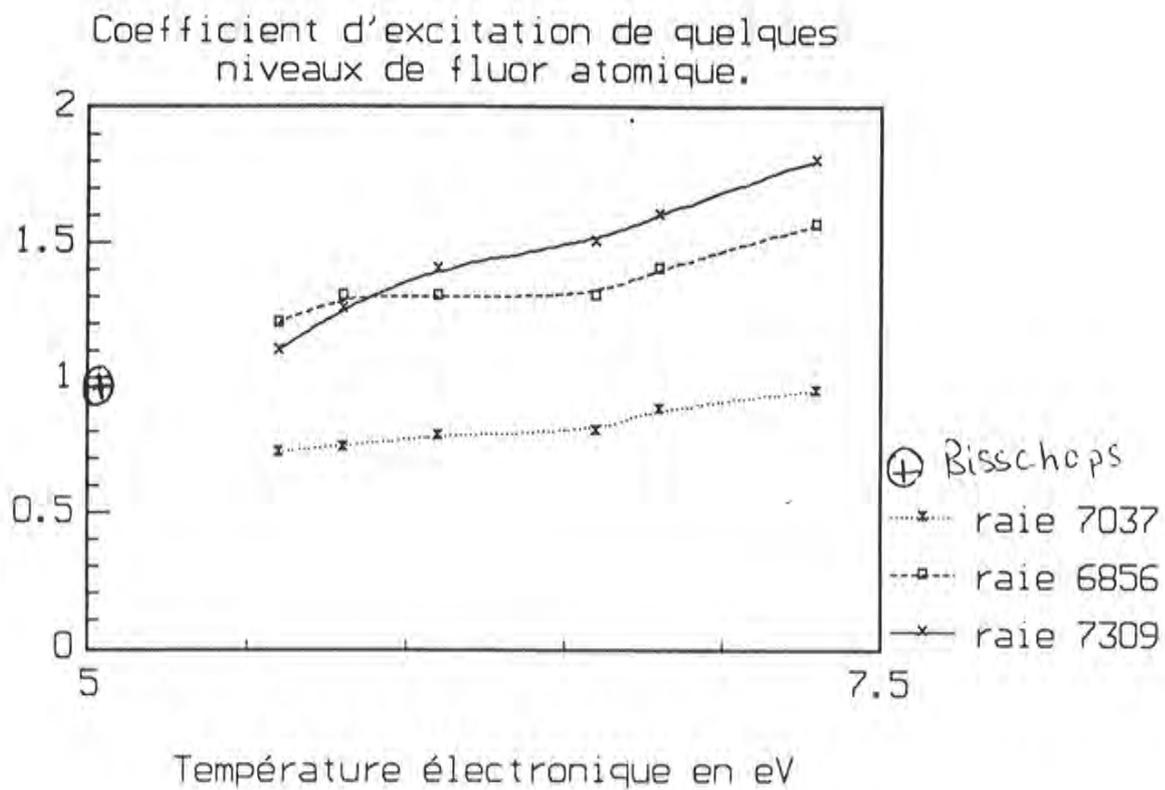


Figure 4.3.1 : Coefficient d'excitation de quelques niveaux de fluor en $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ sauf pour le niveau émetteur de la raie 7309 Å qui est en $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

4.4. CONCLUSION :

A l'aide des intensités des raies mesurées en régime stationnaire, on a pu remonter soit à des grandeurs caractérisant le type de décharge comme la température électronique, soit à des grandeurs purement fondamentales et qui s'inscrivent dans le cadre des processus élémentaires comme les coefficients d'excitation par collision électronique de quelques niveaux de fluor.

Le modèle collisionnel radiatif (MCR) sur l'hélium contient une modélisation de la FDEE sous une forme qui se rapproche le plus étroitement possible de la réalité. Cette méthode d'approche est basée sur des considérations expérimentales. Les résultats qui concernent la température de la queue de la FDEE obtenues avec le MCR sur l'hélium sont assez précis (10-20 %). En effet le modèle fait plutôt appel à des énergies supérieures à 20 eV et dans ce domaine d'énergie les coefficients d'excitation des niveaux $n = 3$ varient très vite avec la température électronique. Les résultats de ce modèle montrent la forte influence que la pression et la nature du gaz ont sur la FDEE. Ceci est dû au fait que dans ces types de décharge on est dans un régime qui est assez souvent intermédiaire au niveau de la pression et de l'excitation et qui induit donc une sensibilité très marquée de certains paramètres du plasma (comme la température électronique) en fonction des conditions expérimentales.

Ce modèle peut être considéré comme une première étape pour avoir une méthode encore plus simple permettant la caractérisation de la FDEE dans les réacteurs basse pression. Cette méthode est basée sur les intensités de quelques raies d'hélium et sur la densité électronique qui ne sont en fait pas des grandeurs trop difficiles à mesurer. Cependant il peut arriver que dans certains cas on ne puisse pas mesurer facilement la densité électronique à cause de la dimension du réacteur par exemple. Il faudrait donc trouver un moyen simple comme la spectroscopie d'émission pour mesurer cette densité et pouvoir à l'aide du modèle remonter à la température des électrons. Cette tâche est facilitée par le fait qu'on connaît, dans les conditions de travail des réacteurs de gravure ou de dépôt les mécanismes importants conduisant au peuplement d'un niveau radiatif donné, c'est à dire les mécanismes permettant d'avoir une intensité de raie donnée.

Nous avons montré que le niveau émetteur de la raie 7503 Å de l'argon est peuplé essentiellement à partir du niveau fondamental et que cette raie peut être utilisée en actinométrie.

D'autre part l'exploitation des intensités des raies de fluor a permis de remonter aux coefficients d'excitation de certains niveaux de cet élément par collision électronique. Nous n'avons pas trouvé d'autres valeurs dans la littérature pour pouvoir faire une comparaison, à l'exception de celle trouvée dans la thèse de Bischopps [Bisc 87]. Dans cette référence la valeur citée a été estimée à partir de celle de l'argon. Les valeurs que nous avons trouvées ici sont cependant très utiles car ce ne sont pas des valeurs moyennes sur un ensemble de niveaux mais elles concernent des niveaux bien définis. Elles permettent de lever certaines difficultés rencontrées lors de l'établissement des modèles sur la gravure des semi-conducteurs par plasma fluoré.

CHAPITRE V

CINETIQUE ET PHYSICO-CHIMIE DE LA DECHARGE

La connaissance de "l'histoire" de la décharge représente un atout considérable car elle permet de comprendre le fonctionnement de la décharge ainsi que les prévisions sur le comportement de ses différents paramètres. Cette étude peut se faire soit au début de l'amorçage de la décharge, soit après son "extinction" (post-décharge) [Bou 90]. Dans ce chapitre on va s'intéresser à ce qui se passe dans une impulsion du plasma. On va donner les résultats sur la résolution temporelle obtenues avec l'interferométrie microonde et la spectroscopie d'émission dans le visible ainsi que dans le V.U.V. (vacuum ultra-violet).

Dans un premier temps, nous allons exploiter les résultats de la spectroscopie d'émission (dans le visible) pour en déduire un certain nombre de temps caractéristiques de la décharge. Ces temps se rapportent soit à son fonctionnement, soit aux processus physico-chimiques.

Dans un deuxième temps nous donnerons les résultats obtenus avec la spectroscopie VUV qui représente un moyen supplémentaire pour la détection de certaines espèces moléculaires.

Enfin dans un troisième temps on établira un modèle cinétique englobant la majorité des processus ayant lieu dans la décharge afin de mieux comprendre le rôle joué par chacun d'eux et de montrer l'importance de ce rôle sur les paramètres macroscopiques du plasma.

5.1. Densité électronique :

Dans le chapitre II nous avons montré comment on mesurait la densité électronique du plasma en régime stationnaire et nous avons donné les résultats correspondants.

Comme il a été précisé, nous travaillerons en régime impulsionnel afin de pouvoir obtenir une résolution temporelle des grandeurs mesurées. On a ainsi mesuré la densité électronique à différents instants de l'impulsion plasma (voir fig. 2.2.2). Si on suit l'évolution de cette densité sur une échelle de l'ordre de la milliseconde on constate que celle-ci atteint son maximum au bout d'un temps qui est différent selon l'électronégativité du plasma. Si celle-ci est nulle (c.à.d. plasma de gaz rares purs) alors le maximum de densité électronique est atteint au bout d'un instant de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes et qui varie légèrement en fonction de la puissance RF. Par contre si le plasma est électronégatif, dans ce cas la densité électronique atteint son maximum vers 100 μ s après son démarrage.

5.2. Spectroscopie dans le visible :

Les intensités des raies que l'on a choisi de mesurer (Voir chap. III) sont visualisées sur un oscilloscope numérique (cf chap I) qui nous donne la forme temporelle de ces intensités au cours du pulse plasma. Les différents temps caractéristiques des raies correspondant aux différents atomes et ions présents dans la décharge sont tout d'abord présentés. On distingue deux domaines temporels, des temps très court ($\sim 20 - 30 \mu$ s) qui correspondent aux temps caractéristiques de l'établissement de la décharge et des temps relativement lents (~ 0.2 ms) associés à la dissociation des

molécules par collision électronique.

5.2.1 Intensité des raie d'ArI :

On constate que toutes les intensités des raies émises par l'argon ont des comportements très similaires. Au début du pulse, elles présentent une montée assez rapide avec un temps qui est autour de 20 μ s. Le maximum des intensités varie selon les conditions de puissance entre 50 et 150 μ s (voir figure 5.2.1). On remarque aussi que le temps d'apparition de ces raies diminue légèrement lorsque la puissance RF augmente. Ce temps est autour de 30-70 μ s.

On constate aussi que les intensités des raies de l'argon présentent systématiquement une diminution en fonction du temps. Ce comportement est plus accentué pour les raies correspondant aux transitions 4p-4s. On discutera de ce phénomène dans la section 5.2.3.

5.2.2. Raies d'hélium :

Les intensités des raies de l'hélium présentent les mêmes temps caractéristiques au début du pulse que celles des raies d'argon. La différence avec les raies de l'argon est qu'elles présentent une légère augmentation de leurs intensités au cours du temps, contrairement aux raies d'argon (voir figure 5.2.2).

5.2.3. Discussion :

Le point commun entre les évolutions temporelles des raies d'argon et d'hélium est le temps caractéristique de croissance au début de la décharge. Ceci est tout à fait compréhensible car ces temps caractérisent la décharge elle-même; ils correspondent aux temps propres à l'établissement des mécanismes aboutissant à l'émission de la lumière. Ces mécanismes sont en général dûes aux collisions inélastiques causées par les électrons. D'après les temps cités plus haut, on en déduit que le temps d'établissement

de la décharge se fait sur un temps assez rapide. Ce temps correspond en fait au délai nécessaire pour que l'ionisation due à un processus d'avalanche, soit amorcé et atteigne son régime stationnaire.

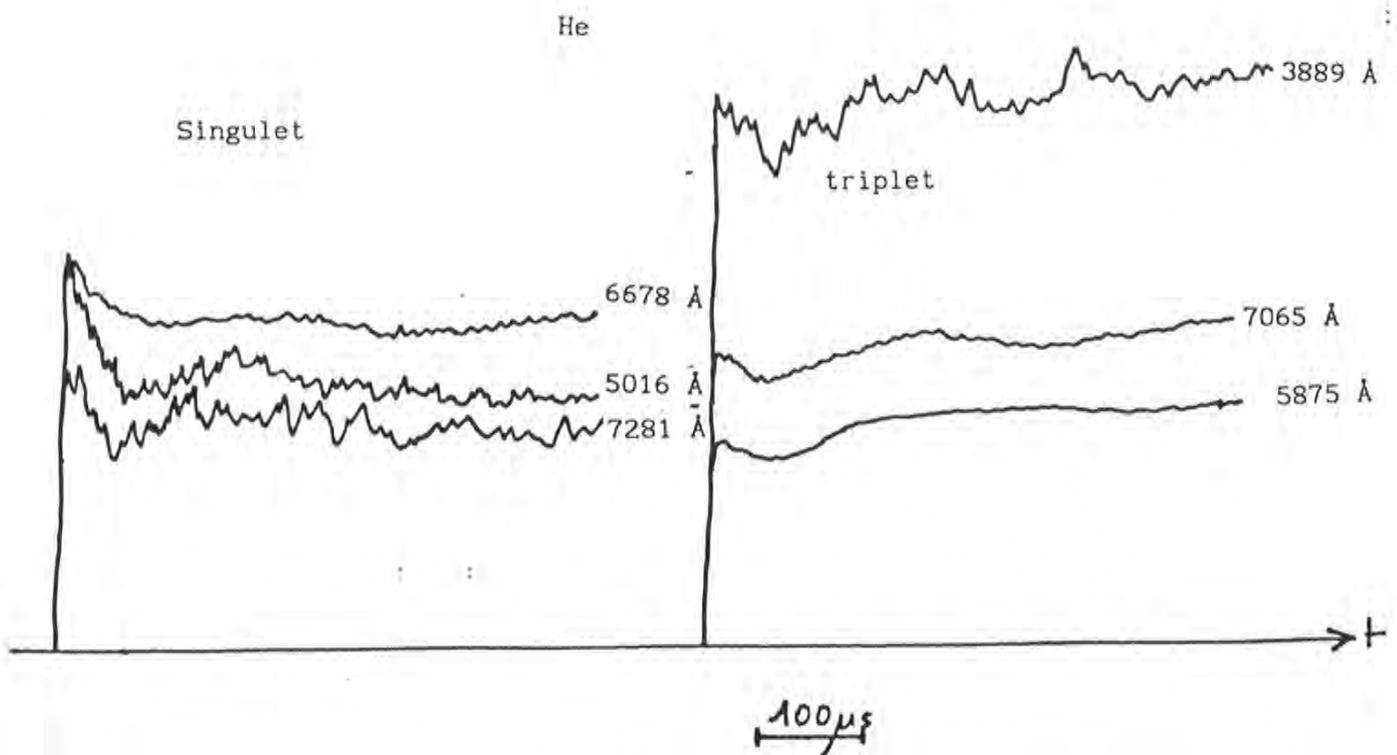
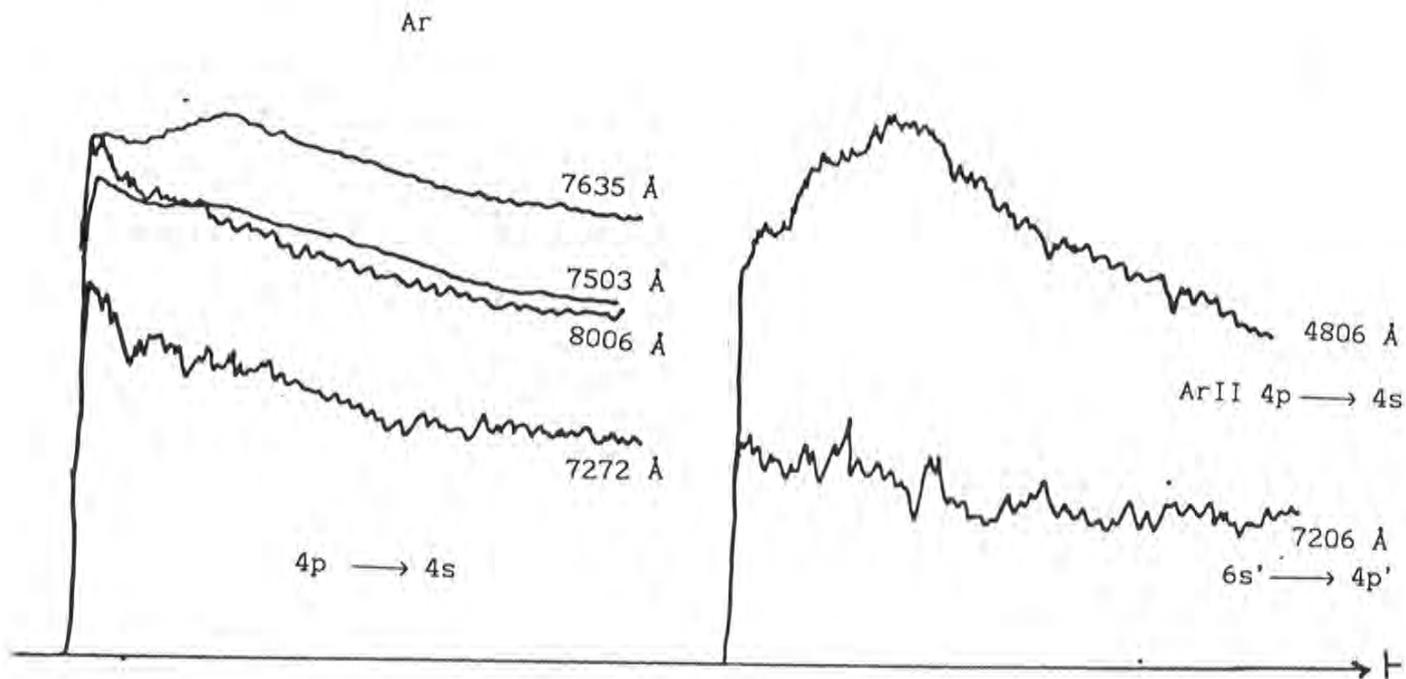
Ce qui différencie l'évolution temporelle des intensités des raies d'hélium de celle de l'argon est le fait qu'elles ont, après la phase de mise en place de l'ionisation, des sens de variation différents. Celles de l'hélium augmentent légèrement alors que celles de l'argon diminuent dans le temps. Ce comportement est apparait systématiquement sur toutes les raies. Ceci est probablement dû aux ondes de choc initiales qui agissent différemment sur les deux gaz à cause de la différence de masse.

