



**HAL**  
open science

# Dynamique des plasmas radio-fréquence à couplage inductif en gaz halogénés simples

Mickaël Foucher

► **To cite this version:**

Mickaël Foucher. Dynamique des plasmas radio-fréquence à couplage inductif en gaz halogénés simples. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066278 . tel-01446485

**HAL Id: tel-01446485**

**<https://theses.hal.science/tel-01446485>**

Submitted on 26 Jan 2017

**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.



École doctorale n° 564 : Physique en Île-de-France

**Doctorat UPMC**

**THÈSE**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l' Université Pierre et Marie-Curie**

**Spécialité doctorale "Physique des Plasmas"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Mickaël FOUCHER**

le 24 Octobre 2016

**Dynamique des plasmas radio-fréquence à couplage  
inductif en gaz halogénés simples**

Directeur de thèse : **Jean-Paul BOOTH**  
Co-encadrant de thèse : **Paul INDELICATO**

**Jury**

**M. Gilles Cartry,**

**M. Ian Sims,**

**Mme Dominique Vernhet,**

**M. Jean-Paul Booth,**

Professeur de l'Université Aix-Marseille

Professeur de l'Université de Rennes

Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie

Directeur de recherche LPP-CNRS

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

**UPMC**

**Laboratoire de Physique des Plasmas**

UMR CNRS 7648, École Polytechnique-Route de Saclay 91128 France

**T  
H  
È  
S  
E**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Contexte de la thèse et objectifs</b>	<b>4</b>
1.1	Une brève introduction	5
1.2	La nécessité des plasmas en micro-électronique	6
1.3	Éléments de physique des plasmas	9
1.4	Les réacteurs plasmas à couplage inductif	25
1.5	Les réactions chimiques en phase gazeuse	27
1.6	Les réactions chimiques aux parois	38
1.7	Le rôle de la simulation numérique dans le développement des réacteurs plasmas	40
1.8	La validation des modèles numériques : description des principales techniques de diagnostics plasmas	44
1.9	Objectifs et organisation de la thèse	54
1.10	Références	56
<b>2</b>	<b>Description des dispositifs expérimentaux</b>	<b>62</b>
2.1	Le réacteur	63
2.2	Techniques de diagnostic	64
2.3	Références	75
<b>3</b>	<b>Étude expérimentale des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif</b>	<b>76</b>
3.1	Description du problème	77
3.2	Présentation critique des résultats expérimentaux	79
3.3	Présentation des modèles numériques	106
3.4	Comparaison des modèles numériques avec les mesures expérimentales	117
3.5	Identification des mécanismes fondamentaux du plasma	134
3.6	Conclusion	136
3.7	Références	136
<b>4</b>	<b>Étude expérimentale des plasmas de chlore pur à couplage inductif</b>	<b>139</b>
4.1	Description du problème	140
4.2	Description critique des résultats expérimentaux	141
4.3	Présentation des modèles numériques	156
4.4	Comparaison des modèles numériques avec les résultats expérimentaux	157
4.5	Identification des processus réactionnels du plasma	162
4.6	Conclusions	163
4.7	Références	164
<b>5</b>	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>166</b>
5.1	Références	169

<b>A Annexes</b>	<b>I</b>
A.1 Les constantes fondamentales en physique . . . . .	I
A.2 Unités de mesure usuelles en physique des plasmas . . . . .	II

# Liste des figures

1.1	Schéma simplifié d'un transistor MOSFET	6
1.2	Évolution du nombre de transistors par processeur en fonction des années : Loi de Moore	7
1.3	Schéma typique de gravure d'un transistor	8
1.4	Gravure isotrope des méthodes par voie liquide	9
1.5	Illustration des échelles spatiales microscopique, mésoscopiques et macroscopiques	11
1.6	Illustration des échelles temporelles microscopique, mésoscopiques et macroscopiques	12
1.7	Apparition de gaines près des parois d'un réacteur	18
1.8	Illustration de la gravure physique par ions positifs	20
1.9	Principe de la gravure par plasma	21
1.10	Effet des ions dans la gravure	21
1.11	Réacteur capacitif de type "batch"	23
1.12	Réacteur inductif de type TCP	25
1.13	Champ électromagnétique produit par une bobine plate	26
1.14	Niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène	29
1.15	Représentation schématique d'une molécule diatomique	30
1.16	Énergie de rotation et de vibration d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique	31
1.17	Principales courbes de potentiels représentant divers états électroniques de l'oxygène moléculaire. Les données sont issues d'un article de P.H. Krupenie	33
1.18	Principales courbes de potentiels représentant divers états électroniques du chlore moléculaire. Les données sont issues d'un article de L.G. Christophorou et J.K. Olthoff.	34
1.19	Schéma typique d'un modèle fluide multi-dimensionnel	41
1.20	Schéma typique d'un modèle particulaire	43
1.21	Exemple de schéma LIF dans le cas de l'iode moléculaire.	47
1.22	Exemple de schéma TALIF dans le cas de l'oxygène atomique	48
1.23	Exemple de sonde de Langmuir	51
1.24	Schéma de la sonde hairpin en transmission	52
1.25	Schéma de la sonde hairpin en réflexion	53
2.1	Vue de profil du réacteur plasma	63
2.2	Schéma électrique de la boîte d'accord utilisée	64
2.3	Schéma du montage de spectroscopie d'absorption large-bande	65
2.4	Photo de la partie lampe+optiques du diagnostic (gauche). Fonctionnement schématique de la lampe (droite).	65
2.5	Exemple de spectre à vide	67

2.6	Spectre lumineux caractéristique de la lampe . . . . .	67
2.7	Dispositif TALIF expérimental . . . . .	69
2.8	Réponses spectrales des principaux types de colorants . . . . .	69
2.9	Quelques niveaux d'énergie de l'atome d'argon . . . . .	71
2.10	Schéma descriptif du diagnostic d'absorption par diode laser . . . . .	71
2.11	Profil de raie pour la transition à 772.42 nm de l'argon metastable dans un plasma de Cl <sub>2</sub> . . . . .	72
2.12	Effet de l'énergie laser sur le profil d'absorption . . . . .	73
2.13	Schéma descriptif du diagnostic de fluorescence induite par diode laser . . . . .	73
2.14	Profils de raie en fonction de l'énergie laser . . . . .	74
2.15	Montage expérimental de la sonde Hairpin . . . . .	75
3.1	Mesures par sonde Hairpin de la densité électronique en fonction de la puissance et de la pression dans un plasma d'oxygène pur à couplage inductif . . . . .	80
3.2	Comparaison de nos mesures de densités électroniques par sonde Hairpin avec d'autres travaux expérimentaux issus de la littérature. . . . .	81
3.3	Profils radiaux de densités électroniques mesurées par sonde Hairpin pour diverses conditions de pressions et puissances . . . . .	82
3.4	Schéma TALIF utilisé pour la détection de l'oxygène atomique dans son état fondamental . . . . .	83
3.5	Spectre de transmission du filtre interférentiel utilisé pour la détection de l'oxygène atomique. Mesure à l'aide du diagnostic de spectroscopie large-bande. . . . .	84
3.6	Intensité TALIF en fonction de la longueur d'onde . . . . .	85
3.7	Mesures de la décroissance du signal TALIF en post-décharge pour différentes conditions de pressions à 400 W . . . . .	85
3.8	Schéma TALIF utilisé pour la détection du xénon dans son état fondamental . . . . .	86
3.9	Spectre de la lampe au tungstène enregistré par la barrette NMOS . . . . .	87
3.10	Photo-sensibilité du détecteur NMOS d'après le constructeur . . . . .	88
3.11	Analyse des signaux TALIF du xénon et de l'oxygène en fonction de l'énergie laser . . . . .	89
3.12	Mesures par TALIF des densités d'oxygène atomique en état fondamental pour diverses conditions de pressions et puissances . . . . .	90
3.13	Évolution du rapport des densités d'oxygène atomique en état fondamental et des densités d'oxygène moléculaire totales en fonction de la pression. . . . .	91
3.14	Comparaison de nos densités d'oxygène atomique mesurées par TALIF avec les travaux de Corr et al. . . . .	92
3.15	Comparaison de nos densités d'oxygène atomique mesurées par TALIF avec les travaux de Fuller et al. . . . .	93
3.16	Exemple de spectre d'absorption en plasma d'oxygène pur . . . . .	94
3.17	Illustration des transitions de Schumann-Runge . . . . .	95
3.18	Spectre à haute résolution de la transition $v''=11 - v'=0$ à 300 nm . . . . .	96
3.19	Fit (courbe en rouge) d'un spectre rotationnel expérimental . . . . .	96
3.20	Évolution de la température rotationnelle en fonction de la puissance et de la pression . . . . .	97
3.21	Mesures de températures du gaz comparatives utilisant la méthode de la largeur Doppler de l'argon métastable . . . . .	98

3.22 Comparaison des températures déterminées par la méthode de spectroscopie rotationnelle et par la méthode de mesures de la largeur Doppler par laser infra-rouge d'argon métastables . . . . .	99
3.23 Comparaison des mesures de température par absorption/fluorescence . . . . .	100
3.24 Profil radiale de température du gaz . . . . .	101
3.25 Exemple de sections efficaces utilisées pour fitter les spectres vibrationnels expérimentaux . . . . .	102
3.26 Fit des bandes vibrationnelles de l'oxygène moléculaire . . . . .	102
3.27 Densités vibrationnelles de l'oxygène moléculaire pour différentes conditions opératoires . . . . .	104
3.28 Comparaison des densités d'ions négatifs O- obtenues par photo-détachement	105
3.29 Électronégativité en fonction de la pression calculée à partir des densités électroniques mesurées par sonde Hairpin et des densités d'ions négatifs mesurées par photo-détachement . . . . .	105
3.30 Réactions par impact électronique comprises dans le modèle de Toneli (1) . . . . .	109
3.31 Réactions par impact électronique comprises dans le modèle de Toneli (2) . . . . .	110
3.32 Réactions entre espèces lourdes comprises dans le modèle de Toneli (1) . . . . .	110
3.33 Réactions entre espèces lourdes comprises dans le modèle de Toneli (2) . . . . .	111
3.34 Réactions aux surfaces comprises dans le modèle de Toneli . . . . .	111
3.35 Réactions de désexcitation par émission de photons comprises dans le modèle de Toneli . . . . .	111
3.36 Comparaison des fonctions de distribution en énergie des électrons utilisées dans le modèle de Toneli. La courbe en $x=0.5$ représente une bi-maxwellienne. La courbe en $x=1$ représente une maxwellienne. La courbe en $x=2$ représente une Druyvesteyn. . . . .	114
3.37 Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de V. Guera . . . . .	115
3.38 Comparaison des densités d'ions positifs prévues par le modèle de C. Lee à 1000 W et pour un coefficient de recombinaison nul avec nos résultats expérimentaux à 500 W . . . . .	118
3.39 Comparaison de l'électronégativité prévue par le modèle de C. Lee à 1000 W et 10 et 100 mTorr avec les résultats expérimentaux. . . . .	119
3.40 Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 1997 a) avec les densités expérimentales . . . . .	120
3.41 Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 1997 b) avec les densités expérimentales . . . . .	121
3.42 Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 2000 avec les densités expérimentales . . . . .	122
3.43 Comparaison des densités électroniques prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 2004 . . . . .	122
3.44 Comparaison des densités d'ions négatifs totales prévues par le modèle développé dans Gudmundsson 2004 et les mesures expérimentales . . . . .	123
3.45 Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Toneli avec les densités expérimentales . . . . .	124
3.46 Comparaison des densités d'ions négatifs prévues par le modèle de Toneli et les mesures expérimentales . . . . .	125
3.47 Comparaison des densités d'ions O- prévues par le modèle LoKI avec nos mesures expérimentales . . . . .	126
3.48 Impact de la distribution vibrationnelle sur les densités d'ions O- prévu par le modèle LoKI . . . . .	126

3.49	Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle HPEM avec nos mesures à 200 W . . . . .	127
3.50	Dissociation en fonction du coefficient de recombinaison prévue par le modèle de C. Lee. Comparaison avec les valeurs expérimentales. . . . .	128
3.51	Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 1997 b) . . . . .	129
3.52	Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 2004 . . . . .	130
3.53	Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par le modèle de Toneli avec les résultats expérimentaux . . . . .	130
3.54	Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par LoKI avec les résultats expérimentaux. . . . .	131
3.55	Impact de la distribution vibrationnelle sur l'oxygène atomique. . . . .	132
3.56	Comparaison des distributions vibrationnelle de l'oxygène moléculaire expérimentales et prévues par LoKI à 40 mTorr 500 W . . . . .	132
3.57	Comparaison des distributions vibrationnelle de l'oxygène moléculaire expérimentales et prévues par LoKI à 20 mTorr 500 W . . . . .	133
3.58	Comparaison de la température du gaz calculée par HPEM avec nos mesures expérimentales . . . . .	134
4.1	Évolution de la densité électronique en fonction de la puissance et de la pression . . . . .	141
4.2	Schéma TALIF pour le chlore atomique en état fondamental . . . . .	143
4.3	Densité de chlore atomique dans l'état spin-orbite 3/2 (figure du haut) et dans l'état spin-orbite 1/2 (figure du bas) au centre du réacteur . . . . .	144
4.4	Rapport des densités de chlore atomique totales sur les densités de chlore moléculaire totales au centre du réacteur. . . . .	145
4.5	Exemple de spectre d'absorption obtenu en plasmas de chlore pur . . . . .	146
4.6	Energies potentielles du Cl <sub>2</sub> moléculaire dans différents états électroniques . . . . .	147
4.7	Sections efficaces d'absorption du pour différents niveaux vibrationnels . . . . .	148
4.8	Exemple de fit sur un plasma de Cl <sub>2</sub> à 10 mTorr 500 W . . . . .	149
4.9	Densité totale en fonction de la puissance et de la pression . . . . .	150
4.10	Température en fonction de la puissance injectée . . . . .	150
4.11	Températures du gaz mesurées en fonction de la pression à 500 W. Comparaison entre absorption et fluorescence . . . . .	151
4.12	Profil radial de température . . . . .	152
4.13	Distribution vibrationnelle du chlore moléculaire . . . . .	153
4.14	Densités d'ions négatifs et électronégativité dans un plasma de chlore pur . . . . .	155
4.15	Comparaison entre nos mesures de température du gaz (argon métastable) et les mesures de Donnelly et al. . . . .	157
4.16	Comparaison des mesures expérimentales de densités électroniques avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson. . . . .	158
4.17	Comparaison des mesures expérimentales de densités électroniques avec les calculs effectués par le modèle HPEM. . . . .	159
4.18	Comparaison de la dissociation expérimentale à 10 mTorr avec les calcul du modèle de Lee . . . . .	159
4.19	Comparaison des mesures expérimentales de densités chlore atomique en état fondamental avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson. . . . .	160



4.20 Comparaison des mesures expérimentales de densités de chlore atomique avec les calculs effectués par le modèle HPEM. . . . .	161
4.21 Comparaison des mesures expérimentales de distribution vibrationnelle du chlore moléculaire avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson. . . . .	161
4.22 Comparaison des mesures expérimentales de température du gaz avec les calculs effectués par le modèle HPEM. . . . .	162

# Liste des tableaux

1.1 Exemples de chimies utilisées en micro-électronique . . . . .	22
1.2 Tableau des constantes pour l'oxygène moléculaire en état fondamental et excité. Les données sont en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	32
A.1 Tableau des constantes fondamentales en physique . . . . .	I
A.2 Les unités de mesure usuelles en physique des plasmas et leur conversion dans les unités du système international . . . . .	II

# Remerciements

À venir (version publique définitive).

Mickaël FOUCHER

# Chapitre 1

## Contexte de la thèse et objectifs

### Sommaire

---

<b>1.1 Une brève introduction</b> . . . . .	<b>5</b>
<b>1.2 La nécessité des plasmas en micro-électronique</b> . . . . .	<b>6</b>
<b>1.3 Éléments de physique des plasmas</b> . . . . .	<b>9</b>
1.3.1 Les plasmas froids basse pression et faiblement ionisés . . . . .	9
1.3.2 Les principales descriptions théoriques des plasmas . . . . .	10
1.3.3 Effets de gaine près des parois . . . . .	18
1.3.4 La gravure par plasma . . . . .	19
1.3.5 Les réacteurs à plasma . . . . .	22
<b>1.4 Les réacteurs plasmas à couplage inductif</b> . . . . .	<b>25</b>
1.4.1 Principe de fonctionnement . . . . .	25
1.4.2 Améliorations et futur des réacteurs de type inductif . . . . .	27
<b>1.5 Les réactions chimiques en phase gazeuse</b> . . . . .	<b>27</b>
1.5.1 Collisions entre électrons et neutres . . . . .	28
1.5.2 Collisions entre atomes, molécules et ions . . . . .	37
<b>1.6 Les réactions chimiques aux parois</b> . . . . .	<b>38</b>
<b>1.7 Le rôle de la simulation numérique dans le développement des réac-</b> <b>teurs plasmas</b> . . . . .	<b>40</b>
1.7.1 Modélisation fluide 1-D et 2-D . . . . .	40
1.7.2 Les modèles globaux . . . . .	41
1.7.3 Modélisation particulière . . . . .	42
1.7.4 Modélisation hybride . . . . .	43
<b>1.8 La validation des modèles numériques : description des principales tech-</b> <b>niques de diagnostics plasmas</b> . . . . .	<b>44</b>
1.8.1 La spectrométrie de masse . . . . .	44
1.8.2 La spectroscopie d'émission . . . . .	46
1.8.3 La fluorescence induite par laser à un ou deux photons . . . . .	47
1.8.4 La spectroscopie d'absorption large-bande . . . . .	49
1.8.5 Mesure de particules chargées par sonde de Langmuir . . . . .	50
1.8.6 Détection d'électrons par sonde résonnante micro-onde "Hairpin" . . . . .	52
<b>1.9 Objectifs et organisation de la thèse</b> . . . . .	<b>54</b>
<b>1.10 Références</b> . . . . .	<b>56</b>

---

Ce premier chapitre d'introduction replace ce travail de thèse dans son contexte historique et scientifique.

La section 1.1 présente brièvement les plasmas ainsi que leurs principaux domaines d'application. La section 1.2 met ensuite en évidence l'importance des plasmas dans le contexte général de la micro-électronique. Ce dernier constitue en effet le cadre d'application le plus naturel de notre travail<sup>1</sup>. Nous montrons alors que la maîtrise des procédés plasmas est capitale pour le futur de cette industrie. La section 1.3 nous permet d'introduire les définitions et propriétés fondamentales relatives aux plasmas. Cette section est surtout utile pour comprendre les fondamentaux des différents types de modélisations utilisées en physique des plasmas. Nous détaillons également la manière dont les propriétés des plasmas sont exploitées en micro-électronique. Au sein de la section 1.4, nous nous attardons ensuite sur un type particulier de dispositifs de génération des plasmas : les réacteurs plasmas à couplage inductif. Ces dispositifs, souvent décrits comme promoteurs pour les futurs besoins de la micro-électronique, sont les objets de développements soutenus. Nous expliquons en particulier pourquoi nous nous y intéressons dans le cadre de cette thèse. Les sections 1.7 et 1.8 expliquent alors de quelle manière un tel développement s'opère. Enfin, dans la dernière section 1.9, nous expliquons quelle est la place de ce travail de thèse dans ce processus de développement. Nous détaillons ensuite les objectifs que nous nous fixons.

## 1.1 Une brève introduction

Les plasmas seront définis et étudiés spécifiquement dans la section 1.3. Brièvement, les plasmas peuvent être définis comme la partie d'un gaz ionisé contenant un équilibre macroscopique de charges électriques.

Les plasmas sont utilisés dans de nombreux domaines. Leurs propriétés sont par exemple exploitées dans l'industrie de l'automobile et de l'aéronautique [STARIKOVSKAIA [2006]]. Les plasmas permettent alors d'enclencher très rapidement les phénomènes de combustion au sein des réacteurs et moteurs et de les maintenir même lorsque le mélange contient un faible taux de combustible. Dans le domaine de l'aérospatial, les plasmas sont utilisés pour modifier les altitudes et trajectoires des satellites en orbite [AHEDO [2011]]. Le principe est d'expulser les ions positifs produits dans un réacteur de manière à propulser le satellite selon la loi d'action-réaction. Les plasmas sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la médecine, notamment en traitement du cancer [G.E. MORFILL et ZIMMERMANN [2009]]. Ils permettent en effet de déclencher un "signal d'auto-destruction" des cellules cancéreuses sans altérer les cellules saines, ce qui est un progrès considérable par rapport aux chimiothérapies classiques. Enfin, les plasmas sont d'une importance cruciale dans l'industrie de la micro-électronique [V.M. DONNELLY [2013]]. Sans eux, les téléphones, mémoires ou processeurs nouvelles générations ne pourraient tout simplement pas exister.

La physique fondamentale des plasmas joue un rôle important dans les domaines que nous venons de citer. En effet, une compréhension poussée de la physique des plasmas qui entre en jeu dans les systèmes étudiés permet de les optimiser et de les améliorer.

L'approche généralement retenue est d'étudier expérimentalement et mathématiquement (par le biais de modèles) un système "test" simple [KUSHNER [2009]] mais qui contient toutes les caractéristiques importantes des systèmes réels. Dans le cas de la micro-électronique,

---

1. Malgré tout, les techniques que nous présentons au chapitre 2 s'appliquent à bien d'autres domaines d'application des plasmas (aéronautique, automobile, médical...) mais aussi de la physique en général.

par exemple, nous étudierons des réacteurs aux géométries et systèmes de chauffage réduits au strict minimum dans lesquels des gaz simples seront injectés. Des modèles sont alors construits afin d'identifier les processus importants du plasma. L'expérimentation vient alors valider les modèles. La compréhension obtenue s'applique au développement des systèmes industriels réels. Concrètement, cela peut être le choix d'un matériau plus intéressant pour la réalisation d'un réacteur ou le choix d'une géométrie plus compliquée associé au couplage de plusieurs systèmes de chauffage.

L'objectif principal de cette thèse, que nous décrirons en détails dans la section 1.9, est d'étudier les mécanismes réactionnels des plasmas de chlore et d'oxygène pur utilisés en micro-électronique.

## 1.2 La nécessité des plasmas en micro-électronique

Les processeurs sont des dispositifs électroniques présents dans de nombreux objets du quotidien. Outre les ordinateurs de bureau classiques, on en trouve dans des systèmes embarqués tels que les voitures ou les robots industriels.

Les transistors de type MOSFET (Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistors) sont les composants fondamentaux des processeurs. J.E. Lilienfeld a mené leur étude théorique en 1928 [LILIENFELD [1928]] mais ils n'ont été mis au point qu'en 1958 au sein des laboratoires Bells [ARNS [1998]]. Le transistor est un dispositif électronique à trois électrodes : le drain, la source et la grille (figure 1.1). Un de ses nombreux intérêts réside dans le fait de pouvoir contrôler le courant électrique produit entre le Drain et la Source en fonction d'un champ électrique appliqué entre la Source et la Grille. Le transistor se comporte donc comme un interrupteur commandé par une tension. Dans un processeur moderne, des milliards de transistors sont reliés entre eux pour coder de l'information et exécuter des instructions.

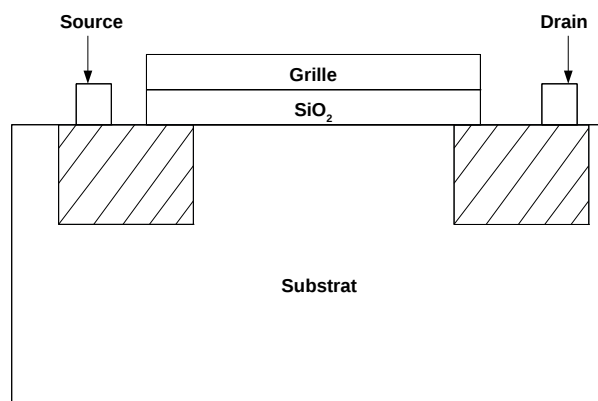


FIGURE 1.1 – Schéma simplifié d'un transistor MOSFET

Les performances d'un processeur dépendent de nombreux paramètres comme son architecture ou sa fréquence d'horloge [STALLINGS [2010]]. Le nombre de transistors qui

le composant joue notamment un rôle important. Plus il en contient et plus il sera susceptible d'effectuer un grand nombre de calculs. Les dimensions des transistors, ainsi que celles de leurs interconnexions, doivent également être les plus faibles possibles afin de minimiser les temps de propagation des signaux électriques. Les fabricants s'efforcent chaque année d'augmenter le nombre de ces transistors tout en diminuant leurs dimensions. Par exemple, en 1976, le tout premier processeur (Intel 4004) contenait 2300 transistors pour une finesse de gravure<sup>2</sup> de  $10\ \mu\text{m}$  alors que les Xeon E7 Ivytown à venir en contiendront plus de 4,3 milliards avec une finesse de gravure égale voire inférieure à  $10\ \text{nm}$ . L'augmentation du nombre de transistors par processeur suit une courbe exponentielle appelée Loi de Moore (figure 1.2), du nom de celui qui l'a énoncée en 1965. Elle prédit un doublement du nombre de transistors par processeur tous les deux ans environ. Les fabricants font en sorte de maintenir ce rythme de développement soutenu.

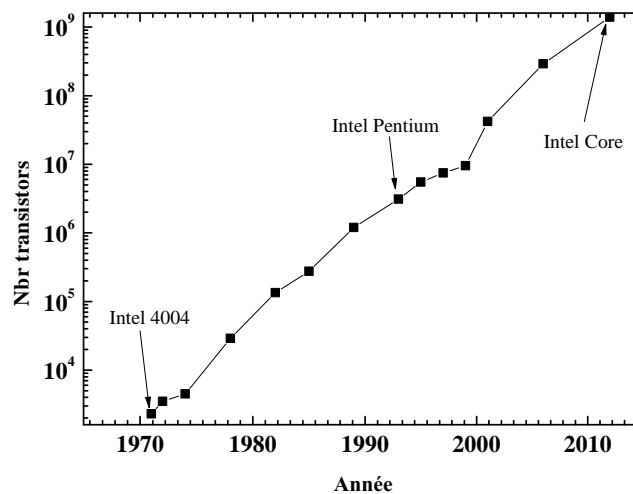


FIGURE 1.2 – Évolution du nombre de transistors par processeur en fonction des années : Loi de Moore

Cette augmentation de densité, effectuée sur des puces dont les dimensions diminuent avec les années, nécessite une réduction toujours plus poussée des transistors. Depuis 1976, les techniques de fabrication ont donc fortement évolué pour y parvenir. Néanmoins, le principe général est resté le même (figure 1.3) [M.A. LIEBERMAN [1994]].

La première étape consiste à déposer par épitaxie [S. NISHIDA et TAKAHASHI [1986]] un film (de silicium pur par exemple) sur un substrat de silicium ou d'arséniure de gallium. Une troisième couche constituée d'un matériau photosensible est déposée sur le film. Ensuite, un masque contenant le motif qui représente le schéma électronique à graver dans le film est appliqué sur la pile par lithographie [HEUBERGER [1986]]. Les étapes suivantes consistent à transférer le motif désiré au sein du film. Ces étapes sont donc appelées *transfert de motif*. Enfin, une dernière étape de nettoyage consiste à retirer ce qui reste de la couche photo-sensible et du masque. Ce cycle est répété de nombreuses fois jusqu'à l'obtention d'un dispositif électronique complet tel qu'un transistor MOSFET.

D'importants efforts en recherche et développement sont fournis pour optimiser chacune des étapes décrites ci-dessus. Ce travail de thèse, en particulier, est entièrement mo-

2. D'après l'International Technology Roadmap for Semiconductors, la finesse de gravure désigne la plus petite distance possible entre le drain et la source d'un transistor.



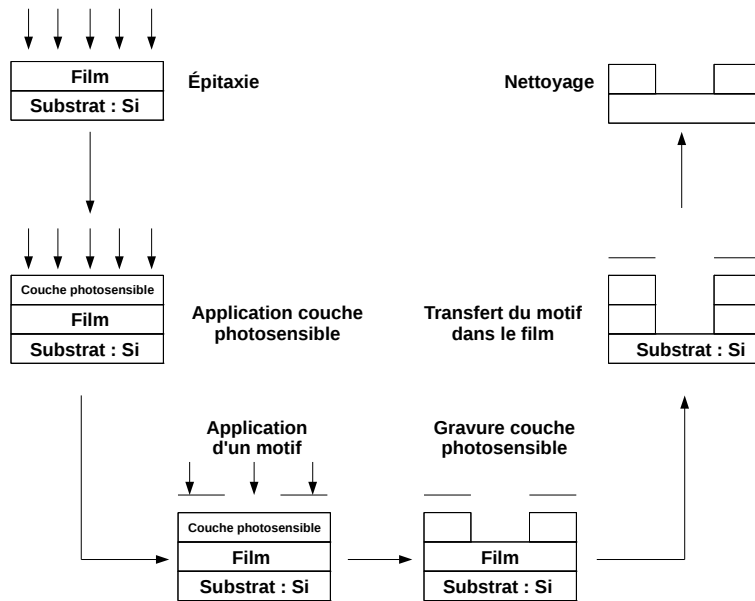
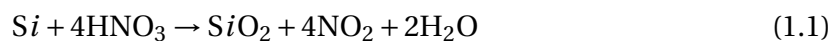


FIGURE 1.3 – Schéma typique de gravure d'un transistor

tivé par la recherche en *transfert de motifs*. Une méthode de transfert idéale, telle qu'elle est décrite en figure 1.3, consiste à graver verticalement le film sans altérer le masque ou la couche photo-sensible. Une telle méthode n'existe cependant pas encore et n'existera certainement jamais. Tout le travail effectué dans ce domaine consiste cependant à s'en approcher.

Jusqu'à la fin des années 1960, les transistors étaient gravés par des produits chimiques sous forme liquide. Le silicium composant ces transistors pouvait par exemple être gravé à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique [L. MAUER] :



Un problème majeur de cette technique est la gravure isotrope qu'elle entraîne (figure 1.4).

Un tel résultat s'explique par le fait que les neutres  $HNO_3$  et  $HF$  gravent le silicium de la même manière quelque soit la direction (horizontale ou verticale), ce qui conduit à des "trous" sphériques. Cet effet n'était pas gênant aux débuts de la micro-électronique lorsque les dimensions caractéristiques des dispositifs électroniques, de l'ordre de la dizaine de microns, n'avaient pas encore atteint un seuil critique. Mais lorsqu'une finesse de gravure inférieure au micron est devenue nécessaire, la gravure isotrope s'est posée comme un handicap.

De nouvelles techniques à base de plasma ont été développées à partir de 1960 [IRVING [1971]], [V.M. DONNELLY [2013]] afin de surmonter ces difficultés. Au cours des décennies qui ont suivi, les techniques plasmas sont devenues la référence dans l'industrie. Environ un tiers des étapes nécessaires à la fabrication d'un processeur les utilise. Elles sont les seules à permettre une gravure anisotrope mais aussi un bon contrôle des structures électroniques fabriquées.

Cependant, malgré l'utilisation intensive qui est faite des plasmas, notre compréhension de la physique de ces derniers est encore incomplète. En particulier, les modèles multi-fluides et globaux utilisés dans le développement des réacteurs de gravure peinent encore à rendre compte avec exactitude de l'évolution des paramètres plasmas (densités

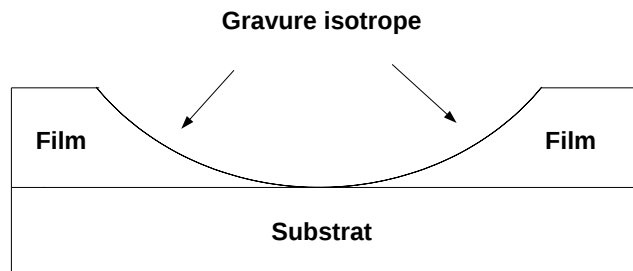


FIGURE 1.4 – Gravure isotrope des méthodes par voie liquide

d'électrons, neutres...) sous l'effet de la pression du gaz. Comme nous le décrivons en section 1.7, les difficultés de modélisation des plasmas sont liées aux nombreuses physiques qui se couplent (mécanique statistique, électromagnétisme, mécanique des fluides...), aux échelles spatio-temporelles variées ainsi qu'au manque de données expérimentales concernant certains sujets (sections efficaces notamment). La physique des plasmas, en particulier leurs processus réactionnels, est donc un domaine de recherche très actif. Ce travail de thèse se fixe comme but général de contribuer à améliorer notre compréhension des mécanismes réactionnels des plasmas et, par effet boule de neige, de contribuer à améliorer les procédés de fabrication de processeurs et autres circuits intégrés.

## 1.3 Éléments de physique des plasmas

Dans cette section, nous rappelons les théories et propriétés essentielles des plasmas. Tout ceci est surtout intéressant pour comprendre les différents types de modèles utilisés en physique des plasmas et l'intérêt d'utiliser les plasmas pour la micro-électronique.

### 1.3.1 Les plasmas froids basse pression et faiblement ionisés

Les premières études sur les plasmas sont l'œuvre de W.R. Grove en 1852 [GROVE [1852]]. Cependant, les premières définitions et théories concernant les plasmas ont été données par I. Langmuir et L. Tonks dans des articles parus en 1928 [LANGMUIR [1928]] et 1929 [L. TONKS [1929]]. Les plasmas y sont définis comme la partie d'un gaz ionisé<sup>3</sup> contenant un équilibre macroscopique de charges. Cet équilibre est souvent désigné sous le terme de *quasi-neutralité*.

Dans le cas le plus général, le plasma contient un mélange d'espèces neutres, de pho-

---

3. Afin d'être complet, précisons qu'un gaz ionisé est un gaz dans lequel les atomes ou molécules neutres ont perdu ou gagné un ou plusieurs électrons. On distingue en général les gaz partiellement et totalement ionisés.

tons et d'ions négatifs et positifs à divers degrés d'ionisation. La quasi-neutralité s'exprime donc par la formule générale 1.3.

$$n_e + \sum_{i=1}^{i=N} Z_{i-} n_{i-} = \sum_{j=1}^{j=N} Z_{j+} n_{j+} \quad (1.3)$$

où  $n_e$  désigne la densité d'électrons,  $n_{i-}$  la densité des ions négatifs  $i$ ,  $n_{j+}$  la densité des ions positifs  $j$  et  $Z_{i-}$ ,  $Z_{j+}$  leurs degrés respectifs d'ionisation. Dans tous les cas que nous serons amenés à traiter dans cette thèse, les espèces ne seront ionisées qu'une seule fois au maximum.

Le terme *quasi* sert à rappeler que la quasi-neutralité est définie de manière macroscopique. Elle n'est valable que sur des échelles spatio-temporelles suffisamment grandes, que nous décrivons un peu plus bas dans 1.3.2. On ne devrait donc parler de plasmas que sur ces échelles précises. Cependant, en pratique, la distinction n'est jamais faite et l'on désigne sous le nom de *plasma* toute collection de particules chargées qu'elle soit décrite d'un point de vue microscopique ou macroscopique. Bien souvent, il peut être pratique d'utiliser l'un ou l'autre de ces points de vue afin d'étudier des aspects différents du plasma. Ceci est à la base des principaux types de modélisation utilisées en physique des plasmas.

Les plasmas peuvent se classer en fonction de leur densité et température électroniques  $n_e$  et  $T_e$  et de leur degré d'ionisation  $\alpha$  [DELGROIX et BERS [1994]] défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (1.4)$$

où  $n_i$  est la densité totale des ions (positifs et négatifs) et  $n_n$  celle des neutres.