5.2.4. Raies d'ArII :

L'évolution d'une raie d'ArII (4806 Å) correspondant à la transition 4p-4s est représentée sur la figure 5.2.3. On remarque qu'elle n'a pas la forme des raies d'ArI. En effet on voit qu'elle n'atteint son maximum qu'au bout de 200 μ s environ. En fait on ne peut pas relier l'intensité de la raie 4806 Å à celle des ions d'argon car le niveau émetteur de cette raie peut très bien être peuplé à partir du niveau fondamental de ArI et aussi de celui de ArII.

5.2.5. Raie d'OI et H α :

Sur la figure 5.2.4 on a représenté l'évolution de l'intensité de la raie 7771 Å de l'oxygène (OI) et H α en fonction du temps pour différentes conditions de puissance RF. On remarque que le temps d'apparition de ces raies augmentent avec la puissance RF. Ceci est dû au fait que la pulvérisation, qui est à l'origine de sa création, augmente avec la puissance RF. D'autre part la réaction du fluor avec les parois, qui engendre de l'oxygène, est accélérée ou activée par l'augmentation de la puissance RF qui est accompagnée par un bombardement ionique plus intense.



Figures 5.2.1. et 5.2.2. Evolution temporelle des raies d'argon et d'hélium.
 $P = 8 \text{ mTr} (1/3 \text{ Ar}, 1/3 \text{ He}, 1/3 \text{ F}_2)$

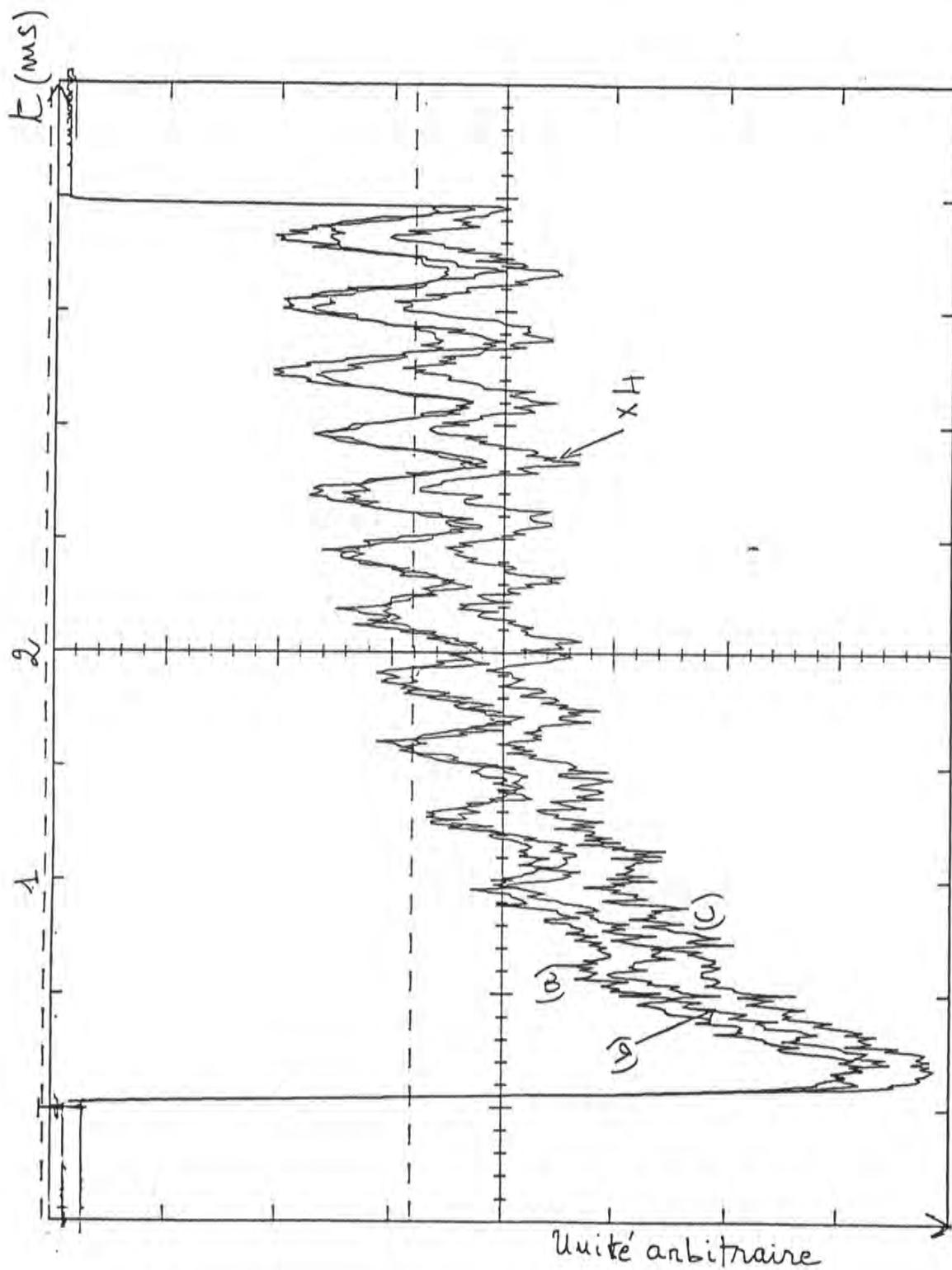


Figure 5.2.3. Evolution des raies d'ArII au cours du pulse plasma.

(a) $\lambda = 488 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 480.6 \text{ nm}$, (c) $\lambda = 476.5 \text{ nm}$, $P_{\text{RF}} = 762 \text{ W}$,

$P(\text{Ar, He, F}_2) = (1, 1, 4) \text{ mTorr}$

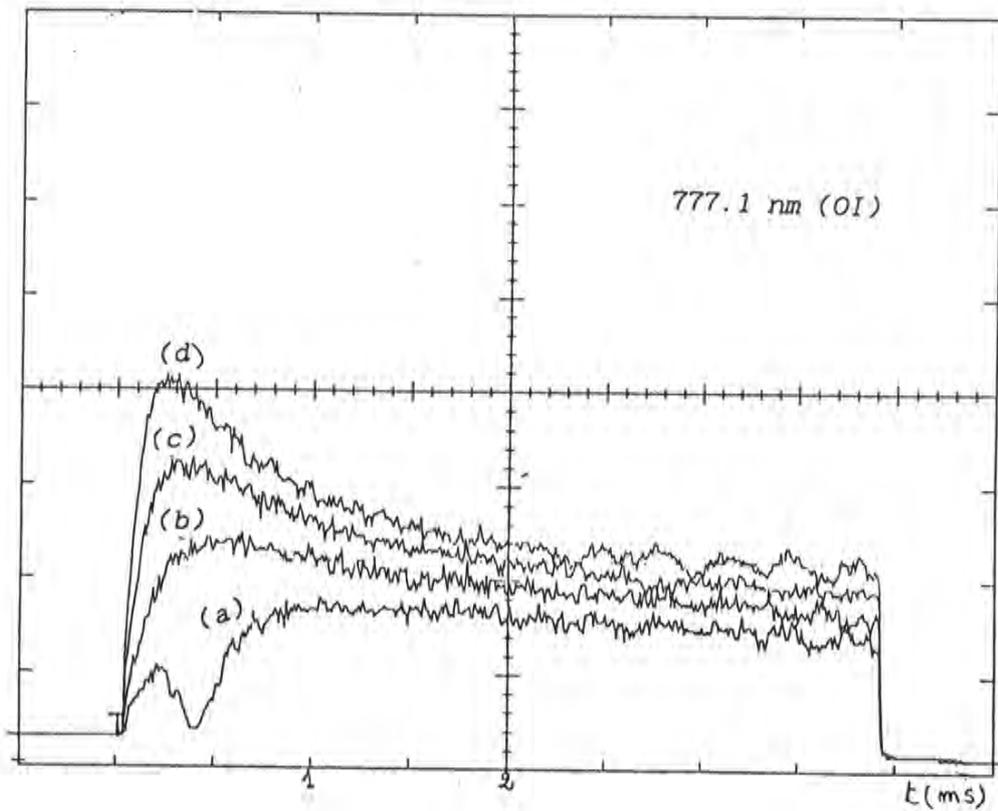
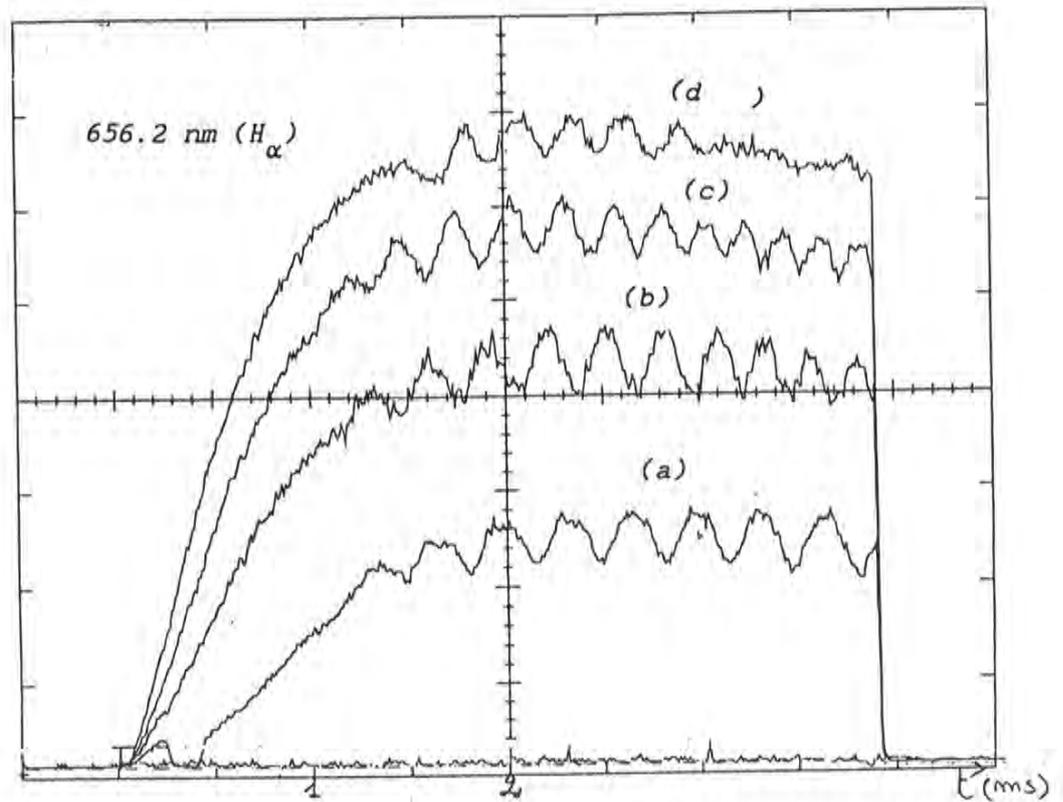


Figure 5.2.4. Variation de la raie H_{α} et 777.1 nm (OI) en fonction du temps.
 (a) $P_{RF} = 404$ W, (b) $P_{RF} = 480$ W, (c) $P_{RF} = 762$ W, (d) $P_{RF} = 973$ W,
 $P(\text{Ar, He, F}_2) = (1, 1, 2)$ mTorr.

L'intensité de la raie H_{α} (6562 Å) est représentée sur la figure 5.2.5. On remarque que le temps d'apparition de l'hydrogène est beaucoup plus long que celui de l'oxygène. Ceci est tout à fait compréhensible si on admet que l'hydrogène provient de la dissociation en volume de la molécule HF dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 6 ev [Ros 70], ou à la limite des hydrocarbures résiduels provenant des huiles des pompes.

5.2.6. Raies de fluor (FI) : actinométrie et temps de dissociation de F_2 :

On a mesuré plusieurs intensités des raies de fluor (cf chap.III). La forme temporelle de ces intensités des raies nous apporte deux renseignements importants qui sont :

i) la contribution des molécules de fluor dans les termes de peuplement des niveaux supérieurs du fluor atomique. La connaissance et l'importance de cette contribution est très utile pour l'étude de la validité de l'actinométrie.

ii) le temps de dissociation de F_2 dans les différentes conditions de pression et de puissance RF et par la suite les coefficients de dissociation de F_2 par collision électronique.

ACTINOMETRIE :

La raie 7037 Å du fluor est la plus souvent utilisée en actinométrie dont l'application est basée sur certaines conditions (cf § 3.1.). Un de ces conditions porte sur le processus de peuplement du niveau émetteur de la raie 7037 Å qui doit être effectué à partir du niveau fondamental de l'atome de fluor. Dans le cas où des molécules contenant des atomes de fluor (ex CF_4 , SF_6 , F_2 ,...) sont présentes dans la décharge, l'atome de fluor excité peut provenir directement de la molécule lorsque celle-ci est dissociée par collision électronique. Dans le cas de la molécule

de fluor, l'atome excité F^* peut être créé selon les deux réactions suivantes :



On précise que l'énergie de dissociation de la molécule F_2 est voisine de 1.4 eV. Par conséquent la réaction (5.2.1) nécessite des électrons qui ont au moins une énergie de 15.8 eV pour que le niveau de fluor excité, produit par cette réaction, appartienne à la configuration 3p. Dans notre cas ce processus peut avoir lieu car les électrons auxquels il fait appel ($E > 15.8$ eV) sont suffisamment nombreux.

Plusieurs auteurs [Bla 87], [Got 84],[Han 90] ont étudié les réactions de type (5.2.1) pour différentes molécules utilisées dans les plasmas de gravure afin de connaître leurs rôle dans le peuplement de l'état émetteur de la raie 7037 Å ou des autres niveaux. Pour la molécule de fluor (F_2) ceci n'a pas été fait, à notre connaissance, jusqu'à présent. Dans notre cas la résolution temporelle nous permet de vérifier et de chiffrer l'importance des réactions (5.2.1) et (5.2.2) pour différentes raies. Blanks et al [Bla 87] donnent les sections efficaces d'émission correspondant à la réaction de type (5.2.1) pour les molécules SF_6 , CF_4 et NF_3 . Ces auteurs donnent les valeurs des "énergies d'apparition" des raies émises selon l'excitation dissociative des molécules citées précédemment. Blanks et al [Bla 87] trouvent des énergies d'apparition des différentes raies de fluor $3p \rightarrow 3s$ qui sont autour de 29.7, 41.0, et 41.6 eV respectivement pour les molécules NF_3 , CF_4 et SF_6 . Ces auteurs concluent que la fragmentation totale de la molécule est le processus dominant dans la formation des états excités de fluor (3p) (c.à.d. $SF_6 + e \longrightarrow F^*(3p) + 5F + S + e$ par exemple). Dans notre type de décharge ces réactions ont des chances très faibles d'avoir lieu car le potentiel plasma ne dépasse pas 40 eV. En effet pour le cas de la molécule SF_6 nous n'avons pas vu d'émission provenant de la réaction (5.2.1). Alors que ceci n'est pas le cas pour la molécule de fluor dont les résultats sont présentés ci-dessous.

Parmi les résultats obtenus, la figure 5.2.6 montre l'évolution, au cours du pulse plasma, de trois raies de FI. On remarque que les deux raies 7037 Å et 6856 Å ont une forme différente de celle de la raie 7309 Å. On voit que les intensités des deux premières raies présentent une montée très rapide au début du pulse qui correspond bien à la contribution de la réaction (5.2.1) car au début de la décharge seul le fluor moléculaire existe dans le mélange gazeux. Ceci n'est pas le cas pour la raie 7309 Å qui présente, dès le début du pulse, une montée de forme exponentielle qui est proportionnelle en fait à la densité du fluor dissocié. On donne dans ce qui suit une illustration mathématique simple de ce phénomène.

On suppose que les atomes de fluor proviennent uniquement de la dissociation de la molécule F_2 avec un coefficient de dissociation (par collision électronique) k^{diss} . Cette dissociation se fait selon la réaction directe avec un coefficient k^{dir} :



ou selon l'attachement dissociatif avec un coefficient k^{att} :



Dans une première approximation (voir § 5.4 pour plus de détail), on suppose que les seules voies de formation de F se font par l'intermédiaire des réactions (5.2.3) et (5.2.4). Dans ce cas l'équation différentielle qui régit la densité des atomes de fluor s'écrira comme suit :

$$\frac{\partial n_F}{\partial t} = - \frac{n_F}{\tau_r} + (k^{att} + 2 k^{dir}) n_e n_{F_2} \quad (5.2.5)$$

où τ_r est le temps de perte de l'atome de fluor par recombinaison sur les parois.

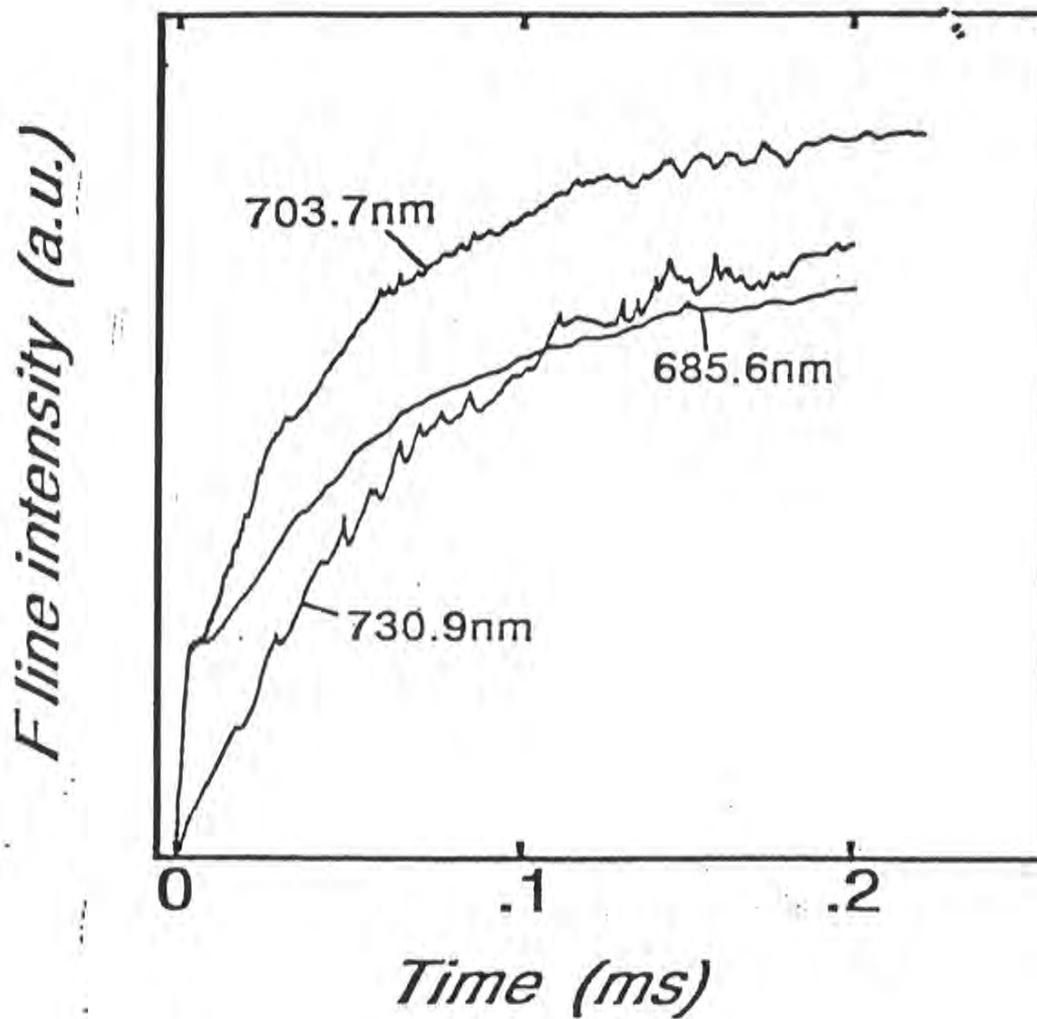


Figure 5.2.6. : Evolution temporelle de trois raies de fluor.

Si on suppose que la densité des molécules de fluor vérifie l'équation suivante,

$$\frac{\partial n_{F_2}}{\partial t} = -\nu_d n_{F_2} \quad (5.2.6)$$

avec

$$1 / \tau_d = \nu_d = (k^{dir} + k^{att} / 2) n_e$$

cette densité va évoluer selon l'expression

$$n_{F_2}(t) = n_{F_2}(0) \exp(- t / \tau_d) \quad (5.2.7)$$

En injectant cette expression dans l'équation (5.2.5), l'expression de la densité de fluor aura la forme suivante :

$$n_F(t) = \frac{2\nu_d n_{F_2}(0)}{\nu_d - \nu_r} (\exp(-t/\tau_r) - \exp(-t/\tau_d)) \quad (5.2.8)$$

Dans notre cas le temps de recombinaison de l'atome de fluor est très lent (> 20 ms) c'est à dire que $t \ll \tau_r$ et $\tau_r \gg \tau_d$.

Si on suppose que la densité et la température électronique restent constantes sur une échelle de temps de l'ordre de τ_d et qu'une raie est émise par un niveau peuplé uniquement à partir du fondamental, la forme de l'intensité de cette raie sera décrite par l'expression (5.2.8) à un facteur de proportionnalité près, c'est à dire

$$I(t) = \text{Cte } n_e \tau_{\text{rad}} A_{ij} n_{F_2}(0) \frac{2\nu_d}{\nu_r + \nu_d} k_F^{\text{exc}} (e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_d}) \quad (5.2.9)$$

C'est le cas de la raie 7309 Å. Par contre les intensités des autres raies n'obéissant pas à une telle loi, la prise en compte de l'excitation dissociative de F_2 (équation (5.2.1)) avec un coefficient de vitesse $k_{F_2}^{\text{exc}}$ amène à une modifier l'équation 5.2.9 en écrivant

$$I(t) = \text{Cte } n_e \tau_{\text{rad}} A_{ij} n_{F_2}(0) \left[\frac{2\nu_d}{\nu_r + \nu_d} k_F^{\text{exc}} (e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_d}) + k_{F_2}^{\text{exc}} e^{-t/\tau_d} \right] \quad (5.2.10)$$

ou encore

$$I(t) = \text{Cte } n_e \tau_{\text{rad}} A_{ij} n_{F_2}(0) \left[\frac{2\nu_d}{\nu_d + \nu_r} k_F^{\text{exc}} e^{-t/\tau_r} + (k_{F_2}^{\text{exc}} - \frac{2\nu_d}{\nu_d + \nu_r} k_F^{\text{exc}}) \times e^{-t/\tau_d} \right] \quad (5.2.10\text{bis})$$

Si on ne considère que les temps qui nous intéressent ici ($0 < t < 2\text{ms}$), e^{-t/τ_r} sera pratiquement égal à 1.

On rappelle que la relation (5.2.10bis) ne tient pas compte de la variation de la pression du gaz au cours du temps.

On voit que dans ce cas l'intensité d'une raie de fluor ne sonde pas forcément que les atomes F. Etant donné le rapport $k_{F_2}^{exc}/k_F^{exc}$, les raies seront excitées principalement à partir de F_2 lorsque $n_F < n_{F_2} k_{F_2}^{exc}/k_F^{exc}$.

D'après l'équation (5.2.10bis) le rapport $I(t=2ms)/I(t=0^+)$ qui est le rapport entre la contribution en intensité des atomes de fluor et la contribution des molécules de fluor, a l'expression $2 k_{F_2}^{exc}/k_F^{exc}$ qui vaut $1 / 0.3$ pour la raie 7037 Å et $1 / 0.4$ pour la raie 6856 Å. On peut donc écrire pour la raie 7037 Å

$$k_{F_2}^{exc} = 0.6 k_F^{exc}$$

et pour la raie 6856 Å

$$k_{F_2}^{exc} = 0.8 k_F^{exc}$$

k_F^{exc} a déjà été calculé dans la chapitre IV pour les niveaux émetteurs de chaque raie.

On voit qu'on peut donc calculer les coefficients d'excitation des niveaux 3p du fluor qui sont créés selon le processus (5.2.1).

D'après les valeurs des tableaux 4.3.1 et 4.3.2, les coefficients d'excitation des niveaux émetteurs des raies 7037 Å et 6856 Å par collision électronique à partir de la dissociation de la molécule F_2 sont les suivants :

$$\text{à } T_q = 6-7 \text{ eV} \left[\begin{array}{l} \text{niveau } ^2P (7037 \text{ \AA}) \longrightarrow k_{F_2}^{\text{exc}} = 5.4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ \text{niveau } ^4D (6856 \text{ \AA}) \longrightarrow k_{F_2}^{\text{exc}} = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{array} \right.$$

A notre connaissance aucune donnée de ces coefficients concernant la molécule F_2 n'existe dans la littérature. Par contre des données similaires se rapportant à d'autres molécules fluorées telles que SF_6 , NF_3 ou CF_4 ont été données par Blanks *et al* [Bla 87].

COEFFICIENT DE DISSOCIATION DE F_2 :

D'après l'équation (5.2.8), on peut calculer le temps de dissociation τ_d de la molécule de fluor en exploitant l'évolution cinétique des intensités des raies du fluor. Ce temps varie entre 0.2 et 0.4 ms selon les conditions de puissance RF. A l'aide de ces temps de dissociation, on déduit le coefficient de dissociation de F_2 car on connaît la valeur de la densité électronique. Ces résultats sont représentés sur la figure 5.2.7 tiré d'un article de Mc Corkle *et al* [McC 86] portant sur l'attachement dissociatif.

Comme la dissociation des molécules de fluor se fait selon les deux processus 5.2.4 (attachement dissociatif) et 5.2.3 (fragmentation), le coefficient de dissociation mesuré correspond en fait à la somme des coefficients de ces deux processus ou plus précisément à

$$k_{\text{tot}}^{\text{diss}} = k^{\text{diss}} + k^{\text{att}} / 2 \quad (5.2.11)$$

C'est pour cette raison que les valeurs trouvées dans notre cas sont légèrement supérieures aux valeurs données par Mac Corkle *et al* qui correspondent uniquement à l'attachement dissociatif. En fait on n'a pas de moyen qui nous permette de séparer les deux processus.

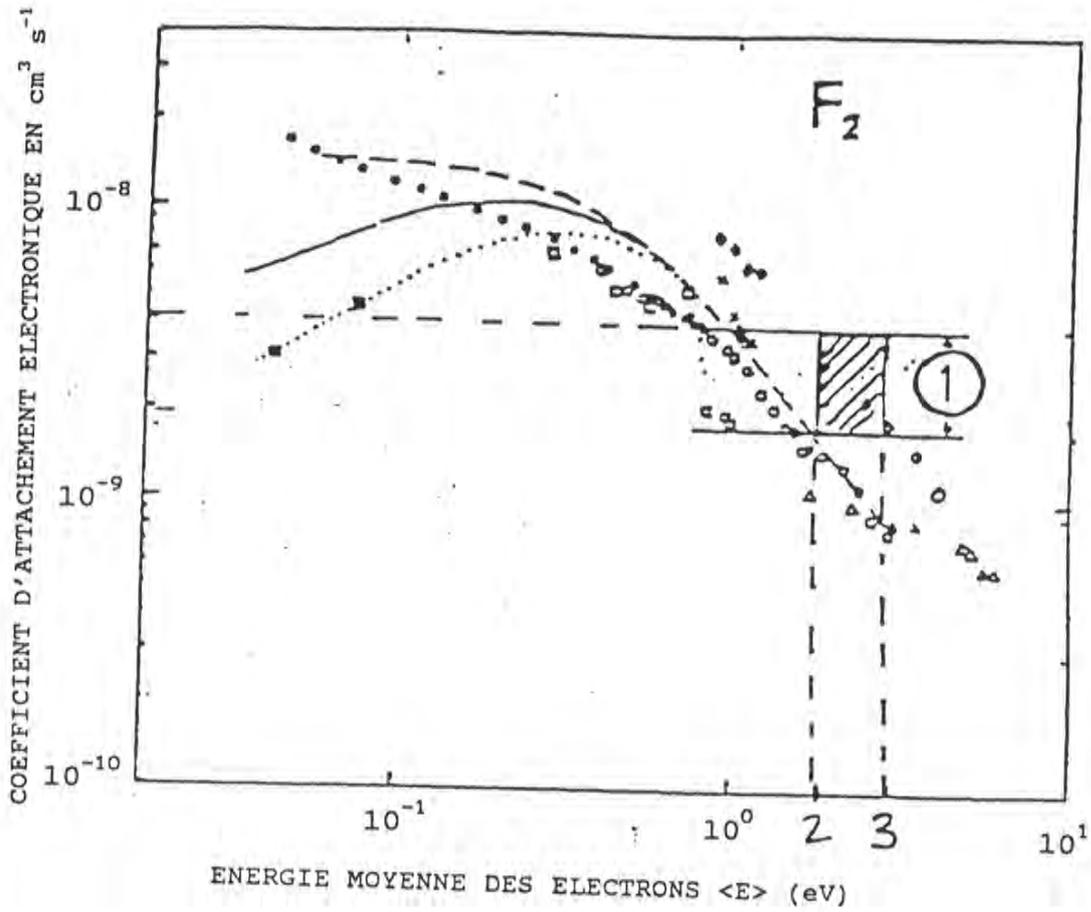


Figure 5.2.7. Coefficient d'attachement électronique de la molécule F_2 donnée par Mc Corkle et al et coefficient de dissociation totale de la molécule que nous avons mesuré (1) (zone hachurée).