Les plasmas utilisés dans l'industrie de la micro-électronique et qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse sont les plasmas froids basse pression et faiblement ionisés. Le terme "froid" signifie que la température des ions, de l'ordre de celle des espèces neutres, est très faible devant la température électronique. Les ordres de grandeur généraux sont  $T_e \sim 30.000$  K et  $T_n \sim T_i \sim 300$  K. Ces plasmas sont donc dans un état hors-équilibre thermodynamique. Ils ne peuvent être maintenus dans cet état que par une injection constante d'énergie. Nous décrivons dans la sous-section 1.3.5 les moyens utilisés dans l'industrie pour fournir cette énergie. Les pressions  $P$  usuelles sont de l'ordre de 1 à 100 *mTorr* (voir tableau des unités en Annexe). Les densités électroniques sont de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Les densités d'ions négatifs ou positifs sont variables en fonction des plasmas mais sont reliées aux densités électroniques à travers la relation de quasi-neutralité 1.3. Le degré d'ionisation est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Un plasma froid basse pression et faiblement ionisé est ainsi une "mer" de neutres dans laquelle évoluent quelques électrons et ions positifs et négatifs. Sa dynamique est donc dominée par les interactions électrons-neutres et ions-neutres.

### 1.3.2 Les principales descriptions théoriques des plasmas

Les plasmas ont été définis dans la section 1.3.1 comme la partie macroscopiquement neutre d'un gaz ionisé. Dans cette sous-section, nous allons préciser ce que l'on entend

par *macroscopiquement neutre*. De manière plus générale, nous allons exposer les différents points de vue existant en physique des plasmas. Nous partirons du point de vue microscopique qui est le plus fondamental avant de remonter au point de vue macroscopique. Cela nous permettra d'introduire les principales théories plasmas et les grandeurs caractéristiques associées. Celles-ci sont au cœur des principaux types de modélisations utilisés en physique des plasmas.

D'une manière générale, un même système physique peut être décrit par différents points de vue spatiaux : microscopique, mésoscopique et macroscopique. De même, il est possible de le voir de différents points de vue temporels : basse fréquence et haute fréquence. Les échelles caractéristiques en physique des plasmas sont illustrées en figure 1.5 et figure 1.6. En fonction des phénomènes considérés ou de la précision souhaitée, il est possible de se positionner sur l'une ou l'autre de ces échelles.

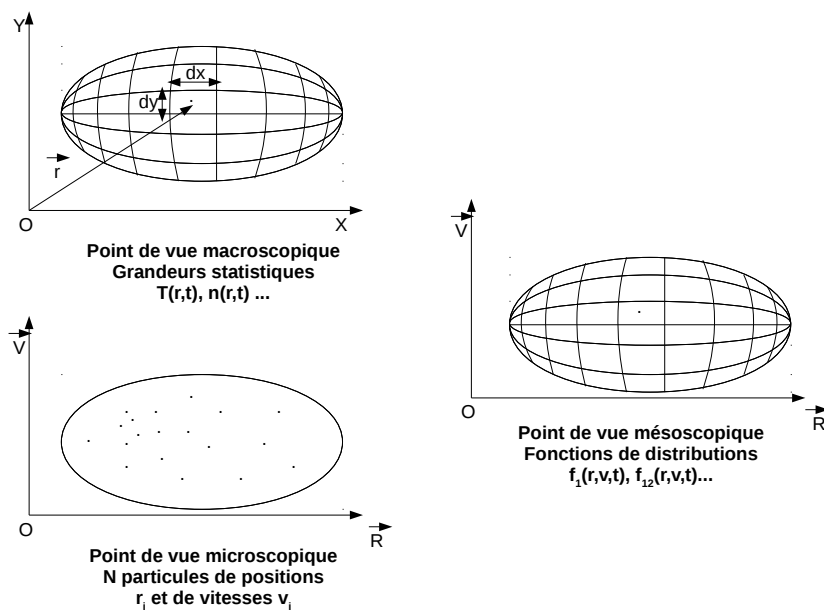


FIGURE 1.5 – Illustration des échelles spatiales microscopique, mésoscopiques et macroscopiques

### Le point de vue microscopique

La description la plus exhaustive possible consiste à voir un système physique comme un ensemble de  $N$  particules d'un type donné évoluant dans le vide. Dans le cas d'un plasma, on aura par exemple  $N_{i+}$  ions positifs du type  $i$ ,  $N_{jn}$  particules du type  $j$  neutres...

Dans le cas classique, [LANDAU et LIFCHITZ [2012]] le problème consiste alors à déterminer les positions  $\vec{r}_i$  et les vitesses  $\vec{v}_i$  de chacune de ces particules. Pour les obtenir, il "suffit" de connaître les conditions initiales de toutes les particules et de résoudre les équations de Lagrange. Il s'agit du maximum d'information qu'il est possible d'avoir sur un système classique et toutes les grandeurs physiques telles que l'énergie, l'impulsion ou le moment cinétique dérivent de cette connaissance. On connaît alors toute l'évolution future du système. Cette évolution est décrite par un point  $\vec{\phi}$  de l'espace des phases à  $6N$  dimensions  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$ . On peut considérer un espace des phases par type de particules.

Dans le cas d'un traitement quantique [LANDAU et LIFCHITZ [1969]], le problème consiste alors à déterminer les fonctions d'onde  $\Phi_i(\vec{r}, t)$  de toutes les particules. On les obtient à

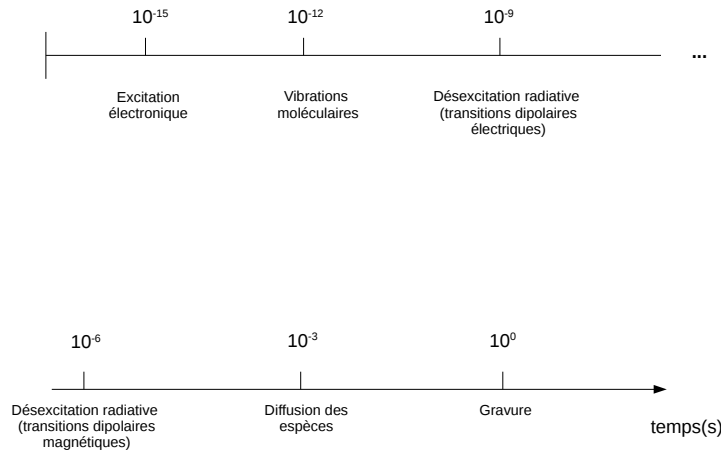


FIGURE 1.6 – Illustration des échelles temporelles microscopique, mésoscopiques et macroscopiques

partir des fonctions d'onde initiales et en résolvant les équations de Schrödinger. En mécanique quantique, la fonction d'onde contient toute l'information possible sur un système. Toutes les observables quantiques en dépendent.

Pour les plasmas froids utilisés dans l'industrie de la micro-électronique, un traitement classique est suffisant. Nous l'adopterons systématiquement par la suite.

Bien qu'il soit en théorie possible de décrire totalement un système quelconque de  $N$  particules d'un point de vue microscopique, il s'agit d'une tâche impossible en pratique. En effet, n'importe quel système intéressant contient un nombre de particules de l'ordre de  $10^{23}$ . Le seul fait de mémoriser les vecteurs position et vitesse de toutes ces particules est hors de portée de tout ordinateur.

Malgré tout, dans le cas des plasmas froids, le point de vue microscopique est particulièrement bien adapté pour décrire la trajectoire d'une particule chargée individuelle sous l'influence de toutes les autres. On remplace alors les positions et vitesses (inconnues) de toutes ces particules par un potentiel constant ou variant lentement dans l'espace et le temps [DEL CROIX et BERS [1994]] [LANDAU et LIFCHITZ [2012]]. On met ainsi en évidence les phénomènes de dérives dans les plasmas ou le comportement des particules chargées au voisinage d'une sonde électrostatique (voir 1.8.5) utilisée pour les mesures en physique des plasmas.

Le point de vue microscopique est aussi bien adapté pour étudier les collisions de toute sorte entre particules [M.A. LIEBERMAN [1994]]. Le problème est alors caractérisé par les longueurs caractéristiques d'interaction qui dépendent de la nature des interactions entre particules étudiées. Dans le cas des plasmas froids, l'interaction coulombienne entre particules chargées joue un rôle important car elle est responsable des effets macroscopiques dans les plasmas (voir sous-section 1.3.2) à cause de sa très longue portée. Au niveau microscopique, la longueur d'interaction caractéristique de la force coulombienne, appelée longueur de Landau  $r_0$  est définie par 1.5 :

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T_e} \quad (1.5)$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T_e$  la température des électrons. Dans un cadre microscopique, la température des électrons ne sert qu'à définir une vitesse caractéristique des électrons à travers la formule 1.6 :

$$T_e = \frac{m_e v^2}{3k_B} \quad (1.6)$$

La longueur de Landau est la distance nécessaire entre deux électrons pour que leur énergie potentielle d'interaction électrostatique soit égale à leur agitation thermique. Lorsque les deux électrons sont séparés par une distance inférieure à  $r_0$ , on dit qu'une collision se produit entre les deux électrons et la force coulombienne tend à les éloigner. Lorsque la distance est supérieure à  $r_0$ , les deux électrons peuvent se rapprocher sans difficultés. Elle intervient dans les phénomènes importants tels que les gaines électrostatiques près des parois (voir 1.3.3).

La durée associée à la longueur de Landau est la durée d'interaction coulombienne  $t_0$  entre deux particules chargées. On peut la définir par la formule 1.7

$$t_0 = \frac{r_0}{v_e} = r_0 \sqrt{\frac{m}{3k_B T_e}} \quad (1.7)$$

$v_e$  est la vitesse caractéristique d'un électron,  $t_0$  est la durée caractéristique que met un électron pour traverser une sphère de diamètre  $r_0$  centrée sur un autre électron.

Une seconde longueur importante dans le cadre microscopique est le libre parcours moyen  $r_e$ , c'est-à-dire la distance caractéristique qui sépare un électron de deux collisions coulombiennes successives. La distance  $r_e$  permet une première caractérisation des plasmas. Dans le cas des plasmas froids basse pression on a  $r_e \gg r_0$ , ce qui signifie que peu de collisions coulombiennes binaires et violentes se produisent dans le plasma. Cependant, à cause de la longue portée de l'interaction coulombienne, un électron du plasma va subir de nombreuses petites déviations.

Le temps caractéristique de collision  $t_e$  est la durée moyenne qui sépare deux collisions successives.

Dans notre discussion, nous n'avons parlé que des électrons. Dans un plasma, d'autres types de particules chargées existent et il est possible de définir le même type de longueurs et temps caractéristiques. Ils sont cependant du même ordre de grandeur que ceux définis pour les électrons.

### Le point de vue mésoscopique

Comme nous l'avons précisé dans la section 1.3.2, il est impossible de résoudre les équations microscopiques du mouvement en raison du trop grand nombre de paramètres à prendre en compte. Les propriétés statistiques des systèmes macroscopiques permettent néanmoins de contourner la difficulté et de décrire l'évolution d'un système à grand nombre de particules par un petit nombre de grandeurs.

Le point de départ est d'abandonner la description microscopique et, dans un premier temps, d'adopter un point de vue mésoscopique. Pour cela, nous découpons l'espace des phases à  $6N$  dimensions (un espace par type de particules) en petits volumes  $d^{6N}V = \prod_{i=1}^{i=N} d\vec{r}_i^{3N} d\vec{v}_i^{3N}$  centrés en des points donnés de cette espace. Nous supposons que chaque petit volume est assez grand pour contenir un grand nombre de particules. Cela permet d'utiliser une description macroscopique, c'est-à-dire négliger les petites perturbations provoquées par la structure "granulaire" de la matière et considérer que

chaque grandeur importante (densité, énergie...) peut être assimilée à sa valeur statistique moyenne dans chaque volume. Nous supposons de plus que chaque élément de volume est assez petit pour que la valeur moyenne prise par chaque grandeur physique soit petite devant la précision d'une expérience physique donnée. Par exemple, dans le cas des sondes Hairpin (voir 1.8.6), nous supposons que les éléments de volume sont petits devant les dimensions volumiques de la sonde.

Un système quelconque est décrit par sa densité de probabilité  $D((\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N), t)$  dans l'espace des phases à l'instant  $t$ . Nous avons remplacé les vitesses des particules par leurs impulsions définies par  $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$ . La densité de probabilité est définie de telle sorte que  $D((\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N), t) d^{6N}V$  représente la probabilité qu'une particule quelconque appartienne à l'élément de volume  $d^{6N}V$ . On a alors 1.8 :

$$\frac{d^{6N}n}{N} = D((\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N), t) d^{6N}V \quad (1.8)$$

avec  $N$  le nombre total de particules du système et  $n$  le nombre moyen de particules dans  $d^{6N}V$ .

Toutes les particules présentes dans un volume donné de l'espace des phases vont évoluer à peu près de la même manière dans cet espace. Cet élément de volume tout entier évolue donc suivant les équations de la dynamique d'Hamilton-Jacobi. Le théorème de Liouville [APPEL] [LANDAU et LIFCHITZ [1998]] permet de dire que le long de la trajectoire réelle du système :

$$\frac{dD}{dt} = 0 \quad (1.9)$$

En développant cette formule, on obtient l'équation de Liouville 1.10 [DELCROIX et BERS [1994]]

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{d^3 \vec{r}_i}{dt} \frac{\partial D}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{d^3 \vec{p}_i}{dt} \frac{\partial D}{\partial \vec{p}_i} = 0 \quad (1.10)$$

Il existe une densité de probabilité et une équation de Liouville par type de particules (électrons, ions, neutres...). Le problème consiste alors à résoudre un système d'équations de Liouville.

La description en terme de densité de probabilité contient le maximum d'informations sur le plasma. On a cependant rarement besoin d'une telle précision et on peut se contenter d'un degré de précision moindre.

Pour cela, nous introduisons une description en terme de fonction de distribution. On définit la fonction  $f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t)$  de telle sorte que 1.11 représente la probabilité qu'une particule donnée se trouve dans le volume  $d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{p}_1$  sachant que les autres peuvent occuper n'importe quelle position dans l'espace des phases.

$$\frac{f_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1, t) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{p}_1}{N} \quad (1.11)$$

Ici  $d^3 \vec{r}_1$  désigne un élément de volume de l'espace ordinaire à 3 dimensions dans lequel évolue une particule donnée et  $d^3 \vec{p}_1$  désigne un élément de volume de son espace des vitesses. D'après cette définition  $d^6 n_1 = f_1 d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{p}_1$  désigne le nombre moyen de particules dans le petit volume  $d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{p}_1$  de l'espace des phases. Cette fonction peut s'obtenir à partir de la densité de probabilité  $D(\vec{r}, \vec{p}, t)$  précédente au moyen de l'intégrale :

$$f_1 = N \int D \prod_{i=2}^{i=N} d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{p}_i \quad (1.12)$$

On peut définir d'autres fonctions de distribution notées  $f_{12}$ ,  $f_{123}$  jusqu'à  $f_{1\dots N}$  en intégrant la densité  $D$  sur un volume plus petit de l'espace des phases à  $6N$  dimensions. En particulier,  $f_{12} = N(N-1) \int D \prod_{i=3}^{i=N} d^3\vec{r}_i d^3\vec{p}_i$  joue un rôle important. Il s'agit du nombre moyen de particules dans le volume  $d^3\vec{r}_1 d^3\vec{p}_1$  autour du point  $(\vec{r}_1, \vec{p}_1)$  à tout instant  $t$  sachant qu'il y a un certain nombre de particules dans le volume  $d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2$  autour de  $(\vec{r}_2, \vec{p}_2)$ .  $f_{12}$  permet de tenir compte des corrélations et collisions dans le plasma.

On peut montrer que la fonction de distribution  $f_1$  obéit à l'équation cinétique :

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\vec{p}_1}{m_1} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} + m_1 \vec{a}_{ext1} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} = Coll(f_{12}) \quad (1.13)$$

où  $\vec{a}_{ext1}$  est l'accélération subie par les particules sous l'effet des forces extérieures au plasma et  $Coll(f_{12})$  est un terme décrivant les collisions dans le plasma et dépendant de la fonction de distribution  $f_{12}$ .

Le terme de collision  $Coll(f_{12})$  peut se mettre sous la forme 1.14

$$Coll(f_{12}) = - \int \vec{a}_{12} \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{p}_1} d^3r_2 d^3\left(\frac{p_2}{m_2}\right) \quad (1.14)$$

où  $\vec{a}_{12}$  désigne l'accélération exercée sur le volume  $d^3\vec{r}_1 d^3\vec{p}_1$  d'espace des phases par le volume  $d^3\vec{r}_2 d^3\vec{p}_2$ . Le terme de collision représente donc l'influence de l'ensemble du plasma sur un de ses points.

Pour résoudre l'équation cinétique ci-dessus, il faut connaître  $f_{12}$ . Cette fonction obéit à son tour à une équation cinétique qui fait intervenir la fonction  $f_{123}$ . Ainsi il existe  $N$  équations faisant intervenir des fonctions de distributions d'ordre supérieur. La résolution de l'équation concernant la fonction de distribution  $f_1$  nécessite la résolution de l'équation d'ordre  $N$  qui n'est autre que l'équation de Liouville 1.10 précédente.

La résolution générale de ce système d'équations est donc impossible en pratique. Cependant, il est possible de faire des hypothèses supplémentaires qui vont permettre de fermer le système d'équations. On peut par exemple supposer qu'il n'y a aucune collisions ou corrélations entre particules dans le plasma, ce qui conduit à  $Coll(f_{12}) = 0$  et on obtient alors l'équation de Boltzmann sans second membre qui ne dépend plus que de  $f_1$ . Une telle équation s'applique par exemple aux trajectoires de particules dans la magnétosphère ou dans les accélérateurs de particules [DELGROIX et BERS [1994]]. Une autre hypothèse moins brutale et communément utilisée consiste à poser que  $f_{12} = f_1 f_2$ . On suppose alors que les interactions entre particules se réduisent à des champs collectifs. On obtient alors l'équation de Vlasov.

Même avec les hypothèses les plus brutales, les équations du type ci-dessus sont difficiles à résoudre. La résolution numérique approchée est donc fortement utilisée. Les codes cinétiques "Particle-In-Cell" sont utilisés pour calculer l'évolution des particules dans l'espace des phases. Nous y reviendrons dans la sous-section 1.7.3.

## Le point de vue macroscopique

Le point de vue macroscopique est la description d'un système quelconque du point de vue de l'expérimentateur. Le point de vue macroscopique est semblable au point de vue mésoscopique dans le sens où l'aspect granulaire de la matière est ignoré mais il s'en distingue en supprimant en plus toute référence explicite aux vitesses des particules. L'impact de l'ensemble des vitesses microscopiques est décrit de manière implicite à travers la température du système en chacun de ses points et à tout instant. Cette description



correspond à la vision "naturelle" qu'un expérimentateur a d'un système macroscopique quelconque.

Mathématiquement, les grandeurs macroscopiques s'obtiennent par intégration des fonctions de distribution cinétiques par rapport aux vitesses. On définit alors les grandeurs :

$$n(\vec{r}, t) = \int f_1(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v} \quad (1.15)$$

$$\vec{u} = \frac{1}{n} \int \vec{v} f_1 d\vec{v} \quad (1.16)$$

$$\overline{\overline{\mathbf{P}}} = m \int (\vec{v} \otimes \vec{v}) f_1 d\vec{v} \quad (1.17)$$

$$\overline{\overline{\overline{\mathbf{J}}}}_E = m \int (\vec{v} \otimes \vec{v} \otimes \vec{v}) f_1 d\vec{v} \quad (1.18)$$

$n$  est la densité totale d'une espèce particulière en un point  $\vec{r}$  et à un instant  $t$ .  $\vec{u}$  est la vitesse moyenne du fluide considéré (électrons, ions, neutres...).  $\overline{\overline{\mathbf{P}}}$  désigne le tenseur de pression totale et  $\overline{\overline{\overline{\mathbf{J}}}}_E$  désigne le flux d'énergie totale. La notation  $\otimes$  est là pour rappeler qu'il ne s'agit pas d'un produit scalaire entre vecteurs mais d'un produit tensoriel.

Ces grandeurs sont reliées entre elles par les équations fluides. Par exemple, pour les trois premières grandeurs on a les deux équations 1.19 et 1.20 :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot n\vec{u} = 0 \quad (1.19)$$

$$nm\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\right)\vec{u} = n\overrightarrow{\mathbf{F}}_{ext} - \vec{\nabla} \cdot \overline{\overline{\mathbf{P}}} \quad (1.20)$$

L'équation 1.19 décrit la conservation de la masse au sein d'un élément de volume spatial  $d^3\vec{r}$ . L'équation 1.20 décrit la variation de l'impulsion.

Les trois grandeurs  $n$ ,  $\vec{u}$  et  $\overline{\overline{\mathbf{P}}}$  sont donc reliées par deux équations.

D'une manière plus générale, on peut définir  $n$  grandeurs (tenseurs) macroscopiques reliées entre elles par un système de  $n-1$  équations. Chacune de ces équations relie le tenseur d'ordre  $n$  au tenseur d'ordre  $n+1$ . Comme dans le cas cinétique 1.3.2, ces équations forment un système non-fermé. Il s'agit alors de poser des hypothèses supplémentaires. Dans le cas des plasmas froids on peut supposer que le tenseur de pression totale ou le flux d'énergie ont des formes particulières.

Des hypothèses sur la nature des plasmas peuvent également être faites. Dans la description fluide ci-dessus, il existe un système d'équations par type de particules (ions, électrons, molécules neutres ou excitées). Mais la résolution simultanée de toutes ces équations n'est pas toujours nécessaire. Dans certains cas, notamment lorsque le plasma est soumis à un fort champ magnétique, certaines espèces sont fortement couplées. On peut alors voir ces espèces comme un seul et unique fluide. Ce type d'hypothèses débouche par exemple sur la description magnéto-hydrodynamique (MHD) ou mono-fluide du plasma.

On peut enfin faire des hypothèses sur la forme même de la fonction de distribution  $f_1$ . Si les particules sont soumises à suffisamment de collisions, on peut supposer une forme Maxwellienne pour  $f_1$  ce qui permet de définir une température décrivant l'agitation thermique des particules.

Nous avons défini dans 1.3.1 les plasmas comme des entités macroscopiquement neutres. Cela signifie que la description macroscopique des plasmas correspond à des échelles spatio-temporelles suffisamment grandes pour autoriser cette neutralité. Il existe donc une longueur caractéristique  $\lambda_D$  et une fréquence caractéristique  $f_p$  telles que sur des échelles  $l \ll \lambda_D$  et  $f \gg f_p$  le plasma admet des écarts à la neutralité (et peut être décrit de manière microscopique). À l'inverse, sur des échelles  $l \gg \lambda_D$  et  $f \ll f_p$ , le plasma est neutre et sera décrit d'un point de vue macroscopique.

La neutralité sur de larges échelles spatiales d'un plasma provient de la longue portée de l'interaction coulombienne. En effet, un électron ou une charge positive ont tendance à attirer autour d'eux un surplus de charges du signe opposé. Sur de larges échelles, le champ électrique produit par une charge quelconque est alors "écranté" par les charges opposées qui se réunissent autour d'elle. La longueur  $\lambda_D$  appelée longueur de Debye est donc définie comme la longueur nécessaire pour que le champ électrique produit par une charge quelconque soit entièrement masqué. Autrement dit, il s'agit de la longueur minimale pour que tout volume  $V \gg \lambda_D^3$  contienne un équilibre de charges. Il existe a priori une longueur de Debye pour chaque type de charges mais elles sont toutes multiples de la longueur de Debye électronique.

Des développements mathématiques simples, exposés dans [DELICROIX et BERS [1994]], permettent de la définir comme :

$$\lambda_{De} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi r_0 n_e}} \quad (1.21)$$

L'expression mettant en jeu la longueur de Landau montre l'origine microscopique de la longueur de Debye et des propriétés macroscopiques des plasmas. Dans le cas des plasmas froids, la longueur de Debye vaut  $\sim 1 \text{ mm}$ .

La neutralité d'un plasma ne peut se produire que sur de courtes échelles fréquentielles devant une fréquence caractéristique appelée fréquence plasma  $f_p$ .

Cela provient du fait qu'un plasma est le siège d'oscillations de charges de hautes fréquences [LANGMUIR [1928]]. En effet, dans un plasma, les particules sont soumises à une agitation constante. La mobilité des électrons, grande devant celle des ions souvent considérés comme immobiles, entraîne un déséquilibre de charges. Un fort champ électrique microscopique apparaît et tend à rétablir l'équilibre. Son effet a pour but de ralentir la course des électrons et ramener ceux-ci vers les ions positifs. Mais les électrons, entraînés par leur vitesse, vont dépasser le point d'équilibre et faire de nouveau apparaître un champ électrique macroscopique : des oscillations électroniques apparaissent dans le plasma. Leur fréquence caractéristique, la fréquence plasma électronique, est donnée par [DELICROIX et BERS [1994]] :

$$f_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1.22)$$

où  $m_e$  est la masse d'un électron,  $e$  la charge électronique et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide.

Pour les plasmas froids, la fréquence plasma électronique est de l'ordre du GHz.

Dans la situation décrite ci-dessus, les ions étaient considérés comme immobiles. Mais en toute rigueur, eux aussi oscillent autour d'une position d'équilibre dans le plasma. À cause de la masse importante des ions, les oscillations correspondantes sont de plus faibles fréquences que celles des électrons. Elles se produisent à une autre fréquence caractéristique appelée fréquence plasma ionique  $f_{pi}$  :

$$f_{pi} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{M \epsilon_0}} \quad (1.23)$$

où  $M$  est la masse des ions considérés.

Dans le cas des plasmas froids, la fréquence plasma ionique est de l'ordre du MHz.

La fréquence plasma  $f_p$  est définie à l'aide des fréquences plasma électroniques et ioniques par :

$$f_p = \sqrt{f_{pe}^2 + f_{pi}^2} \quad (1.24)$$

Pour des échelles fréquentielles grandes devant la fréquence plasma, il est possible de détecter des écarts à la quasi-neutralité dus aux oscillations de charges. Ces échelles de fréquences interviennent notamment dans l'étude des ondes électroniques [M.A. LIEBERMAN [1994]] dans les plasmas.

Pour des échelles fréquentielles petites devant la fréquence plasma électronique, les charges ont le temps d'effectuer beaucoup d'oscillations et la quasi-neutralité est respectée.

### 1.3.3 Effets de gaine près des parois

Les plasmas utilisés en micro-électronique sont confinés dans des enceintes appelées réacteurs plasmas dont les dimensions sont de l'ordre de la dizaine de centimètres. Ceux-ci permettent de créer et maintenir les plasmas et seront décrits un peu plus loin.

La présence d'un réacteur entraîne l'apparition de gaines, zones frontières entre le plasma et les parois du réacteur (figure 1.7).

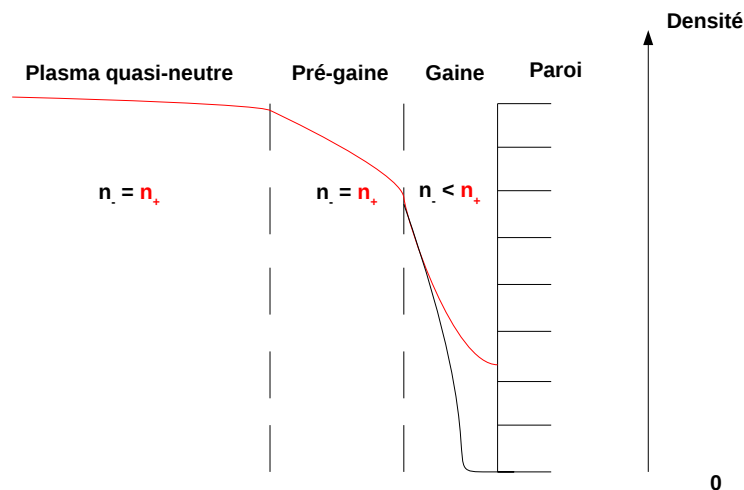


FIGURE 1.7 – Apparition de gaines près des parois d'un réacteur

La gaine se caractérise par une rupture de la quasi-neutralité du plasma. Elle est chargée positivement. Cela s'explique par la plus grande mobilité des électrons par rapport

aux ions. En effet, supposons un plasma quasi-neutre, sans gaine à l'instant  $t = 0^-$  et entourons le "brutalement" de parois à l'instant  $t = 0^+$ . Le plasma étant macroscopiquement neutre, les charges, en particulier les électrons, sont libres de s'y déplacer. Les électrons, très mobiles, vont venir atteindre les parois en plus grand nombre que les ions, ce qui va avoir pour effet de charger négativement les surfaces. Le champ électrique macroscopique produit va repousser les vagues d'électrons suivantes et attirer les ions positifs. Une gaine chargée positivement apparaît alors. Celle-ci égalise les flux d'ions et d'électrons arrivant aux parois du réacteur.

Le champ électrique macroscopique tend à confiner les électrons et ions négatifs dans le plasma et à accélérer les ions positifs vers la paroi. Dans le cas des plasmas froids basse pression, très peu de collisions se produisent entre les ions et les neutres (ou d'autres ions). Ainsi, les ions positifs viennent bombarder les parois du réacteur en un flux fortement directionnel. Cet effet, appelé bombardement ionique, est d'un grand intérêt dans le cadre de la gravure en micro-électronique.

La transition entre le plasma et la gaine n'est cependant pas brutale. En effet, les ions positifs sont traités comme des espèces immobiles au sein du plasma alors qu'ils possèdent une vitesse importante dans la gaine. Le flux d'ions devant rester constant, une zone intermédiaire, appelée pré-gaine est nécessaire. Un champ électrique très faible y existe et accélère les ions jusqu'à l'entrée de la gaine. Il est possible de montrer que les ions positifs arrivent dans la gaine avec une vitesse caractéristique appelée vitesse de Bohm et donnée par :

$$\nu_B = \sqrt{\frac{eT_e}{M}} \quad (1.25)$$

### 1.3.4 La gravure par plasma

Comme nous l'avons dit dans la section 1.2, les plasmas sont apparus dans les années 1960 en micro-électronique en remplacement des techniques de gravure par voie liquide. La réduction des déchets industriels est l'une des premières raisons qui ont conduit à l'utilisation des plasmas [V.M. DONNELLY [2013]]. Une autre raison importante a été la tendance de l'industrie de la micro-électronique à rechercher des méthodes de gravure sèches afin de faciliter la manipulation des dispositifs fabriqués [GRAVES [1994]].

Jusque dans les années 1970, les plasmas étaient utilisés de deux manières, l'une purement physique, l'autre purement chimique.

La méthode physique (figure 1.8) consistait à utiliser les ions positifs contenus dans un plasma d'argon, par exemple, pour bombarder la surface des substrats pour lesquels il n'existait pas de méthode de gravure purement chimique. Cette méthode était aussi utilisée pour déposer des films métalliques sur un substrat [T. ONO et MATSUO [1984]]. Une cible dans un matériau donné est bombardée et les particules arrachées viennent se déposer sur un substrat ( par exemple silicium) afin d'y former un film métallique.

La méthode purement chimique consistait à utiliser un plasma de  $O_2$  pour retirer les couches photo-sensibles ou brûler les résidus organiques sur les substrats. Ici, seuls les atomes d'oxygène réagissaient avec les substrats. Le seul avantage de cette méthode est d'utiliser des gaz plutôt que des liquides, ce qui permet de limiter la quantité de déchets. La gravure produite reste isotrope (figure 1.4).

La méthode purement physique à base d'argon décrite ci-dessus permettait de graver un grand nombre de matériaux différents. Cependant, son taux de gravure est faible quelque soit le matériau, ce qui la rend inutilisable pour la gravure de tranchées pro-

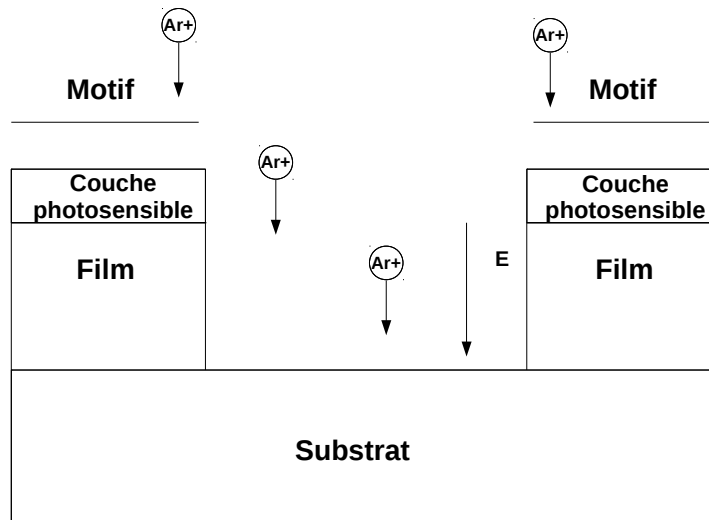


FIGURE 1.8 – Illustration de la gravure physique par ions positifs

fondes. Un autre problème de taille est la non-sélectivité de la méthode. En effet, le bombardement purement physique grave aussi bien les films que les couches photo-sensibles ou le masque contenant les motifs. Cela devient problématique lorsque de longs temps de gravure sont nécessaires. [N. HOSOKAWA et ASAMAKI [1974]] a été le premier à utiliser d'autres gaz comme le  $CF_4$  et le  $CCl_3F$  pour améliorer les taux de gravure et la sélectivité. En fonction des gaz, des taux de gravure de 3 à 20 fois supérieurs ont été obtenus. En ajoutant de surcroît de l'argon à ces gaz, il est possible d'obtenir des taux de gravure encore plus importants [COBURN et WINTERS [1978]].

Une analyse fine permet de montrer que de tels taux de gravure sont obtenus par la synergie entre l'action purement chimique des neutres (F, Cl) présents au sein du plasma et le bombardement des ions positifs aux parois (figure 1.9).

Les atomes neutres, par exemple le chlore pour la gravure du silicium, restent les agents gravant principaux. Mais à leur action purement chimique vient s'ajouter le bombardement ionique dû aux ions positifs du plasma accélérés par le champ électrique de gaine. Ces ions augmentent fortement la vitesse de gravure verticale par rapport à la vitesse de gravure horizontale donnant lieu à une gravure anisotrope. La figure 1.10, tirée de [M.A. LIEBERMAN [1994]], montre l'apport des ions dans la gravure. Une gravure purement chimique, en plus d'être isotrope, est souvent lente. Une gravure purement physique induite par le seul bombardement des ions positifs est totalement anisotrope mais peu efficace. La gravure à la fois chimique et physique considérée ici augmente les performances. Ce type de gravure est appelé gravure assistée par les ions. Dans la suite de cette thèse, nous désignerons par gravure plasma ce type de méthode.

Les mécanismes s'opérant aux parois sont complexes mais une image simple peut en être donnée. Les neutres, comme le chlore, réagissent avec le silicium d'un substrat jusqu'à produire un film de neutres à sa surface. Bien que les produits de gravure, ici  $SiCl_4$ , soient volatiles aux pressions de l'ordre du *mTorr* généralement employées et aux températures de gravure usuelles, il leur est parfois difficile de se désorber du substrat par leurs propres moyens. L'action des ions sert à accélérer la désorption des produits de gravure.

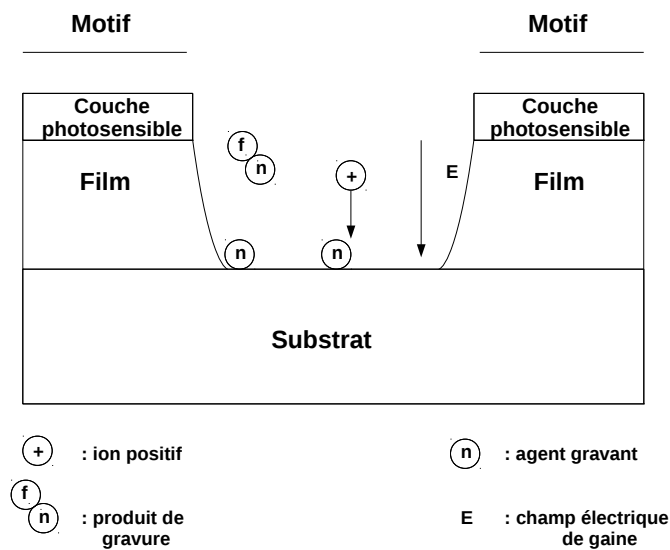


FIGURE 1.9 – Principe de la gravure par plasma

Ainsi, plus d'atomes neutres peuvent ensuite venir réagir avec le substrat, ce qui accélère la réaction de gravure en elle-même.

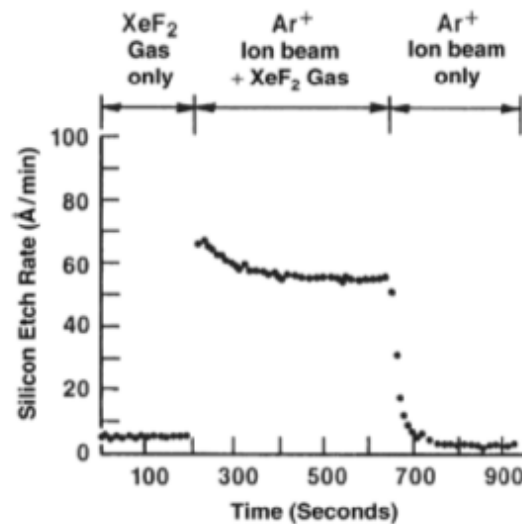


FIGURE 1.10 – Effet des ions dans la gravure

Tout processus de gravure, qu'il soit basé ou non sur les plasmas, est caractérisé par différentes problématiques dont l'importance varie selon les besoins. Ces problématiques sont essentiellement l'uniformité, la sélectivité et l'anisotropie.

L'*anisotropie* est la capacité du procédé de gravure à fabriquer des tranchées verticales. Un processus purement physique comme le bombardement ionique est fortement anisotrope alors qu'un procédé purement chimique comme la gravure du silicium par le chlore atomique est fortement isotrope. Les procédés de gravure par plasmas que nous avons décrits plus haut permettent de trouver un compromis entre ces deux types de gravure afin de contrôler la forme des tranchées fabriquées.

La *sélectivité* est la capacité des agents gravant à graver une couche particulière (film,

substrat, couche photo-sensible, motif...) sans graver celles qui se trouvent soit au-dessus, soit en-dessous. C'est une propriété très importante pour que la forme du motif à transférer au film soit intacte. Par exemple, lors de la gravure d'un film de silicium par le chlore, il est nécessaire que le chlore altère le moins possible le motif et la couche photo-sensible. Dans le cas contraire, le motif réellement gravé dans le film peut être incorrect et non-fonctionnel.

Un procédé de gravure est *uniforme* si son taux de gravure, pour un type de matériau particulier, est le même en tout point d'un substrat. Étant donné que les processeurs, par exemple, sont fabriqués sur des galettes de silicium d'au moins 30 cm de diamètre, de nos jours, il faut s'assurer que la gravure soit identique sur tout le diamètre de la galette. Dans le cas contraire, les processeurs ou les mémoires situés en périphérie de la galette peuvent moins bien fonctionner que ceux du centre de cette galette.

D'autres propriétés, comme la *sous-gravure* ou les *effets de charge* sont également évoqués dans la littérature mais elles sont des avatars des trois propriétés fondamentales décrites ci-dessus.

En pratique, les procédés de gravure sont développés en fonction des besoins et mettent en avant l'une ou l'autre de ces propriétés.

Le tableau 1.1 suivant donne une liste des mélanges gazeux utilisés selon les matériaux à graver. De nos jours, les plasmas sont impliqués dans environ un tiers des étapes de fabrication d'un dispositif en micro-électronique.

TABLEAU 1.1 – Exemples de chimies utilisées en micro-électronique

Gaz	Matériaux à graver
CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> , CHF <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub>	Diélectriques : SiO <sub>2</sub> , SiN
HBr/Cl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	Silicium
Cl <sub>2</sub>	Aluminium
BCl <sub>3</sub> /O <sub>2</sub>	Titane

Certains matériaux peuvent se graver à l'aide de plusieurs espèces. Le silicium, notamment, réagit à la fois avec le fluor, le chlore ou le brome. L'un ou l'autre de ces gaz s'utilise en fonction des besoins en sélectivité et anisotropie. Par exemple, les atomes neutres de fluor réagissent fortement avec le silicium et créent des produits très volatiles. Le taux de gravure des neutres seuls est déjà élevé ce qui favorise une gravure isotrope. Le chlore et le brome, quant à eux, forment des produits beaucoup moins volatiles. La gravure par les neutres seuls est lente ce qui, associé au bombardement ionique, favorise une gravure anisotrope.

Les plasmas de CF<sub>4</sub> ou de Cl<sub>2</sub> sont souvent mélangés à des additifs comme le O<sub>2</sub>. Dans le cas du chlore, l'action de l'oxygène améliore la sélectivité entre le silicium et l'oxyde de silicium.

En jouant sur les mélanges de gaz, leur pression ou leur flux ainsi que sur la puissance injectée, il est possible de contrôler avec précision les processus de gravure.

### 1.3.5 Les réacteurs à plasma

Les plasmas utilisés dans l'industrie de la micro-électronique sont créés et maintenus dans des enceintes appelées réacteurs à plasma. Il s'agit de chambres aux géométries plus ou moins complexes dans lesquelles les gaz sont injectés, qui disposent d'un système de génération des plasmas et d'un ou plusieurs porte-substrat sur lesquels sont disposées les

galettes de silicium brutes. Les gaz sont injectés et évacués en continu par des systèmes de pompages.

Les réacteurs de type capacitif sont les premiers à avoir été utilisés grâce à leur simplicité [V.M. DONNELLY [2013]]. Les gaz sont injectés entre deux ou plusieurs électrodes soumises à une tension radio-fréquence, souvent 13.56 MHz. Le champ électrique produit accélère les électrons très mobiles. Le plasma est créé et maintenu à l'aide des collisions entre les électrons et les neutres. Les pertes électroniques aux parois du réacteur sont compensées par la création d'électrons à l'aide du bombardement ionique. Les pressions utilisées sont assez élevées ( $> 100 \text{ mTorr}$ ) afin de créer une densité d'ions positifs suffisantes. Les substrats sont disposés sur l'une ou l'autre des électrodes.

Les rendements sont importants pour l'industrie de la micro-électronique. C'est pourquoi le réacteur "batch" (figure 1.11) fut l'un des premiers réacteurs capacitifs utilisés pour la production à grande échelle de circuits intégrés. Des dizaines de wafers faisant jusqu'à  $20 \text{ cm}$  de diamètre pouvaient être gravés simultanément.

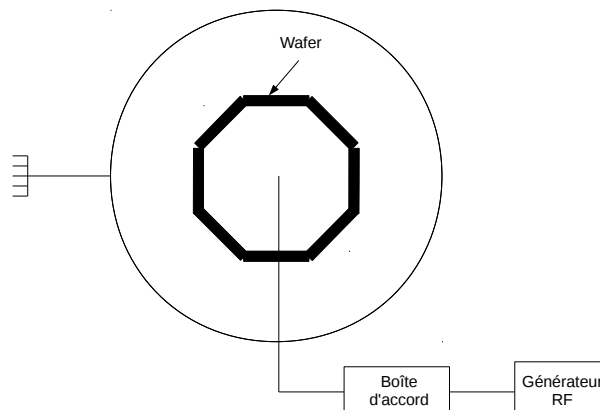


FIGURE 1.11 – Réacteur capacitif de type "batch"

Cependant, le manque d'uniformité est un gros problème de ce type de réacteur. Lorsque le diamètre des wafers dépasse les  $20 \text{ cm}$ , l'industrie a privilégié les réacteurs à un seul wafer de plus grande taille. Afin de maintenir des rendements acceptables, il a cependant fallu trouver des moyens d'augmenter les vitesses de gravure. Augmenter les pressions, déjà élevées dans les réacteurs capacitifs, n'est pas une solution. En effet, à trop haute pression, les gaines deviennent collisionnelles et la gravure moins anisotrope. De plus, l'uniformité du plasma est moins bonne. Il est possible d'augmenter la tension aux bornes des électrodes mais cela a aussi pour effet d'augmenter la tension de gaine et donc le bombardement ionique. Les risques d'endommager les substrats sont alors non négligeables.

Des tentatives pour compenser ces difficultés ont été réalisées. Par exemple, afin d'augmenter la densité ionique sans toucher aux pressions ou aux tensions, il est possible de placer des aimants ou des électro-aimants autour du réacteur. Le principe est de produire un champ magnétique dont l'effet est d'accroître le libre parcours moyen des électrons dans le plasma (qui s'enroulent autour des lignes de champ) et d'augmenter ainsi le nombre de collisions avec les neutres. On obtient de cette manière des densités d'ions positives plus élevées pour des tensions radio-fréquences plus faibles. D'autres moyens simples consistent à agrandir la surface des électrodes afin d'accueillir des substrats plus



grands ou encore à soumettre les électrodes à des très hautes fréquences mais des problèmes d'ondes stationnaires [M.A. LIEBERMAN [1994]] peuvent apparaître et rendre la gravure moins uniforme. Pour des fréquences et des tailles de substrats trop importantes, les réacteurs peuvent même devenir instables [GODYAK [2011]]. En introduisant des électrodes aux géométries particulières, telles que présentées dans [P. CHABERT et PERRET [2004]], associées à des lentilles diélectriques, il est possible de résoudre ce problème mais ce type de solutions amène d'autres problèmes. De manière plus générale, il semble que les réacteurs de type capacitif et leurs améliorations ne conviennent pas pour graver des substrats de plus de 45 cm de diamètre [GODYAK [2011]].

Un autre problème important et qui a conduit au développement d'autres types de réacteur est le couplage entre le flux d'ions et l'énergie de bombardement de ces ions au substrat. En effet, en augmentant la tension aux bornes des électrodes, une densité plus importante d'ions est créée. Mais cela a aussi pour effet d'augmenter l'énergie de bombardement des ions aux parois.

Beaucoup de réacteurs d'un type nouveau sont apparus pour compenser cette faiblesse. Brièvement, on rencontre les réacteurs à résonance électron-cyclotron [T. ONO et MATSUO [1984]], les hélicons [Y.J. KIM [2003]] ou les réacteurs à ondes de surface [M.A. LIEBERMAN [1994]]. Toutes ces sources utilisent des générateurs micro-onde pour produire le plasma ainsi que des aimants pour confiner les électrons et augmenter la densité du plasma. Les substrats sont placés sur une électrode indépendante disposant de son propre générateur de tension. On parvient ainsi à découpler la génération du plasma du bombardement ionique.

Bien qu'utilisées pendant de nombreuses années, ces sources ne se sont cependant jamais vraiment imposées comme le futur de l'industrie pour des raisons à la fois pratiques et théoriques [OKUMURA]. Elles demandent en effet un appareillage important et leur conception n'est pas simple. De plus, leur modélisation, nécessaire pour leur amélioration, est compliquée à cause du fort couplage entre les équations de Maxwell (source micro-onde) et les équations du transport [R.A. STEWART et BERRY [1995]].

En revanche, les réacteurs à couplage inductif, utilisant une bobine, se sont mieux répandus. Ils sont d'une conception plus simple et remplissent un grand nombre des exigences de l'industrie [HOPWOOD [1992]]. En effet, les réacteurs à couplage inductif sont capables de produire une densité importante d'ions positifs ( $> 10^{10-11} \text{ cm}^{-3}$ ) pour des pressions nettement inférieures à la centaine de *mTorr*. Le fait d'utiliser une bobine permet de découpler la création du plasma de l'énergie de bombardement des ions aux parois. En contrepartie, l'uniformité du plasma est moins bonne que dans le cas des réacteurs capacitifs. Dans les années 1990, l'uniformité restait suffisante (sur des diamètres de 20 cm) pour favoriser l'émergence de ce type de réacteur. Seulement, dans la mesure où l'industrie a introduit des substrats de diamètres de plus en plus importants, le manque d'uniformité est devenue plus problématique. Pendant quelques années, les réacteurs de type inductif ont cohabité avec les réacteurs de type capacitif et leurs améliorations. Le type de réacteur à employer différait en fonction de l'application (semi-conducteurs, panneaux solaires, écrans télé...). Dans le cas des semi-conducteurs, cependant et comme dit ci-dessus, même les réacteurs de type capacitifs améliorés se sont heurtés à de gros problèmes d'uniformité lorsque les diamètres des wafers ont atteint les 45 cm. Ces problèmes étant inhérents à la nature des réacteurs de type capacitif, des efforts ont été déployés pour améliorer les réacteurs de type inductif. Par exemple, au lieu d'une seule bobine, plusieurs bobines peuvent être disposées en parallèle pour améliorer l'uniformité. À l'heure actuelle, les réacteurs de type inductif et leurs améliorations semblent être tout indiqués pour remplir les exigences futures de l'industrie de la micro-électronique.

Ainsi, dans cette thèse, nous étudierons les propriétés des plasmas produits dans les réacteurs de type inductif. Nous y consacrons donc une section plus détaillée.

## 1.4 Les réacteurs plasmas à couplage inductif

Dans les réacteurs plasmas à couplage inductif, les plasmas ne sont plus créés par des électrodes classiques mais par des bobines. Il existe trois configurations principales. La première fonctionne avec une bobine de type solénoïde qui entoure le réacteur. La seconde configuration consiste à utiliser une bobine plate posée au sommet de la chambre d'injection des gaz. Une fenêtre diélectrique sépare en général la bobine du plasma. Enfin, des systèmes à plusieurs bobines concentriques au-dessus de fenêtres diélectriques en forme de dômes existent également [OKUMURA]. La configuration utilisant une bobine plate (figure 1.12) est appelée TCP (Transformer Coupled Plasma). Nous nous intéresserons à celle-ci en particulier. L'industrie semble en effet se tourner vers ce type de systèmes moins complexes à mettre en place et à étudier et disposant d'un bon potentiel d'amélioration.

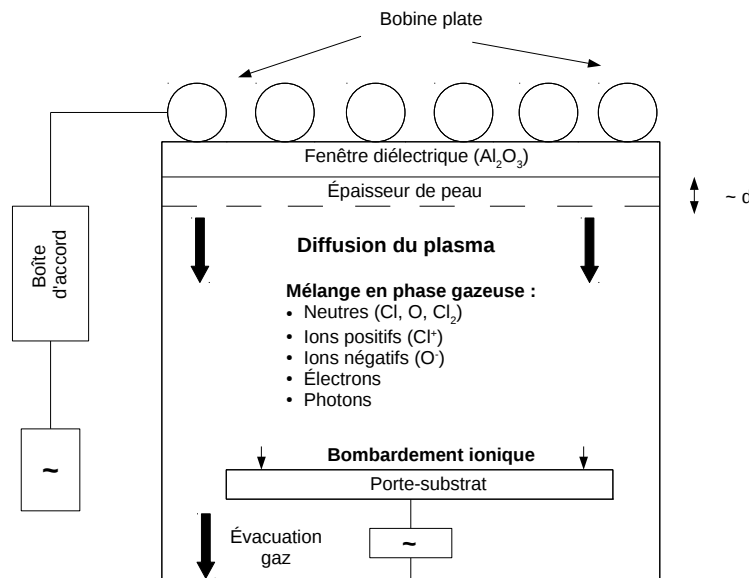


FIGURE 1.12 – Réacteur inductif de type TCP

### 1.4.1 Principe de fonctionnement

Un réacteur TCP simple est une chambre cylindrique de rayon  $R$  et de hauteur  $h$  dans laquelle les gaz sont injectés. Le plasma est créé et maintenu par une bobine plate alimentée par un générateur radio-fréquence. La fréquence d'excitation est typiquement de 13.56 MHz ou un multiple de cette fréquence. Une boîte d'accord est utilisée afin de réduire l'impédance de la bobine et maximiser le couplage de celle-ci avec le plasma. Dans le but de limiter le couplage capacitif, une fenêtre diélectrique est placée entre le plasma et la bobine. Les gaz sont évacués par un système de pompage : en général une pompe primaire associée à une pompe turbo-moléculaire.

Le courant injecté dans la bobine crée un champ magnétique (figure 1.13) radio-fréquence qui induit à son tour un champ électrique toroïdal dans une petite région appelée "épaisseur de peau" et située juste en-dessous de la fenêtre diélectrique. Dans cette zone, les

électrons sont accélérés par le champ électrique et entrent en collisions avec les neutres, créant des ions et dissociant les molécules dans le cas de gaz moléculaires comme  $O_2$ . Ce processus collisionnel de création du plasma est appelé chauffage ohmique.

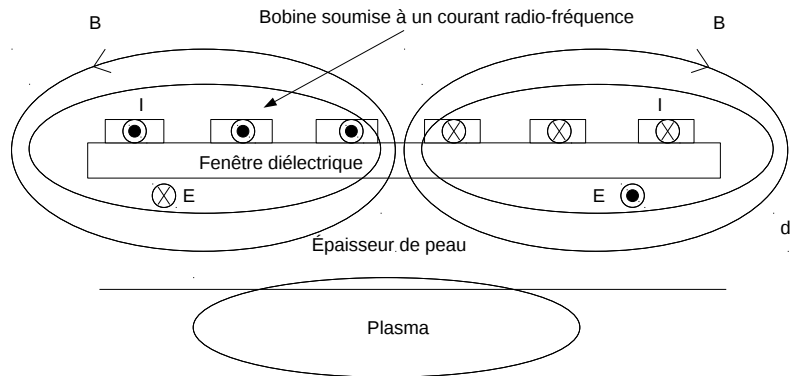


FIGURE 1.13 – Champ électromagnétique produit par une bobine plate

Le chauffage ohmique n'est cependant pas le seul processus possible dans les réacteurs à couplage inductif car il est possible de créer et maintenir un plasma en régime non collisionnel à très basse pression [TAKECHI et SHINOHARA [1999]]. Un autre processus appelé chauffage stochastique entre alors en jeu. À très basse pression, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de peau. Lorsqu'un électron entre dans cette région, tout près de la fenêtre diélectrique, celui-ci est accéléré sous l'effet du champ électrique. De plus, étant donné que cette région se trouve près d'une paroi, une gaine avec un champ électrique orienté vers la paroi existe. Ce champ électrique accélère les électrons vers le cœur du plasma. Ceux-ci y retournent avec une énergie supérieure à celle qu'ils avaient avant d'entrer dans l'épaisseur de peau.

Le fonctionnement inductif des réacteurs TCP tel que nous venons de le décrire est en fait un des deux régimes possibles de ce type de réacteur. Le régime inductif n'opère en réalité qu'à des puissances suffisamment élevées. Pour initier le plasma à basse puissance, le régime capacitif est primordial. Dans ce régime, la bobine agit comme une électrode classique et génère le plasma de la même manière qu'un réacteur capacitif. Lorsque la puissance augmente, une transition entre le mode capacitif et inductif s'opère, donnant lieu à des instabilités. Bien qu'il soit nécessaire au démarrage du plasma, le régime capacitif peut provoquer l'apparition d'un champ électrique de gaine trop important aux parois des réacteurs. Le rôle des fenêtres diélectriques est de réduire cet effet capacitif.

Le plasma créé au sein de l'épaisseur de peau diffuse ensuite dans le réacteur. Plus la pression est faible et plus les espèces chargées et actives vont pouvoir se répandre loin.

Un porte-substrat est généralement disposé au fond du réacteur. Un autre générateur radio-fréquence peut servir à mettre sous tension le porte-substrat afin de modifier le champ électrique de gaine près de celui-ci. De cette manière, il est possible de contrôler indépendamment la densité du plasma et donc le flux d'ions aux gaines et l'énergie de bombardement des ions.

Dans les réacteurs à couplage inductif, de hautes densités de plasmas ( $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) sont obtenues pour des pressions plus faibles que dans le cas capacitif ( $[1 - 100] \text{ mTorr}$ )

### 1.4.2 Améliorations et futur des réacteurs de type inductif

Comme nous l'avons évoqué dans 1.3.5, malgré tous les avantages des réacteurs de type inductif<sup>4</sup>, les plasmas produits sont moins uniformes que dans le cas capacitif. Plusieurs méthodes ont été développées au cours des années pour compenser cette faiblesse. Des matrices de bobines ont par exemple été envisagées dans [J.W. LEE et AN [2014]], [J-W. LEE et CHANG [2016]] afin d'étendre l'uniformité des plasmas sur des galettes de silicium au diamètre supérieur à 30 cm. Outre l'uniformité, l'efficacité de la puissance injectée dans le plasma est aussi un facteur important. Les caractéristiques électriques des bobines peuvent alors être améliorées en y introduisant des matériaux ferromagnétiques [GODYAK [2011]] et en les associant à des fenêtres diélectriques plus fines. Des systèmes à deux bobines imbriquées, chacune étant excitée à des fréquences différentes (2 et 13.56 MHz par exemple) [J.S. SEO et YEOM [2015]] et pulsées, permettent d'augmenter l'uniformité des plasmas. Afin de protéger les fenêtres diélectriques du bombardement ionique mais aussi pour éviter que de l'oxygène issu de la gravure de ces fenêtres ne viennent contaminer les plasmas, des cages de Faraday peuvent être installées [OKUMURA]. Une dernière possibilité consiste à installer les bobines à l'intérieur du réacteur, au contact du plasma. Un revêtement diélectrique sur les bobines est alors nécessaire. Afin d'éviter que celui-ci ne s'abîme à cause du bombardement ionique, un courant continu est injecté dans la bobine en plus du courant alternatif afin de générer un champ magnétique continu et qui protège la bobine.

Le développement des réacteurs de plasmas à couplage inductif est maintenant conduit à partir de logiciels de conception assistée par ordinateur (modèles multi-fluides).

## 1.5 Les réactions chimiques en phase gazeuse

Nous décrivons dans cette section les principaux types de réactions chimiques dans les plasmas à couplage inductif. Les réactions en phase gazeuse mettent très largement en jeu des collisions entre électrons et neutres. Celles-ci sont capitales pour la création des plasmas mais influent également sur les propriétés générales de ceux-ci (dissociation des molécules, densités d'ions et d'atomes, températures vibrationnelles...). Nous donnerons quelques exemples importants de réactions de ce type.

Les réactions entre espèces moléculaires, atomiques et ioniques sont également importantes. Elles peuvent par exemple conduire à la création de nouvelles espèces neutres. Nous en fournirons les principaux types intéressants dans le cas des plasmas à couplage inductif.

Dans ce travail de thèse, nous nous focaliserons sur le cas des plasmas de  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  purs. Les exemples que nous donnerons mettront en jeu les espèces formées dans ces plasmas particuliers. Nous discuterons également des différences entre ces deux types de plasmas.

---

4. En version non améliorée.

### 1.5.1 Collisions entre électrons et neutres

Dans le cas des plasmas froids basse pression et faiblement ionisés, les collisions entre électrons et neutres sont fondamentales. Ce sont les collisions ionisantes qui créent et maintiennent le plasma. L'énergie fournie par les bobines, dans le cas d'un réacteur à couplage inductif, se couple essentiellement aux électrons très mobiles. Ceux-ci obtiennent alors suffisamment d'énergie pour entrer en collision et réagir avec les neutres. Ces réactions conduisent par exemple à la dissociation des molécules, à l'ionisation des atomes ou encore à la production d'ions négatifs dans le cas des plasmas électronégatifs tels que les plasmas d'oxygène. Ces réactions peuvent être nombreuses, en particulier lorsque des molécules polyatomiques entrent en jeu.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons au cas des plasmas issus des gaz diatomiques "simples"  $O_2$  et  $Cl_2$ . Comme nous l'expliquerons plus en détails dans la section 1.9, ces plasmas sont importants dans la mesure où ils représentent des archétypes relativement simples des plasmas de gravure en gaz plus complexes. De plus, les sections efficaces des réactions sont les mieux connues dans ces cas particuliers, ce qui est intéressant du point de vue de la modélisation numérique. Enfin, l'industrie de la micro-électronique fait un usage intensif de ces plasmas.

Malgré tout, ces plasmas en gaz diatomiques "simples" restent très complexes. En particulier, de nombreux phénomènes n'ont été que peu étudiés. C'est le cas, par exemple, des transferts d'énergie entre les vibrations, les rotations et les degrés de libertés de translation des molécules d'oxygène et de chlore. Un travail important reste donc à accomplir avant d'aboutir à une compréhension plus complète.

Dans la suite, nous détaillons dans deux sous-sections séparées le cas des collisions électrons-atomes et électrons-molécules. Nous commençons par un bref rappel sur les structures atomiques et moléculaires.

#### Degrés d'énergie internes atomiques

En plus de son énergie de translation, un atome possède une énergie interne sous la forme d'une excitation de son cortège électronique. L'état de chaque électron en orbite autour du noyau est représenté en mécanique quantique par quatre nombres quantiques [M.A. LIEBERMAN [1994]], [LANDAU et LIFCHITZ [1969]]. Le nombre  $n$  décrit la probabilité de trouver un électron à une distance donnée du noyau atomique. Il varie entre 1, pour l'orbite la plus basse et l'infini qui décrit l'ionisation de l'atome. Le nombre  $l$ , le moment orbital électronique, permet de représenter la forme de l'onde associée à l'électron orbitant autour du noyau. Il varie entre 0, qui représente une orbite sphérique, et  $n - 1$ . Le nombre  $l$  n'est pas représenté sous forme numérique mais sous forme de lettres commençant par  $s$  pour  $l = 0$ . On lui associe le nombre  $m_l$ , projection du moment orbital sur un axe quelconque de l'espace (généralement l'axe vertical "z"). Ce nombre quantique varie entre 0 et  $l$ . Enfin,  $m_s$  est la projection du spin électronique sur l'axe choisi. Dans le cas des électrons, il ne peut prendre que deux valeurs :  $\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ .

Un atome comprend plusieurs électrons. Son état est alors caractérisé par les nombres quantiques de chacun d'entre eux. En général, la configuration électronique de l'atome est représentée sous forme de couches électroniques qui se distinguent entre elles par les nombres  $n$  et  $l$ . Comme les électrons sont des fermions, ils ne peuvent pas occuper simultanément un même état quantique. Il ne peut donc y avoir au maximum que  $2(2l + 1)$  électrons par couche électronique. Une couche électronique est représentée sous la forme :  $nl^{0-2(2l+1)}$ .

On peut également représenter l'état d'un atome quelconque sous la forme condensée  $2S+1L_J$  où S est le spin total des électrons, L le moment orbital total des électrons et J le moment total (spin + orbite).

Par exemple, la configuration électronique de l'atome d'oxygène (8 électrons) dans son état le plus fondamental est représentée sous la forme :  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Cet état peut aussi se noter  $O(^3P_{0,1,2})$ .

Un atome quelconque peut se retrouver dans un état excité. Des processus, que nous détaillerons plus bas, peuvent faire passer un électron d'une couche électronique quelconque à une couche électronique plus haute qui n'est pas encore saturée. Cette excitation ne peut se produire que lorsque l'on a apporté à l'atome une énergie correspondant exactement à la différence d'énergie entre les deux couches. La figure 1.14 montre l'énergie correspondant à chaque état électronique possible dans le cas de l'oxygène atomique.

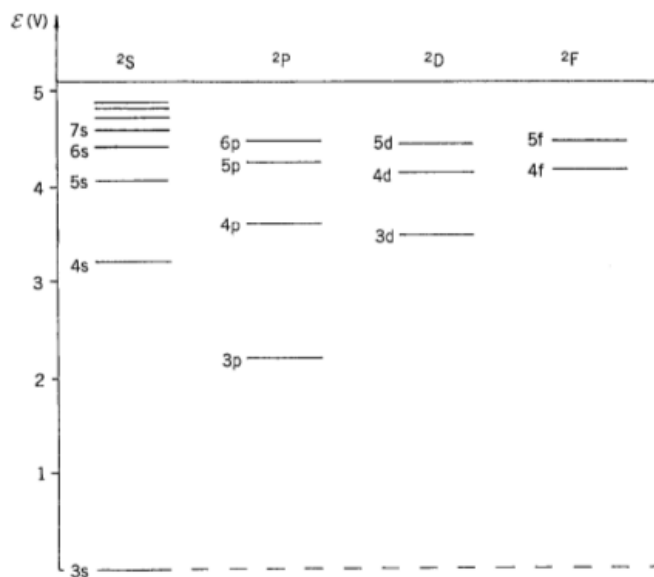


FIGURE 1.14 – Niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène

Dans le cas des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif, l'espèce  $O(^1D)$  sera le principal état excité ( et métastable) de l'oxygène atomique que nous rencontrerons.

### Degrés d'énergie internes moléculaires

Nous traitons maintenant le cas des molécules diatomiques. Nous n'étudierons pas le cas des molécules polyatomiques qui ne nous concerne pas dans cette thèse.

La figure 1.15 est une représentation schématique d'une molécule diatomique.

Outre son mouvement de translation, la molécule bénéficie de trois autres degrés de liberté internes : rotations, vibrations, électroniques. Dans le cas général, l'énergie de chaque état électronique dépend de la configuration instantanée des noyaux. Cependant, le mouvement des noyaux (vibrations) est lent ( $\sim 10^{-13}$  s) comparé au mouvement des électrons ( $\sim 10^{-16}$  s) (principe de Born-Oppenheimer). La configuration électronique s'adapte instantanément à la configuration du noyau. L'énergie électronique se représente alors sous la forme d'une fonction de la distance séparant les deux noyaux. Ces fonctions sont appelées "termes électroniques". Des exemples sont donnés dans le cas de l'oxygène et du chlore (à titre d'exemple comparatif) moléculaires en figures 1.17 et 1.18. Une molécule stable est caractérisée par un terme électronique qui possède un minimum

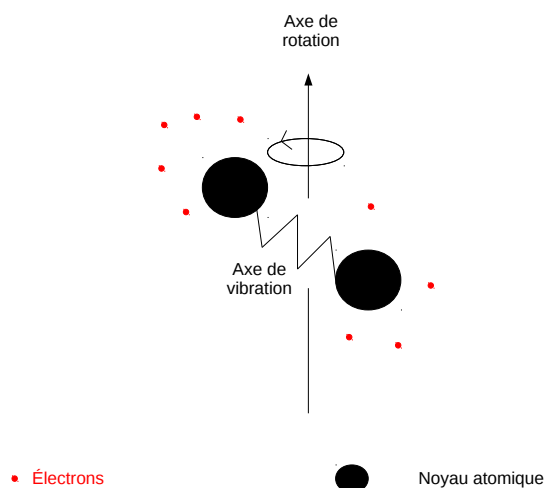


FIGURE 1.15 – Représentation schématique d'une molécule diatomique

pour une distance  $R$  entre les noyaux finie (voir par exemple  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ ). Les états électroniques instables sont caractérisés par des termes monotones. Dans ces états, la molécule se sépare naturellement en deux atomes distincts. L'énergie séparant deux états électroniques d'une même molécule est de l'ordre de l'électron-volt. L'état électronique d'une molécule est représenté de la même manière que pour les atomes à la différence que l'on utilise des lettres grecques plutôt que romaines. Un état donné est caractérisé par le spin électronique total  $\Sigma$  et la projection  $\Lambda$  du moment cinétique orbital total sur un axe passant par le centre des noyaux. Étant donné la présence de deux noyaux, il faut également tenir compte des symétries de la molécule. Celles-ci concernent la symétrie par rapport à un plan passant par l'axe joignant les deux noyaux. Lorsque la fonction d'onde associée à la molécule est identique par réflexion sur un plan de ce type, la molécule est dite de parité positive  $+$ . Dans le cas contraire, la parité est dite négative  $-$ . Pour les molécules homonucléaires  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$ , une autre symétrie par inversion d'espace doit être considérée. Il s'agit d'inverser toutes les coordonnées spatiales des noyaux et des électrons de la molécule. Lorsque la fonction d'onde associée à la molécule est inchangée, la molécule est dite "gerade"  $g$ . Dans le cas contraire, elle est "ungerade"  $u$ .

Le principe de Franck-Condon stipule que les transitions électroniques sont très rapides devant les temps caractéristiques du mouvement des noyaux. Selon ce principe, il devient possible de séparer l'énergie interne totale en deux composantes distinctes :

$$E_{int} = E_{J,v} + E_e \quad (1.26)$$

où  $E_{J,v}$  est l'énergie associée au mouvement des noyaux (rotation et vibration), et  $E_e$  l'énergie associée à l'excitation électronique. Le mouvement de rotation est caractérisé par le nombre quantique  $J$ , projection sur l'axe passant par les noyaux du moment orbital total des noyaux. Le mouvement de vibration est caractérisé par le nombre quantique  $v$ .

Dans le cas simple des faibles niveaux de rotations et de vibrations (mais qui ne nous concerne cependant pas dans ce travail), il est possible de décomposer  $E_{J,v}$  en deux composantes indépendantes :  $E_J$  et  $E_v$ .  $E_v$  décrit l'énergie d'un oscillateur harmonique quantique et vaut :

$$E_v = h\omega_e(v + \frac{1}{2}) \quad (1.27)$$

où  $\omega_e$  est un terme décrivant la "constante de raideur" de l'oscillateur harmonique reliant les deux noyaux.

$E_J$  vaut alors :

$$E_J = B_e J(J + 1) \quad (1.28)$$

où  $B_e$  est un terme décrivant le moment d'inertie de rotation de la molécule. Les constantes du type  $\omega_e$  ou  $B_e$  sont fournies dans la table 1.2 à partir des données du NIST.

La figure 1.16 représente les niveaux d'énergie de vibration et de rotation dans cette approximation.

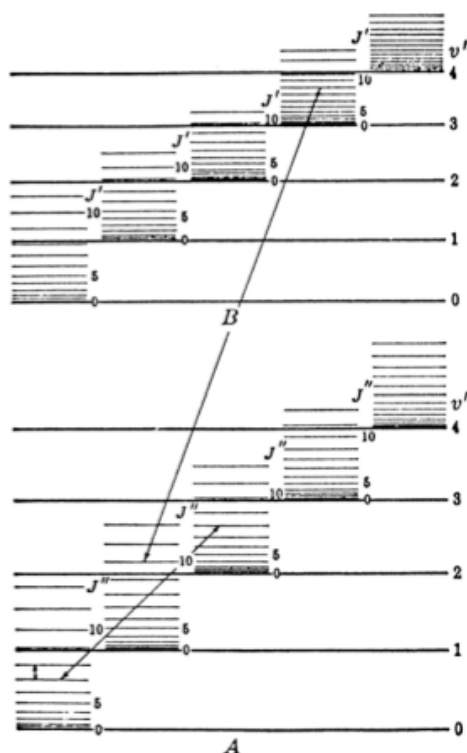


FIGURE 1.16 – Énergie de rotation et de vibration d'une molécule diatomique dans l'approximation harmonique

Les niveaux de vibration sont séparés par un énergie typique d'environ 0.1 eV et les niveaux rotationnels sont séparés par une énergie typique de l'ordre de 0.01 eV.