5.3. SPECTROSCOPIE V.U.V. :

Le plasma qu'on étudie est caractérisé par le mélange d'espèces qu'il contient. Ces espèces sont nombreuses dans les premiers instants de la décharge. Elles subissent par la suite des réactions entre elles. Certaines d'entre elles disparaissent au bout d'un certain temps selon des processus irréversibles.

Nombre d'espèces n'émettent pas ou peu dans le visible. C'est le cas de la molécule F_2 , de l'excimère ArF et d'un certain nombre d'impureté dans la décharge.

5.3.1. description du montage expérimental :

Sur la figure 5.3.1, on a représenté le schéma du dispositif expérimental. On a utilisé un hublot en MgF_2 pour pouvoir descendre jusqu'à 110 nm en longueur d'onde. Le spectromètre ainsi que le photomultiplicateur (PM) et moteur de défilement en longueur d'onde sont enfermés dans une enceinte dans laquelle un vide préalable est établi (~ 0.5 Torr). Ensuite l'enceinte est balayée par un débit d'azote ou d'argon à une pression de 1 atm afin d'éviter le claquage entre la haute tension et la masse du PM. La tension du PM est maintenue à 1100 V.

Le spectromètre est un monochromateur H20 (Jobin Yvon) de résolution maximale 0.2 nm et dont la dispersion est de 4nm/mm. La largeur des fentes prises est de 0.5 mm. On obtient donc une résolution de 2 nm.

La calibration en longueur d'onde du système de détection a été faite à l'aide d'une lampe de mercure (Hg A UV, 0.9 A).

Le mélange de gaz utilisé est soit Ar-He- F_2 ou Xe-He- F_2 ou même F_2 tout seul.

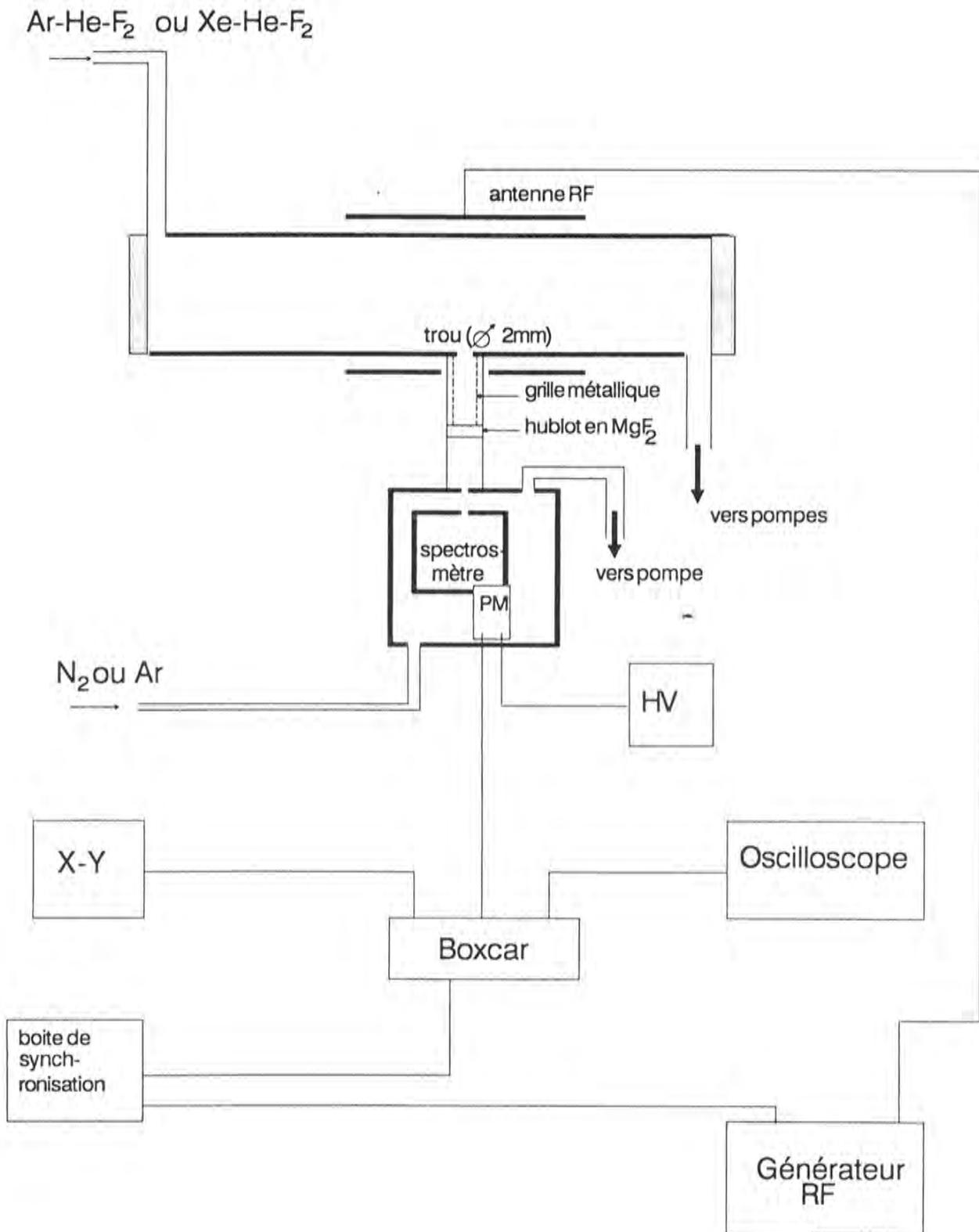


Figure 5.3.1. Schéma du dispositif expérimental pour des mesures en spectroscopie VUV.

Nous travaillons dans les mêmes conditions de puissance et d'impulsion que précédemment.

5.3.2. Spectre VUV :

Il faut noter que dans cette partie, beaucoup de résultats expérimentaux ont été obtenus dont la richesse n'a pas été complètement utilisée. On se limitera à un cadre simple qui englobe tous les résultats essentiels.

Nous avons enregistré les spectres entre 100 et 300 nm à différents instants du pulse plasma et pour différents mélanges de gaz. Ceci nous a permis de mieux identifier les raies ou les bandes observées.

Les deux difficultés importantes que représente la spectroscopie VUV sont les suivantes :

i) la première difficulté est due au grand nombre de raies difficilement identifiables. En effet les impuretés qui sont présentes dans la décharge, même en faible quantité, peuvent avoir des raies ou des bandes moléculaires très intenses dans l'UV.

ii) la deuxième difficulté est due à l'absorption de l'oxygène [Yam 89]. En effet L'oxygène (O_2) possède des bandes d'absorption du système de Schuman-Runge ($X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$) dans la région 535 - 175 nm et un continuum qui s'étale entre 130 et 175 nm [Ros 70]. Ce système provoque donc, soit des structures dans le spectre d'émission de la décharge ou même des coupes d'une partie du spectre s'il existe suffisamment d'oxygène [Yam 89] sur le trajet du chemin optique de la lumière émise par le plasma.

Nous avons représenté sur la figure 5.3.2. le spectre obtenu pour un mélange Ar-He-F₂ pour différents instants du pulse plasma. On remarque la présence d'une bande d'émission correspondant à l'excimère ArF (193 nm)

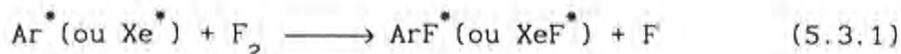
[Bra 79]. La bande dans la région 190-200 nm correspondant à la transition B-X de ArF^* [Tsu 90]. Par contre la région qui s'étend entre 200 et 300 (en fait elle s'étend jusqu'à 400 nm, ce qui dépasse la limite de notre détection) est moins intense que celle obtenue par d'autres auteurs [Tsu 90] dans des conditions différentes. Ceci est dû à une voie de formation de ArF^* différente de celle existant dans nos conditions. L'intensité de la tête de bande (193 nm) est très intense. Ce spectre n'est pas obtenu dans d'autres conditions de mélange de gaz. En argon pur on n'obtient que quelques raies qu'on peut associer à l'ArII et quelques raies de faibles intensités qui sont dues aux impuretés.

Dans le but de s'assurer de la vraie origine du spectre qu'on obtient, nous avons enregistré des spectres pour différents mélanges de gaz.

Pour un autre mélange de gaz (Xe-He-F_2) on obtient un spectre (voir figure 5.3.3) différent de celui montré sur la figure 5.3.2. On y reconnaît la bande D-X correspondant à l'émission de XeF^* [Wre 82]. On ne voit pas ici l'autre bande B-X de XeF^* car elle est centrée autour de 351 nm [Bra 79] qui se situe au delà de la limite de la détection de notre système. On reconnaît les différentes bandes correspondant aux émissions des excimères formés par le mélange gaz rares-halogènes.

DISCUSSION :

L'origine de la formation des excimères ArF^* ou XeF^* est imposée essentiellement par la pression totale du mélange de gaz. En effet, dans notre cas, seule la réaction de type "harpoon" [Mor 81] entre les métastables des gaz rares et F_2 peut avoir lieu. Cette réaction est de la forme :



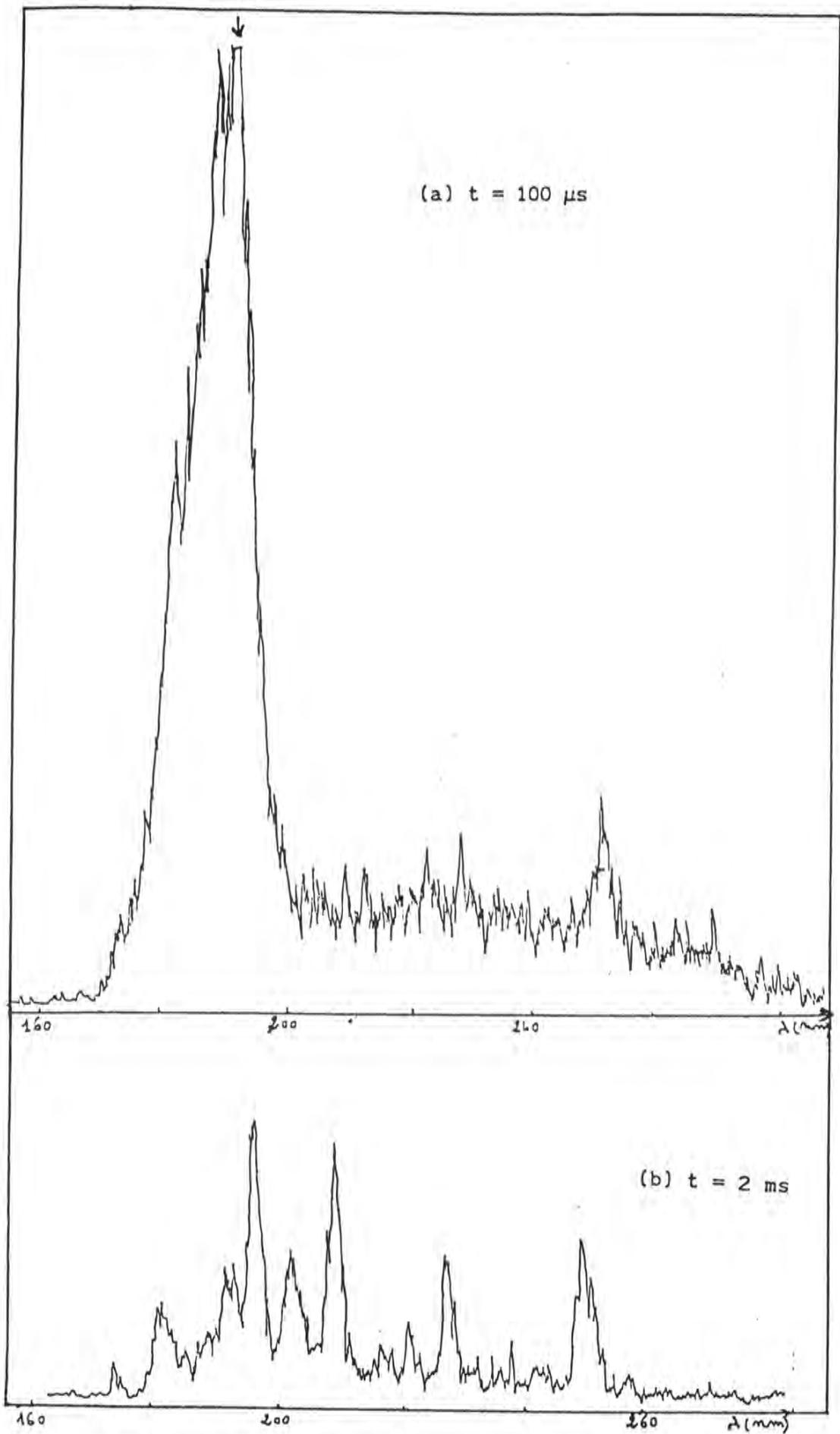


Figure 5.3.2a Spectre VUV obtenu pour un mélange (Ar, He, F₂). Les deux spectres correspondent à deux instants différents après le début du pulse.