La connaissance de l'ensemble des nombres quantiques caractérisant une molécule diatomique est condensée dans une notation spectroscopique du type :  ${}^2\Sigma^{+1}A_{g/u}^{+-}$ . Une molécule diatomique peut voir les nombres quantiques qui la décrivent varier sous l'effet de l'émission ou de l'absorption de photons. Cependant, la variation de ces nombres est soumise à quelques règles. Lorsque les transitions mettent en jeu le moment dipolaire électrique de la molécule, le nombre quantique de rotation  $J$  ne peut subir une variation que de 0, 1 ou  $-1$ . Pour un état électronique et vibrationnel donné d'une molécule diatomique, toutes les transitions mettant en jeu une variation de  $-1$  du nombre  $J$  sont désignées par "branche P". Les variations mettant en jeu une variation de 0 et 1 sont appelées "branche Q" et "branche R". La branche Q est interdite pour les états électroniques



fondamentaux  $^1\Sigma_g$ . Dans le cas harmonique que nous avons décrit ci-dessus, le nombre quantique de vibration ne peut varier que de  $\pm 1$ . Toutefois dans le cas anharmonique décrit ci-dessous, cette restriction n'existe plus. Enfin le spin électronique total doit être conservé ainsi que la parité de la molécule. Dans le cas des molécules homonucléaires, la parité par inversion d'espace doit être obligatoirement changée en son opposé.

L'approximation harmonique est insuffisante dans les cas qui nous intéressent. En particulier, nous verrons que la molécule d'oxygène en état fondamental peut se trouver dans des états vibrationnels très élevés qui ne suivent plus la loi harmonique. De plus, lorsque le mouvement de rotation des molécules est important, la force centrifuge contribue au mouvement de vibration des noyau. Il est alors nécessaire de considérer le couplage entre les rotations et les vibrations de la molécule. Ce couplage dépend de chaque molécule.

Dans le cas de la molécule d'oxygène, le NIST nous fournit les formules générales 1.29 (énergie de vibration) et 1.30 (énergie de rotation) valables pour tous les états.

$$E(v) = hc(T_e + \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3) \quad (1.29)$$

$$E(J, v) = B(v)J(J + 1) - D(v)J^2(J + 1)^2 \quad (1.30)$$

avec  $B(v) = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2$  et  $D(v) = D_e - \beta_e(v + \frac{1}{2})$

Les figures 1.17 et 1.18 représentent les états électroniques principaux des molécules de  $Cl_2$  et  $O_2$  ainsi que certains niveaux vibrationnels. Ces molécules, ainsi que leurs états électroniques, interviendront fréquemment dans la suite de ce travail. Les niveaux rotationnels sont trop faibles pour être représentés sur ces figures.

TABLEAU 1.2 – Tableau des constantes pour l'oxygène moléculaire en état fondamental et excité. Les données sont en cm-1.

État	$T_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	$B_e$	$\alpha_e$	$\gamma_e$	$D_e$
$B^3\Sigma_u^-$	49793.28	709.31	10.65	-0.139	0.8190	0.01206	-0.000556	
$X^3\Sigma_g^-$	0	1580.19	11.98	0.0474	1.4376	0.0159		0.00000484

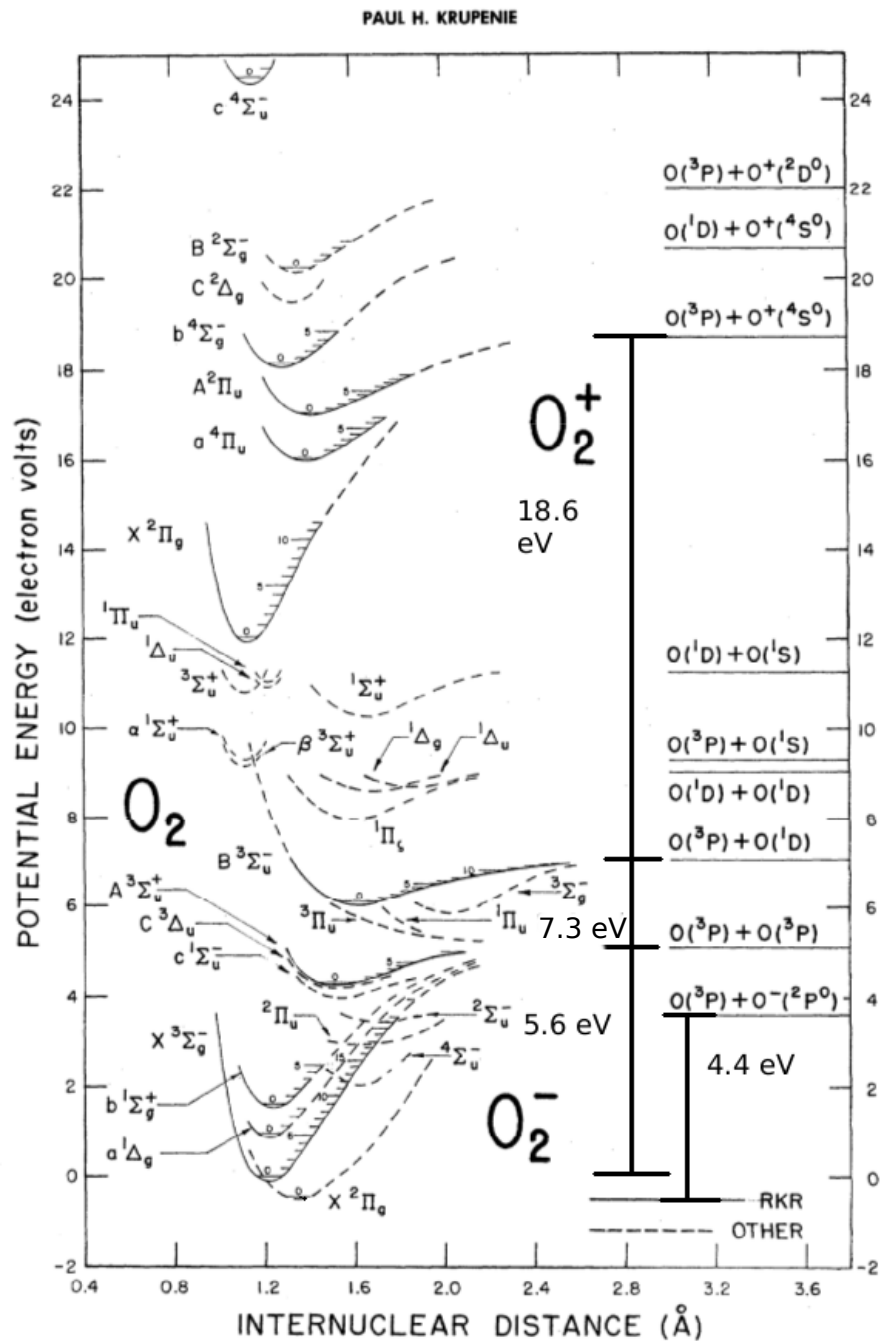


FIGURE 1.17 – Principales courbes de potentiels représentant divers états électroniques de l'oxygène moléculaire.

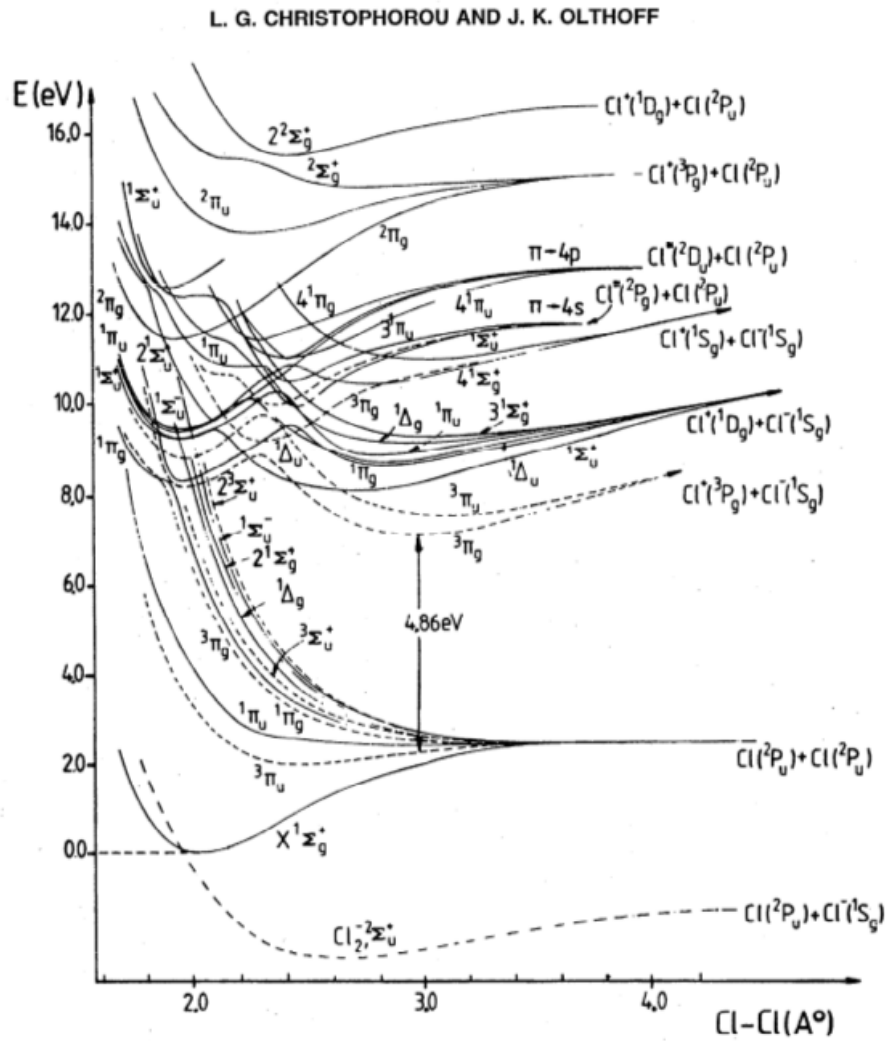


FIGURE 1.18 – Principales courbes de potentiels représentant divers états électroniques du chlore moléculaire.

## Collisions des molécules d'oxygène et de chlore avec des électrons de haute énergie

Les courbes de potentiels exposées en figure 1.17 et 1.18 permettent d'expliquer le comportement énergétique de l'oxygène moléculaire, du chlore moléculaire et de leurs ions au sein du plasma. Les figures sont issues de l'article [KRUPENIE [1972]] écrit par P.H. Krupenie et de l'article de L.G. Christophorou [CHRISTOPHOROU et OLTHOFF [1999]].

Nous allons maintenant décrire les principales réactions de collisions entre les électrons et les neutres d'un plasma en prenant le cas des plasmas d'oxygène et de chlore pur. Dans cette sous-section, nous mettons l'accent sur les collisions avec des électrons de haute énergie. Celles-ci mettent en jeu des électrons dont l'énergie est, en ordre de grandeur, égale ou supérieure à 10 eV.

Dans cette sous-section, nous considérons donc les processus d'excitation vers les états électroniques élevés de l'oxygène et du chlore moléculaires neutres mais aussi vers les états correspondant à l'ionisation de ces deux molécules ( $O_2^+$  et  $Cl_2^+$ ).

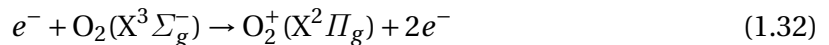
Les collisions de l'oxygène et du chlore moléculaires neutres en état fondamental avec des électrons de haute énergie conduisent tout d'abord ces molécules dans un état excité selon la formule 1.31 (une équation semblable peut être écrite dans le cas du chlore moléculaire) :



L'interaction entre l'électron incident et la molécule initiale se produit sur un temps très bref de l'ordre de la picoseconde. L'électron incident perturbe le cortège électronique de la molécule initiale pour le conduire dans un état excité. À cause de sa vitesse importante, l'électron incident ne s'attache pas à la molécule et ne fait que traverser son cortège électronique. Étant donné leur rapidité devant le mouvement des noyaux, ces processus d'excitation électronique se produisent à configuration constante du noyau. Sur les figures 1.18 et 1.17 cela revient à considérer des transitions quasiment verticales. Ces transitions verticales sont les plus probables mais il n'est pas non plus impossible que de légers décalages horizontaux surviennent selon les cas.

La molécule excitée se comporte ensuite de manière différente en fonction de l'énergie précise de l'électron incident.

Lorsque l'électron incident à une énergie supérieure à 12 eV mais inférieure à environ 18 eV, il peut ioniser l'oxygène moléculaire en état fondamental vers l'état stable  $O_2^+(X^2\Pi_g)$  selon la formule 1.32.



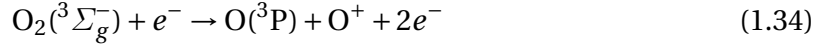
Il s'agit alors d'une réaction d'ionisation.

Si l'énergie de l'électron incident est supérieure à 18 eV, l'oxygène moléculaire dans son état fondamental peut être excité dans la zone instable de la courbe d'énergie potentielle de l'ion  $O_2^+(X^2\Pi_g)$ .

À ce moment-là, un troisième corps (atome, molécule, paroi) peut entrer en collision avec l'ion instable afin d'évacuer l'énergie en trop selon la formule 1.33 :



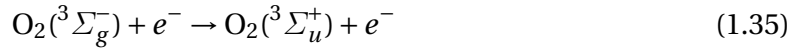
Dans les plasmas considérés dans ce travail, ce type de réactions à trois corps est plutôt rare et n'a que peu de chance de se produire. Par conséquent, l'ion instable a une probabilité très importante de se fragmenter selon la formule 1.34 :



Il s'agit alors d'une réaction d'ionisation dissociative.

Lorsque l'énergie de l'électron incident est supérieure à l'énergie de dissociation d'environ 18 eV, l'énergie supplémentaire est transférée aux fragments en tant qu'énergie cinétique. Bien entendu, la figure 1.17 montre que l'oxygène moléculaire a également une probabilité non négligeable d'être excité vers des états ioniques supérieurs.

Si l'énergie de l'électron incident est comprise entre 10 et 12 eV, l'oxygène moléculaire en état fondamental peut être excité vers l'état électronique neutre  $\text{O}_2(^3\Sigma_u^+)$  selon la formule 1.35

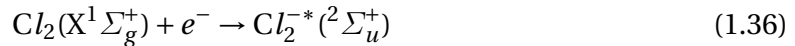


Si l'énergie de l'électron est inférieure à 11.3 eV environ, la molécule d'oxygène restera stable mais aura ensuite tendance à se désexciter spontanément vers des états inférieurs (fondamentaux ou métastables). Si l'énergie est supérieure à ce seuil, la molécule va se fragmenter en deux atomes d'oxygène excités ( $\text{O}(^1\text{D})$  et  $\text{O}(^1\text{S})$ ). Il s'agit alors d'une réaction d'excitation dissociative.

### Collisions des molécules d'oxygène et de chlore avec des électrons de basse énergie

Les collisions du chlore et de l'oxygène moléculaire avec des électrons de basse énergie (< 10 eV environ afin de rester cohérent avec ce qui précède) doivent être également considérées.

À ces énergies pas trop importantes, l'électron incident a une bonne chance de s'attacher provisoirement à la molécule initiale selon des réactions du type 1.36 :



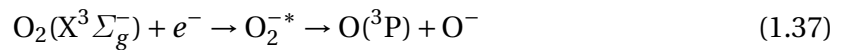
Il s'agit d'une réaction d'attachement.

Ce type de réactions n'a une chance de se produire que dans le cas des molécules électronégatives. Il est nécessaire que la courbe d'énergie potentielle correspondant à l'ion négatif possède un minimum inférieur au minimum d'énergie potentielle de la molécule neutre en état fondamental. C'est le cas du chlore et de l'oxygène moléculaire. En particulier, le chlore moléculaire est très électronégatif. Pour ces espèces, la réaction 1.36 se produit spontanément et est exothermique.

La réaction d'attachement ci-dessus ne conduit pas une espèce stable. Le devenir de cette espèce instable dépend de la molécule considérée.

Dans le cas de l'oxygène moléculaire en état fondamental, si l'énergie de l'électron est inférieure à 3 eV environ, la courbe de potentiel montre que l'ion négatif est dans son

domaine de stabilité. L'ion négatif a alors une certaine probabilité de perdre son électron supplémentaire excité. Cependant, l'énergie de cet électron éjecté n'est pas forcément égale à celle qu'il avait avant la collision. L'énergie supplémentaire est transférée en tant qu'énergie vibrationnelle pour la molécule neutre. Il peut également quelques fois arriver que l'ion négatif subisse une collision avec un troisième corps avant de perdre son électron. Le corps peut absorber l'énergie en trop de l'ion négatif afin de le stabiliser en dessous du minimum de potentiel de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Cependant, ce type de réaction est rare. Par conséquent, il n'y a que peu de chances d'obtenir des densités élevées d'ions  $O_2^-$ . Si l'énergie des électrons attachés est supérieure à 3 eV, l'ion négatif est dans son domaine d'instabilité et peut se fragmenter selon la formule 1.37 :



On parle alors d'attachement dissociatif.

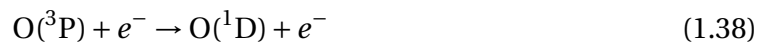
La situation est différente dans le cas du chlore moléculaire. En effet, cette espèce a la particularité d'avoir une énergie de dissociation de l'ion  $Cl_2^-$  inférieure au minimum de potentiel du chlore moléculaire en état fondamental. Par conséquent, il n'y a pas de seuil d'énergie pour la réaction d'attachement dissociatif du chlore moléculaire. Des électrons à 0 eV peuvent très bien interagir. Nous nous attendons donc à trouver très peu d'ions  $Cl_2^-$  mais beaucoup d'ions  $Cl^-$  (beaucoup plus que dans les plasmas d'oxygène pur, ce qui est effectivement observé en pratique). De plus, la majorité des états électroniques neutres excités du chlore moléculaire sont dissociatifs. Le plasma de chlore devrait donc être beaucoup plus dissocié que le plasma d'oxygène pur.

### Excitation et ionisation de l'oxygène et du chlore atomique

Les atomes du plasma sont aussi soumis aux collisions avec les électrons. Celles-ci sont susceptibles de les exciter ou de produire de nouvelles espèces d'ions.

Dans le cas des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif, les atomes d'oxygène en état fondamental  $O(^3P)$  et métastable  $O(^1D)$  sont les atomes dominants [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]].

Ces atomes peuvent être excités selon les réactions du type 1.38 :



La réaction 1.38 nécessite des électrons autour de 2.3 eV.

Les réactions d'ionisation du type 1.39 :



permettent de produire des ions  $O^+$  à l'aide d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de 13.6 eV.

### 1.5.2 Collisions entre atomes, molécules et ions

En plus des électrons, les espèces atomiques, moléculaires et ioniques du plasma peuvent entrer en collision avec d'autres atomes, molécules ou ions. En fonction de l'énergie des espèces en jeu dans la collision, celle-ci peut conduire à la création de nouvelles espèces neutres ou chargées ou bien modifier l'énergie des espèces réactives.

Dans cette sous-section, nous allons fournir des exemples de certaines réactions importantes pour l'étude des plasmas de gravure.

### Réactions entre molécules neutres

Les réactions entre molécules neutres en phase gazeuse peuvent conduire à la création de nouvelles espèces moléculaires.

Par exemple, nous pouvons trouver des réactions du type :



Ces réactions sont relativement rares étant donné les basses pressions que nous utilisons.

### Les réactions de transferts de charges

Bien que les électrons soient les principaux responsables des phénomènes d'ionisation dans un plasma, il existe d'autres types de phénomènes susceptibles de produire des ions, en particulier positifs. Nous pouvons envisager les phénomènes de transferts de charges selon :

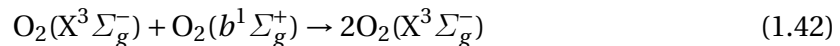


L'énergie d'ionisation de l'oxygène moléculaire est d'environ 12 eV tandis que celui de l'oxygène atomique est d'environ 13 eV. Cette réaction est donc favorable énergétiquement. Sa contribution sera cependant négligeable devant celles des réactions mettant en jeu les électrons.

De manière générale, les densités d'ions positifs ne devraient pas être très élevées comparées aux densités des neutres. Cette faiblesse s'explique par la faible densité d'électrons susceptibles de provoquer les réactions d'ionisation dans un plasma d'oxygène à couplage inductif.

### Les réactions de transfert d'énergie

Plutôt que de se recombiner, les espèces lourdes entrant en collisions peuvent échanger de l'énergie par des réactions de diffusion du type :



### Neutralisation d'ions positifs-négatifs

Les ions positifs et négatifs du plasma peuvent se neutraliser afin de produire des espèces neutres :



## 1.6 Les réactions chimiques aux parois

Dans le cas des plasmas froids basse pression qui nous concernent dans ce travail de thèse, les réactions chimiques aux parois des réacteurs jouent également un rôle important. En effet, à cause des basses pressions, assez peu de collisions en général se pro-

duisent en phase gazeuse. Les phénomènes de diffusion d'espèces en direction des parois dominant. Ainsi, les réactions aux parois peuvent influencer de manière importante sur les densités d'espèces en phase gazeuse. En particulier, les choix du revêtement du réacteur (aluminium, acier...), de la température appliquée à ses parois et de sa géométrie sont déterminants. De plus, il s'agit du seul mécanisme efficace de recombinaison des atomes en molécules stables.

Les réactions chimiques aux parois d'un réacteur sont fondamentales et sont largement exploitées dans les procédés industriels. Ce sont les réactions des neutres avec un substrat de silicium qui permettent la gravure par exemple. On en a montré un exemple dans la section 1.3.4 sur la gravure par plasma.

Les réactions aux parois peuvent être de différents types. Il peut s'agir d'une simple réaction d'adsorption d'un atome du type :



dans le cas d'un atome.

Les molécules diatomiques peuvent aussi s'adsorber aux parois mais la réaction dépend alors de la nature chimique de sa liaison. S'il s'agit d'une liaison double, la molécule est adsorbée toute entière suivant la réaction :



S'il s'agit d'une liaison simple, alors la molécule est d'abord dissociée suivant la réaction :



Le rendement de ce type de réaction dépend fortement de la nature des parois du réacteur. On le modélise par un coefficient de "collage" noté  $\gamma$  et qui varie entre 0 et 1. Ce coefficient représente tout simplement la probabilité pour un atome de s'adsorber aux parois du réacteur.

Si les molécules et atomes peuvent s'adsorber aux parois des réacteurs, les parois peuvent aussi permettre la formation d'espèces moléculaires. Ce mécanisme, connu sous le nom de Langmuir-Hinshelwood est le suivant :



Ce mécanisme est important car, sans lui, la formation de molécules diatomiques à partir de deux atomes en phase gazeuse serait difficile. En effet, une telle molécule serait instable à cause de la trop grande énergie cinétique des atomes et aurait de grandes chances de se dissocier à nouveau en deux atomes. Dans le cas du mécanisme Langmuir-Hinshelwood, la paroi intervient comme un troisième corps qui permet d'absorber le trop plein d'énergie des atomes.

Un autre mécanisme appelé Eley-Rideal permet la formation de molécules sur le même principe mais avec une cinétique légèrement différente :





Enfin, les parois peuvent également servir à désactiver énergétiquement les espèces en phase gazeuse. En particulier, les atomes excités ou les molécules avec une forte énergie vibrationnelle peuvent y perdre leur énergie.

## 1.7 Le rôle de la simulation numérique dans le développement des réacteurs plasmas

La simulation numérique est utilisée afin d'améliorer la conception des réacteurs plasmas, identifier de nouveaux axes de recherches ou encore trouver des conditions de fonctionnement optimales [H.C. KIM et LEE [2005]].

Le développement de simulations fiables est lent et difficile à cause de la grande complexité des plasmas de gravure et du manque de données. En particulier, un certain nombre de sections efficaces décrivant des réactions importantes du plasma ne sont pas connues. Ces simulations doivent prendre en compte la physique des plasmas proprement dite, les équations de l'électromagnétisme ainsi que la chimie en phase gazeuse et aux parois. Ces phénomènes se produisent sur des échelles spatio-temporelles très différentes. Par exemple, la gravure d'un substrat se déroule sur des temps de l'ordre de la seconde alors que les collisions électron-neutres, responsables de la dissociation et de la production d'ions, ont lieu sur des échelles de l'ordre de la femto-seconde. Spatialement, le transport des neutres dans le réacteur se produit sur des échelles de l'ordre de la dizaine de centimètres alors que la description des gaines, capitale pour bien rendre compte de la gravure, implique des échelles de l'ordre du micromètre. Dans la plupart des cas, toutes ces échelles sont couplées. De plus, les modèles doivent décrire avec précision la physique fondamentale des plasmas, ce qui implique des algorithmes spécialisés mais assez flexibles pour rendre compte d'un grand nombre de réacteurs opérant à des conditions différentes [KUSHNER [2009]].

La fiabilité des résultats de simulation dépend non seulement des hypothèses faites pour chaque type de modèle mais également des incertitudes concernant les paramètres d'entrées. Certaines sections efficaces, notamment, sont encore insuffisamment connues et ne peuvent conduire qu'à une limite supérieure sur les résultats. Néanmoins, la simulation numérique permet d'étudier les tendances principales des paramètres plasmas en fonction des paramètres d'entrées.

Dans cette section, nous allons voir les types de modèles principalement utilisés en physique des plasmas de gravure.

### 1.7.1 Modélisation fluide 1-D et 2-D

Comme son nom l'indique, la modélisation fluide des plasmas s'appuie sur les équations fluides décrites dans la sous-section 1.3.2 et une vision macroscopique. Dans les réacteurs à plasmas, en particulier du type inductif, les équations fluides se couplent aux équations de Maxwell (pour décrire le couplage bobine-électrons par exemple). Il s'agit alors de résoudre numériquement cet ensemble d'équations.

Cette résolution n'est pas facile à cause des échelles spatio-temporelles très disparates. Plusieurs solutions, donnant naissance à plusieurs types de modélisations fluides,

existent cependant.

Dans les modèles fluides "1 – D" et "2 – D" [LYMBEROPOULOS et ECONOMOU [1995]], [P.L.G. VENTZEK et KUSHNER [1993]], le plasma est découpé en petits éléments au sein desquels les grandeurs fluides sont homogènes. La taille des éléments, leur forme géométrique et la manière d'y résoudre les équations dépendent de la physique que l'on souhaite décrire. Celle-ci peut être la diffusion des neutres vers les parois des réacteurs pour étudier leur impact sur la chimie ou bien la façon dont le plasma va venir graver un substrat donné. Les grandeurs fluides considérées sont obtenues à partir des moments de l'équation de Boltzmann (résolue numériquement) conformément à ce que nous avons décrit en section 1.3.2. Celles-ci sont les densités d'espèces, leur énergie, le transport d'espèces...

Afin de résoudre les problèmes engendrés par les échelles variables, ces modèles s'appuient sur un système de modules. Chacun de ces modules gèrent un aspect de la physique (énergie des électrons, transport, électromagnétisme). L'information circule en boucle entre les modules.

Les données du modèle sont en général la géométrie du réacteur, le matériau dans lequel il est construit, le type de bobines et de substrats... Les sorties sont les paramètres importants comme les densités d'espèces, les taux de gravures...

On peut bien sûr rajouter des modules en fonction des besoins, ce qui est un des avantages de ce type d'approche.

De manière générale, la modélisation fluide est la moins coûteuse en temps de calcul. En contrepartie, de nombreux phénomènes cinétiques sont négligés.

### 1.7.2 Les modèles globaux

Les modèles "0 – D" ou modèles globaux [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015]], [LIEBERMAN et ASHIDA [1996]] peuvent être considérés comme des modèles fluides qui ne prennent en compte que les moments d'ordre 0 de l'équation de Boltzmann. Ils ne prennent donc en compte que les phénomènes de création et perte des espèces neutres et chargées. Ils s'affranchissent de toutes les questions liées au transport des espèces et au couplage des particules chargées avec le champ électromagnétique. Dans ce type de modèle, les pertes de neutres aux parois sont modélisées par un coefficient  $\gamma$  de recombinaison. Dans le cas des plasmas basse pression que nous considérons ici, ce coefficient peut être relié à un coefficient effectif de perte en volume à travers un modèle de transport développé dans [CHANTRY [1987]]. Les espèces chargées (positives) sont supposées atteindre la gaine avec leur vitesse de Bohm. Tous les ions positifs qui atteignent la paroi sont ensuite neutralisés. Les pertes d'ions positifs sont également reliées par un coefficient de perte effectif en volume à travers un modèle de diffusion.

Dans ces modèles, un plasma est considéré comme homogène en tout ses points. Cela revient donc à "couper" le système d'équations fluides 1.3.2 dès la première équation en supprimant toute référence aux vitesses des particules. Un modèle global se ramène donc à l'étude des équations du type :

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j C_{ji} - \sum_j P_{ji} \quad (1.52)$$

où  $N_i$  représente le nombre de particules de l'espèce  $i$ ,  $C_{ji}$  le nombre de particules de

l'espèce  $i$  produites sous l'influence du reste du plasma et  $P_{ji}$  le nombre de particules de l'espèce  $i$  perdues sous l'influence du reste du plasma.

Il existe autant d'équations du type 1.52 qu'il y a d'espèces différentes dans le plasma. Le système d'équations obtenu se résout ensuite par des méthodes matricielles.

La plus grande difficulté ne consiste cependant pas à résoudre le système mais à obtenir des informations fiables sur la chimie des espèces. Ces informations, fournies dans la littérature sous forme de sections efficaces de réactions, peuvent être inexistantes ou imprécises.

Les modèles globaux sont très intéressants pour étudier un aspect précis du plasma et du réacteur. Par exemple, [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015]] étudie spécifiquement l'impact des fonctions de distribution en énergie des électrons et des parois sur l'ensemble des paramètres plasmas. Il néglige cependant tous les aspects électromagnétiques et liés au transport d'espèces dans le plasma. Il offre une vision incomplète du système réacteur + plasma mais permet d'identifier les processus fondamentaux et les paramètres qui permettent d'agir dessus.

### 1.7.3 Modélisation particulaire

La modélisation particulaire utilise une représentation statistique des phénomènes physiques dans l'espace des phases [Ver [2005]], [BIRDSALL [1991]], [V. VAHEDI et ROGNLIEN [1993]] telle qu'elle a été décrite dans la section 1.3.2. Elle permet une description complète des effets non-linéaires et collectifs des plasmas ainsi que la prise en compte des effets non-relativistes. La modélisation particulaire repose sur l'utilisation de super-particules, chacune d'entre elles représentant un grand nombre de particules réelles ( 1 super-particules  $\sim$  1 million de particules réelles). La taille d'une super-particule doit être choisie plus petite que la longueur de Debye et le pas de la simulation inférieur à l'échelle de temps caractéristique du plus petit phénomène du plasma que l'on désire décrire. Dans le cas des plasmas, ce procédé se justifie par le comportement collectif des particules chargées. Ce type de simulation est en général fait pour une seule dimension étant donné la lourdeur des calculs à effectuer. Pour ces mêmes raisons, la chimie du plasma est rarement incorporée. Le schéma classique d'une méthode de modélisation particulaire est montré en figure 1.20.

Au cours d'un pas de temps  $dt$ , les informations circulent dans une boucle fermée comprenant les différents modules du modèles. L'intégration des équations du mouvement à partir des données de forces s'appliquant aux particules donne les positions de celles-ci. Les positions servent ensuite à déterminer les sources (charges et courants) des équations de Maxwell. L'intégration de ces dernières fournit les forces agissant sur les particules. La boucle est ensuite réitérée jusqu'à convergence du modèle. Dans le cas d'un plasma collisionnel, on peut intercaler dans la boucle un module Monte-Carlo permettant de simuler les collisions. Il a pour effet de modifier la distribution des vitesses des particules et leur positions.

La modélisation particulaire offre une description statistique beaucoup plus détaillée que la modélisation fluide cependant les temps de calculs sont bien plus longs. En effet, en général un million de super-particules et leurs collisions doivent être considérées en même temps, ce qui est très lourd. Pour accélérer les temps de calculs, des schémas de parallélisation sont utilisés. Un autre problème est aussi le bruit de la simulation qui résulte

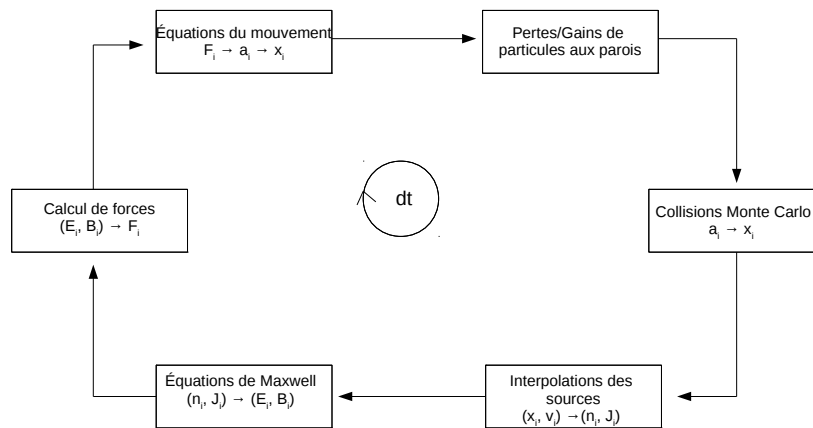


FIGURE 1.19 – Schéma typique d'un modèle particulaire

du petit nombre de super-particules utilisées. Le bruit peut être réduit en augmentant le nombre de super-particules mais cette technique se heurte aux problèmes de temps de calculs. De plus, l'importance du bruit obéit à une loi en  $\sqrt{(N)}$ , ce qui implique d'augmenter considérablement le nombre de super-particules pour un gain pas toujours à la hauteur. D'autres techniques, comme le filtrage numérique, peuvent intervenir pour réduire le bruit mais on prend ainsi le risque d'altérer la physique du modèle. Les modèles particuliers ont également des difficultés à résoudre les queues des fonctions de distribution ainsi que les échelles spatio-temporelles étendues.

#### 1.7.4 Modélisation hybride

Comme son nom l'indique, la modélisation hybride est un mélange entre la modélisation fluide et particulaire. L'idée est de combiner la rapidité de calcul des modèles fluides avec les résultats cinétiques précis de la modélisation particulaire. Ce type de simulations est plus rapide que les codes particuliers classiques et plus précis que la modélisation fluide pure. Il permet de traiter des problèmes en deux voire trois dimensions.

Il n'existe pas de schéma classique de modèles hybrides. Ceux-ci s'établissent au cas par cas en fonction des situations rencontrées. Par exemple, au cœur du plasma, loin des bordures, les électrons sont souvent modélisés de manière particulaire et les ions de manière fluide. En revanche, près des parois où intervient le bombardement ionique, les ions sont modélisés par un code particulaire et les électrons sont vus comme un fluide.

Une implémentation particulière de la méthode hybride, développée pour le design de nouvelles générations de réacteurs plasmas, est le modèle HPEM (Hybrid Plasma Equipment Model) [KUSHNER [2009]]. Des résultats de ce code seront comparés à nos résultats expérimentaux. Ce type de modèle néglige en général un certain nombre de processus réactionnels afin de ne pas trop alourdir les calculs. En particulier, l'excitation vibrationnelle des molécules est négligée et supposée en équilibre avec les rotations et les translations.

## 1.8 La validation des modèles numériques : description des principales techniques de diagnostics plasmas

La simulation numérique permet d'obtenir potentiellement tous les paramètres importants du plasma. Cependant, elle nécessite une importante phase de validation expérimentale. En particulier, il faut s'assurer que la physique fondamentale au cœur des modèles, et surtout les processus collisionnels réactifs, rendent compte avec une précision suffisante de la réalité. Dans cette section, nous décrivons les principaux diagnostics utilisés en physique des plasmas. Ceux-ci doivent permettre de déterminer les paramètres plasmas tels que les densités d'espèces atomiques, moléculaires et chargées, leurs températures (vibrationnelles et rotationnelles en plus de la température translationnelle dans le cas des molécules).