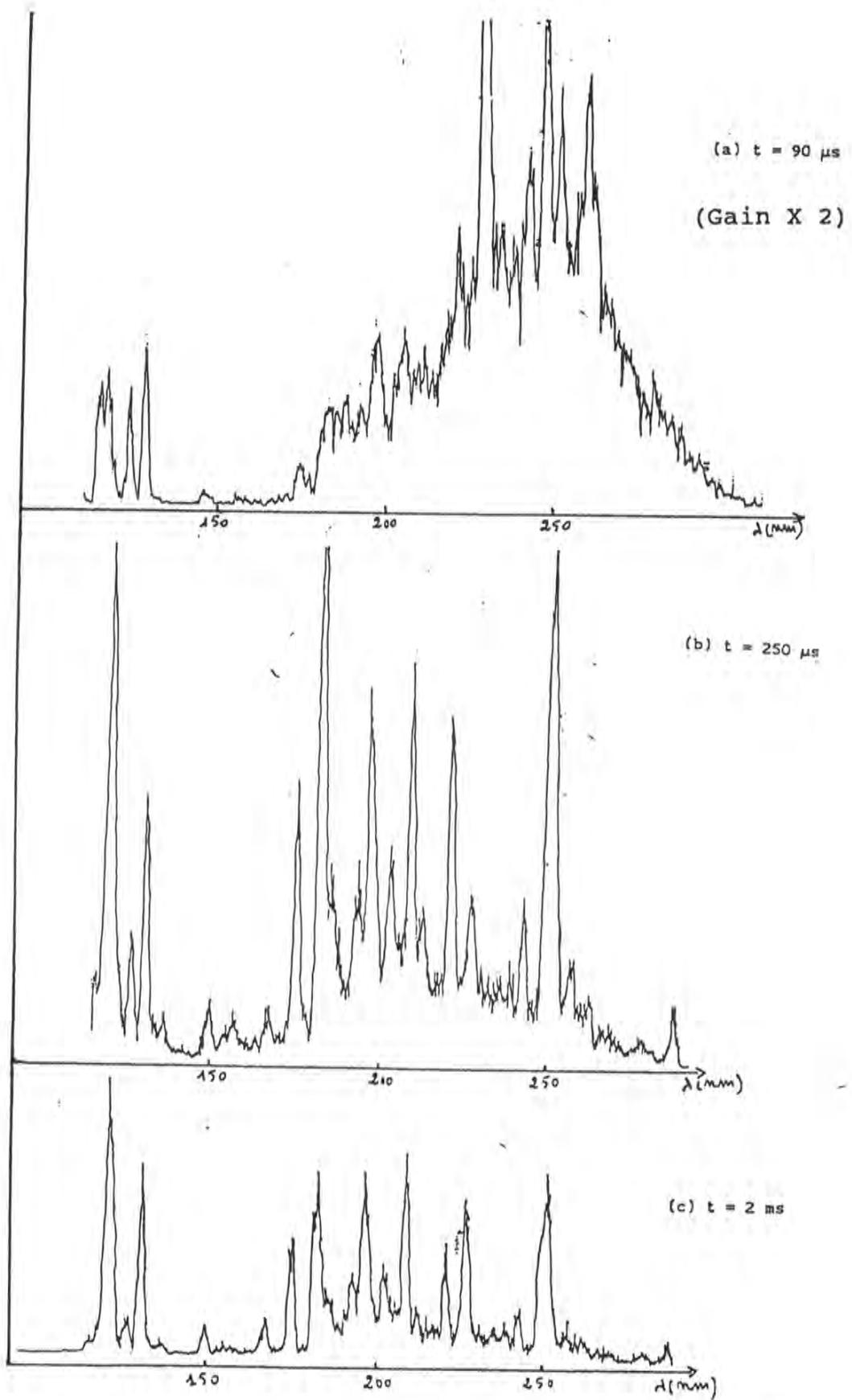


Figure 5.3.3. Spectre VUV obtenu pour un mélange (Xe, He, F_2). Les différents spectres correspondent à différents instants après le début du pulse.

Dans nos conditions, on ne peut pas avoir la formation de l'excimère à partir de la recombinaison ionique comme observés par Tsuji et al [Tsu 90] car, d'une part, nous n'avons pas d'ions moléculaires et, d'autre part, il faudrait un troisième corps pour stabiliser l'excimère en emportant l'excès d'énergie résultant de l'attraction coulombienne, processus peu probable à très basse pression.

Velasco et al [Vel 76], [Vel 78] donnent les taux de réaction de type (5.3.1). Les émissions provenant de la réaction (5.3.1) ont été observées par plusieurs auteurs ([Hof 76], [[Vel 76], [Wre 82] [Sad 89]). On trouve les mêmes formes des spectres que ces auteurs.

Nous avons, d'autre part, observé l'émission de F_2^* (157 nm) correspondant à la transition $D'(^3\Pi_{2g}) \rightarrow A'(^3\Pi_{2u})$ [Car 79], [Die 82], [Yamada 89]. Il faut signaler que cette bande n'est pas visible sur tous les spectres à cause de l'intense absorption de l'oxygène dans cette zone de longueur d'onde. Sur la figure (5.3.3) cette bande apparaît clairement sur le spectre. Elle va être observée clairement par la suite à l'aide de la résolution temporelle.

Quant aux processus cinétiques aboutissant à la formation des états excités de la molécule, ils sont nombreux [Die 82]. Cette formation peut se faire soit par collision électronique [Die 82],[Fuj 86], soit par recombinaison ionique [Die 82], ou par transfert d'excitation [Die 82].

La recombinaison ionique ($F^+ + F^-$) ne peut se réaliser dans notre cas à cause de l'absence du troisième corps car on est dans un régime de faible pression. Par contre la recombinaison ionique faisant intervenir l'ion F_2^+ selon la réaction (5.3.2) est une hypothèse à ne pas écarter.



En effet dans les calculs de Diegelmann et al [Die 82] l'ion F_2^+

peut jouer le rôle de l'ion F^+ car ils ont des énergies assez proches l'une de l'autre.

Finalement, le dernier processus qui peut avoir lieu est le transfert d'excitation



Ce processus (5.3.3) d'interaction entre métastables de gaz rare et molécule de fluor, n'est pas le seul à avoir lieu. En fait, il peut être concurrencé soit par les réactions du type (5.3.1), soit par d'autres processus (ionisation penning, dissociation, etc). Le taux de branchement relatif à la réaction (5.3.3) dépend de la nature du gaz rare (Rg). Par exemple pour le Xenon la réaction du type (5.3.3) ne peut avoir lieu car l'énergie des métastables du Xenon, située autour de 8.3 eV, est insuffisante pour créer F_2^* dont l'énergie correspondant au minimum de la branche inférieure est situé autour de 11.6 eV [Hos 85]). C'est pour cette raison que la réaction du type (5.3.3) a un taux de branchement égal à 1. Par contre ce n'est pas le cas pour l'argon, la réaction (5.3.1) a une probabilité égale à 0.53 [Set 79], ce qui laisse des chances à l'autre réaction (5.3.3) (transfert d'excitation) d'avoir lieu. En fait ces chances doivent être très faibles car l'énergie des niveaux 4s d'argon est à peine égale à l'énergie du premier niveau vibrationnel de l'état émetteur de la lumière VUV de F_2^* (située autour de 11.6 eV [Wan 84]).

5.3.3. Evolution cinétique de ArF^* et F_2^* :

Sur la même figure 5.3.4 on a représenté l'évolution temporelle de ArF^* et F_2^* . On constate que les deux espèces présentent sensiblement le même temps de disparition. Ce résultat confirme le fait que ArF^* provient de la molécule de fluor certainement à partir de l'interaction des métastables d'argon selon la réaction (5.3.1). ArF^* est une trace de la concentration de F_2 . D'autre part F_2^* provient soit à partir de la recombinaison ionique ($F_2^+ + F^-$) soit à partir de l'excitation par collision électronique ($e + F_2 \longrightarrow e + F_2^*$),

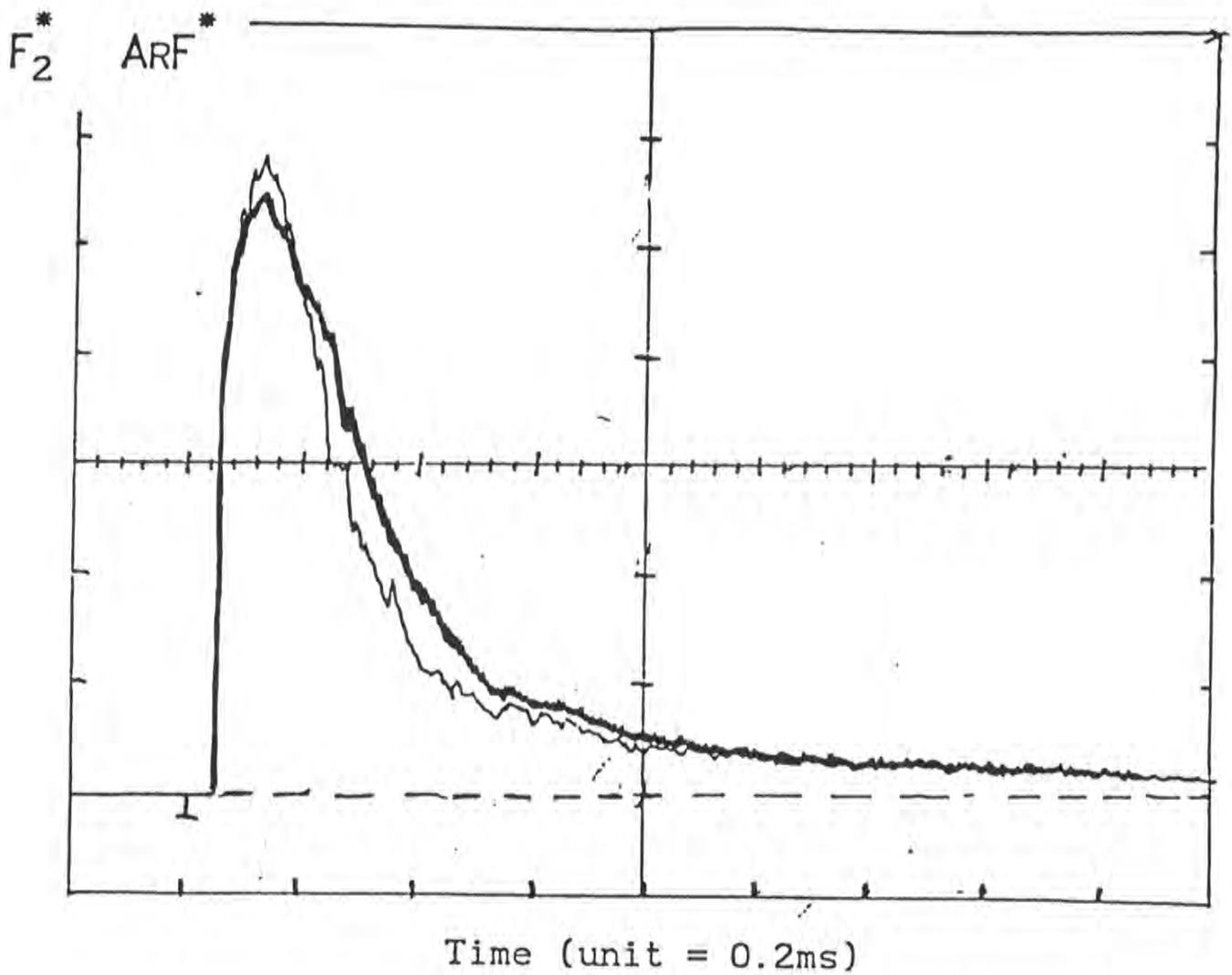


Figure 5.3.4. Emission de la molécule F_2 à 157 nm (—) et de ArF à 193 nm (—) au début du pulse RF.

5.4. MODELE CINETIQUE :

Dans cette partie on s'intéressera à l'étude théorique de la cinétique de certaines espèces qui sont les suivantes :

1) les ions F^- que nous n'avons pu mettre en évidence expérimentalement. Ces ions proviennent principalement de l'attachement dissociatif de la molécule F_2 . Ils présentent l'inconvénient de fixer une partie des électrons du plasma qui ne participent plus aux différents processus collisionnels dans la décharge. Cette fixation peut être fatale à l'entretien de la décharge comme c'est le cas à faible puissance RF (~100 - 200 W) où il nous est quasiment impossible d'amorcer la décharge lorsque nous travaillons avec un mélange de gaz fluoré. C'est pourquoi la connaissance de l'ordre de grandeur de la densité des ions F^- dans les différentes conditions de pression et de puissance RF est importante. Cette tâche n'est pas sans difficultés pour deux raisons principales. La première est que les ions F^- sont des particules chargées dont l'évolution spatio-temporelle est gérée par des équations difficiles à traiter (équation de Poisson couplée à d'autres équations de conservation). La seconde est que les conditions initiales sont difficiles à poser à cause du manque de connaissance sur les mécanismes d'établissement de la décharge.

2) les atomes de fluor ainsi que les molécules F_2 dont la densité et son évolution au cours du temps présentent un intérêt important pour les utilisations comme par exemple la gravure.

5.4.1. Hypothèses et processus pris en compte :

L'établissement de la cinétique des ions F^- pose un certain nombre de problèmes. En effet F^- interagit avec d'autres espèces chargées (Ar^+ , F_2^+ , e^- , ...) dont il faut écrire les équations cinétiques. Un traitement rigoureux nécessite des moyens en temps considérables. Dans notre cas on propose une approche très simplifiée de ces cinétiques moyennant

certaines hypothèses et simplifications comme par exemple pour la FDEE que l'on prendra comme étant constante sur des intervalles d'énergie bien définis. Nous allons voir que, globalement, certaines informations intéressantes peuvent être tirées de cette étude malgré quelques questions qui resteront posées en ayant des réponses non uniques.

Une première difficulté qui se pose est le choix de l'instant initial. En effet, jusqu'à présent on ne connaît pas bien ce qui passe exactement dans les premiers instants de l'établissement de la décharge. Les premières microsecondes, voire même les premières dizaines de microsecondes après le déclenchement de la puissance RF sont des moments où l'état du gaz ainsi que celui de la surface intérieure des parois, est mal connu et délicat à connaître. L'hypothèse la plus plausible à nos yeux est la suivante : aux endroits du tube près des points d'antenne où la tension RF est la plus élevée, le champ électrique dans la gaine du plasma et le phénomène d'émission d'électrons secondaires sont maxima. Dans ce cas l'ionisation a plus de chance d'avoir lieu car les électrons ont devant eux une distance plus grande que leurs libre parcours moyen. La dégradation de l'énergie des électrons commence à avoir lieu de façon significative à cause des collisions inélastiques qu'ils subissent. Cette hypothèse est consolidée par des mesures qu'a fait P. Ranson. Il a comparé des intensités de certaines raies qu'il a mesurées au centre du tube et au bord de l'antenne. Il a constaté que les intensités des raies dont les niveaux émetteur étaient susceptibles d'être peuplées par les électrons rapides (ex 5016 Å (He) , 7206 Å (Ar)) apparaissent à un instant plus tôt au bord de l'antenne qu'au centre du tube, alors que les autres raies ne présentent pas ce comportement. Ces autres raies sont celles dont les niveaux émetteurs ne sont peuplées que par les électrons près du seuil, c'est à dire des raies correspondants à des transitions interdites. Ce résultat confirme le fait que les électrons rapides sont d'abord créés au bord de l'antenne.

Par ces considérations on prendra l'instant initial, l'instant où on a une population d'électrons rapides qui provoquent l'ionisation et dont l'énergie est supérieur à 20 eV. Cette population va subir la dégradation en énergie et causer la création d'autres électrons moins énergétiques à partir des collisions inélastiques qu'elle va subir avec les atomes et les

molécules et les collisions avec les autres particules chargées.

Dans notre modèle ,en ce qui concerne les électrons, on prendra une fonction de distribution en énergie constante sur trois intervalles d'énergie. Ce qui permet de simplifier le problème en manipulant des densités au lieu de le faire avec une fonction de distribution dont la connaissance nécessite la résolution de l'équation de Boltzmann couplée à l'équation de Poisson. Ceci revient donc à considérer trois classes d'électrons :

i) les électrons thermiques (lents) dont l'énergie est inférieur à 10 eV et dont la densité sera notée n_e^{th} .

ii) les électrons intermédiaires dont l'énergie est comprise entre 10 et 20 eV et dont la densité sera notée n_{e1}^r .

iii) les électrons très rapides dont l'énergie est comprise entre 20 et 40 eV et dont la densité sera notée n_{e2}^r . On s'est limité à 40 eV car le potentiel plasma est autour de 40 V.

Dans un plasma de mélange Ar-He-F₂ les réactions qui peuvent avoir lieu sont les suivantes :

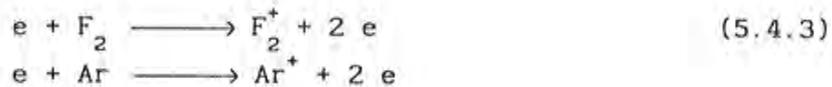
a) attachement dissociatif

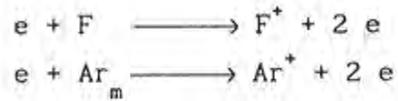


b) dissociation par collision électronique

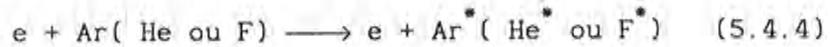


c) ionisation





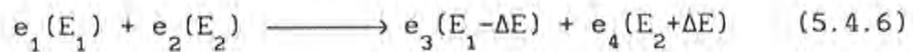
d) collision inélastique d'excitation par collision électronique



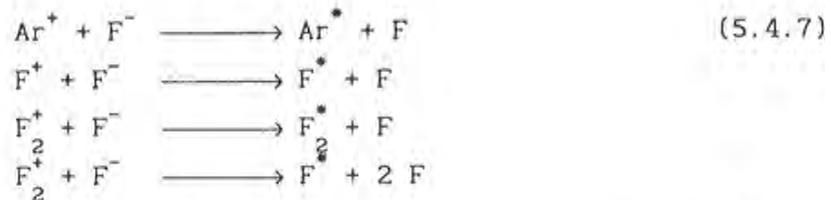
e) détachement par collision électronique



f) collision électrons-électrons



g) recombinaison ionique à deux corps



h) diffusion des ions positifs et recombinaison sur les parois

k) perte du fluor par recombinaison avec d'autres radicaux sur les parois

5.4.2. Différentes données de la littérature et mise en équation :

Dans ce qui se suit on va établir le bilan des mécanismes de création et de perte des différentes espèces et on donnera les coefficients correspondants.

F₂ :

les molécules de fluor sont dissociées par collision électronique selon les deux processus (5.4.1) et (5.4.2). Pour l'attachement dissociatif les résultats trouvés dans la littérature concordent bien entre eux [McC 86], [Hal 78]. Nous avons intégré les sections efficaces de Hall [Hal 78] sur une FDEE constante. On trouve une valeur de l'ordre de $4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons thermiques.

Pour la dissociation selon le processus (4.5.2) le coefficient correspondant a été calculé à partir de la section efficace donnée par Fliflet et al [Fli 80]. Ce processus a un seuil situé autour de 5 eV et il fait intervenir tous les types d'électrons. On trouve des valeurs de coefficient de dissociation de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons thermiques, $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires (n_{e1}^r), et $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons rapides.

F :

GAINS :

Les atomes de fluor sont produit à travers les réactions (5.4.1), (5.4.2), (5.4.5) et (5.4.7). Le coefficient de détachement électronique est de l'ordre de $2.6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons thermiques, $2.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires et $7.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons rapides [Pea 79]. Les coefficients de réaction correspondant aux recombinaisons ioniques sont donnés plus loin dans le bilan de F⁻.

PERTES :

Les atomes de fluor sont perdus par ionisation et recombinaison sur les parois. Le terme de perte par recombinaison est exprimé sous forme d'un temps de recombinaison qui est de l'ordre de 20-30 ms d'après les résultats obtenus à partir des mesures faites en post décharge.

F⁻ :

GAINS :

La seule voie de création des ions F⁻ dans notre cas, est l'attachement dissociatif de F₂ qui est un terme important qui peut conduire à des densités des ions F⁻ non négligeables devant la densité électronique. Ce processus a déjà été cité précédemment dans le bilan de F₂.

PERTES :

Ces ions sont perdus via les processus suivants :

i) détachement par collision électronique (5.4.5) dont le seuil est autour de 4 eV. Les coefficients correspondants ont été donnés dans le bilan des atomes de fluor.

ii) recombinaison ionique avec les ions atomiques Ar⁺ et F⁺. Dans nos conditions de pression ce type de réaction est un processus à deux corps. Dans ce cas les voies de sortie de cette réaction sont limitées et n'aboutissent que vers la formation d'un atome d'argon dans un état excité (métastable par exemple) et un atome de fluor. C'est pour cette raison que le coefficient de cette réaction est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Chu 78] contrairement à la réaction à trois corps, qui ne peut avoir lieu qu' à haute pression où ce coefficient est deux ordres de grandeur plus grand.

iii) recombinaison ionique avec l'ion moléculaire F₂⁺. Même à basse pression, ce genre de recombinaison admet un coefficient de réaction élevé par rapport à la recombinaison à deux corps entre ions atomiques, car dans ce cas un troisième corps peut résulter de la recombinaison et emporter l'excès d'énergie que les deux partenaires ont acquis lors de l'attraction coulombienne. Chen et al [Che 77] ont calculé le coefficient de recombinaison pour la réaction $F_2^+ + F^- \longrightarrow 3 F$. Dans nos conditions ce coefficient est

de l'ordre de $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, mais si on considère l'autre voie de recombinaison ($\text{F}_2^+ + \text{F}^- \longrightarrow \text{F}_2^* + \text{F}$), le coefficient de recombinaison totale peut être estimé à $\sim 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [Ede 84].

Normalement les ions négatifs F^- ne peuvent pas diffuser vers les parois car ils sont piégés dans le plasma par le champ électrique des gaines qui est important pour les décharges excitées par un champ RF. Mais dans notre cas la géométrie d'excitation (sous forme d'antenne quadrifilaire, voir Chap I, Figure 1.1.3), fait que les gaines ne sont importantes que vers les points d'antenne. On pourrait donc penser qu'il pourrait avoir une évacuation des ions négatifs vers les endroits où la gaine est moins importante c'est à dire entre les points d'antenne. On discutera de cette hypothèse plus loin.

Ar^+ , F^+ et F_2^+ :

GAINS :

Les ions positifs sont créés par collisions électroniques selon les processus (5.4.3). Les seuils d'ionisations des différents ions sont de 15.7, 17.4, et 16 eV pour Ar, F et F_2 respectivement. Les coefficients d'ionisation ont été calculés à partir des sections efficaces données par Krishnakumar et al [Kri 87], Hayes et al [Hay 87] et Center et al [Cen 72] pour Ar, F, et F_2 respectivement.

Pour l'argon le coefficient d'ionisation est $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires et $5.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons rapides (ceux qui ont une énergie comprise entre 20 et 40 eV). D'autre part à titre de comparaison, pour une FDEE maxwellienne avec une température de 4 eV le coefficient d'ionisation est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

En ce qui concerne les atomes de fluor le coefficient d'ionisation est $3.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires et $1.2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour une FDEE maxwellienne avec une température de 4 eV, le coefficient d'ionisation est de l'ordre de $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Et enfin pour les molécules de fluor le coefficient d'ionisation est $4.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires et $1.6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons rapides. Si on prend une FDEE maxwellienne avec une température de 4 eV le coefficient d'ionisation sera de l'ordre de $1.6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

PERTES :

Les ions positifs sont perdus dans la décharge soit par recombinaison électronique en volume soit par diffusion vers les parois où ils se recombinent. La recombinaison électronique en volume pour les ions atomiques est négligeable [Sal 85]. Par contre la recombinaison électronique dissociative de l'ion F_2^+ ($F_2^+ + e \longrightarrow 2 F$) est un terme non négligeable dans le bilan de gain et de perte. Le coefficient correspondant est estimé à $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ d'après le coefficient obtenu pour des systèmes similaires [Ede 84].

La diffusion est un terme important dans les pertes des ions positifs. Dans notre cas on peut vérifier que cette diffusion est purement ambipolaire.

En effet, dans certaines conditions la diffusion peut être intermédiaire entre une diffusion ambipolaire et une diffusion simple. Ce coefficient de diffusion effectif D_s s'écrit en fonction du coefficient de diffusion ambipolaire D_a de la manière suivante [Bro 66]

$$D_s = D_a \frac{D_e + \Lambda^2 \sigma_0 / \epsilon_0}{D_a + \Lambda^2 \sigma_0 / \epsilon_0} \quad (5.4.8)$$

Où D_e est le coefficient de diffusion des électrons, Λ la longueur caractéristique de diffusion (voir § 3.4.2.1), ϵ_0 la permittivité du vide. σ_0 est la conductivité centrale totale du plasma, elle s'écrit comme suit

$$\sigma_0 = n_e e (\mu_+ + \mu_e) \quad (5.4.9)$$

où n_e est la densité électronique (au centre du tube), e est la charge de l'électron, μ_+ est la mobilité des ions positifs et μ_e celle des électrons.

Dans notre cas , en prenant les mêmes expressions que dans le paragraphe 3.4.2.1 et après une application numérique, on trouve que

$$D_s = D_a$$

Dans les termes de pertes des ions positifs, nous avons introduit un temps de diffusion qui varie entre 20 et 30 μ s selon les conditions de pression et de puissance.

ELECTRONS THERMIQUES (n_e^{th}) :

GAINS :

Les électrons thermiques, dont l'énergie est comprise entre 0 et 10 eV sont produit à travers les processus suivants :

i) ionisation des atomes ou molécules ; l'électron secondaire créé est considéré comme un électron thermique car son énergie est inférieure à 10 eV.

ii) collisions inélastiques (excitation ou ionisation) des électrons intermédiaires (n_{e1}^r) avec les atomes ou molécules. En ce qui concerne les collisions électroniques d'excitation, les électrons intermédiaires perdent une grande partie de leur énergie lors de l'excitation des niveaux 4s et 4p d'argon ainsi que les niveaux 3s et 3p du fluor atomique. Le coefficient d'excitation total pour l'argon est tiré des travaux de Jacob et Mangano [Jac 76] ; on trouve une valeur de $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires. Si on suppose que la FDEE est

maxwellienne avec une température de 4 eV, ce coefficient est de l'ordre de $2.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Pour le fluor, le coefficient d'excitation total est estimé à partir de celui de l'argon et à partir des résultats du paragraphe 4.3. Nous avons pris une valeur de l'ordre de $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les électrons intermédiaires. D'autre part l'ionisation des atomes et molécules causée par les électrons rapides (dont l'énergie est comprise entre 20 et 40 eV) produit aussi des électrons thermiques.

iii) Il existe aussi un autre terme source des électrons thermiques qui vient du détachement électronique des ions F^- causé par les électrons intermédiaires.

PERTES :

Le terme de perte des électrons thermiques provient de l'attachement dissociatif des molécules de fluor et de la diffusion ambipolaire vers les parois. On sait que les électrons sont piégés dans le volume du plasma par le champ des gaines. Or comme la gaine oscille avec le champ RF, les électrons peuvent s'échapper du plasma lorsque l'épaisseur de cette gaine passe par un minimum. En effet au bout de 10 ns (qui assez petit devant la période RF 74 ns), un électron d'énergie 4 eV parcourt une distance de 1.2 cm. On peut donc prendre comme temps de diffusion vers les parois, le même temps que la diffusion ambipolaire (20 - 30 μs). On va voir que ce temps ne suffit pas pour satisfaire la neutralité électrique, il doit être plus faible (10- 15 μs). On discutera de ceci dans la partie consacré aux résultats.

ELECTRONS INTERMEDIAIRES (n_{e1}^r) :

GAINS:

Les électrons intermédiaires sont créés par dégradation de l'énergie des électrons rapides lors des collisions inélastiques (excitation, ionisation, détachement). les coefficients correspondant à ces

mécanismes ont été déjà cités auparavant.

PERTES :

Ces électrons sont perdus lors des collisions inélastiques qu'ils subissent avec les atomes et les molécules. Ces processus ont été cités précédemment comme terme de gain pour les électrons thermiques.

La diffusion vers les parois est un terme de perte important pour ces électrons aussi. Ce temps doit être plus court que celui des électrons thermiques car les électrons intermédiaires ont une énergie plus grande et par conséquent ont plus de chance de s'échapper du plasma que les électrons thermiques. Ce temps est pris entre 5 et 10 μ s.

ELECTRONS RAPIDES (n_{e2}^r):

Pour tenir compte d'un terme source provenant du champ RF, nous avons pris une population d'électrons rapides constante avec une densité de l'ordre de $0.1-1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Cette densité sera introduit comme paramètre dans les calculs et sera donc fonctions des conditions expérimentales.

5.4.3. Résultats et discussion :

Après avoir fait le bilan de tous les mécanismes de gain et de perte pour toutes les espèces, nous établissons un système d'équations différentielles du premier ordre que nous résolvons par la méthode de Runge-Kutta à l'ordre 4 [Nou 83]. Nous avons pris un pas de calcul égale à 1 μ s. La précision de la méthode est très bonne ($< 10^{-3}$).

Les paramètres que nous introduisons dans le modèle sont les pressions partielles des gaz ainsi que la densité des électrons rapides (n_{e2}^r) qui doit être choisie de telle façon à avoir le même ordre de grandeur en densité électronique que celle mesurée expérimentalement.

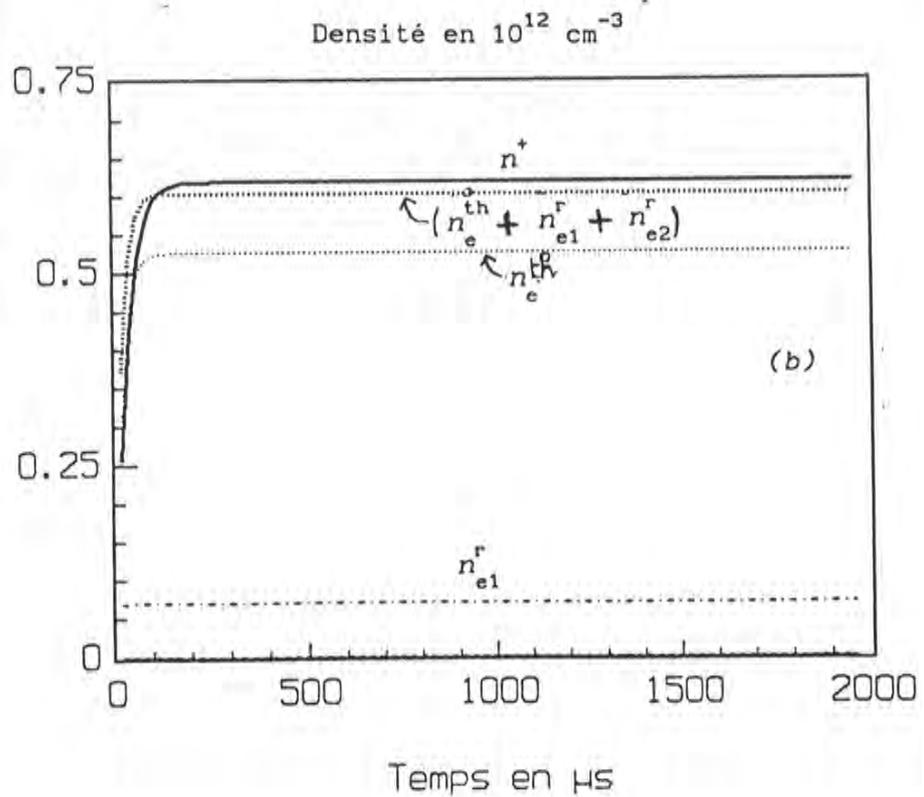
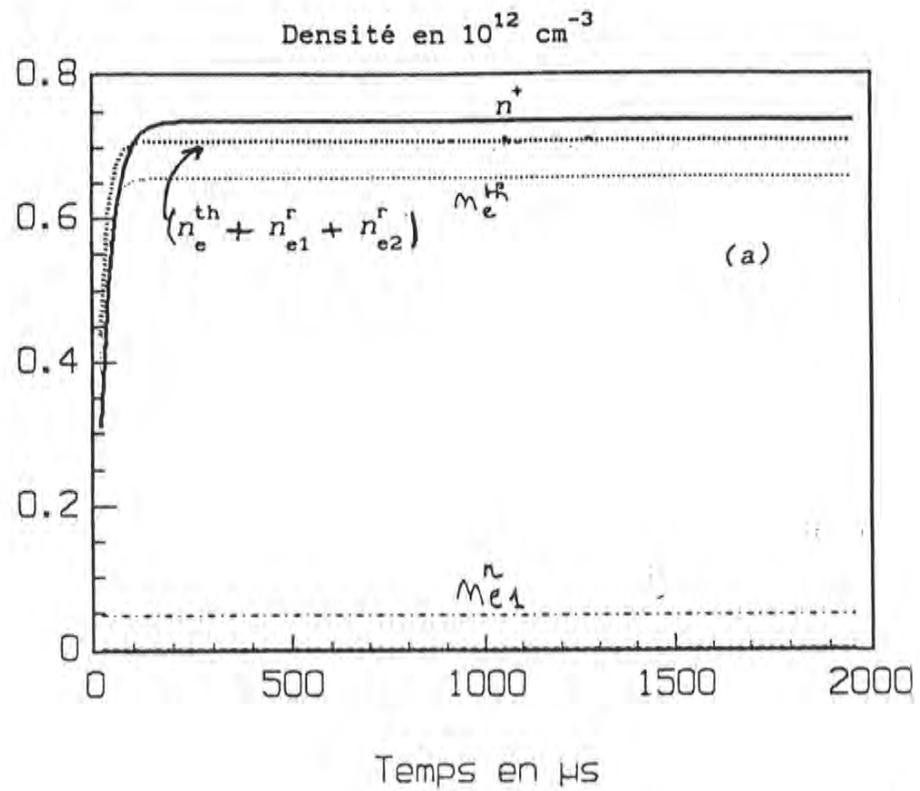