### 1.8.1 La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est le diagnostic qui permet, en théorie, de mesurer le plus grand nombre de paramètres plasmas. Les densités d'ions positifs et négatifs, de neutres et leurs énergies cinétiques sont accessibles par cette méthode [J. BENEDIKT et VON KEUDEL [2012]]. Les mesures peuvent être obtenues avec une résolution temporelle de l'ordre de la microseconde. Ce diagnostic mesure le flux aux parois du réacteur.

Le tout premier spectromètre de masse a été construit par J.J. Thomson en 1913 [THOMSON [1913]]. Pendant ces cent dernières années, ce dispositif a connu de grandes améliorations. Néanmoins, le principe de base de ce type d'instrument est resté le même.

Les ions, électrons et neutres du plasma sont introduits dans le spectromètre de masse au moyen d'une fente fine pratiquée dans le mur du réacteur plasma. Dans le cas des neutres, une première étape d'ionisation est ensuite effectuée au moyen d'un ioniseur. Il existe différents types d'ioniseurs qui se différencient par le type d'ionisation obtenu. On distingue par exemple l'ionisation par impact électronique, par des procédés chimiques ou à l'aide de photons [DE HOFFMANN et STROOBANT [2007]]. Dans le cas des plasmas, l'ionisation par impact électronique est la plus souvent utilisée [J. BENEDIKT et VON KEUDEL [2012]]. Elle consiste à ioniser les neutres selon la formule 1.53



Ce dispositif d'ionisation, fonctionnant par émission thermoïonique produite par un filament chaud, permet de créer (à l'aide d'un champ électrique d'accélération) un faisceau d'électrons presque mono-énergétique. La dispersion en énergie du faisceau est de l'ordre de 0.5 eV. Pour la détection des ions en provenance du plasma, l'ionisation n'est pas utile. Cependant, les ions sont focalisés dans le spectromètre de masse par une lentille électrostatique. Qu'il s'agisse des neutres ou des ions, l'étape suivante est l'analyse en énergie. Celle-ci consiste à sélectionner les ions en fonction de leur énergie avec une bande passante de 0.5 eV. Cette étape permet de déterminer la fonction de distribution en énergie des ions. Il existe trois types d'analyseurs en énergie : les boîtes de Bessel [J. D. ALLEN JR et DEEDS [1976]], les analyseurs électrostatiques [P. DOWNIE et POWIS [1995]] et les filtres de Wien [GALEJS et KUYATT [1978]]. Les deux premiers sont les plus utilisés.

L'analyse du rapport masse sur charge des ions, noté  $m/z$  et mesuré en Thomson (Th) vient ensuite. Le principe consiste à séparer au moyen d'un champ magnétique les ions de rapports  $m/z$  différents. Les quadripôles à transmission sont très utilisés dans l'étude des plasmas. Ils sont peu chers (en comparaison d'autres types d'instruments), légers, compacts, simples à utiliser avec une vitesse de scan élevée. En revanche, leur résolution est basse. La détection d'atomes légers (H) avec ce type de matériel est difficile. Une fois la séparation des masses effectuée, il est nécessaire de détecter les ions. Le principe est de convertir les ions en un courant électrique mesurable. Pour cela, les détecteurs contiennent des parties métalliques qui vont émettre des électrons sous l'effet du bombardement ionique. Ce courant est ensuite amplifié, puis mesuré en fonction du rapport  $m/z$ .

Dans l'étude des plasmas de gravure, la spectrométrie de masse est utile pour détecter et mesurer les densités de "gros" radicaux difficiles à obtenir par d'autres méthodes. Par exemple, dans le cas des plasmas de  $C_2F_6/CH_4$  utilisés pour la gravure de  $Si$  et  $SiO_2$  [F. GABORIAU et CARDINAUD [2006]], la spectrométrie de masse permet de détecter les molécules du type  $C_xH_yF_z$ . Aumaille et al. [K. AUMAILLE et TURBAN [2001]] ont mesuré des ions du type  $SiO_xC_yH_z$  dans les plasmas d'oxygène/tetraethoxysilane utilisés en déposition de vapeur chimique améliorée par plasma. En utilisant un "mur tournant" à très grande vitesse (200000 tours par minute) à l'intérieur du réacteur [P. F. KURUNCZI et DONNELLY [2006]], il est possible d'étudier en temps réel les réactions en surface et la cinétique du plasma. En dehors de tout procédé plasmas, la spectrométrie de masse peut-être utilisée pour mesurer les sections efficaces de collisions électroniques pour de nombreux atomes et molécules.

Malgré ses performances, la spectrométrie de masse souffre cependant de limitations. D'un point de vue matériel, il est nécessaire d'investir dans un système de pompage performant situé aux parois. En effet, afin de limiter les collisions à l'intérieur du spectromètre, une pression de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa est obligatoire. En revanche, une pression de l'ordre de 60 Pa est impérative au sein de l'ioniseur afin de produire un nombre raisonnable d'ions. La méthode permettant d'injecter les particules du plasma à l'intérieur du spectromètre doit également être correctement étudiée. Enfin, afin d'obtenir des densités absolues fiables, la calibration de tous les éléments du spectromètre doit être effectuée sur une base hebdomadaire. D'un point de vue purement physique, l'interprétation des données peut s'avérer délicate. De plus, les mesures ne peuvent être faites que près des parois et au niveau de l'orifice pratiqué dans les murs du réacteur. Pour des mesures résolues spatialement, d'autres méthodes doivent être envisagées. Enfin, la spectrométrie de masse a le désavantage d'être une méthode intrusive. Malgré ses qualités, la spectrométrie de masse ne peut pas mesurer les caractéristiques rovibrationnelles des molécules.

## 1.8.2 La spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission est le diagnostic le plus simple. Il est peu cher, non-intrusif et consiste à analyser la lumière émise par un système afin de déterminer les espèces qui le composent. La première étude sur les plasmas de gravure avec ce type de diagnostic a été effectuée en 1977 [W.R. HARSHBARGER et NORTON [1977]]. Il s'agissait de l'analyse d'un plasma de  $CF_4/O_2$  utilisé pour la gravure du silicium.

La spectroscopie d'émission nécessite peu de matériel. La lumière émise par le plasma est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectrographe à l'aide de lentilles ( ou de miroirs pour limiter les aberrations chromatiques). Un détecteur permet ensuite de convertir la lumière en un signal électrique que l'on peut ensuite acquérir par ordinateur.

La spectroscopie d'émission est surtout utilisée de manière qualitative. Par exemple, on l'utilise pour contrôler la fin des processus de gravure en surveillant l'apparition d'une espèce donnée dans le plasma [H. H. YUE et GATTO [2000]]. Il reste possible d'obtenir des mesures quantitatives de densités mais la calibration absolue des spectres d'émission est difficile. D'une part, les mesures de densités absolues nécessitent de connaître les caractéristiques de transmission du matériel de détection (spectromètre, détecteur, optiques...), d'autre part la relation entre l'émission d'une espèce donnée et sa concentration n'est pas forcément simple. Dans un plasma, l'émission provient de la désexcitation radiative des espèces. Les canaux réactionnels qui conduisent à cette excitation peuvent être nombreux. L'excitation par impact électronique est responsable de la majorité de l'excitation dans les plasmas [V.M. DONNELLY [2013]]. Cependant, dans un plasma, la distribution spatiale des électrons ainsi que le comportement de ceux-ci en fonction de la puissance injectée et de la pression du mélange ne sont pas les mêmes. De plus, la désexcitation non-radiative des espèces peut avoir son importance. Ainsi, l'émission d'une espèce dépend de nombreux paramètres autres que sa concentration. Dans la plupart des plasmas, on ne connaît pas tous les processus en jeu. De ce fait, il est difficile d'obtenir une mesure fiable des densités absolues par spectroscopie d'émission.

L'actinométrie [COBURN et CHEN [1980]] est une technique qui permet cependant de se passer de la calibration du matériel et de la connaissance de tous les processus d'excitation et de désexcitation au cœur du plasma. La méthode consiste à injecter une petite quantité ( 5 %) de gaz noble dans le mélange à étudier. Par exemple, dans le cas de l'oxygène et du fluore, de l'argon est injecté. Cet élément est choisi car ses caractéristiques spectrales sont similaires à l'oxygène et au fluore. On suppose ainsi que les électrons vont exciter ces trois espèces de la même manière. En comparant certaines raies d'émission de l'argon et de l'oxygène/fluore, il devient alors possible d'obtenir la densité absolue de ces derniers.

La spectrométrie d'émission est intéressante pour surveiller facilement les processus de gravure dans l'industrie. Malheureusement, elle ne se limite qu'à la détection des espèces excitées dans le plasma. Elle ne peut pas détecter les espèces actives dans leur état fondamental (comme le chlore dans les plasmas de  $C_2/O_2$  par exemple). De plus, la spectrométrie d'émission ne permet pas des mesures résolues spatialement. On ne mesure que l'émission provenant de la colonne de plasma dans la ligne de visée du spectromètre. De plus, l'actinométrie repose sur le développement d'un modèle qui est censé prendre en compte tous les phénomènes d'excitation/désexcitation de l'oxygène atomique afin de relier la lumière détectée à la densité absolue d'oxygène atomique. Malheureusement, toutes les sections efficaces nécessaires ne sont pas connues avec précision et l'actinométrie prévoit des densités d'oxygène atomique bien en-dessous des valeurs réelles.

### 1.8.3 La fluorescence induite par laser à un ou deux photons

La fluorescence induite par laser (LIF) est une méthode consistant à exciter par laser des atomes ou radicaux dans leur état fondamental et à détecter la fluorescence qu'ils émettent par désexcitation. Lorsque l'excitation n'est pas trop forte et que les processus de désexcitation non radiatifs sont négligeables, l'émission mesurée est proportionnelle à la densité d'atomes en état fondamental.

Par exemple, dans le cas de l'iode moléculaire [EZEKIEL et WEISS [1968]], nous avons le schéma de la figure 1.21.

La fluorescence induite par laser à un photon est apparue en même temps que les lasers à longueur d'onde réglable [ZARE et DAGDIGIAN [1974]], [SOROKIN et LANKARD

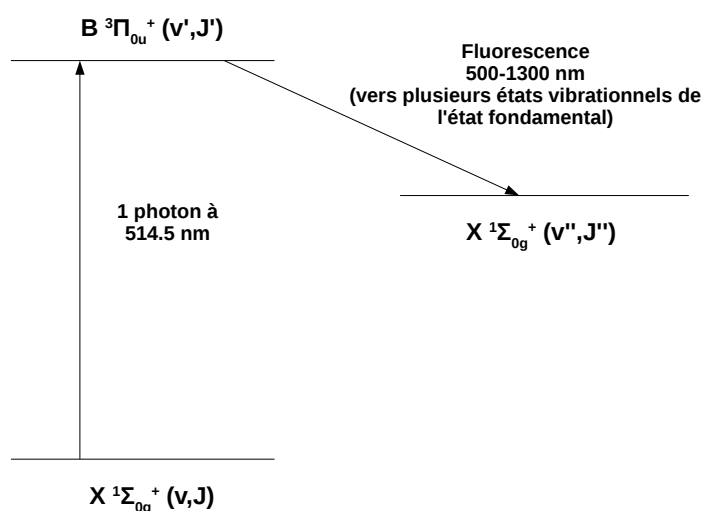


FIGURE 1.20 – Exemple de schéma LIF dans le cas de l'iode moléculaire.

[1966]], [HÄNSCH [1972]]. En effet, il est nécessaire de régler précisément la longueur d'onde du laser afin que celle-ci coïncide avec une transition électronique de l'espèce étudiée. De plus, la méthode nécessite de balayer toute la largeur de raie afin de tenir compte des divers élargissements de raie. La fluorescence à un photon a été très intéressante pour étudier les réactions chimiques en phase gazeuse dans lesquelles des produits atomiques ou radicalaires neutres sont formés. Cette technique est intéressante car elle est sensible et permet de considérer des états quantiques particuliers des espèces produites en phase gazeuse. Pour qu'elle fonctionne, il suffit de trouver une transition de l'espèce étudiée qui mène à un état d'excitation radiatif. Cela est possible pour certains atomes et molécules diatomiques possédant des niveaux d'énergie électroniques séparés par des longueurs d'onde  $\lambda \gg 200 \text{ nm}$ . Cela concerne par exemple les atomes et les radicaux moléculaires. Pour les molécules polyatomiques, le rendement est parfois trop faible.

La méthode à un photon est cependant difficile à utiliser sur les atomes légers tels que O, N ou H. En effet, les transitions de ces atomes particuliers nécessitent des photons de longueur d'onde inférieure à  $125 \text{ nm}$  [M. HEAVEN et FREEMAN [1982]]. Dans cette région, les photons sont fortement absorbés par l'air. La LIF nécessite alors des installations sous vide.

Afin de régler ce problème, la fluorescence induite par laser à deux photons (TALIF) a été mise au point [M. HEAVEN et FREEMAN [1982]]. Le principe est le même qu'à un photon à la différence que deux photons sont utilisés au lieu d'un. Par exemple, deux photons de  $200 \text{ nm}$  se combinent pour produire le même effet qu'un photon de  $100 \text{ nm}$ .

La figure 3.4 montre un exemple de schéma TALIF dans le cas de l'oxygène atomique  $O(^3P)$  [W.K. BISCHEL et CROSLY [1981]] [K. NIEMI et DÖBELE [2005]]. Deux photons à  $225.65 \text{ nm}$  sont nécessaires pour exciter l'atome depuis son état fondamental jusqu'à l'état excité qui nous intéresse.

La compréhension de ce phénomène repose sur la notion d'état électronique virtuel [DEMTRÖDER [1981]]. Un état "virtuel" peut être représenté par la combinaison linéaire des fonctions d'onde de tous les états électroniques qui peuvent se combiner avec les



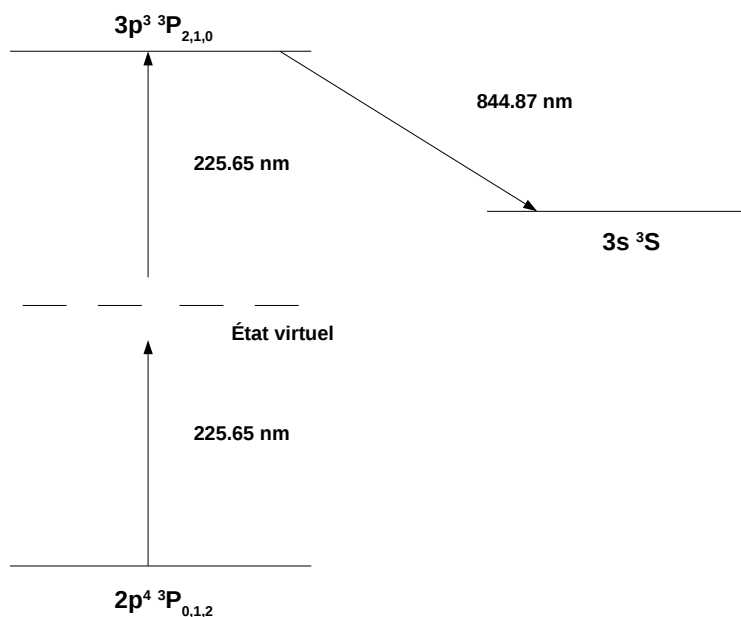


FIGURE 1.21 – Exemple de schéma TALIF dans le cas de l'oxygène atomique

états initiaux et finaux du schéma TALIF. L'excitation d'un état virtuel correspond à l'excitation non-résonnante de tous ces états électroniques réels.

Dans le cas du TALIF le taux d'excitation est proportionnel au carré de l'énergie laser.

La fluorescence induite par laser se heurte aux mêmes problématiques que la spectroscopie d'émission en ce qui concerne la calibration absolue des densités. En effet, les densités ne sont obtenues que par la mesure de l'intensité de fluorescence des espèces excitées par laser. Afin de relier ces intensités à des densités absolues, une seconde étape de calibration est nécessaire. Il n'y a cependant pas de méthode systématique. Chaque calibration se fait au cas par cas et exploite les caractéristiques uniques de chaque espèce. Cependant, dans les cas qui nous intéressent (*Cl*, *O*, *Br*, *H*), les techniques de mesures absolues existent [K. NIEMI et DÖBELE [2005]], [K. NIEMI et DÖBELE [2001]], [J.P. BOOTH et SIRSE [2012]]. Dans le cas de *O* et *H*, la méthode est similaire à l'actinométrie et repose sur la comparaison des signaux de fluorescence avec un gaz noble comme l'argon ou le xénon. Dans le cas du chlore et du brome, la technique repose sur la photolyse d'une densité connue de  $Cl_2$ .

La fluorescence induite par laser permet aussi bien des mesures résolues spatialement que temporellement. Il est ainsi possible d'étudier la cinétique des espèces neutres, ce qui permet d'obtenir des renseignements sur leur comportement aux parois du réacteur par exemple. Cette technique permet d'étudier de nombreuses propriétés spectrales des atomes et molécules comme leurs sections efficaces d'excitation ou leur température translationnelle.

Les diagnostics lasers se limitent toutefois à mesurer les caractéristiques des espèces sur une plage spectrale assez restreinte. Ce n'est pas l'idéal lorsque l'on souhaite mesurer les caractéristiques rovibrationnelles des molécules par exemple.

#### 1.8.4 La spectroscopie d'absorption large-bande

La spectroscopie d'absorption large-bande est un des plus anciens diagnostics tout domaine confondus. Son principe, très simple, repose sur les capacités de la matière à ab-

sorber la lumière. Chaque particule absorbe la lumière d'une manière qui lui est propre. En étudiant les caractéristiques d'absorption d'un mélange gazeux, il est donc possible de déterminer la nature des espèces qui le composent. La spectroscopie d'absorption permet en plus de connaître la densité de ces espèces et, dans le cas de molécules, de déterminer leurs températures rotationnelles et vibrationnelles. Ces informations sont intéressantes dans l'analyse chimique et cinétique.

Schématiquement, une expérience de spectroscopie d'absorption se compose toujours des mêmes éléments : une source lumineuse dont le spectre lumineux est connu, le système à étudier, un spectromètre et un détecteur. La spectroscopie d'absorption consiste à faire passer la lumière émise par la source à travers le système à analyser. En comparant le spectre lumineux de la source en présence et en l'absence du système à étudier, il est alors possible de déterminer les longueurs d'onde qui ont été absorbées. La loi de Beer-Lambert s'applique sans difficulté et fournit les concentrations des espèces mesurées :

$$A = \exp(-\sigma_{\lambda} n l) \quad (1.54)$$

où  $A$  est l'absorbance d'une espèce donnée,  $\sigma$  sa section efficace d'absorption pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée,  $n$  sa concentration et  $l$  le chemin optique.

En pratique, les expériences de spectroscopie d'absorption se distinguent par le type de sources lumineuses et de détecteurs qu'elles emploient mais surtout par les processus physiques responsables de l'absorption. Nous allons passer en revue quelques unes de ces expériences.

### Spectroscopie d'absorption ultra-violet/visible

La spectroscopie d'absorption large-bande ultra-violet/visible repose sur l'absorption de photons par des atomes/molécules entre deux états électroniques différents.

Par exemple, [R. RAMOS et SADEGHI [2008]] ont mesuré la densité et les températures rotationnelles, vibrationnelles et translationnelles de la molécule de  $BCl$  présentes au sein d'un plasma de  $BCl_3$ . Ces mesures exploitent l'absorption de photons entre divers états rovibrationnels de l'état électronique fondamental  $X^1 \Sigma^+$  et excité  $A^1 \Pi$ . Ces mesures sont effectuées à l'aide d'une lampe à arc au xénon, un spectrographe équipé d'un réseau de  $2400 \text{ g/mm}$  et un barrette de 1024 photodiodes.

Un autre exemple, important dans le cadre de cette thèse, concerne l'absorption de photons par la molécule d'oxygène [M. FOUCHER et BOOTH [2015]] entre différents états vibrationnels de l'état électronique fondamental  $X^3 \Sigma_g^-$  et excité  $B^3 \Sigma_u^-$ . Nous aurons l'occasion de revenir sur ce cas précis dans les chapitres 2 et 3 de cette thèse.

### Spectroscopie d'absorption infra-rouge

La spectroscopie d'absorption infra-rouge concerne l'absorption de photons entre différents états rovibrationnels d'un même état électronique [MUTSUKURA et AKITA [1999]]. Il s'agit donc de déterminer les différentes transitions appartenant aux branches P, Q et R des différents états électroniques et vibrationnels d'une molécule donnée. À partir des résultats, il est possible de déterminer les températures de rotation et vibration d'une molécule. Nous n'utiliserons pas cette technique dans le cadre de cette thèse.

### 1.8.5 Mesure de particules chargées par sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir [CHEN [2001]], [M.A. LIEBERMAN [1994]], [V.A. GODYAK et ALEXANDROVICH [1992]] est l'un des premiers diagnostics utilisés pour l'étude des espèces chargées des plasmas. C'est I. Langmuir [LANGMUIR [1928]] qui en a développé la première théorie dans le cas des plasmas froids basse pression faiblement ionisés. Depuis 1926, les travaux sur ce type de sonde ont connu un fort développement. De nos jours, les sondes de Langmuir sont utilisées dans de très nombreux types de plasmas tels que les plasmas fortement magnétisés par exemple [PITTS [1990]].

Un exemple de sonde de Langmuir est montré en figure 1.23.

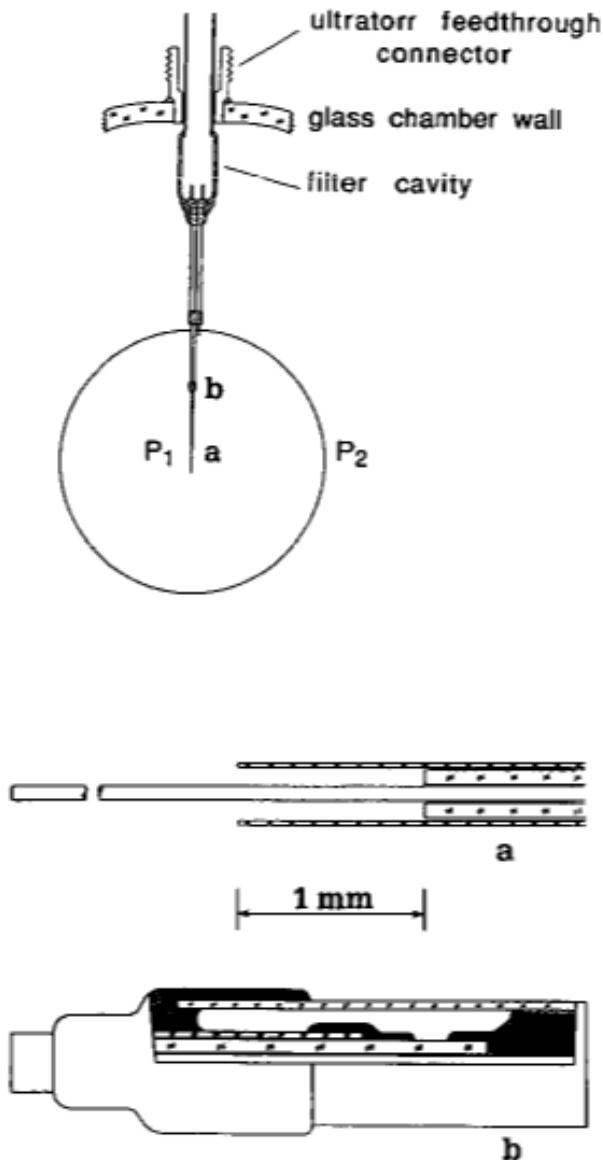


FIGURE 1.22 – Exemple de sonde de Langmuir

Ces sondes sont en théorie capables de déterminer les densités d'électrons, d'ions positifs et les fonctions de distribution en énergie des électrons.

Le principe de fonctionnement de ce type de sonde est plutôt simple. Il s'agit d'un conducteur flottant pouvant être porté à un certain potentiel continu, négatif ou positif, afin d'attirer un courant de charges positifs ou négatifs. L'idée est de varier le potentiel

afin de mesurer une caractéristique Volt-Ampère de la sonde. À partir de cette caractéristique, il est possible d'obtenir une mesure des fonctions de distribution électronique et ionique.

Le principal problème de la sonde de Langmuir réside dans la difficulté d'obtenir des mesures fiables. La gaine qui se forme autour de la sonde est une des raisons qui expliquent ces difficultés. En effet, lorsqu'une tension est appliquée sur la sonde, celle-ci ne s'applique pas uniquement dans la gaine autour de la sonde mais se répartit sur toutes les parties de la sonde. Par conséquent, une tension appliquée par le circuit d'asservissement de la sonde ne correspond pas nécessairement à la tension réelle autour de la partie de la sonde au contact avec le plasma. La répartition de la tension sur toutes les parties de la sonde dépend fortement de la résistance du circuit d'asservissement de la sonde. En particulier, la résistance totale de ce circuit doit être faible devant la résistance minimale de la gaine autour de la sonde. Dans le cas des ICP qui nous intéresse, cette condition est très délicate à respecter. D'autres erreurs proviennent de problèmes de conception de la sonde [V.A. GODYAK et ALEXANDROVICH [1992]]. En particulier, la sonde ne doit pas être fabriquée trop large afin de ne pas perturber l'ionisation et l'équilibre d'énergie dans le plasma. La sonde et son circuit d'analyse doit être adaptés à chaque cas pratique pour des mesures fiables. Enfin, les paramètres étant obtenus à partir de dérivés secondes de la caractéristique de la sonde, ceux-ci sont très sensibles aux légères distorsions causées par les diverses sources de bruit comme la radio-fréquence des générateurs par exemple.

La figure 1.23 montre un exemple de construction de sonde qui minimise les perturbations dans le plasma. En particulier, le porte-sonde doit être conçu suffisamment fin. Un anneau ( $P_2$ ) de référence peut être utilisé afin de supprimer les problèmes de bruit radio-fréquence.

Par conséquent, bien que la sonde de Langmuir permette en théorie la mesure d'un grand nombre de paramètres plasmas, leur mesure fiable est extrêmement délicate. De plus, elle est difficile à appliquer à notre réacteur qui comprend des parois isolantes et pose des problèmes de contamination de la sonde. C'est pourquoi nous privilégions la sonde Hairpin. Bien qu'elle soit limitée aux mesures de densités électroniques, cette sonde est beaucoup moins sensible aux phénomènes de gaine (gaine haute-fréquence) et son interprétation est beaucoup plus simple.

### 1.8.6 Détection d'électrons par sonde résonnante micro-onde "Hairpin"

La sonde Hairpin est un résonateur micro-onde quart d'onde en forme de U capable de déterminer la permittivité diélectrique du milieu dans lequel il est plongé. R. L. Stenzel a été le premier à utiliser ce type de sonde en 1975 [STENZEL [1976]] dans le cas d'un plasma froid faiblement magnétisé. Dans les plasmas, la densité électronique est liée à la permittivité diélectrique. En ce qui concerne les plasmas froids basse pression que nous considérons dans ce travail, nous avons :

$$\epsilon = 1 - \frac{f_p^2}{f^2} \quad (1.55)$$

avec  $f_p$  la fréquence plasma définie par la formule 1.24 et  $f$  la fréquence d'une onde se propageant dans le plasma. Dans le cas de la sonde Hairpin, il s'agit de la fréquence d'excitation de la sonde.

Les sondes Hairpin sont donc capables de mesurer les densités électroniques d'un plasma froid basse pression. Au cours des années, leurs possibilités ont été étendues à d'autres types de plasmas tels que les plasmas froids magnétisés. Bien que les sondes de

Langmuir peuvent également mesurer les densités électroniques, les sondes Hairpin sont plus simples d'utilisation et plus fiables.

Il existe deux types de sonde Hairpin (figure 1.25 et figure 1.24) : les sondes en transmission et les sondes en réflexion [R.B. PIEJAK et STENBERG [2004]].

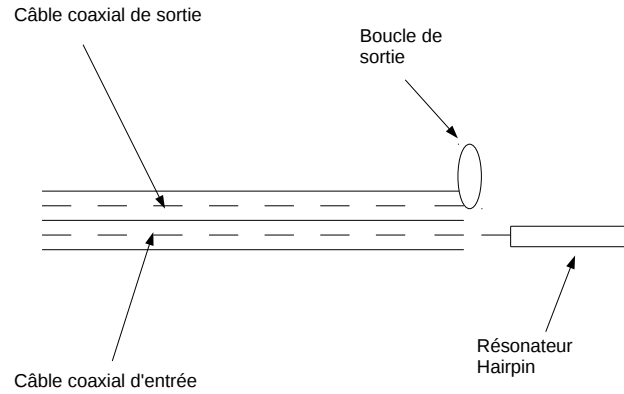


FIGURE 1.23 – Schéma de la sonde hairpin en transmission

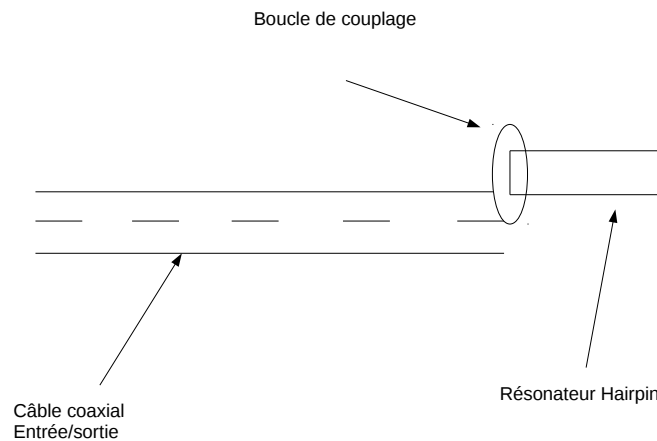


FIGURE 1.24 – Schéma de la sonde hairpin en réflexion

Dans le cas de la sonde en transmission, deux câbles coaxiaux sont utilisés. Le premier câble sert à injecter un courant micro-ondes de faible amplitude dans le résonateur hairpin. En réponse à ce courant, la sonde hairpin émet un champ magnétique. Le résonateur présente une résonance pour une fréquence particulière liée à la permittivité diélectrique du milieu dans lequel la sonde est plongée. Cette fréquence de résonance est donnée par la formule 1.56 :

$$\omega_{res} = \frac{\pi c}{2l\sqrt{\epsilon}} \quad (1.56)$$

où  $l$  est la longueur du résonateur hairpin et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique du milieu dans lequel la sonde est plongée.

Lorsque la fréquence du courant injecté dans la sonde est égale à cette fréquence de résonance, l'amplitude du champ magnétique produit par le résonateur augmente considérablement.

Une partie de ce champ magnétique est détectée à l'aide d'une petite boucle couplée au résonateur hairpin. Cette boucle génère un courant dans un câble coaxial de sortie. Il suffit ensuite d'observer le signal à l'oscilloscope.

Dans le cas de la sonde par réflexion, un seul câble coaxial est utilisé. La résonance du résonateur reste identique à celle de la sonde par transmission. Ce modèle est intéressant car utiliser un seul câble permet de limiter la perturbation que la sonde engendre dans le plasma. Nous nous intéresserons donc par la suite à ce type de sonde.

L'électronique qui permet d'alimenter la sonde et de détecter le signal de sortie se compose d'un générateur micro-onde accordable, d'un coupleur directionnel et d'un oscilloscope. Le générateur micro-onde doit pouvoir balayer en fréquence une plage donnée, par exemple [2 – 5] GHz, qui contient la fréquence de résonance. Le port d'entrée d'un coupleur directionnel, dont le but est de séparer l'onde réfléchie dans la sonde de l'onde d'entrée, est placé entre la sortie du générateur et l'entrée de la sonde hairpin. Le signal de la sonde est détecté par le port de réflexion du coupleur. On affiche ce signal sur un oscilloscope. Il s'agit de l'amplitude de l'onde réfléchie en fonction de la fréquence micro-onde injectée dans la sonde.

Le résonateur hairpin est en général un fil de tungstène. Comme tout conducteur, une gaine se forme autour de lui. Par conséquent, les densités électroniques mesurées par la sonde et qui proviennent de la gaine sont plus faibles que dans le plasma. L'erreur qui est faite dépend de la taille de la gaine. Des corrections peuvent être faites pour éviter ce problème [R.B. PIEJAK et STENBERG [2004]]. L'erreur de mesure ne dépasse cependant pas les 15 pourcent dans les plasmas froids basse pression.

La sonde hairpin est un dispositif intéressant pour des mesures fiables de densités électroniques. Elle permet d'effectuer des mesures résolues aussi bien spatialement que temporellement. Il est donc possible de dresser le profil radial de densité électronique. La résolution temporelle permet quant à elle de mesurer des variations rapides de densités.

## 1.9 Objectifs et organisation de la thèse

Comme nous l'avons mentionné dans la section 1.7, le développement des nouvelles générations de réacteurs plasmas, en particulier du type inductif, passe par une compréhension approfondie des processus réactionnels de ces plasmas. Cette compréhension s'effectue à travers l'amélioration des modèles numériques destinés à représenter les réacteurs et les plasmas qu'ils contiennent. Les modèles doivent rendre compte des processus plasmas avec une précision suffisante tout en englobant un grand nombre de dispositifs différents. Leur validation ou correction nécessite un important travail expérimental. Il s'agit de fournir un ensemble complet de mesures, de préférence effectué sur un seul et même réacteur, à comparer avec l'ensemble des données de sortie des modèles. Cette comparaison doit permettre de mieux comprendre les sources d'échec ou de réussite des modèles et, par conséquent, d'identifier les mécanismes réactionnels pertinents.

Les modèles globaux et fluides 2 – D récents sont développés pour fournir un grand nombre de paramètres plasmas théoriques. Ces paramètres sont souvent exposés en fonction de la puissance RF injectée ou de la pression. Les tendances en fonction de la puissance injectée prévues par les modèles sont souvent correctes. Cependant, les modèles échouent à reproduire avec précision les tendances expérimentales en fonction de la pression.

Une des raisons de cet échec est le manque de données expérimentales précises pour la confrontation des modèles. En effet, il existe déjà un certain nombre de travaux expérimentaux dans le cas des plasmas à couplage inductif mais très peu fournissent des tendances précises des paramètres plasmas en fonction de la pression. De plus, certains de ces travaux ont été effectués sur des réacteurs parfois très différents. Cela complique la comparaison.

Une autre raison de cet échec peut être la négligence ou la mauvaise prise en compte de certains mécanismes réactionnels du plasma. Par exemple, dans le cas de l'oxygène pur, les modèles négligent totalement la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire. Cela peut conduire, comme nous le verrons au chapitre 3, à négliger les densités d'ions négatifs du plasma. Ce type de négligence survient le plus souvent lorsqu'il n'existe aucune donnée expérimentale dans la littérature. Dans notre exemple, il n'existait aucune mesure jusqu'à maintenant de l'excitation vibrationnelle de l'oxygène moléculaire.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons alors de mesurer un ensemble complet de paramètres plasmas en mettant l'accent sur leurs tendances en fonction de la pression. Certains de ces paramètres (décrits plus bas) ont déjà été mesurés. Il s'agit alors d'établir avec plus de soins leurs tendances en fonction de la pression. D'autres en revanche, n'ont jamais été mesurés. Ces nouvelles mesures permettront alors d'inclure plus de mécanismes réactionnels dans les modèles.

Nous nous proposons également d'effectuer une comparaison systématique des résultats expérimentaux avec les prévisions issues des modèles numériques. Ce travail nous permettra de mettre en évidence les échecs et les réussites de ces modèles tout en dégageant des pistes d'améliorations.