Figure 5.4.1. Evolution temporelle de la densité des espèces créées dans un plasma Ar-He-F₂. (a) pression (Ar, He, F₂) = (4, 4, 0) et $n_{e2}^r = 4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, (b) pression (Ar, He, F₂) = (2, 2, 0) et $n_{e2}^r = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Nous avons représenté sur la figure 5.4.1 les résultats obtenus pour un mélange de gaz rares purs avec les trois conditions de pression (4, 8, et 20 mTorr). On remarque que les électrons intermédiaires ont un temps de montée un peu plus grand que les électrons thermiques. Nous avons trouvé expérimentalement que le temps de montée de la densité électronique variait selon la puissance RF entre 10 et 50 μ s. C'est à peu près le même temps que nous observons sur les courbes de la figure 5.4.1. On observe également que les rapports n_{e1}^r / n_e^{th} et n_{e2}^r / n_e^{th} diminuent lorsque la pression totale augmente. Ceci coïncide bien avec les résultats sur la température des électrons obtenus à l'aide du modèle collisionnel radiatif sur l'hélium (voir figure 4.1.5). En effet ces rapports sont du même ordre de grandeur que les rapports du nombre d'électrons contenu dans chaque tranche d'énergie, obtenus lorsqu'on prend une Maxwellienne ayant, pour chaque condition, la température qui a été calculée au chapitre IV.

Ces résultats ont été obtenus en prenant un temps de perte des ions positifs (Ar^+) de l'ordre de 30 μ s qui correspond au temps de diffusion ambipolaire. Nous avons remarqué que la neutralité électrique ne peut être satisfaite si on prend ce même temps de perte pour les électrons. Le temps qui satisfait cette condition (à 3-4 % près) est de l'ordre de 24 μ s. La raison de cet écart vient du fait qu'il faut tenir compte de la diffusion des électrons rapides qui sont beaucoup plus rapides et diffusent donc beaucoup plus vite. En effet si on tient compte de la conservation du flux total des électrons et des ions, le temps de diffusion des électrons thermiques doit être plus faible que celui des ions positifs. L'équation de conservation du flux ne peut être introduite dans les calculs car elle introduit des instabilités à cause de son caractère non linéaire.

Ces résultats montrent qu'on peut avoir une vue globale des mécanismes importants qui sont responsables de l'entretien de la décharge. En effet on remarque ce sont les électrons rapides ($E > 20$ eV) qui jouent un rôle important dans l'ionisation des différents atomes et molécules du mélange gazeux.

Dans le cas d'un plasma fluoré, l'existence de la molécule du fluor induit la création de nouvelles espèces chargées telles que F_2^+ , F^+ et

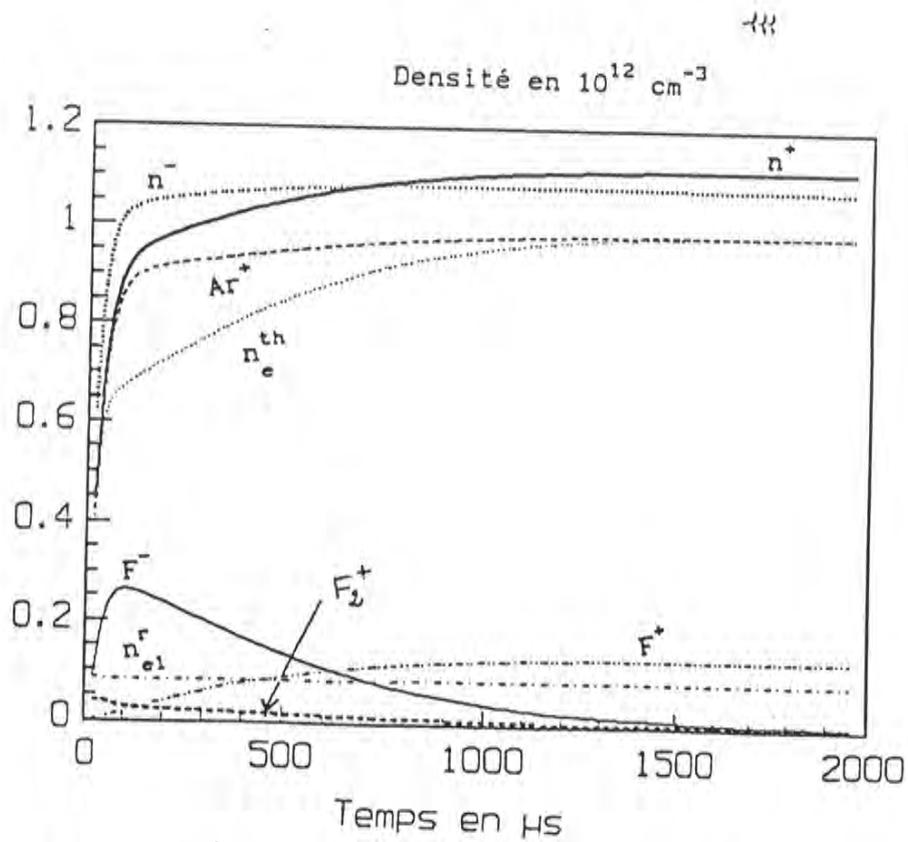
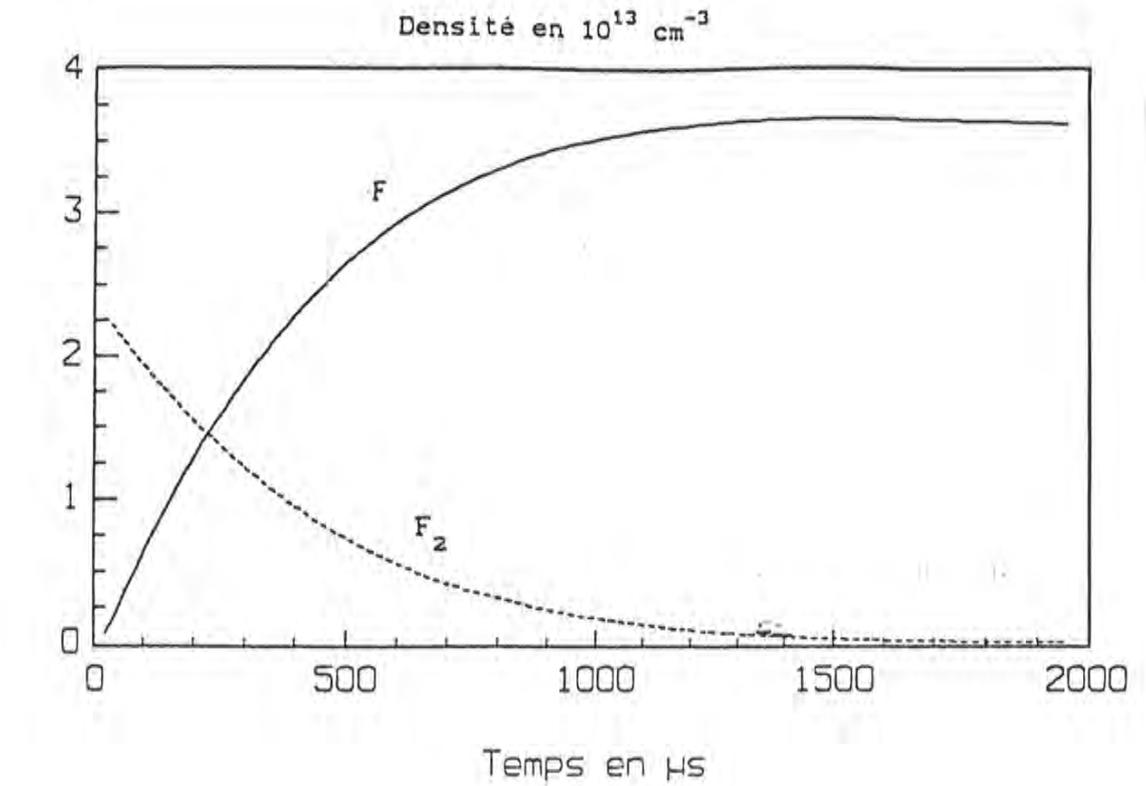


Figure 5.4.2. Evolution temporelle de la densité des espèces créées dans un plasma Ar-He- F_2 à une pression de (3,3,2) mTorr et $n_{e2}^r = 7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$, n^+ et n^- sont respectivement la somme des densités des espèces positives et négatives.

F^- . On constate que la densité des ions F_2^+ atteint un maximum dans les premiers instants de l'impulsion plasma et disparaît rapidement au bout de 200 μ s environ sous l'effet de la recombinaison avec les électrons et les ions F^- et par diffusion vers les parois. Pour les ions F^+ ils constituent une population entre 20 et 30 % par rapport à celle d' Ar^+ selon les conditions de pression. Pour les ions F^- leur densité dépend étroitement de deux facteurs importants ; l'attachement électronique et la diffusion vers les parois. Nous avons remarqué que si on ne considère pas de diffusion vers les parois, nous obtenons une surévaluation de la densité des ces ions. En effet on obtient des densités qui sont de l'ordre de la densité électronique et qui disparaissent sur un temps très lent (> 1 ms). Dans ce cas la densité électronique aurait aussi un temps de montée très lent (> 1 ms). Or ce n'est pas ce qu'on observe expérimentalement sur l'évolution temporelle de la densité électronique (voir figure 2.2.2. Chap II). En revanche, si on tient compte d'un temps de diffusion des ions négatifs (F^-), qui est du même ordre de grandeur que celui des ions positifs, on obtient des densités de F^- qui sont inférieures à celle des électrons et dont le temps de disparition est inférieur à la milliseconde (voir figure 5.4.2).

5.4.4. Conclusion :

La cinétique des intensités des raies de fluor nous a permis de montrer que la technique d'actinométrie n'est pas applicable dans le cas où il existe une population importante de molécule de fluor par rapport à l'espèce atomique à cause de la contribution de ces molécules dans l'émission de la raie 703.7 nm. Nous avons calculé les coefficients d'excitation correspondant à cette contribution.

A l'aide de l'évolution temporelle des intensités des raies de fluor, nous avons calculé les coefficients de dissociation totale de la molécule F_2 par collision électronique. Ces valeurs sont en bon accord avec les autres résultats de la littérature.

La spectroscopie VUV nous a permis de suivre l'émission de ArF^* (193 nm) et F_2^* (157 nm). Nous avons constaté qu'ils avaient la même

évolution temporelle, ce qui confirme le fait que l'excimère ArF^* provient de la réaction de la molécule F_2 avec les métastables d'argon.

L'approche théorique de la cinétique de la décharge a permis de donner quelques informations sur les mécanismes jouant un rôle important dans la décharge. En effet nous avons pu constater que les électrons rapides étaient l'espèce dominante qui contrôle le processus d'ionisation et une grande partie de l'excitation.

En ce qui concerne les ions négatifs, nous avons constaté qu'il fallait tenir d'un temps de diffusion vers les parois, sinon on obtient une surévaluation de leur densité. Nous avons tenté de confirmer ou d'infirmer ce résultat à l'aide d'une expérience de photodétachement par un laser excimère (XeCl). Mais malheureusement nous n'avons observé aucun signal qui permette de témoigner de la présence de ces ions, de leur densité ou de leur évolution temporelle. Ceci est dû, soit à leur faible concentration (ce qui confirmerait probablement notre hypothèse), soit à la limite de détection même si leur densité est de l'ordre de 10^{12} cm^{-3} .

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé au départ était d'étudier le plasma source d'un réacteur de gravure type hélicon à travers des moyens de diagnostic basés sur la spectroscopie d'émission, l'absorption laser et l'interferométrie microonde. Ces moyens de diagnostic permettent de mesurer soit des paramètres caractéristiques du plasma ayant une liaison directe avec la gravure (comme la densité électronique), soit des grandeurs qui, utilisées dans un modèle, donnent des informations fondamentales pour la caractérisation de la décharge, comme c'est le cas pour l'intensité des raies spectrales.

Dans cette étude, les mesures d'interferométrie microonde ont montré que l'injection d'une puissance RF variant entre 100 et 1000 W permet d'avoir une croissance de la densité électronique qui atteint par exemple $1.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ pour une pression total argon-hélium de 4 mTorr. Le taux d'ionisation atteint 2 % dans certaines conditions. Les mesures résolues en temps montrent un temps de montée de la densité électronique variant entre 10 et 50 μs selon les conditions de puissance RF pour un mélange de gaz rares purs. Cependant ce temps peut atteindre quelques centaines de microsecondes pour un mélange de gaz fluoré à cause de l'attachement électronique sur les molécules de fluor. Nous avons remarqué que la décharge s'amorce difficilement pour des puissance inférieures à 200 W probablement à cause de la présence des ions négatifs provenant de l'attachement électronique sur la molécules de fluor.

Nous avons consacré une grande partie de notre étude au diagnostic par spectroscopie d'émission dans le visible et à l'exploitation des résultats obtenus par ce moyen qui peut devenir bien adapté aux

décharges similaires à la nôtre à condition de savoir en tirer des informations quantitatives. C'est le but que nous nous sommes fixé.

En effet la mesure des intensités des raies en régime stationnaire nous a permis de : i) connaître la densité des niveaux excités d'argon (4p), d'hélium (n=3) et de fluor (3p) après avoir calibré ces intensités des raies , ii) de calculer la densité des niveaux métastables d'argon par une technique d'auto-absorption.

La spectroscopie d'absorption laser a permis de mesurer une température du gaz de l'ordre de 850 ± 100 °K que nous avons attribuée à l'échange de charge ($\text{Ar}^+ + \text{Ar}$) en volume à cause de la dérive des ions vers les parois par diffusion ambipolaire. Cette température dépend peu des conditions de puissance et de pression dans lesquelles on s'est situé. Nous constatons que cette température est du même ordre de grandeur que celle mesurée récemment dans le plasma source d'un réacteur type ECR. Par contre elle est plus élevée que celle obtenue dans les réacteurs type RIE. L'absorption laser a permis également de mesurer la densité des niveaux 4s d'argon et de les comparer avec celles mesurées par auto-absorption. On constate que la précision de la technique d'auto-absorption est limitée à basse pression partielle d'argon (< 2 mTorr) à cause de la faible réabsorption.