Une bonne approche pour ce travail est d'étudier un réacteur à la géométrie et au système d'excitation du plasma très simples. Nous étudierons notamment un réacteur cylindrique de type TCP avec une seule bobine plate posée au sommet du réacteur (voir description au chapitre 2). Aucun substrat ne sera introduit dans le réacteur de manière à mettre en évidence les caractéristiques fondamentales du plasma seul. Nous utiliserons en outre des gaz diatomiques simples :  $Cl_2$  et  $O_2$ . Les plasmas produits dans ces gaz ont plusieurs avantages. D'une part, ce sont des archétypes des plasmas de gravure. Leur étude permet de mettre en évidence les propriétés essentielles (dissociation, densités de neutres, interaction aux surfaces, ions négatifs, excitation vibrationnelle et rotationnelle...) que partagent un grand nombre de plasmas, même les plus complexes comme les fluorohydrogénocarbones. D'autre part, beaucoup de techniques existent pour mesurer leurs paramètres plasmas, ce qui n'est pas forcément le cas de plasmas plus complexes à moins de mettre en œuvre des dispositifs expérimentaux compliqués et qui nécessitent des installations dédiées (spectrométrie de masse). Ajoutons en plus que les plasmas de  $Cl_2$  et  $O_2$ , bien que simples, sont très utilisés dans l'industrie et certains modèles les étudient spécifiquement. Ainsi, notre étude expérimentale permettra une validation fine de

ces modèles et de comprendre plus en profondeur la physique de ces plasmas. Nous étudierons d'abord le cas des gaz purs avant de tenter de comprendre le cas des mélanges.

Les densités d'atomes comme  $Cl$  et  $O$  seront mesurées par TALIF en utilisant une calibration absolue spécifique à chacune de ces espèces. La méthode par TALIF est particulièrement avantageuse car elle permet de mesurer les densités de neutres avec une bonne précision, une grande résolution spatio-temporelle et en utilisant un seul type de laser. Elle permet en outre de mesurer les coefficients de recombinaison aux parois de ces atomes en analysant leurs temps de décroissance au centre du réacteur. En utilisant des diodes lasers aux largeurs spectrales faibles devant la largeur Doppler des atomes étudiés, nous effectuerons des mesures de température du gaz. Ces mesures se feront au centre du réacteur par une méthode TALIF mais aussi de manière intégrée sur tout le diamètre du réacteur par des mesures d'absorbance.

Les densités moléculaires ( $Cl_2$ ,  $O_2$ ) nous intéressent également. Leur connaissance, avec les densités d'atomes, permet de déterminer la dissociation du plasma. Nous désirons de plus connaître leurs excitations rotationnelles et vibrationnelles. En supposant que les transferts d'énergie entre les degrés de rotation et de translation des molécules étudiées sont suffisamment importants, ce qui est le cas ici, la température rotationnelle fournit directement la température du gaz qui est importante pour une bonne appréciation des processus réactionnels. La température vibrationnelle des molécules est intéressante dans le sens où les sections efficaces de réaction des molécules avec les électrons changent avec elle. En particulier, les vibrations influent grandement sur les taux de production des réactions d'attachement dissociatif et d'ionisation par impact électronique. Une température vibrationnelle importante peut conduire à une production plus importante que prévue d'ions négatifs ou d'atomes neutres. La dynamique du plasma dépend donc de ces températures. Pour mesurer tous ces paramètres, nous avons développé au sein de l'équipe un nouveau type de diagnostic de spectroscopie d'absorption large-bande (description au chapitre 2). Ce diagnostic permettra de mesurer d'un seul coup les densités d'un grand nombre d'espèces dans différents états rotationnels et vibrationnels.

La densité électronique est un paramètre fondamental en physique des plasmas. Les électrons sont en effet responsables du maintien du plasma. Leurs collisions avec les molécules neutres produisent la plupart des espèces neutres réactives et des ions dans le plasma. La densité des ions, positifs notamment, est importante car elle impacte directement la gravure. On souhaite donc mesurer ces densités. La sonde de Langmuir semble toute indiquée car elle peut mesurer tous ces paramètres. Cependant, nous avons vu dans la section concernée que ces sondes étaient délicates à utiliser en raison de problèmes de contamination et d'interférences avec la source radio-fréquence. Nous avons donc opté pour la sonde Hairpin, bien plus simple d'utilisation et aussi bien plus fiable. Telle quelle, elle ne mesure cependant que la densité électronique. Pour mesurer les densités d'ions négatifs, elle doit être combinée à un laser  $Nd : YAG$  quadruplé en fréquence ( $266 \text{ nm}$ ). Les ions négatifs sont alors détectés par photo-détachement.

Le chapitre 2 présente le réacteur ainsi que l'ensemble des diagnostics utilisés dans le cadre de cette thèse. Les chapitres 3 et 4, présenteront les résultats obtenus respectivement en  $O_2$  et  $Cl_2$ . Ces résultats sont comparés avec certaines mesures déjà présentes dans la littérature et avec les prévisions des modèles numériques les plus avancés. Le chapitre 5 sera la synthèse de ce travail et servira de conclusion.



## 1.10 Références

- 2005, «Particle simulation of plasmas : review and advances», *Plasma Physics and controlled Fusion*, vol. 47, p. 231–260. [42](#)
- AHEDO, E. 2011, «Plasma for space propulsion», *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 53, p. 124037. [5](#)
- APPEL, W. «Mathématiques pour la physique et les physiciens», . [14](#)
- ARNS, R. 1998, «The other transistor : Early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor», *Engineering Science and Education Journal*, vol. 7, p. 233–240. [6](#)
- BIRDSALL, C. 1991, «Particle-in-cell charge particle simulations, plus monte-carlo collisions with neutral atoms, pic-mcc», *IEEE Transactions on Plasma*, vol. 19, p. 65–85. [42](#)
- CHANTRY, P. 1987, «A simple formula diffusion calculations involving wall reflection and low density», *Journal of Applied Physics*, vol. 62. [41](#)
- CHEN, F. 2001, «Langmuir probe analysis for high density plasmas», *Physics of Plasmas*, vol. 8, p. 3029–3041. [50](#)
- CHRISTOPHOROU, L. et J. OLTHOFF. 1999, «Electron interactions with cl<sub>2</sub>», *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 28, p. 131. [35](#)
- COBURN, J. et H. WINTERS. 1978, «Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry-an important effect in plasma etching», *Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 3189–3196. [20](#)
- COBURN, J. W. et M. CHEN. 1980, «Optical emission spectroscopy of reactive plasmas : A method for correlating emission intensities to reactive particle density», *Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 3134–3136. [46](#)
- D.A. TONELI, M. R., R.S. PESSOA et J. GUDMUNDSSON. 2015, «A volume averaged global model study of the influence of the electron energy distribution and the wall material on an oxygen discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, p. 495203. [41](#), [42](#)
- DELCROIX, J. et A. BERS. 1994, «Physique des plasmas», *CNRS-Editions*. [10](#), [12](#), [14](#), [15](#), [17](#)
- DEMTRÖDER, W. 1981, «Laser spectroscopy : Experimental techniques», *Springer*. [48](#)
- EZEKIEL, S. et R. WEISS. 1968, «Laser-induced fluorescence in a molecular beam of iodine», *Physical Review Letters*, vol. 20, p. 91–93. [47](#)
- F. GABORIAU, M.-C. P., G. CARTRY et C. CARDINAUD. 2006, «Etching mechanisms of *si* and *siO<sub>2</sub>* in fluorocarbon icp plasmas : analysis of the plasma by mass spectrometry, langmuir probe and optical emission spectroscopy», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, p. 1830–1845. [45](#)
- GALEJS, A. et C. KUYATT. 1978, «Focusing and dispersing properties of a stigmatic crossed-field energy analyzer», *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 15, p. 865–867. [45](#)

- G.E. MORFILL, M. K. et J. ZIMMERMANN. 2009, «Focus on plasma medicine», *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 115 011. [5](#)
- GODYAK, V. 2011, «Electrical and plasma parameters of icp with high coupling efficiency», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 20, p. 025 004. [24](#), [27](#)
- GRAVES, D. 1994, «Plasma processing», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 22, p. 31–42. [19](#)
- GROVE, W. 1852, «On the electro-chemical polarity of gases», *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, vol. 142, p. 87–101. [9](#)
- GUDMUNDSSON, J. et M. LIEBERMAN. 1998, «Model and measurements for a planar inductive oxygen discharge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 1–12. [37](#)
- H. H. YUE, R. J. M., S. J. QIN et M. GATTO. 2000, «Fault detection of plasma etchers using optical emission spectra», *IEEE Transactions on semiconductor manufacturing*, vol. 13, p. 374–385. [46](#)
- H.C. KIM, F. I. et J. LEE. 2005, «Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges : benchmarks and kinetics effects», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, p. 283–301. [40](#)
- HEUBERGER, A. 1986, «X-ray lithography», *Microelectronic Engineering*, vol. 5, p. 3–38. [7](#)
- DE HOFFMANN, E. et V. STROOBANT. 2007, «Mass spectrometry : principles and applications», . [44](#)
- HOPWOOD, J. 1992, «Review of inductively-coupled plasmas for plasma processing», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, p. 109–116. [24](#)
- HÄNSCH, T. 1972, «Repetitively pulsed tunable dye laser for high resolution spectroscopy», *Applied optics*, vol. 11, p. 895–898. [47](#)
- IRVING, S. 1971, *Solid state Technology*, vol. 14, p. 47–51. [8](#)
- J. BENEDIKT, D. E., A. HECIMOVIC et A. VON KEUDELL. 2012, «Quadrupole mass spectrometry of reactive plasmas», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45. [44](#)
- J. D. ALLEN JR, G. K. S., J. D. DURHAM et W. DEEDS. 1976, «A new electron spectrometer design : Ii», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, p. 395–410. [45](#)
- J-W. LEE, Y. L., S.H. AN et H. CHANG. 2016, «Development of multiple inductively coupled plasma sources using coaxial transmission line for large-area processes», *Current Applied Physics*, vol. 16, p. 415–420. [27](#)
- J.P. BOOTH, Y. A. et N. SIRSE. 2012, «Absolute atomic chlorine densities in a  $cl_2$  inductively-coupled plasma by two-photon laser induced fluorescence with a new calibration method», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, p. 195–201. [48](#)
- J.S. SEO, T. K. et G. YEOM. 2015, «Characteristics of pulsed dual frequency inductively coupled plasma», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, p. 01AA10. [27](#)

- J.W. LEE, H. C., Y.S. LEE et S. AN. 2014, «On the possibility of the multiple inductively coupled plasma and helicon plasma sources for large area processes», *Physics of Plasmas*, vol. 21, p. 083 502. 27
- K. AUMAILLE, B. G., A. GRANIER et G. TURBAN. 2001, «Mass spectrometric investigation of the positive ions formed in low-pressure oxygen/tetraethoxysilane and argon/tetraethoxysilane plasmas», *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 5227–5229. 45
- K. NIEMI, V. V. D. G. et H. DÖBELE. 2001, «Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 34, p. 2330–2335. 48
- K. NIEMI, V. V. D. G. et H. DÖBELE. 2005, «Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an rf-excited atmospheric pressure plasma jet», *Plasma sources science and technology*, vol. 14, p. 375–386. 48
- KRUPENIE, P. 1972, «The spectrum of molecular oxygen», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, p. 423. 35
- KUSHNER, M. 2009, «Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 194 013. 5, 40, 44
- L. MAUER, J. T., H. ITZKOWITZ. «Process control of wet etching for silicon wafer thinning», *Solid State Equipment Corporation*. 8
- L. TONKS, I. L. 1929, «A general theory of the plasma of an arc», *The Physical Review*, vol. 34, p. 627–635. 9
- LANDAU, L. et E. LIFCHITZ. 1969, «Physique théorique : mécanique quantique», *Mir Editions*. 11, 28
- LANDAU, L. et E. LIFCHITZ. 1998, «Physique théorique : physique statistique», *Ellipses*. 14
- LANDAU, L. et E. LIFCHITZ. 2012, «Physique théorique : mécanique classique», *Ellipses*. 11, 12
- LANGMUIR, I. 1928, «Oscillations in ionized gases», *The General Electric Company*, vol. 14, p. 627–635. 9, 17, 50
- LIEBERMAN, M. et S. ASHIDA. 1996, «Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 5, p. 145–158. 41
- LILIENFELD, J. 1928, «Device for controlling electric current», *US Patent 1 900 018*. 6
- LYMBEROPOULOS, D. et D. ECONOMOU. 1995, «Two-dimensional simulation of polysilicon etching with chlorine in a high density plasma reactor», *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 23, p. 573–580. 41
- M. FOUCHER, E. C. P. C., D. MARINOV et J.-P. BOOTH. 2015, «Highly vibrationally excited o<sub>2</sub> molecules in low-pressure inductively-coupled plasmas detected by high sensitivity ultra-broad-band optical absorption spectroscopy», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, p. 042 001. 49

- M. HEAVEN, T. M. et R. FREEMAN. 1982, «Two-photon absorption laser-induced fluorescence detection of cl atoms», *Chemical Physics Letters*, vol. 86, p. 458–462. [47](#), [48](#)
- M.A. LIEBERMAN, A. L. 1994, «Principles of plasma discharges and materials processing», *Cambridge University Press*. [7](#), [12](#), [18](#), [20](#), [24](#), [28](#), [50](#)
- MUTSUKURA, N. et K.-I. AKITA. 1999, «Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous cnx films prepared in ch4/n2 rf discharge», *Thin Solid Films*, vol. 349, p. 115–119. [50](#)
- N. HOSOKAWA, R. M. et T. ASAMAKI. 1974, «Rf sputter-etching by fluoro-chloro-hydrocarbon gases», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 2. [20](#)
- OKUMURA, T. «Inductively-coupled plasma sources and applications», *Physics Research International*, vol. 2010. [24](#), [25](#), [27](#)
- P. CHABERT, J. R., J.L. RAIMBAULT et A. PERRET. 2004, «Suppression of the standing wave effect in high-frequency capacitive discharges using a shaped electrode and a dielectric lens : self-consistent approach», *Physics of Plasmas*, vol. 11, p. 4081. [24](#)
- P. DOWNIE, D. J. R. et I. POWIS. 1995, «Parallel, multichannel energy and angle resolving electrostatic electron analyzer», *Review of Scientific Instruments*, vol. 66. [45](#)
- P. F. KURUNCZI, J. G. et V. M. DONNELLY. 2006, «Plasma-surface reactions at a spinning wall», *Physical Review Letters*, vol. 96. [45](#)
- PITTS, R. 1990, «Experimental tests of langmuir probe theory for strong magnetic fields», *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 32, p. 1237–1248. [50](#)
- P.L.G. VENTZEK, R. H. et M. KUSHNER. 1993, «Two-dimensional modeling of high plasma density inductively coupled sources for materials processing», *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 12, p. 461–476. [41](#)
- R. RAMOS, M. T., G. CUNGE et N. SADEGHI. 2008, «Absorption spectroscopy in bcl3 inductively-coupled plasmas», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, p. 115 205. [49](#)
- R.A. STEWART, D. G., P. VITELLO et L. BERRY. 1995, «Plasma uniformity in high-density inductively coupled plasma tools», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 4, p. 36–46. [24](#)
- R.B. PIEJAK, R. G., V.A. GODYAK et N. STENBERG. 2004, «The hairpin resonator : A plasma density measuring technique revisited», *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 3785. [52](#), [54](#)
- S. NISHIDA, A. Y., T. SHIIMOTO et K. TAKAHASHI. 1986, «Epitaxial growth of silicon by photochemical vapor deposition at a very low temperature of 200 c», *Applied Physics Letters*, vol. 49, p. 79–81. [7](#)
- SOROKIN, P. et J. LANKARD. 1966, «Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine», *IBM J. Res. Develop.*, vol. 10, p. 95. [47](#)
- STALLINGS, W. 2010, «Computer organization and architecture», . [6](#)

- STARIKOVSKAIA, S. 2006, «Plasma assisted ignition and combustion», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, p. 265–299. [5](#)
- STENZEL, R. 1976, «Microwave resonator probe for localized density measurement in weakly magnetized plasmas», *Review of Scientific Instrumentation*, vol. 47, p. 5. [52](#)
- T. ONO, C. T. et S. MATSUO. 1984, «Electron cyclotron resonance plasma deposition technique using raw material supply by sputtering», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 23, p. 534–536. [19](#), [24](#)
- TAKECHI, S. et S. SHINOHARA. 1999, «Role of electron thermal motion in evanescent electromagnetic wave structure of inductively coupled plasma», *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, p. 148–150. [26](#)
- THOMSON, J. J. 1913, «Rays of positive electricity», *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 89, p. 1–20. [44](#)
- THORSTEINSSON, E. et J. GUDMUNDSSON. 2010, «The low pressure cl<sub>2</sub>/o<sub>2</sub> discharge and the role of clo», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19, p. 055 008.
- V. VAHEDI, G. D. et T. ROGNLIEN. 1993, «Capacitive rf discharges modelled by particle-in-cell monte carlo simulation. i analysis of numerical techniques», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 2, p. 4. [42](#)
- V.A. GODYAK, R. P. et B. ALEXANDROVICH. 1992, «Measurements of electron energy distribution in low-pressure rf discharges», *Plasma Sources Science and Technologie*, vol. 1, p. 36–58. [50](#)
- V.M. DONNELLY, A. K. 2013, «Plasmas etching : Yesterday, today and tomorrow», *Journal of Vacuum Science and Technology : A*, vol. 31, n° 050825, p. 1–48. [5](#), [8](#), [19](#), [23](#), [46](#)
- W.K. BISCHER, B. P. et D. CROSLY. 1981, «Two-photon laser-induced fluorescence in oxygen and nitrogen atoms», *Chemical Physics Letter*, vol. 82, p. 1. [48](#)
- W.R. HARSHBARGER, T. M., R.A. PORTER et P. NORTON. 1977, «A study of the optical emission from an rf plasma during semiconductor etching», *Applied Spectroscopy*, vol. 31, p. 201–207. [46](#)
- Y.J. KIM, W. H. Y. H., S.H. HAN. 2003, «Development of a large-area, multi-helicon rectangular plasma source for tft-lcd processing», *Thin Solid Films*, vol. 435, p. 270–274. [24](#)
- ZARE, R. et P. DAGDIGIAN. 1974, «Tunable laser fluorescence method for product state analysis», *Science*, vol. 185, p. 739–747. [47](#)

# Chapitre 2

## Description des dispositifs expérimentaux

### Sommaire

---

<b>2.1 Le réacteur</b> . . . . .	<b>63</b>
<b>2.2 Techniques de diagnostic</b> . . . . .	<b>64</b>
2.2.1 Spectroscopie d'absorption large-bande et haute sensibilité . . . . .	64
2.2.2 Fluorescence induite par laser . . . . .	68
2.2.3 La fluorescence et l'absorption induites par diode laser : mesures de la température du gaz . . . . .	70
2.2.4 La sonde Hairpin . . . . .	74
<b>2.3 Références</b> . . . . .	<b>75</b>

---

Dans ce second chapitre, nous décrivons en détails le réacteur et les diagnostics expérimentaux que nous avons utilisés dans ce travail.

## 2.1 Le réacteur

La figure 2.1 est une vue en coupe du réacteur plasma.

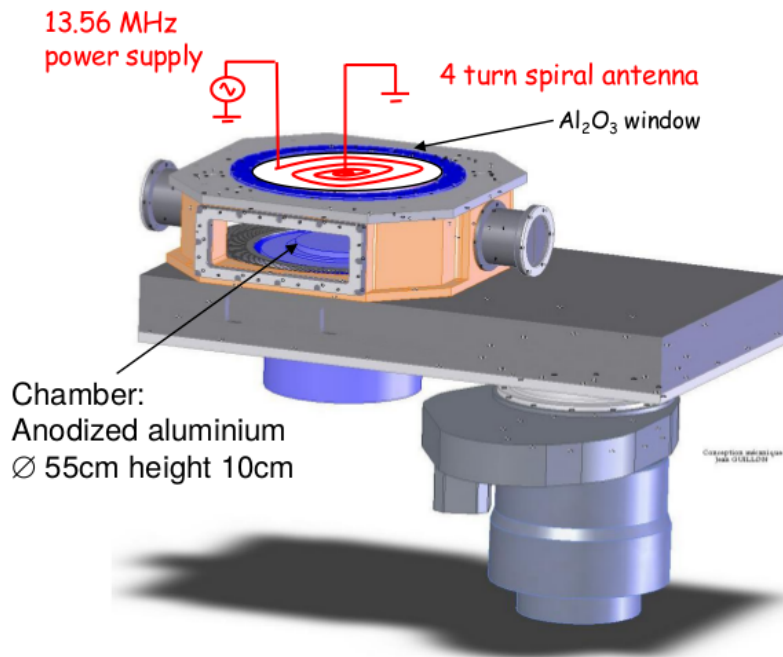


FIGURE 2.1 – Vue de profil du réacteur plasma

Ce réacteur est une chambre cylindrique en aluminium anodisé de 55 *cm* de diamètre interne et de 10 *cm* de hauteur. Une bobine en cuivre plate de quatre tours est disposée au-dessus d'une fenêtre diélectrique en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le diamètre de la bobine est de 12 *cm*. Le cuivre constituant ses spires a une épaisseur de 0.6 *cm* et une largeur de 1 *cm*. Un générateur radio-fréquence à 13.56 MHz (Advanced Energy RFX600) permet d'injecter des puissances contenues dans la plage [20 – 550] W à travers la bobine. Il est possible de contrôler l'allumage du générateur par une alimentation externe de + 5 V. Une boîte d'accord, dont le schéma électrique est présenté en figure 2.2, est placée entre le générateur et la bobine. Elle est constituée de deux capacités réglables (ITT Jennings C<sub>1</sub> = 7 – 1000 pF et C<sub>2</sub> = 25 – 500 pF) et d'une capacité de terminaison constante (ITT Jennings C<sub>3</sub> = 150 pF). Cette dernière permet de limiter l'amplitude de la tension RF et donc de limiter le couplage capacitif dans le réacteur. Le sommet du réacteur est amovible afin de permettre les opérations de maintenance dans la chambre ou de régler finement les diagnostics expérimentaux.

Les gaz (Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HBr, H<sub>2</sub>) sont injectés par un orifice pratiqué à travers le couvercle du réacteur. Leur débit, variant entre [1 – 100] *sccm*, est régulé par des débit-mètres (Brooks Instruments). Les gaz sont évacués par un système de pompage composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire capables de créer un vide secondaire de l'ordre de 10<sup>-6</sup> *bar*. La pression des gaz, généralement comprise entre [5 – 100] *mTorr* est mesurée à l'aide d'un baratron (MKS Instruments). Les pressions dans le réacteur sont régulées

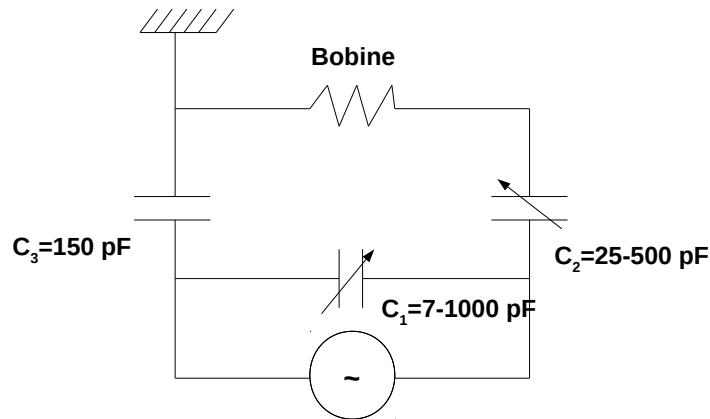


FIGURE 2.2 – Schéma électrique de la boîte d'accord utilisée

par une valve tiroir située au-dessus de la pompe turbo-moléculaire et dont l'ouverture est contrôlée par un boîtier de commande.

Le réacteur ne comporte pas de porte-substrat. Celui-ci est remplacé par une plaque en aluminium anodisé.

L'avant et l'arrière du réacteur sont munis de vitres rectangulaires en Pyrex de 30 X 5 *cm*. Les côtés sont quant à eux dotés de fenêtres en silice UV qui permettent le passage d'un faisceau laser, de radiations optiques. Elles peuvent être retirées pour également permettre le passage de sondes à l'intérieur du réacteur.

## 2.2 Techniques de diagnostic

Nous passons maintenant à la description des techniques expérimentales employées.

### 2.2.1 Spectroscopie d'absorption large-bande et haute sensibilité

La figure 2.3 est un schéma du montage de spectroscopie d'absorption large-bande que nous avons développé et utilisé dans cette thèse.

Le montage utilise une source lumineuse consistant en un plasma entretenu par laser (LDLS, Energetiq EQ-99) (voir figure 2.4). Dans cette source, une lumière de très haute intensité provient d'un plasma de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre amorcé par une impulsion de tension créée entre deux électrodes. Une fois la décharge démarrée, un faisceau laser continu vient l'entretenir. Cette source lumineuse a une très grande brillance sur un large spectre (200 – 2000 *nm*) et une bonne stabilité temporelle grâce à la petite taille du plasma qui évite les gradients de température et les effets de convection.

La lumière divergente de cette source est collimatée par un miroir parabolique de 50 *mm* de focale (Thorlabs - Aluminium avec revêtement en  $\text{MgF}_2$ ). Le faisceau collimaté parallèle résultant fait 25 *mm* de diamètre et traverse le réacteur en son milieu. Un autre



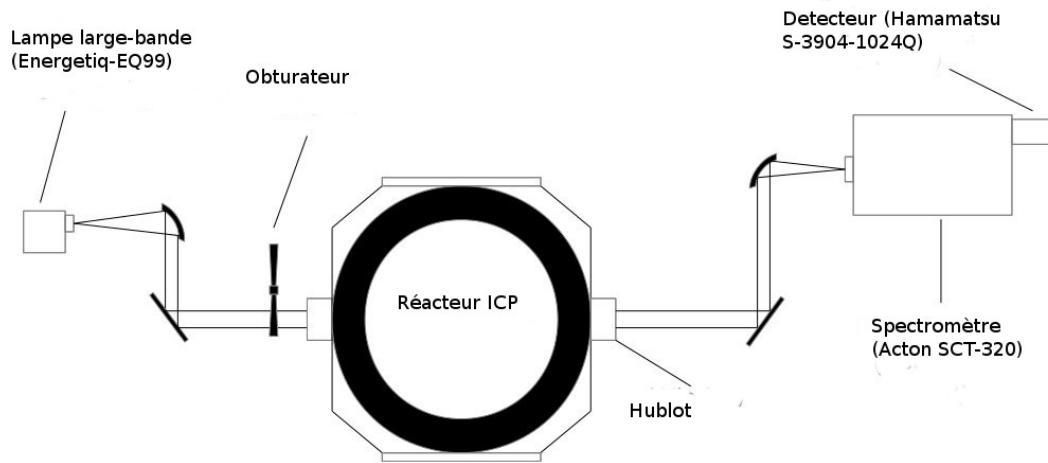


FIGURE 2.3 – Schéma du montage de spectroscopie d'absorption large-bande

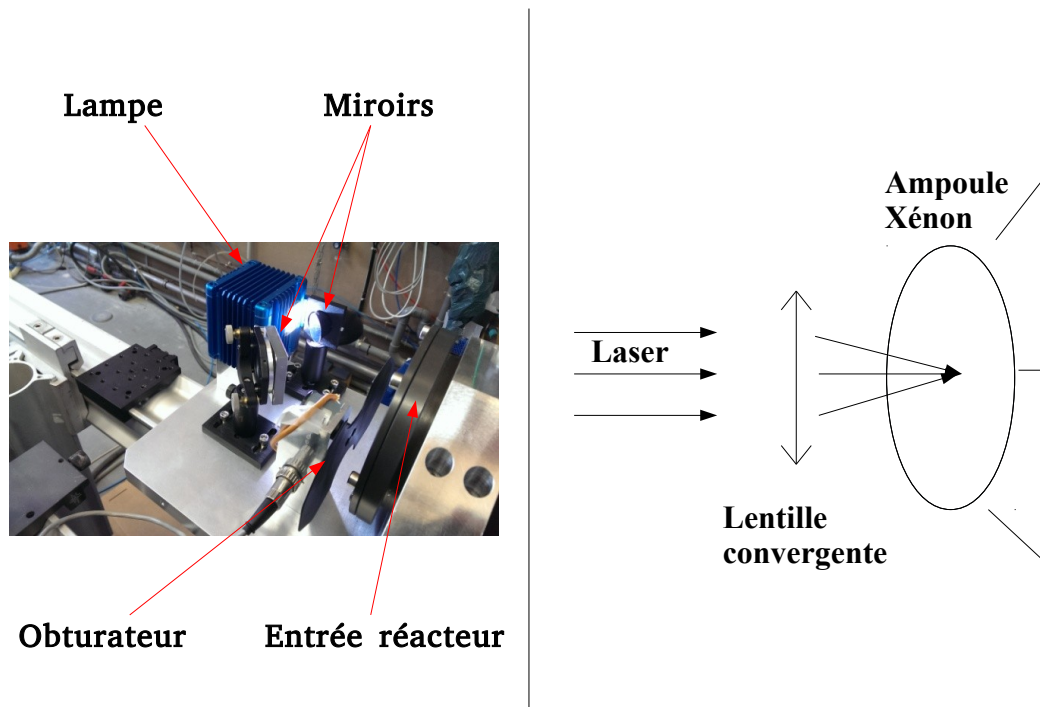


FIGURE 2.4 – Photo de la partie lampe+optiques du diagnostic (gauche). Fonctionnement schématique de la lampe (droite).

miroir parabolique (Thorlabs) focalise ensuite le faisceau sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Acton SCT-320). Celui-ci est corrigé pour les aberrations chromatiques et de coma. Enfin, la lumière dispersée est détectée par une barrette de 1024 photodiodes NMOS avec une bonne sensibilité dans l'ultraviolet (Hamamatsu- S3904-1024Q). Chaque photodiode consiste en un rectangle de  $25 \mu m$  de largeur sur  $2.5 mm$  de hauteur. Le spectromètre dispose de trois réseaux différents ( $2400$ ,  $1200$  et  $300 g/mm$ ) pour des résolutions spectrales maximales de  $0.05$ ,  $0.20$  et  $0.35 nm$  et des plages spectrales de  $31$ ,  $63$  et  $251 nm$  respectivement. La calibration des réseaux a été effectuée à l'aide d'une lampe spectrale au mercure (UVP Pen-Ray Hg). La fente du spectromètre ne dépasse jamais les  $50 \mu m$  de largeur de façon à conserver le maximum de résolution. La largeur utilisée dépend du type de réseau. Par exemple, pour le réseau à  $300 g/mm$ , une largeur de  $15 \mu m$  est suffisante pour saturer le détecteur ( $2^{16}$  coups au maximum correspond à  $10^8$  photo-électrons pour un temps d'exposition de  $30 ms$ ). Le montage optique est entouré des deux côtés (lampe + détection) d'un film plastique étanche dans lequel de l'azote est injecté. Cette opération est nécessaire pour diminuer la quantité d'oxygène moléculaire responsable d'une production d'ozone sous l'effet des photons UV émis par la lampe.

Afin d'effectuer les mesures d'absorption, un obturateur permet de bloquer le faisceau collimaté. Cet obturateur, l'allumage/extinction du plasma et la détection des spectres sont contrôlés et synchronisés par ordinateur. Le temps d'exposition du détecteur est réglé sur  $30 ms$ .

La procédure d'acquisition s'opère en cycles de quatre temps.

1.  $L_1(\lambda)$  = plasma allumé, faisceau non-bloqué
2.  $L_2(\lambda)$  = plasma éteint, faisceau non-bloqué
3.  $L_3(\lambda)$  = plasma allumé, faisceau bloqué
4.  $L_4(\lambda)$  = plasma éteint, faisceau bloqué

Au cours de l'étape  $L_1(\lambda)$ , les photons issus de la lampe sont absorbés par le plasma. L'étape  $L_3(\lambda)$  a pour but de déterminer l'émission du plasma afin de la soustraire. L'étape  $L_2(\lambda)$  sert à obtenir le spectre de référence de la lampe et l'étape  $L_4(\lambda)$  permet de mesurer le bruit de fond dans l'optique de le supprimer. À chacune de ces étapes, dix spectres sont enregistrés et le cycle entier est répété 125 fois. Cette accumulation permet d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit de l'expérience. En effet, pour des photo-électrons (photons détectés et convertis en électrons par le détecteur), le bruit statistique vaut  $\sqrt{N}$  où  $N$  désigne le nombre de photo-électrons accumulés. Le détecteur peut accumuler environ  $10^8$  photo-électrons en une fois, ce qui implique donc un bruit d'environ  $10^{-4}$ . Ce bruit est de l'ordre de grandeur de l'absorbance de transitions vibrationnelles et rotationnelles. Pour les voir facilement, il faut donc accumuler plus de photons. Notre procédure d'acquisition permet de le faire.

L'absorbance du plasma  $A(\lambda)$  est donnée par la formule :

$$\frac{I_T}{I_0}(\lambda) = \frac{L_1(\lambda) - L_3(\lambda)}{L_2(\lambda) - L_4(\lambda)} = \exp(-A(\lambda)) \quad (2.1)$$

Quatre secondes de délai séparent chaque étape de manière à ce que le plasma se stabilise ou que l'obturateur effectue son mouvement complet avant de prendre les mesures. Avant d'entamer les mesures, la source lumineuse doit chauffer pendant deux heures environ avant d'atteindre un équilibre complet. Une acquisition complète dure environ 15 minutes.

Afin de caractériser les performances du diagnostic, nous avons enregistré une série de spectres à vide (sans plasma dans le réacteur). Un exemple est montré en figure 2.5.

Il a été obtenu en utilisant le réseau à  $300 \text{ g/mm}$  avec une fente de  $15 \mu\text{m}$ . La longueur d'onde centrale est de  $330 \text{ nm}$ . Cet exemple permet de voir la stabilité du système sur une grande plage spectrale. De plus, ces conditions seront celles d'une grande partie des mesures réelles.

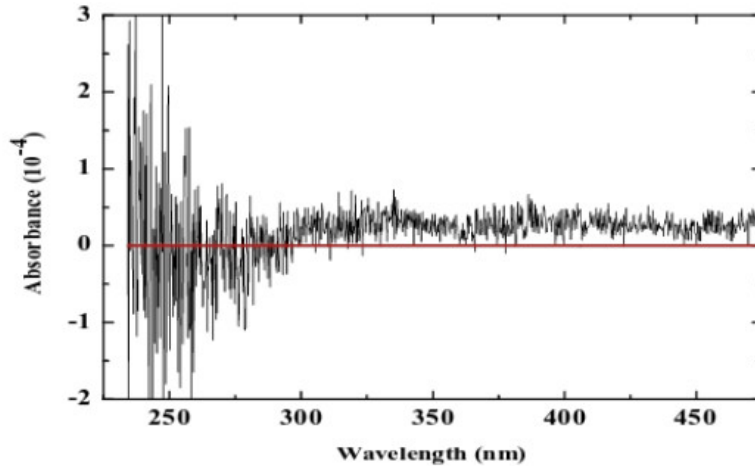


FIGURE 2.5 – Exemple de spectre à vide

Dans un cas idéal, nous devrions obtenir une ligne parfaitement plate égale à 0 (ligne rouge sur la figure). Mais en pratique, nous pouvons distinguer deux parties sur la figure 2.5. Au-dessus de  $280 \text{ nm}$ , la courbe montre des oscillations de haute-fréquence dont l'amplitude maximale est de  $1.3 \cdot 10^{-5}$  environ. En-dessous de  $280 \text{ nm}$  cette amplitude augmente fortement à cause de la dégradation du premier miroir parabolique à ces longueurs d'onde. La figure 2.6 permet de visualiser un spectre lumineux caractéristique de la lampe après traversée complète des optiques jusqu'au détecteur.

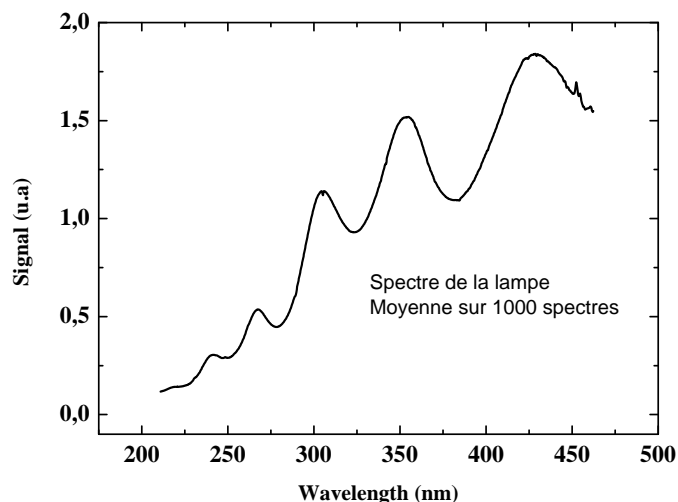


FIGURE 2.6 – Spectre lumineux caractéristique de la lampe

Le bruit peut être diminué dans cette région en augmentant la largeur de la fente ou le temps d'exposition du détecteur mais cela conduirait à une saturation du détecteur à plus hautes longueurs d'onde. Entre  $280$  et  $450 \text{ nm}$ , la ligne de base a des variations négligeables ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ ) comparées au bruit haute-fréquence. Les capacités de ce diagnostic

sont donc supérieures à ceux utilisant des lampes à arc classiques au xénon [J.P. BOOTH et SADEGHI [1998]]. En effet, avec ce type de lampes, les lignes de base pouvaient varier d'environ  $2 \cdot 10^{-3}$  sur des plages spectrales de seulement  $25 \text{ nm}$ . Avec notre dispositif expérimental, nous pouvons mesurer des absorbances aussi faible que  $10^{-4}$  ce qui donne accès aux spectres rovibrationnels des molécules. Notons toutefois que les spectres tout entiers peuvent avoir un décalage vertical d'amplitude  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Ce décalage est resté constant malgré des tentatives de le réduire par des moyens mécaniques ou logiciels. Nous supposons donc qu'il provient de l'électronique de lecture de la barrette de détection. Cependant ce n'est gênant que pour mesurer des spectres aux variations d'amplitude inférieures à  $2 \cdot 10^{-5}$ . Pour d'aussi faibles absorbances le système pourrait être sensiblement amélioré en ajoutant une cavité optique [S.E. FIEDLER et RUTH [2003]]. Cependant, la plage spectrale détectée serait en retour considérablement réduite.

Dans notre procédure d'acquisition, l'émission du plasma est déduite au cours de l'étape  $L_3(\lambda)$ . Cependant, même après accumulation, il est possible que de légères fluctuations de l'émission plasma viennent impacter les absorbances mesurées. Afin de nous assurer que cet effet est négligeable, nous avons comparé l'émission du plasma moyennée sur 500 spectres à l'émission de la lampe également moyennée sur 500 spectres. Sur le détecteur, l'intensité moyenne de la lampe est de l'ordre de  $10^8$  coups au-delà de  $280 \text{ nm}$  alors que celle du plasma est d'au maximum  $10^4$  coups. De plus, les variations (écart-type) avec la longueur d'onde de l'émission plasma sont extrêmement faibles (de l'ordre de 1000 coups). Par conséquent, les variations de l'émission plasma entraînent une incertitude négligeable sur les absorbances mesurées.

Les spectres d'absorption directement fournis par la procédure détaillée ci-dessus ne sont pas toujours les "vrais" spectres du plasma. En effet, notre spectre de référence  $L_2(\lambda)$  est obtenu lorsque le plasma est éteint. Le faisceau de la lampe traverse donc un gaz froid. Cependant, il est possible que ce gaz froid absorbe la lumière. C'est par exemple le cas du  $Cl_2$ . Les spectres d'absorption obtenus donnent alors l'absorption du plasma par rapport à l'absorbance du gaz. On les note  $A_{\text{plasma/gaz}}$ . Pour obtenir les "vrais" spectres d'absorption par rapport au vide, notés  $A_{\text{plasma/vide}}$ , nous devons mesurer l'absorbance du gaz froid par rapport au vide à une pression égale aux pressions expérimentales, notée  $A_{\text{gaz/vide}}$ . L'absorbance du plasma est alors donnée par  $A_{\text{plasma/vide}} = A_{\text{plasma/gaz}} + A_{\text{gaz/vide}}$ . Toutes les absorbances que nous exposerons seront corrigées de cette manière. Cette façon de procéder s'explique par l'impossibilité de vider complètement le réacteur à chaque itération de la procédure d'acquisition. En effet, d'une part nous ne possédons pas de moyen évident pour vider automatiquement le réacteur, d'autre part l'opération de vidage prend trop de temps.

Cette procédure n'existe pas dans le cas des plasmas de  $O_2$ .

## 2.2.2 Fluorescence induite par laser

La figure 2.7 représente le montage employé pour les mesures de densités des neutres en état fondamental par TALIF (Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence).

La chaîne laser est composée d'un premier laser Nd : YAG (Spectra-Physics QuantaRay Lab 190) de longueur d'onde fondamentale égale à  $1064 \text{ nm}$  et pulsé à  $10 \text{ Hz}$ . À cette longueur d'onde fondamentale, chaque pulse possède une énergie d'environ  $1000 \text{ mJ}$  et une largeur temporelle de  $8 - 12 \text{ ns}$  environ (données constructeur). La taille du faisceau est de l'ordre du  $cm$  pour une largeur spectrale de  $30 \text{ GHz}$ . Un jeu de cristaux doubleurs permet de configurer le laser à  $532 \text{ nm}$  ou  $355 \text{ nm}$  en fonction des besoins. À  $532 \text{ nm}$  l'énergie

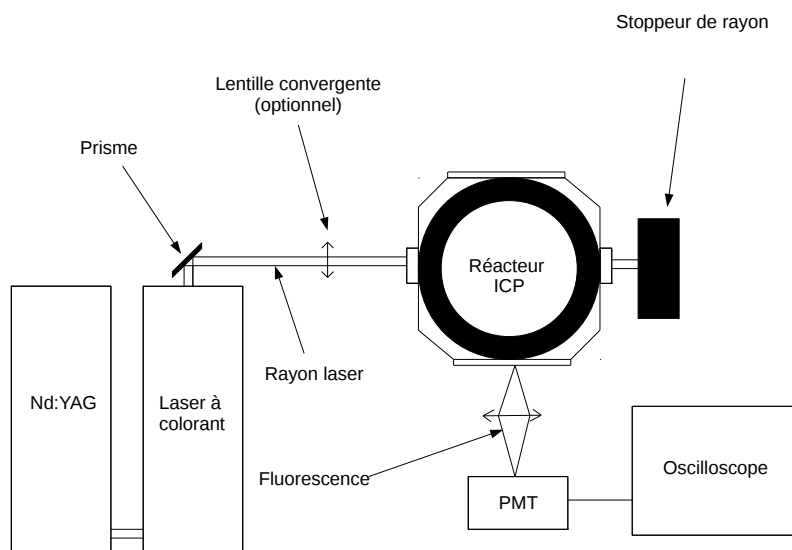


FIGURE 2.7 – Dispositif TALIF expérimental

par pulse est d'environ  $400 \text{ mJ}$  avec une durée de pulse de  $1 - 2 \text{ ns}$ . À  $355 \text{ nm}$  l'énergie est d'environ  $230 \text{ mJ}$  pour une durée de pulse de  $2 - 3 \text{ ns}$ . Des miroirs dichroïques à  $355$  ou  $532 \text{ nm}$  peuvent être disposés après l'étape de doublage afin de ne laisser passer que les radiations désirées.

Le laser  $\text{Nd} : \text{YAG}$  sert à pomper optiquement un second laser à colorant (Sirah Dye-Laser Cobrah-Stretch). Ce laser fonctionne à l'aide de colorant qui sont des molécules organiques dissoutes dans de l'éthanol [DEMTRODER [2008]]. En réponse au laser de pompage, les molécules organiques peuvent générer un nombre important de modes laser formant un continuum. La figure 2.8 expose les principaux colorants utilisés. Ceux-ci couvrent un large spectre allant de  $350 \text{ nm}$  à  $1000 \text{ nm}$ .

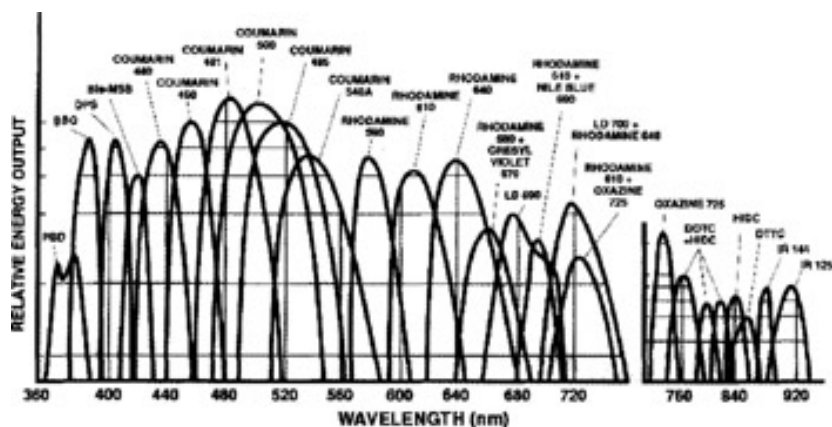


FIGURE 2.8 – Réponses spectrales des principaux types de colorants

Le laser est équipé de deux réseaux permettant de sélectionner une bande spectrale particulière. Ils sont contrôlés par un logiciel.

Le faisceau de sortie possède une énergie très variable qui dépend du colorant utilisé et de la fréquence laser. Par exemple, dans le cas de l'oxygène (Couramin 450 à  $225.65 \text{ nm}$ ) l'énergie est d'environ  $25 \text{ mJ}$ . Dans le cas de l'hydrogène (mélange de Rhodamine à ), l'énergie peut atteindre les  $80 \text{ mJ}$ . Le faisceau peut ensuite être doublé ou triplé en

fréquence. On peut par exemple obtenir environ 1 mJ par pulse à 226 nm (dans le cas de l'oxygène). L'énergie dépend fortement de la qualité du cristal doubleur et des optiques permettant la séparation des faisceaux initiaux et doublés/triplés. Le système standard sur ce type de laser est un ensemble de 4 prismes de Pellin-Brocah. Cependant, ces prismes étant très marqués (usure), ils peuvent être remplacés par des miroirs dichroïques. Malgré tout, ceux-ci résistent très mal aux radiations UV intenses, en particulier lorsque de la poussière s'est déposés sur leur surface.

La largeur spectrale de ce type de laser est de l'ordre du GHz ( $0.06 \text{ cm}^{-1}$  selon les données constructeurs, soit environ 1.8 GHz), soit du même ordre de grandeur que les largeurs Doppler des atomes détectés. Il est donc délicat de mesurer la température du gaz avec un laser comme le nôtre. Nous utiliserons dans ce cas-là des diodes laser dont le faisceau est beaucoup plus fin spectralement.

Chaque pulse du laser à colorant a une durée d'environ 5 ns. La mécanique mettant en mouvement les réseaux du laser permet une sélection des longueurs d'onde avec une précision de  $\pm 15 \text{ pm}$ . Les positions effectives des transitions laser indiquées par le logiciel peuvent donc varier légèrement.

Nous détaillerons dans les chapitres correspondants les procédures utilisées pour chacun des gaz que nous étudions dans ce travail.

### 2.2.3 La fluorescence et l'absorption induites par diode laser : mesures de la température du gaz

La fluorescence [A.A. BOL'SHAKOV et SHARMA [2004]] et l'absorption [G. CUNGE et SADEGHI [2009]] induites par diode laser, avec ajout de 5 % d'argon dans le plasma, fournissent des mesures alternatives de température du gaz. La fluorescence induite par diode laser permet en plus d'obtenir des températures résolues spatialement alors que l'absorption classique ne conduit qu'à des températures intégrées sur tout le diamètre du réacteur. Bénéficier des deux types de données nous permet de sonder le profil du plasma dans le réacteur.

Cette technique consiste à injecter 5 % d'argon dans le gaz étudié, par exemple dans de l'oxygène pur. Nous supposons que cette faible quantité d'argon ne perturbe pas le plasma d'origine. Des atomes d'argon dans l'état métastable  $1s^3$  sont produits par impact électronique. Nous supposons que ces atomes métastables sont en équilibre thermique avec le reste des espèces neutres, en particulier l'oxygène moléculaire et atomique. En mesurant l'élargissement Doppler de certaines raies d'absorption de l'argon métastable, nous espérons alors obtenir une mesure fiable de la température du gaz. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons une transition d'absorption à 772.42 nm entre l'état  $1s^3$  et l'état  $2p^2$  excité. Les mesures peuvent être faites par absorption à travers tout le diamètre du réacteur ou par LIF en un point précis du réacteur. Dans cette dernière méthode, nous exploitons la fluorescence à 826.45 nm émise par les atomes excités après absorption de la radiation. Dans la suite, nous décrivons plus en détails le diagnostic utilisé.

Le schéma descriptif du diagnostic est exposé en figure 2.10 pour le mode absorption et en figure 2.13 pour le mode fluorescence induite par laser. Ces montages ont été effectués par Daniil Marinov.

Le dispositif est constitué d'une diode laser (Toptica Photonics DL100) émettant des photons de 772 nm de longueur d'onde. Le boîtier de contrôle de la diode permet de balayer légèrement la longueur d'onde autour d'une longueur centrale. Dans notre cas, nous balayons la transition de l'argon métastable à 772.42 nm afin de déterminer son élargisse-

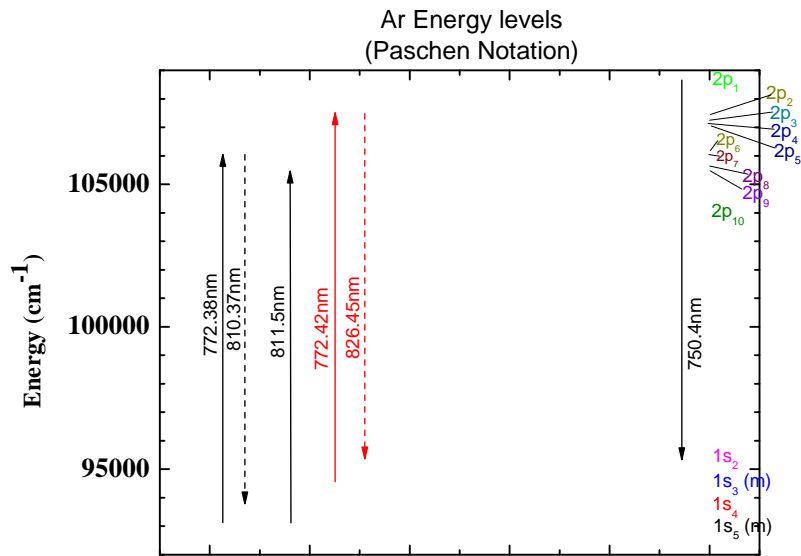


FIGURE 2.9 – Quelques niveaux d'énergie de l'atome d'argon

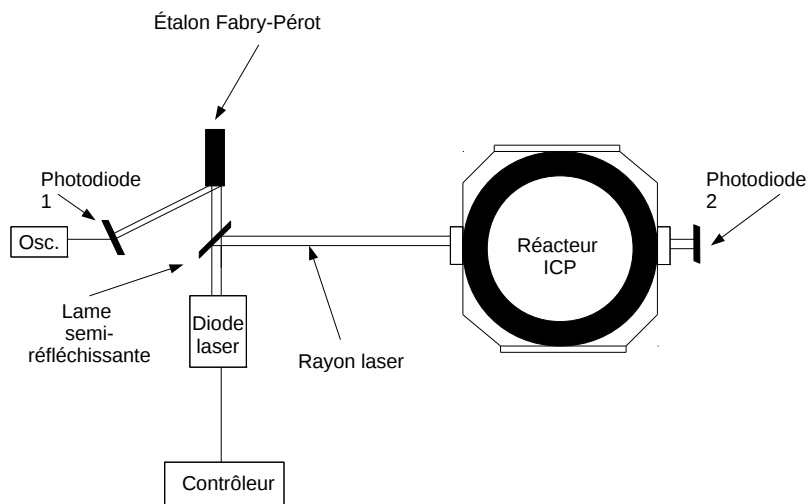


FIGURE 2.10 – Schéma descriptif du diagnostic d'absorption par diode laser

ment par effet Doppler. Cela nous permettra de déterminer la température de translation de cet argon métastable.

Le faisceau de la diode laser est séparé en deux par une lame semi-réfléchissante. La première partie est dirigée à l'intérieur d'un interféromètre de Fabry-Pérot et la seconde partie est menée à l'intérieur du réacteur. Cette dernière est ensuite détectée par une photodiode qui mesure l'absorbance de l'argon en fonction du temps. L'interféromètre permet de connaître finement l'évolution de la longueur d'onde de la diode en fonction du temps. On peut ainsi construire le profil d'absorbance intégrée sur le diamètre du réacteur en fonction de la longueur d'onde (ou de la fréquence). Un exemple de profil est montré en figure 2.11 pour un plasma de  $Cl_2$  de 500 W et 5 mTorr. L'énergie du laser est réglée de manière à éviter une saturation de la transition ainsi que l'absorbance totale par l'argon. Elle doit également être réglée de manière à éviter un élargissement artificiel non-gaussien de la raie d'absorption comme on peut le voir sur la figure 2.12. Sur cette figure, les profils d'absorption de l'argon métastable dans un plasma d'argon de 100 mTorr, avec une puissance injectée proche de 0 W sont tracés pour une énergie maximale de la diode laser et une énergie correspondant à 0.7 % de ce maximum. La très faible puissance permet de produire une densité mesurable d'argon métastable à une température proche de 300 K. Nous pouvons voir un élargissement des profils avec l'énergie du laser. À 0.7 % de l'énergie, la température mesurée est de 350 K. Il s'agit d'une température 50 K plus élevée que la température attendue. Cependant, cette surestimation est causée par la largeur d'environ 50 MHz de la diode laser. Nous utilisons dans les mesures une énergie laser correspondant à 0.7 % de l'énergie maximum de la diode. De plus, le pourcentage d'absorption diminue beaucoup en cas de saturation.

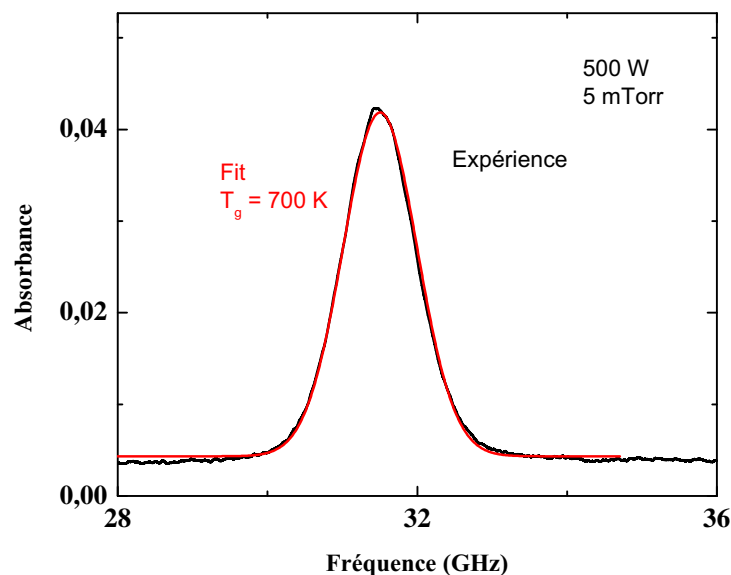


FIGURE 2.11 – Profil de raie pour la transition à 772.42 nm de l'argon métastable dans un plasma de  $Cl_2$

L'ensemble des résultats obtenus à l'aide de ce diagnostic sont présentés dans les chapitres 3 et 4. L'incertitude sur les mesures est de l'ordre de  $\pm 10$  K.

La figure 2.13 expose le même diagnostic configuré en "mode fluorescence". L'objectif est d'obtenir des mesures de températures résolues spatialement.



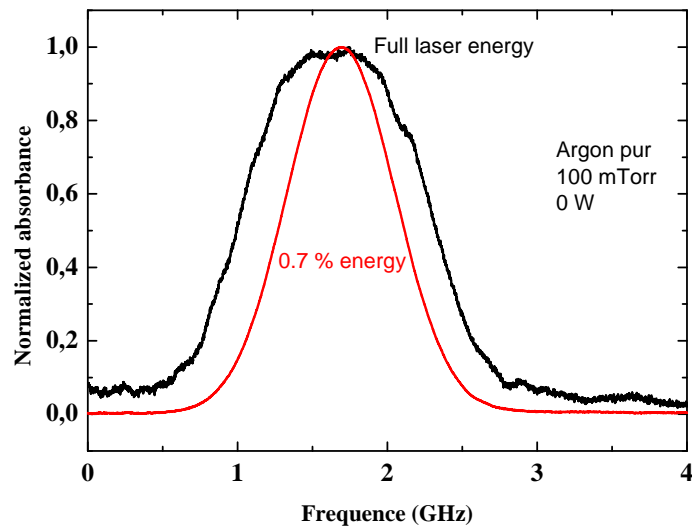


FIGURE 2.12 – Effet de l'énergie laser sur le profil d'absorption

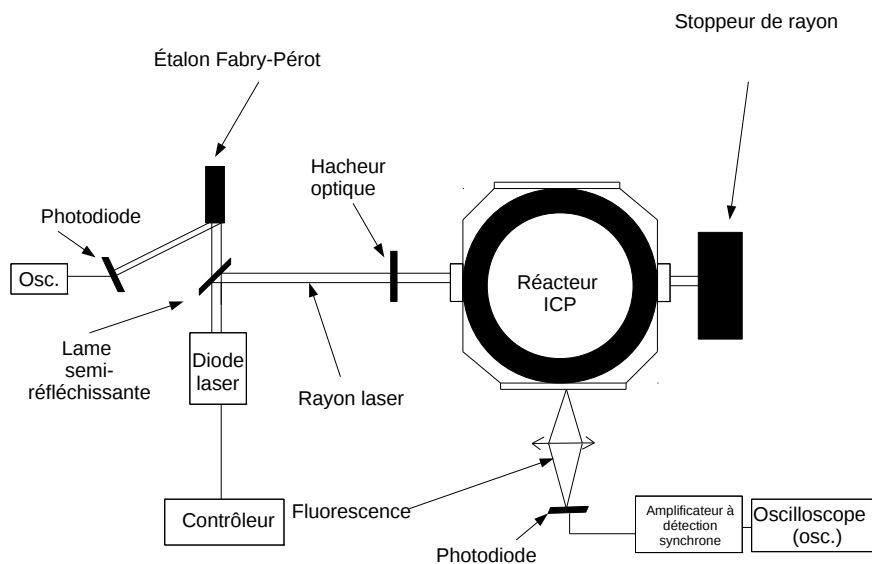


FIGURE 2.13 – Schéma descriptif du diagnostic de fluorescence induite par diode laser

La partie laser est identique au premier et la partie détection identique au second. Le seul ajout notable est un hacheur synchrone et un amplificateur à détection synchrone. Il s'agit d'un dispositif permettant d'amplifier un faible signal possédant un spectre en fréquence restreint à l'aide d'un signal sinusoïdale de référence. En effet, le signal de fluorescence à  $826.45 \text{ nm}$  de l'argon métastable est faible et noyé dans l'émission du plasma. L'amplificateur permet donc de l'en extraire et d'augmenter le rapport signal sur bruit de l'expérience.

De même que dans le cas de l'absorption, l'énergie de la diode laser employée est importante et peut contribuer à élargir les profils Doppler. La figure 2.14 montre quelques exemples de courbes de fluorescence pour certaines énergies laser. Ces profils sont enregistrés pour un plasma d'argon de  $100 \text{ mTorr}$  avec une puissance injectée très proche de  $0 \text{ W}$ .

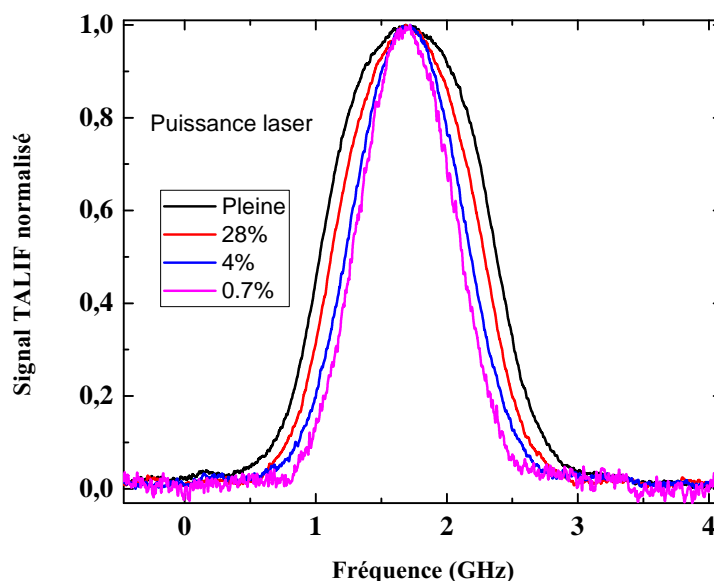


FIGURE 2.14 – Profils de raie en fonction de l'énergie laser

Afin de connaître l'énergie laser correcte, un test en argon pur a été effectué. Une très basse puissance a été utilisée de sorte que la température soit très faible ( $\sim 300 \text{ K}$  mais mesurable et spatialement uniforme pour pouvoir être comparée à une mesure d'absorption par diode laser effectuée dans des conditions identiques. À  $0.7 \%$  de l'énergie maximum possible, on trouve dans les deux cas une température de l'ordre de  $300 \text{ K}$ . Nous utiliserons donc systématiquement cette énergie laser dans les mesures en  $\text{O}_2$  et  $\text{Cl}_2$  et leurs mélanges.

#### 2.2.4 La sonde Hairpin

La figure 2.15 est un schéma de la sonde Hairpin et du système d'acquisition électronique utilisés dans ce travail.

La sonde, flottante et de type réflectif, est composée d'un câble coaxial de  $25 \text{ cm}$  de long et terminée par une boucle. Elle est construite sur le même modèle que celui présenté par [R.B. PIEJAK [2004]] Le résonateur Hairpin ( $3 \text{ cm}$  de long avec un espace de  $0.3$

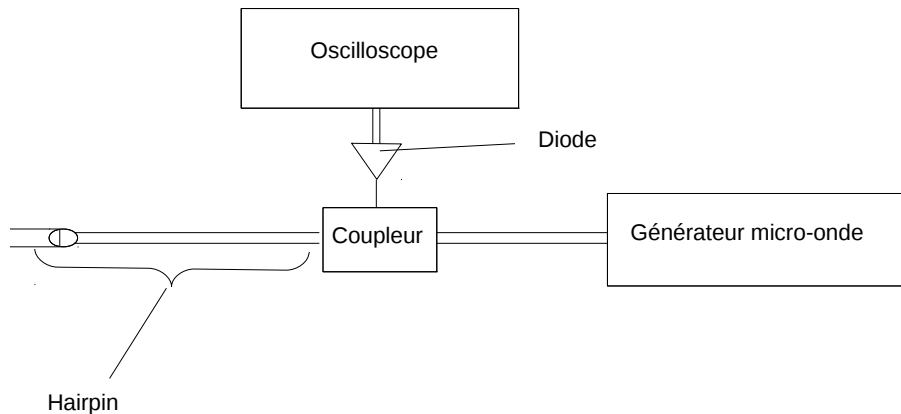


FIGURE 2.15 – Montage expérimental de la sonde Hairpin

$mm$  entre les bras du "U") est maintenu près de la boucle par un porte-sonde en verre. Il est orienté de manière à maximiser la résonance dans la sonde. Un générateur micro-onde (Hewlett-Packard 8350B Sweeping Oscillator) balaye la gamme fréquentielle comprise entre 2 et 4 GHz. Un coupleur d'onde directionnel (Altan TecRF) permet de séparer le signal injecté du signal réfléchi. Ce dernier est observé directement à l'oscilloscope après rectification par une diode Schottky. Un porte-sonde permet de maintenir la sonde en position radiale et de faire pointer le résonateur à n'importe quelle position entre le centre et la paroi du réacteur.

L'article [R.B. PIEJAK [2004]] est utilisé afin de corriger les densités électroniques obtenues. En effet, les effets de gaine tout près du résonateur Hairpin tend à réduire les densités électroniques réelles d'environ 10 pourcents.

## 2.3 Références

A.A. BOL'SHAKOV, B. C. et S. SHARMA. 2004, «Determination of gas temperature and thermometric species in inductively coupled plasmas by emission and diode laser absorption», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 13, p. 691–700. [70](#)

DEMTRODER, W. 2008, «Laser spectroscopy : Basic principles», *Springer*. [69](#)

G. CUNGE, D. V. M. T., R. RAMOS et N. SADEGHI. 2009, «Gas temperature measurement in cf4, sf6, o2, cl2 and hbr inductively coupled plasmas», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 27, p. 427. [70](#)

J.P. BOOTH, F. N., G. CUNGE et N. SADEGHI. 1998, «Absolute radical densities in etching plasmas determined by broad-band uv absorption spectroscopy», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 423–430. [68](#)

- R.B. PIEJAK, R. G. B. A., V.A. GODYAK. 2004, «The hairpin resonator : a plasma density measuring technique revisited», *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 7, p. 3785–3791. [74, 75](#)
- S.E. FIEDLER, A. H. et A. RUTH. 2003, «Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy», *Chemical Physics Letters*, vol. 371, p. 284–294. [68](#)

# Chapitre 3

## Étude expérimentale des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif

### Sommaire

---

<b>3.1 Description du problème</b>	<b>77</b>
<b>3.2 Présentation critique des résultats expérimentaux</b>	<b>79</b>
3.2.1 Densités électroniques	79
3.2.2 Densités d'oxygène atomique en état fondamental	83
3.2.3 Spectroscopie d'absorption UV/Vis : température rotationnelle et vibrationnelle de l'oxygène moléculaire	94
3.2.4 Les densités d'ions négatifs	103
<b>3.3 Présentation des modèles numériques</b>	<b>106</b>
3.3.1 Généralités sur les modèles numériques	106
3.3.2 Le modèle de C. Lee et M.A. Lieberman	108
3.3.3 Les modèles de Gudmundsson et ses collaborateurs	112
3.3.4 Le modèle de Toneli et ses collaborateurs	113
3.3.5 Le modèle LoKI de l'IST	114
3.3.6 Le modèle "HPEM" de M. Kushner et ses collaborateurs	116
<b>3.4 Comparaison des modèles numériques avec les mesures expérimentales</b>	<b>117</b>
3.4.1 Les densités d'espèces chargées	117
3.4.2 Les densités d'oxygène atomique	127
3.4.3 La distribution vibrationnelle	132
3.4.4 La température du gaz	133
<b>3.5 Identification des mécanismes fondamentaux du plasma</b>	<b>134</b>
3.5.1 Les densités électroniques	134
3.5.2 Les densités d'oxygène atomique	135
3.5.3 Les densités d'ions négatifs	135
3.5.4 La distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire	135
<b>3.6 Conclusion</b>	<b>136</b>
<b>3.7 Références</b>	<b>136</b>

---

### 3.1 Description du problème

L'étude des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif est nécessaire pour deux raisons. D'une part, il s'agit d'un plasma en gaz diatomique "simple" dont les propriétés sont représentatives de plasmas de gravure en gaz plus compliqués. L'étude de ces gaz diatomiques simples est donc une première étape dans la compréhension générale des plasmas de gravure. D'autre part, l'industrie de la micro-électronique les utilise pour la gravure de couches photo-sensibles ou la destruction de déchets organiques [V.M. DONNELLY [2013]]. Ils sont de plus très utilisés dans des mélanges de  $Cl_2/O_2/HBr$  pour la gravure du silicium. Leur étude est donc également nécessaire à l'amélioration de ces procédés. Une partie de ce travail d'amélioration consiste à construire des réacteurs plasmas optimisés pour certaines conditions d'utilisation des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif.

Le développement de nouvelles générations de réacteurs plasmas se conduit de plus en plus à l'aide de modèles numériques multi-dimensionnels [KUSHNER [2009]]. Le modèle 2 – D cylindrique "Hybrid Plasma Equipment Model" [KUSHNER [2009]] et le travail de [P.L.G. VENTZEK et KUSHNER [1993]] en sont des exemples. Ceux-ci doivent décrire un grand nombre de phénomènes plasmas fondamentaux se produisant sur de vastes échelles spatio-temporelles. Ils doivent également décrire de manière satisfaisante les propriétés essentielles des principaux types de réacteurs, dont les réacteurs à couplage inductif.

Néanmoins, ces modèles sont très lourds et nécessitent d'importants temps de calculs. À cet effet, ils ne contiennent généralement pas beaucoup de mécanismes réactionnels. De plus, la plupart des modèles "2-D" présents dans la littérature fournissent des données en deux dimensions mais pour seulement quelques conditions de pression et de puissance injectée. Par conséquent, il est difficile d'utiliser ce type de modèles pour étudier et comprendre les processus réactionnels fondamentaux des plasmas.

À l'inverse, les modèles "0-D" (globaux) omettent tous les processus "2-D" au cœur des plasmas mais prennent en compte un nombre très important de mécanismes réactionnels. Ils permettent d'étudier quasi-systématiquement l'impact de ces processus sur les paramètres plasmas en fonction des conditions de pression et de puissance. Bien qu'ils ne soient pas "réalistes", ils permettent néanmoins de comprendre les rapports entre les paramètres plasmas, leurs tendances en fonction de la pression et de la puissance ainsi que les principaux mécanismes réactionnels. Ils constituent donc des outils intéressants et complémentaires avec les modèles "2-D".

L'objectif général de ce chapitre est d'effectuer une comparaison entre les résultats issus de la modélisation "2-D" et "0-D" et ceux issus de l'expérience. À l'aide de ce travail, nous espérons soit valider les mécanismes réactionnels inclus dans les modèles soit identifier certains processus manquants ou encore mal décrits. Nous nous intéresserons en particulier aux mécanismes collisionnels et réactionnels du plasma. Cette identification permettra d'améliorer les modèles multi-dimensionnels. Des modèles plus performants produiront des réacteurs plasmas mieux conçus.

De nombreux modèles globaux existent déjà dans la littérature ou sont en développement. Le modèle de [LEE et LIEBERMAN [1995]] permet de comprendre l'impact de coefficients de recombinaison différents sur les densités de charges du plasma. La série de modèles [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]]

et [GUDMUNDSSON [2004]] permet de mettre en évidence l'impact de nombreux états de l'oxygène moléculaire sur les densités électroniques et d'oxygène atomique. Le modèle de [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]] permet quant à lui de mesurer l'impact des parois du réacteur et de la forme des fonctions de distribution électronique sur l'oxygène atomique et moléculaire et les ions  $O^+$  et  $O_2^+$ . Vasco Guerra [D. MARINOV [2013]], [K. KUTASI [2010]] et son équipe de l'université de Lisbonne développent actuellement un modèle global cinétique (LoKi) permettant d'identifier le rôle de l'oxygène moléculaire excité vibrationnellement dans la dynamique du plasma. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où il n'existe encore aucune étude de ce type. Le développement de ce modèle se fait en collaboration avec le Laboratoire de Physique des Plasmas.