Dans le but de trouver une meilleur exploitation de la spectroscopie d'émission, nous avons construit un modèle collisionnel radiatif sur l'hélium basé sur les intensités des raies et la densité électronique que nous avons mesurées simultanément. Ce modèle, caractérisé par sa simplicité si on le compare avec d'autres modèles, a permis l'obtention des informations sur la fonction de distribution en énergie des électrons que nous avons caractérisée par deux groupes d'électrons représentant le coeur et la queue de cette FDEE et ayant chacun une température. Nous avons constaté que la température de la queue de FDEE dépendait étroitement des conditions de pression et de la nature du gaz. Cette température varie entre 4 et 7 eV selon les conditions expérimentales. Nous avons également fait un bilan des processus de peuplement des niveaux excités de l'hélium dans nos conditions. Ces processus sont gouvernés

essentiellement par les collisions électroniques causées par les électrons rapides. Ce modèle constitue une voie prometteuse dans le domaine de diagnostic des plasmas basse pression.

Par le biais d'une technique basée sur le rapport des intensités des raies émises par les niveaux 4p d'argon, nous avons pu vérifier la contribution des différentes voies de peuplement de ces niveaux. Ainsi nous avons pu constater que la raie 750.3 nm (utilisée en actinométrie) est émise par un niveau peuplé majoritairement à partir du niveau fondamental par collision électronique.

A partir de l'étalonnage des intensités des raies émises par les états excités du fluor nous avons calculé, pour la première fois, les coefficients d'excitation par collision électronique de quelques niveaux du fluor atomique. Ainsi, pour une température de 6 eV par exemple, ces coefficients sont de l'ordre de $0.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ et $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour les niveaux émetteurs des raies 703.7 nm, 685.6 nm et 730.9 nm respectivement. La précision de ces mesures varie selon la température électronique entre 40 et 60 %. Ces données sont d'une utilité fondamentale dans le domaine des plasmas de gravure où l'atome de fluor joue, généralement le rôle d'élément réactif.

La cinétique des intensités des raies de fluor montre qu'une contribution de peuplement du niveau émetteur de la raie 703.7 nm peut provenir de la molécule du fluor par le processus $e + F_2 \longrightarrow F^* + F + e$ qui est donc en compétition avec le processus $e + F \longrightarrow e + F^*$. Dans nos conditions nous avons trouvé que le rapport des coefficients de vitesse d'excitation est de l'ordre de 0.3. Par conséquent l'actinométrie n'est pas valable lorsqu'il existe dans la décharge des molécules de fluor en quantité abondante par rapport à l'espèce atomique.

La spectroscopie VUV en mélange d'Ar-He-F₂ et Xe-He-F₂ nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un spectre d'émission dû à l'excimère ArF* (193 nm). L'évolution temporelle identique de ArF* et de F₂* (157 nm) montre que ArF* provient de la réaction des métastables d'argon avec les molécules de fluor ($Ar^m + F_2 \longrightarrow ArF^* + F$).

Enfin nous avons entrepris une tentative de modélisation de la cinétique de la décharge qui, malgré certaines hypothèses discutables, permet de dégager quelques informations intéressantes sur le fonctionnement de la décharge. Ainsi nous avons pu connaître les principaux mécanismes de création et de perte des espèces neutres et chargées. En effet l'ion négatif F^- qui est créé à partir de l'attachement électronique sur F_2 est perdu essentiellement par détachement électronique ($e + F^- \longrightarrow 2 e + F$) et par diffusion vers les parois. Nous trouvons aussi qu'il existe des ions moléculaires F_2^+ au début de l'impulsion plasma, et qui peuvent participer à la perte des ions négatifs F^- par recombinaison $F_2^+ + F^- \longrightarrow$ produits neutres. Ils disparaissent rapidement ($\sim 200 \mu s$), par recombinaison électronique et ionique, dans la mesure où leur terme source est lié à la concentration de molécules F_2 qui diminue rapidement avec la dissociation.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ame 88] H. Amemiya, K. Shimizu, S. Kato, and Y. Sakamoto, *Japanese Journal of Appl. Phys.*, 27 (5), 927, (1988).
- [Bel 90] P. Belenguer *Thèse de l'Université de Nancy* 1990.
- [Bis 87] T. H. J. Bisschops, *Thesis Eindhoven Netherlands*, 1987.
- [Bil 63] B. H. Billings, *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill, (1963).
- [Bla 87] a) K. A. Blanks, A. E. Tabor, and K. Becker, *J. Chem. Phys.*, 87 (9), 4871, (1987).
b) K. A. Blanks, and K. Becker, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20, 6157, (1987).
- [Bog 86] I. P. Bogdanova and S. V. Yurgenson, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 61 (2), 241, (1986).
- [Bos 70] R. Boswell, *Phys. Lett.* 33 A, 457, (1970).
- [Bos 82] R. Boswell, R. K. Porteus, A. Prytz, A. Bouchoule and P. Ranson, *Phys. Lett.* 91 A, 163, (1982).
- [Bos 84] R. Boswell, *Plasma Phys. Contr. Fusion* 26, 1147, (1984).
- [Bos 85] R. Boswell and D. Henry, *Appl. Phys. Lett.* 47, 1095, (1985).
- [Bos 87] R. Boswell and R. K. Porteous, *Appl. Phys. Lett.*, 50 (17), 1130, (1987).
- [Bou 91] A. Bouchoule and P. Ranson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9, 317,

(1991)

- [Bra 79] Ch. A . Brau, "Excimer Lasers", edited by Ch. K. Rhodes, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1979).
- [Bre 87] J. Bretagne, M. Capitelli, C. Gorse, and V. Puech, *Europhys. Lett.*, 3 (11), 1179, (1987).
- [Bro 66] S. C. Brown, "Introduction to electrical discharges in gases ", John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney, 1966.
- [Cha 80] B. Chapman, "Glow Discharge Processes", Jhon Wiley & Sons, (1980).
- [Chr 90] C. Charles, *Thèse de l'Université d'Orléans*, 1990.
- [Chu 78] M. J. Church and D. Smith, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 11 , 2199, (1978)
- [Cen 72] R. E. Center and A. Mandl, *J. Chem. Phys.*, 57 , 4104, (1972).
- [Cob 80] J. W. Coburn and M. Chen, *J. Appl. Phys.*, 51 , 3134, (1980).
- [Cob 81] J. W. Coburn and M. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 (2), 353, (1981).
- [Cox 87] T. I. Cox, V. G. I. Deshmukh, D. A. O. Hope, A. J. Hydes, N. St J. Braithwaite, and N. M. P. Benjamin, *J. Phys. D. : Appl. Phys.* 20 , 820, (1987).
- [Cow 46] R. D. Cowan and G. H. Dieke, *Rev. Mod. Phys.* 20 , 418, (1946).
- [d'Ag 81a] R. d'Agostino V. Colaprico and F. Cramarossa, *Plasma Chem. Plasma Proc.* 1 , 365, (1981).
- [d'Ag 81b] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.*, 52 , 1259, (1981).
- [Del 66] J. L. Delcroix, " *Physique des plasmas* ", Tome 2, Dunod, Paris 1966.
- [Duv 89] P. Duval " *Le vide, ses applications et son obtention* ", SFV, 1989.
- [Ede 84] D. Edelson and D. L. Flamm, *J. Appl. Phys.* 56 (5), 1522, (1984).
- [Fer 75] C. M. Ferreira et J. L. Delcroix, *Journal de Physique* Tome, 36,

1233, (1975).

- [Fla 83] D. L. Flamm, V. M. Donnelly, and D. E. Ibbotson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 1 (1), 23, (1983).
- [Fla 91] D. L. Flamm, *Solide state technology*, 47, March (1991).
- [Fli 80] A. W. Fliflet, V. Mckoy, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A*, 21, 788, (1980).
- [Fuj 86] Y. Fujita, S. Yagi, S. S. Kamo, H. Takuma, T. Ajiro, T. Takayami, K. Wakiya, and H. Suzuki, *Phys. Rev. A*, 34 (2), 1568, (1986).
- [Geo 88] G.R. Scheller, R.A. Goottscho, D.B. Graves, and T. Intrator, *J. Appl. Phys.* 64 (2), 598, (1988).
- [Hal 79] R. J. Hall, *J. Chem. Phys.* 68, 1803, (1978).
- [Han 90] S. G. Hansen and G. Luckman, G. C. Nieman, and S. D. Golson, *Appl. Phys. Lett.* 56 (8), 719, (1990).
- [Hay 87] T. R. Hayes, R. C. Wetzel, and R. S. Freund, *Phys. Rev. A*, 35, 578, (1987).
- [Hof 76] J. M. Hoffman, A. K. A. K. Hays, and G. C. Tisone, *Appl. Phys. Lett.* 28, 538, (1976).
- [Hop 87] M. B. Hopkins and W. G. Graham, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 20, 838, (1987).
- [Hop 91] M. B. Hopkins, M. Bacal, and W. G. Graham, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 24, 268, (1991).
- [Hos 85] K. Hoshiba, Y. Fujita, S. S. Kano, H. Takuma, T. Takayanagi, K. Wakiya, and H. Suzuki, *J. Phys. B :At. Mol. Phys.* 18, L 875, 1985.
- [Hym 79] H. A. Hyman, *Phys. Rev. A*, 20, 855, (1979).
- [Ibb 88] D. E. Ibbotson and D. L. Flamm, *Solid state technology* a)77, October 1988, b) 105, November (1988).

- [Ike 87] S. Ikezawa, Y. Ishizaki, and T. Yamazumi, *Journal of the Phys. Society of Japan* 56 (10), 3534, (1987).
- [Jac 76] J. H. Jacob, and J. A. Mangano, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 467 (1976).
- [Jan 87] R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans, Jr., D. E. Post, Jr. " *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas* ", Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, (1987).
- [Jol 75] J. Jolly and M. Touzeau, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 15, 863, (1975).
- [Jol 77] J. Jolly, *Thèse d'état*, (1977).
- [Kri 88] E. Krishnakumar, and S. K. Srivastava, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 21, 1055, (1988).
- [Ley 85] " *Bases de la technique du vide, calculs et tables* " Leybold-Heraeus-Sogev-S.A. 1985.
- [McC 86] D. L. McCorkle, L. G. Christophorou, A. A. Christodoulides and L. Pichiarelli, *J. Chem. Phys.*, 85, 1966, (1986).
- [McK 89] J. S. McKillop, J. C. Forster, and W. M. Holder, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 30, (1989).
- [Mor 80] W. L. Morgan, L. Vriens, *J. Appl. Phys.* 51 (10), 5300, (1980).
- [Mor 81] W. L. Morgan and A. Szöke, *Phys. Rev. A*, 23 (3), 1256, (1981).
- [Nak 88] Y. Nakamura and M. Kurachi, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 21, 718, (1988).
- [Nak 91] T. Nakano, N. Sadeghi, R. A. Gottscho, *Appl. Phys. Lett.* 58 (5), 458, (1991).
- [Nou 83] J. P. Nougier " *Méthodes de calcul numérique* ", Masson, Paris, 1983.
- [Oeh 86] G. S. Oehrlein, *Physics Today*, 26, October (1986).

- [Pap 65] R. Papoular et J. Balazard, "Applications des ondes hyperfréquences et infrarouges à l'étude des plasmas", Dunod, Paris 1965.
- [Ross 90] S. M. Rossnagel, S. J. Whitehair, C. R. Guarnieri, and J. J. Cuomo, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 3113, (1990).
- [Ros 70] B. Rosen, "Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques", Pergamon Press, Oxford-New York - Toronto - Sydney - Brunswick, (1970).
- [Sad 89] N. Sadeghi, M. Cheaib, and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.* 90 (1), 219, (1989).
- [Sal 85] D. Salah, *Thèse 3e Cycle*, Université d'Orléans, 1985.
- [Set 79] D. W. Setser, T. D. Dreiling, H. C. Brashears, Jr and J. H. Kolts, *Faraday Discuss., Chem. Soc.*, 67, 255, 1979.
- [Sma 75] Norma E. Small-Warren, and Lue-Yung Chow Chiu, *Phys. Rev. A*, 11(6), 1777, 1975.
- [Tsu 90] M. Tsuji, M. Furusawa, and Y. Nishimura, *Chem. Phys. Letters*, 166 (4), 363, 1990.
- [Vel 76] J. E. Velazco, J. H. Kolts and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 65 (9), 3468, 1976.
- [Vel 78] J. E. Velazco, J. H. Kolts and D. W. Setser, *J. Chem. Phys.*, 69 (10), 4357, 1978.
- [Wan 84] R. G. Wang, Z. W. Wang, M. A Dillon, and D. Spence, *J. Chem. Phys.* 80 (8), 3574, 1984.
- [Wani 88] K. Wani, *J. Appl. Phys.*, 63, 5683, 1988.
- [Wel 73] W. E. Wells, P. Monchicourt, R. Deloche, and J. Berlande, *Phys. Rev. A*, 8 (1), 381, 1973.
- [Wie 69] W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Miles, "Atomic Transition

Probabilities", NSRDS - NBS 22, Vol.2, 1969.

[Wre 82] D. J. Wren , D. W. Setser, and J. K. Ku, *J. Phys. Chem.*, 86 (2), 284, 1982.

[Yam 89] Takuro Yamashita, *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 20 , 6157, 1989.

[Yamada 89] K. Yamada, K. Miyazaki, T. Hasama, and T. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 54 (7), 597, 1989.

[Zai 84] V. V. Zaitsev, A. S. Prihold'ko, R. I. Golubenets, E. V. Konyashina, and A. P. Blinov, *High Temperature*, 22 (3), 349, 1984.

[Zem 63] M. Zemansky, *American Institute of Physics Handbook*, edited by D. E. Gray, McGraw - Hill book Compagny, Inc., New - York - Toronto - London, 1963 (2^{nde} edition).

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude du plasma source d'un réacteur type "Hélicon" pouvant être utilisé pour la gravure des semiconducteurs. Nous utilisons un mélange Ar-He-F₂ à des pressions variant entre 4 et 20 mTorr avec des conditions de mélange variables. L'interférométrie microonde (68 GHz) a été utilisée pour mesurer la densité électronique dont les valeurs vont de 0.4 à 2 10¹² cm⁻³ selon les conditions de pression et de puissance RF. En se basant sur la mesure de l'intensité des raies spectrales de l'hélium, nous avons établi un modèle collisionnel radiatif de la décharge. Il nous a permis de caractériser la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Un modèle à deux températures a été choisi pour décrire cette FDEE. La variation de ces températures en fonction des conditions de décharge est présentée. La température du gaz, trouvée de l'ordre de 850 °K, a été mesurée par absorption laser qui a permis également de mesurer la densité des niveaux 4s d'argon et de valider la technique d'auto-absorption. La cinétique des raies de fluor a été étudiée et a permis d'obtenir pour la première fois les coefficients d'excitation électroniques du fluor. Ces données ainsi que la mise en évidence des voies de population des états excités d'argon et d'hélium montrent les limites d'applicabilité de l'actinométrie. Une approche théorique est présentée pour montrer l'importance des différents processus responsables de l'entretien de la décharge et du dépôt d'énergie.

Mots-clés :

Décharge radiofréquence. Gravure. Fluor. Spectroscopie. Actinométrie. Interférométrie microonde. Modèle collisionnel radiatif.