Nous avons dit plus haut que les modèles "2-D" se prêtaient difficilement à des comparaisons avec l'expérience. Cela est généralement vrai. Cependant, le modèle HPEM de [KUSHNER [2009]] est une exception. Il s'agit en effet d'un modèle développé en partie par Andrew Gibson en collaboration avec notre équipe. À cet effet, il nous fournit "à la demande" les données dont nous avons besoin. Nous effectuerons donc également sur ce modèle notre travail de comparaison.

Trop peu de résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature afin de confronter ces modèles à la réalité.

Plus précisément, des données expérimentales (densités de charges, de neutres, mesures de température...) existent déjà dans la littérature mais ne sont pas fournies pour énormément de conditions de pression ou de puissance. Or, les principales difficultés que rencontrent les modèles "2-D" et "0-D" sont la description correcte des paramètres plasmas en fonction de la pression. Il est donc nécessaire de refaire ce type de mesures pour beaucoup plus de conditions de pression. De plus, la plupart des travaux présents dans la littérature sont effectués sur des réacteurs plasma parfois très différents les uns des autres. Leur comparaison devient alors délicate.

D'autre part, certains paramètres plasmas comme la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental n'ont, jusqu'à maintenant, fait l'objet d'aucune étude expérimentale. Il n'est pas du tout certain que ces paramètres aient un impact négligeable sur les mécanismes du plasma. Il est donc intéressant de chercher à obtenir de premières données sur ces paramètres. Cela ouvrira la voie à l'amélioration des modèles par la prise en compte d'un plus grand nombre de processus réactionnels.

Par conséquent, dans un premier temps, nous nous proposons de mesurer un ensemble le plus complet possible de paramètres plasmas dans le cas des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif. Cela comprend des paramètres plasmas déjà mesurés mais aussi des paramètres plasmas complètement nouveaux obtenus par des techniques développées par nos soins. Dans un second temps, nous présenterons les modèles globaux les plus intéressants pour notre étude et les comparerons avec nos mesures expérimentales. Enfin, nous nous servirons de ce travail préliminaire afin d'identifier les processus plasmas fondamentaux.

Parmi les paramètres plasmas que nous avons mesurés au cours de notre thèse, nous présenterons dans un premier temps les densités électroniques mesurées par sonde Hairpin. Ces densités sont importantes parce qu'une grande partie des réactions du plasma concerne les réactions entre neutres et électrons. L'idéal aurait été de fournir ces densités avec une mesure des fonctions de distribution en énergie des électrons pour chaque condition de pression et de puissance que nous avons étudiée. Malheureusement les

sondes de Langmuir sont difficilement utilisables sur notre réacteur. Nous présenterons ensuite les densités d'oxygène atomique en état fondamental ( $O(^3P_2)$ ) mesurées par TALIF. Ces mesures sont nécessaires car l'oxygène atomique en état fondamental est, avec l'oxygène moléculaire, l'espèce neutre dominante du plasma. Les ions positifs  $O^+$ , qui font parti des espèces chargées dominantes du plasma, sont créés à partir de collisions entre électrons et oxygène atomique en état fondamental. Ensuite, nous mesurons les températures rotationnelle et vibrationnelle de l'oxygène moléculaire mesurées par spectroscopie d'absorption large-bande UV/Visible et la température du gaz obtenue par évaluation de la largeur Doppler de l'argon métastable ajouté au plasma d'oxygène. La température du gaz est importante pour la bonne évaluation des densités d'espèces. Les modèles globaux ont tendance à fixer la température du gaz une fois pour toutes ce qui peut conduire à des sur-estimations ou sous-estimations selon les cas. La température vibrationnelle a longtemps été négligée par les modèles et n'a jamais fait l'objet de mesures expérimentales avant cette thèse. Nous terminerons par la présentation des densités d'ions négatifs mesurées par photo-détachement. Cela complétera la description des densités de charges.

## 3.2 Présentation critique des résultats expérimentaux

Dans cette section, nous présentons les différents résultats expérimentaux obtenus dans le cas des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif. Nous les comparerons ensuite avec d'autres travaux expérimentaux conduits dans des conditions similaires afin de discuter de leur fiabilité.

### 3.2.1 Densités électroniques

À l'aide de la sonde Hairpin décrite au chapitre précédent, nous avons mesuré la densité d'électrons dans le plasma, au centre du réacteur pour des pressions allant de 3 à 90 *mTorr* et des puissances allant de 200 à 500 W. Les résultats sont exposés en figure 3.1.

Dans la gamme de pression allant de 3 à environ 35 *mTorr*, les densités électroniques augmentent rapidement jusqu'à atteindre un maximum puis de redescendre. Ce maximum dépend de manière quasi-linéaire de la puissance injectée. À 500 W et 40 *mTorr*, il est de  $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Les densités décroissent ensuite très lentement en fonction de la pression. Les mêmes données tracées en fonction de la puissance, pour des pressions fixées montrent que les densités électroniques ont un comportement presque linéaire en fonction de la puissance.

Des mesures expérimentales de densités électroniques similaires existent déjà dans la littérature, ce qui nous offre un point de comparaison.

Nous n'avons pu trouver dans la littérature de mesures de densités électroniques en plasmas d'oxygène pur à couplage inductif effectuées à l'aide de sondes Hairpin. Il semble qu'il s'agisse des premières mesures effectuées par sonde Hairpin sur ce type de plasmas. Nous ne pourrions donc pas comparer nos résultats directement avec des travaux existants.

En revanche, il existe de nombreuses mesures de densités électroniques effectuées au moyen de sondes de Langmuir. Sans être totalement exhaustif, nous pouvons considérer les contributions de [T.H. CHUNG et SEO [2006]], [C.S. CORR et GRAHAM [2012]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], [GUDMUNDSSON [2004]], [M. TADOKORO et MAKABE [1998]], [A. SCHWABEDISSSEN et ROBERTS [1998]].



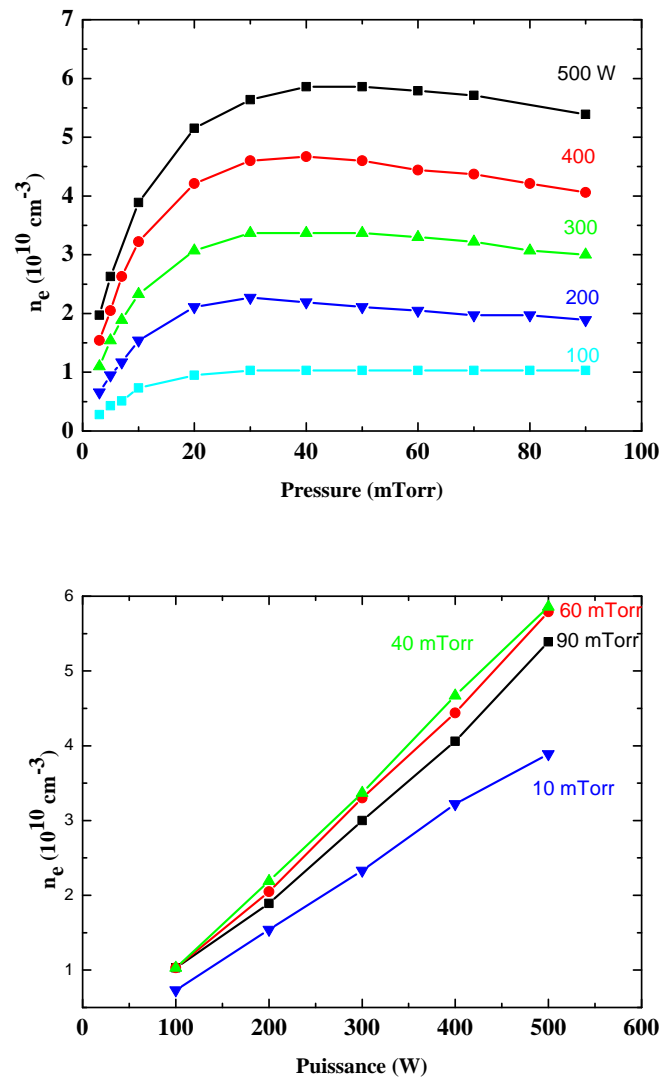


FIGURE 3.1 – Mesures par sonde Hairpin de la densité électronique en fonction de la puissance et de la pression dans un plasma d'oxygène pur à couplage inductif

Toutes ces données sont obtenues sur des réacteurs TCP. Cependant, les géométries des réacteurs ainsi que celles des bobines plates utilisées ou encore la nature chimique des parois (aluminium ou acier) sont variables selon les auteurs. Ces différences pouvant fortement impacter les mesures effectuées, il est difficile de comparer entre elles les mesures d'auteurs différents. De plus, aucun de ces travaux n'explore les densités électroniques au-delà de 40 *mTorr*. C'est pourquoi nous fournissons nos propres mesures expérimentales. Il est néanmoins instructif de comparer les ordres de grandeurs et les tendances des paramètres plasmas trouvés par les divers auteurs de la littérature.

La figure 3.2 compare nos mesures de densités électroniques à 300 et 100 W avec les mesures présentées ci-dessus. Nous ne considérons que les travaux fournissant une certaine tendance en fonction de la pression. C'est en effet celle-ci qui est réellement importante pour la modélisation.

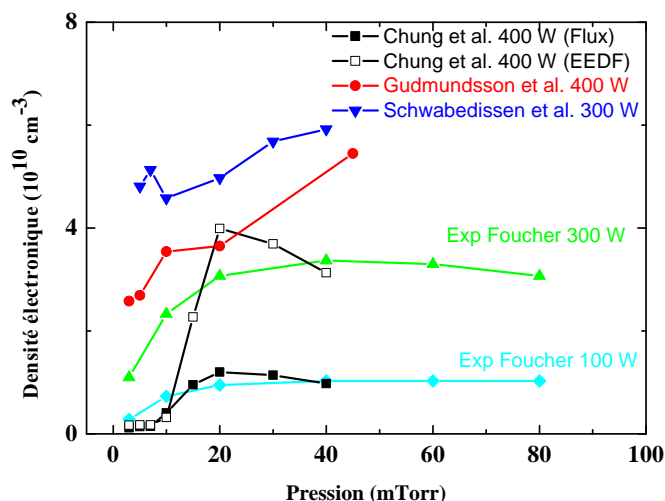


FIGURE 3.2 – Comparaison de nos mesures de densités électroniques par sonde Hairpin avec d'autres travaux expérimentaux issus de la littérature.

L'ensemble des données que nous avons compilées s'accordent grossièrement avec les nôtres en ce qui concerne les ordres de grandeur. En effet, selon les pressions et puissances utilisées dans ces travaux, la densité électronique varie bien entre  $10^{10}$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Notons toutefois que les résultats varient très fortement suivant les travaux. Au sein d'un même travail, la méthode utilisée a également un impact important comme le montrent [T.H. CHUNG et SEO [2006]]. Ceci illustre les difficultés de mesures par sonde de Langmuir.

Les tendances en fonction de la pression sont difficilement comparables avec les nôtres, d'autant plus que les barres d'erreur des mesures par sonde de Langmuir peuvent être importantes. En effet, les travaux listés ne se limitent qu'à 40 *mTorr*. Or nos mesures montrent qu'une baisse de densité électronique survient au-delà de cette pression. Toutefois, pour des pressions 3 à 40 *mTorr*, les travaux de [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]] et de [A. SCHWABEDISSEN et ROBERTS [1998]] montrent une augmentation de densité électronique avec la pression compatible avec nos mesures. Les travaux de [T.H. CHUNG et SEO [2006]] montrent bien une augmentation et un maximum suivi d'une chute de densité. Cependant, le maximum arrive à une pression légèrement inférieure et la chute de densité est plus forte que la nôtre.

Nous nous sommes également attachés à mesurer le profil radial de densité électronique pour quelques conditions de pression et de puissance.

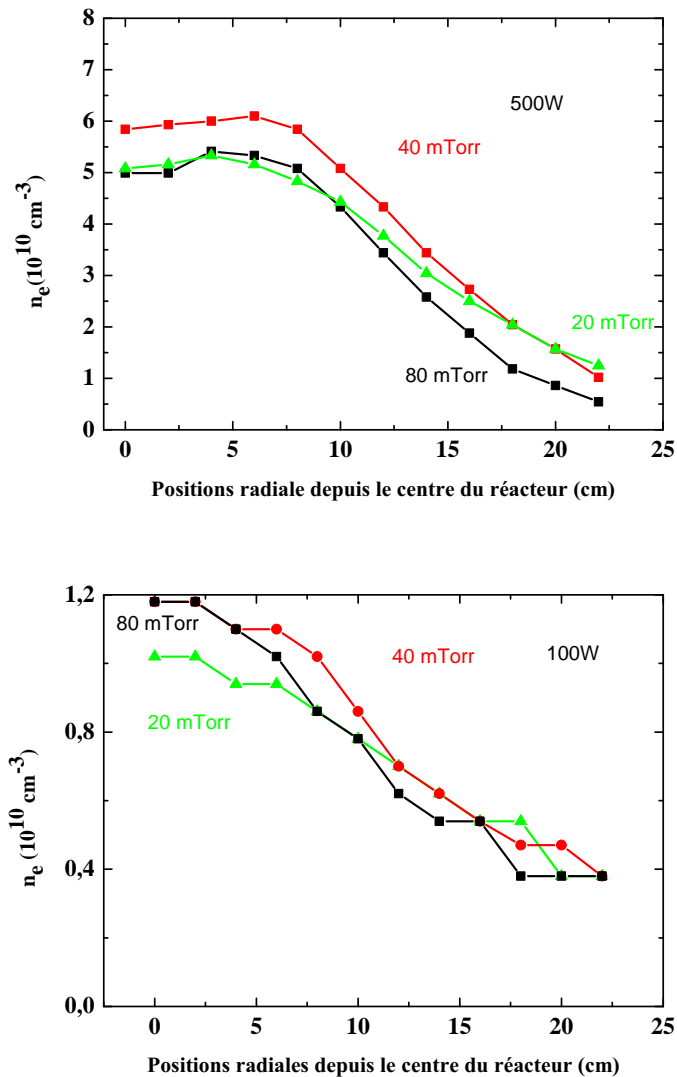


FIGURE 3.3 – Profils radiaux de densités électroniques mesurées par sonde Hairpin pour diverses conditions de pressions et puissances

Ce profil est présenté en figure 3.3. La position 0 est le centre du réacteur et on s'éloigne peu à peu vers le bord. Pour une puissance injectée de 500 W, la densité électronique reste à peu près constante sur une distance d'environ 5 cm. Étant donné la symétrie du dispositif, cela signifie que le plasma est homogène dans un disque de 10 cm de diamètre au centre du réacteur.

Malgré l'uniformité dans cette région, nous pouvons toutefois noter un léger maximum dont la position varie entre 4 et 5 cm en fonction de la pression pour une puissance de 500 W. Au-delà de ce maximum, la densité électronique chute rapidement avant de devenir quasi-nulle au bord du réacteur.

Pour une puissance injectée de 100 W, le plateau de densités électroniques homogènes est beaucoup plus petit  $\sim 2$  cm.

### 3.2.2 Densités d'oxygène atomique en état fondamental

La densité d'oxygène atomique dans l'état  $O(^3P_2)$  est mesurée à l'aide du diagnostic TALIF présenté au chapitre 2.

Dans le cas de l'oxygène, le laser à colorant est pompé par un Nd : YAG triplé à 335 nm. Il est réglé à une longueur d'onde de 225.65 nm, à 10 Hz et à une énergie par coup de 0.2 mJ. Le faisceau est focalisé au centre du réacteur à l'aide d'une lentille de 40 cm de focale. Un atténuateur de faisceau permet de régler l'énergie du laser afin de déterminer la dépendance de l'ampleur du signal en fonction de l'intensité du laser.

Le schéma TALIF utilisé est exposé en figure 3.4.

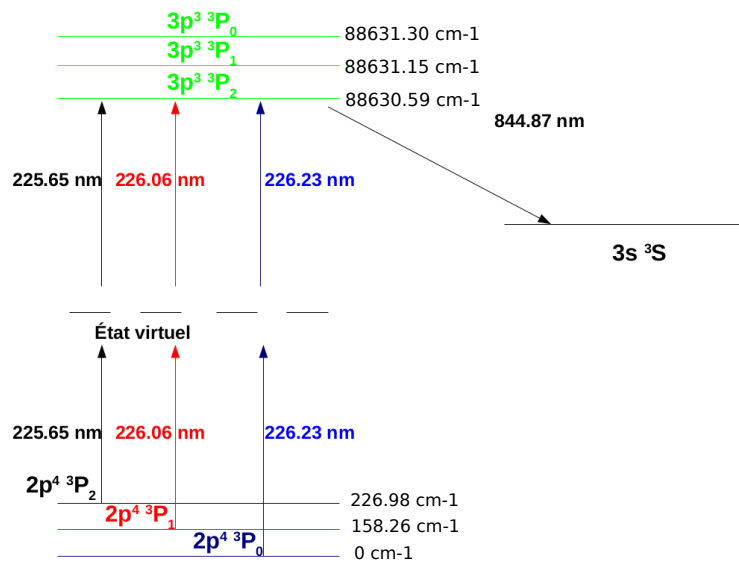


FIGURE 3.4 – Schéma TALIF utilisé pour la détection de l'oxygène atomique dans son état fondamental

La détection de l'oxygène atomique nécessite l'utilisation de deux photons à 225.65 nm pour une transition entre les états  $2p^4\ ^3P_2$  et  $3p^3\ ^3P_J$  (avec  $J = 2, 1, 0$ ) [K. NIEMI et DÖBELE [2005]]. Les différents états spin-orbite de l'oxygène dans son état fondamental sont bien séparés en énergie. Il est donc en principe possible de mesurer les densités atomiques comprises dans chacun de ces états afin de déterminer la densité de  $O(^3P)$  totale. Pour des raisons techniques nous nous sommes contentés de mesurer la densité de l'état  $O(^3P_2)$ . Il s'agit cependant de l'état spin-orbite dominant. Il contient environ 75 % de la densité totale d'oxygène atomique  $O(^3P)$  à l'équilibre pour une température de 300 K. Nous n'avons cependant pas été en mesure de vérifier que, dans notre cas précis, les états spin-orbite étaient en équilibre thermodynamique. Nous ne nous avancerons donc pas et ne parlerons par la suite que de la densité d'atomes dans l'état  $O(^3P_2)$ . La fluorescence à 844.87 nm émise par la désexcitation de l'oxygène atomique est détectée perpendiculairement au faisceau laser. La fluorescence est collectée et focalisée par une lentille de 50 mm de diamètre et d'environ 20 cm de focale et un filtre interférentiel (840 nm, 10 nm de largeur à mi-hauteur avec une transmission maximale de 69 pourcents et une transmission de 43 pourcents à 845 nm - figure 3.5) et est détectée par un photo-multiplicateur (Hamamatsu R3896) relié à une porte électronique (Hamamatsu C1392-56) qui permet

d'éviter toute saturation du photo-multiplieur par l'émission du plasma.

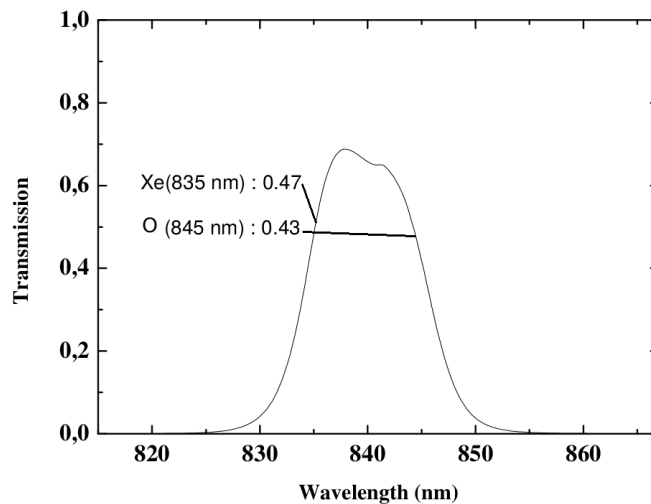


FIGURE 3.5 – Spectre de transmission du filtre interférentiel utilisé pour la détection de l'oxygène atomique. Mesure à l'aide du diagnostic de spectroscopie large-bande.

Le signal de fluorescence est enregistré par un oscilloscope digital avec un temps d'intégration de 100 ns pour chaque longueur d'onde. Afin de prendre en compte tout élargissement des transitions atomiques par effet Doppler, le laser est scanné sur toute la largeur de transition et, pour chaque longueur d'onde, le signal de fluorescence est enregistré. Le résultat est une courbe d'intensité de fluorescence donnée en fonction de la longueur d'onde du laser. Un exemple est donné pour un plasma d'oxygène pur à 100 mTorr et 500 W en figure 3.6. La courbe obtenue est une superposition des fluorescences émises par l'oxygène excité dans ses trois états de spin possibles ( $3p^3P_J$ ). Nous supposons que la densité d'oxygène atomique  $2p^4P_2$  est relié à l'intégrale par rapport à la longueur d'onde de la courbe de la figure 3.6. L'intensité TALIF en fonction de la longueur d'onde n'est pas symétrique car elle contient les transitions vers les trois états spin-orbites de l'oxygène atomique excité.

Afin d'éliminer tout bruit causé par l'émission du plasma, en plus du filtre interférentiel et de la porte électronique nous éteignons le plasma et effectuons la mesure de densité 100  $\mu$ s après l'extinction. De cette façon, l'intensité lumineuse du plasma a le temps de tomber à 0 mais la densité d'oxygène atomique reste inchangée. Cette dernière idée peut se justifier à l'aide de mesures TALIF résolues temporellement en post-décharge. La figure 3.7 en montre quelques exemples à 400 W et pour des pressions de 10, 20, 40 et 80 mTorr.

Les temps caractéristiques de décroissance du signal TALIF sont de l'ordre de la ms. Par exemple, à 10 mTorr, le temps de décroissance est d'environ 7 ms en début de courbe. Par conséquent, lorsque nous déclenchons nos mesures 0.1 ms après l'extinction du plasma, nous avons une chute négligeable de signal.

Ajoutons que ce type de mesures en post-décharge nous permettrait en théorie de mesurer le coefficient  $\gamma_O$  de recombinaison de l'oxygène atomique en état fondamental aux parois du réacteur. En effet, à ces très basses pressions, la chute des densités d'oxygène atomique est en principe essentiellement due à la diffusion de ces atomes vers les parois

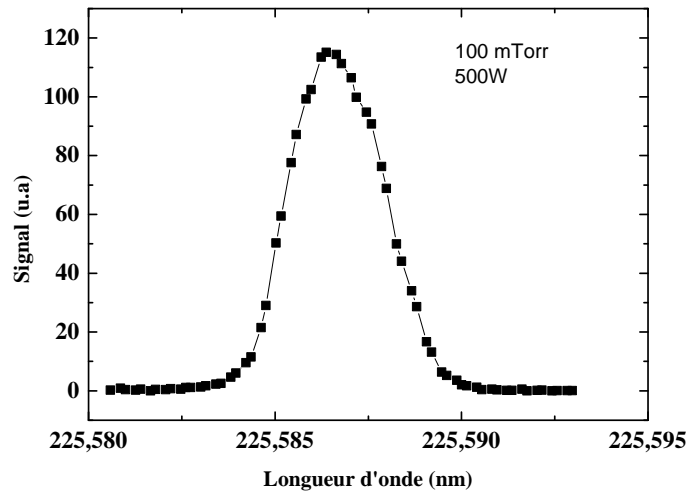


FIGURE 3.6 – Intensité TALIF en fonction de la longueur d'onde

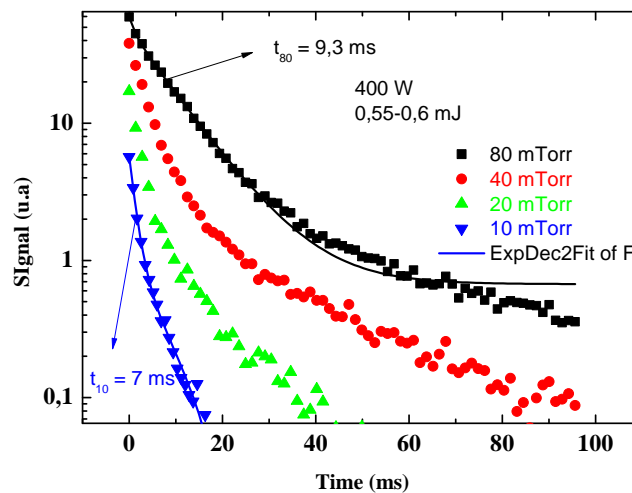


FIGURE 3.7 – Mesures de la décroissance du signal TALIF en post-décharge pour différentes conditions de pressions à 400 W

du réacteur. Le temps caractéristique de cette chute de densité dépend donc du coefficient  $\gamma$ . Malheureusement les résultats de la figure 3.7 montrent que cette dépendance n'est pas simple dans notre cas. D'autres phénomènes dont nous ne sommes pas certains s'ajoutent certainement à la diffusion de l'oxygène atomique. Leur compréhension nécessiterait une étape de modélisation supplémentaire que nous n'avons pas eu l'occasion de mener.

L'étalonnage absolue utilise une procédure à base de xénon comme décrit dans l'article [K. NIEMI et DÖBELE [2005]]. Elle consiste à remplir le réacteur avec une concentration connue de ce gaz ( en l'absence d'oxygène) et à effectuer une mesure TALIF comparative. Le xénon est choisi car il possède une transition TALIF à 224.3 nm (voir figure 3.8) proche de celle que nous utilisons pour l'oxygène. La fluorescence à 835 nm en provenance du xénon excité est détecté à l'aide du même filtre interférentiel et du même système que pour l'oxygène. En comparant les signaux TALIF entre le xénon et l'oxygène, il est possible de déduire la densité absolue d'oxygène à l'aide la formule 3.1 :

$$n_{\text{O}} = \frac{T_{\text{Xe}} \epsilon_{\text{Xe}} \sigma_{\text{Xe}}^{(2)} a_{\text{Xe}} h\nu_{\text{O}}^2 S_{\text{O}}}{T_{\text{O}} \epsilon_{\text{O}} \sigma_{\text{O}}^{(2)} a_{\text{O}} h\nu_{\text{Xe}} S_{\text{Xe}}} n_{\text{Xe}} \quad (3.1)$$

où  $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Xe}}}$  est le rapport des densités absolues d'oxygène et de xénon atomiques,  $S_{\text{O/Xe}}$  est le signal TALIF pour l'oxygène et le xénon,  $h\nu_{\text{O/Xe}}$ ,  $a_{\text{O/Xe}}$  est la probabilité que l'oxygène ou le xénon excités se désexcitent par la fluorescence observée,  $T_{\text{O/Xe}}$  les transmissions des optiques pour le TALIF de l'oxygène et du xénon,  $\epsilon_{\text{O/Xe}}$  l'efficacité quantique du photo-multiplicateur et  $\sigma_{\text{O/Xe}}^{(2)}$  les sections efficaces d'absorption à deux photons.

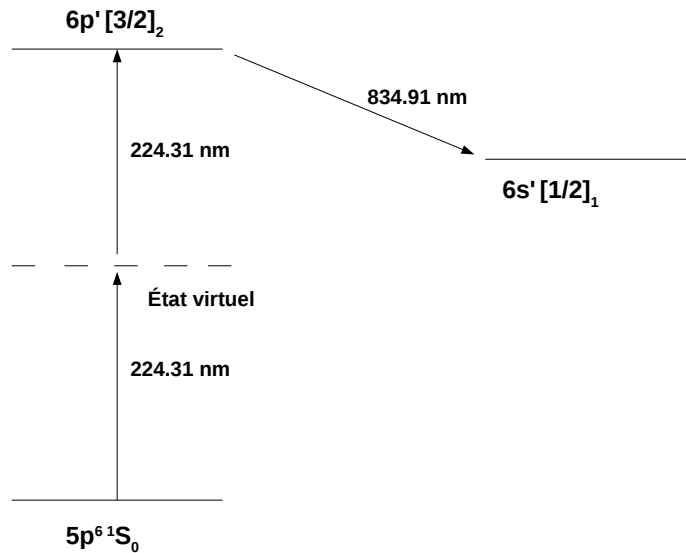


FIGURE 3.8 – Schéma TALIF utilisé pour la détection du xénon dans son état fondamental

Le rapport de transmission des optiques correspond au rapport de transmission du filtre interférentiel dans le cas de l'oxygène et dans le cas du xénon. Les transmissions ont été notées sur la figure 3.5 et  $\frac{T_{\text{Xe}}}{T_{\text{O}}} = 1.09$ .

Le rapport des efficacités quantiques du photo-multiplicateur entre 835 nm et 845

$nm$  peut être déterminé à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et du spectrographe Acton avec son réseau à  $2400\text{ g/mm}$ .

En effet, l'efficacité quantique du photo-multiplicateur est définie par la formule 3.2.

$$\epsilon = \frac{N_e}{N_\Phi} \quad (3.2)$$

où  $N_e$  représente le nombre d'électrons produits par le photo-multiplicateur pour un nombre  $N_\Phi$  de photons incidents.

À l'aide du détecteur NMOS utilisé pour la spectroscopie d'absorption ( et dont la photo-sensibilité varie peu dans cette région d'après la figure 3.10) et une fente de 50 microns de largeur, nous avons mesuré le spectre émis par la lampe au tungstène (figure 3.9).

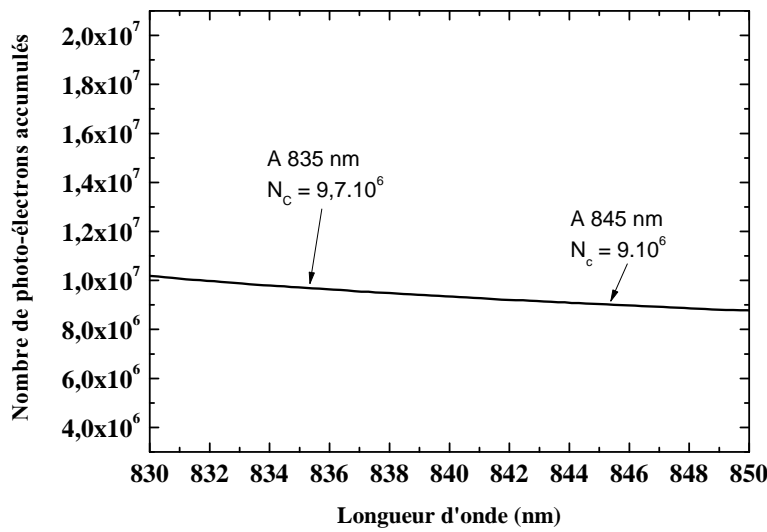


FIGURE 3.9 – Spectre de la lampe au tungstène enregistré par la barrette NMOS

Entre 835 et 845  $nm$  le signal diminue de 7.3 %.

Le signal produit par le détecteur dépend du nombre de photons incidents, de leur énergie et de la réponse spectrale  $\epsilon$  du détecteur NMOS. Le rapport du nombre de photons qui frappent le détecteur à 845 et 835  $nm$  est donné par la formule 3.3 :

$$\frac{N_\Phi_{835}}{N_\Phi_{845}} = \frac{N_{e835} \epsilon_{835} \frac{835}{845}}{N_{e845} \epsilon_{845}} \quad (3.3)$$

La photo-sensibilité du détecteur NMOS est fournie par les données du constructeur en figure 3.10.

Cette sensibilité est à peu près linéaire entre 800 et 900  $nm$  ce qui permet d'évaluer les différences de réponse entre 835  $nm$  et 845  $nm$ . Nous trouvons ainsi une différence de sensibilité de 6.4 % entre ces deux longueurs d'onde. Le rapport du nombre de photons émis par la lampe de tungstène entre 835  $nm$  et 845  $nm$  est donné par 3.4 :

$$\frac{N_\Phi_{835}}{N_\Phi_{845}} = \frac{9.7}{9} \cdot \frac{0.113}{0.121} \cdot \frac{835}{845} = 0.99 \quad (3.4)$$

Par conséquent, la lampe émet pratiquement le même nombre de photons à 845 et 835  $nm$ . Nous pouvons mettre en œuvre cette propriété pour mesurer le rapport d'efficacité quantique du photo-multiplicateur entre ces deux longueurs d'onde.



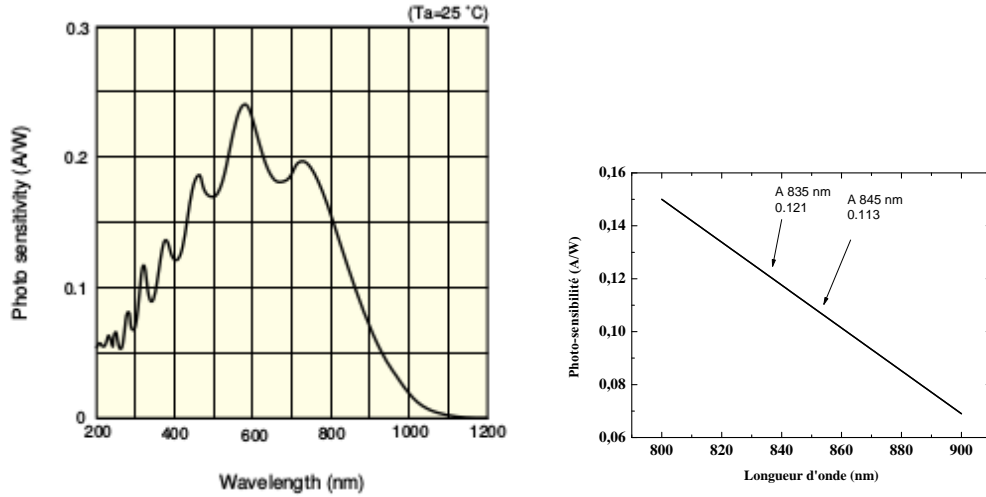


FIGURE 3.10 – Photo-sensibilité du détecteur NMOS d'après le constructeur

Le photo-multiplicateur est ensuite monté sur le spectrographe à la place du détecteur NMOS. Une fente étroite est placée entre la sortie du spectrographe et le photo-multiplicateur de manière à ne laisser passer que la longueur d'onde désirée (835 ou 845  $nm$ ) avec une incertitude d'au maximum 0.1  $nm$  sur la longueur d'onde. Nous avons ensuite mesuré les tensions de sortie du photo-multiplicateur à 835 et 845  $nm$ . Comme nous l'avons montré au-dessus, le nombre de photons émis par la lampe de tungstène est constant entre 835 et 845  $nm$ . De plus le spectrographe a la même efficacité pour ces deux longueurs d'onde (données constructeurs). Par conséquent, le rapport des signaux du photo-multiplicateur soumis aux longueurs d'ondes 845 et 835  $nm$  est le rapport des efficacités quantiques du PMT. On a alors,  $\frac{\epsilon_{Xe}}{\epsilon_O} = 1.9$ .

Compte tenu des processus de désexcitation collisionnels, le rendement de fluorescence aux longueurs d'onde souhaitées pour l'oxygène et le xénon sont données par :

$$a_{O/Xe} = \frac{\tau_{flu,Xe-O}^{-1}}{\tau_{tot,Xe-O}^{-1} + \sum_q n_q k_{q,Xe-O}} \quad (3.5)$$

Dans la formule 3.5,  $n_q$  est la densité de chaque espèce  $q$  pouvant entrer en collision avec l'oxygène ou le xénon excités et ainsi provoquer une désexcitation non-radiative de ces espèces excitées.  $k_{q,Xe-O}$  sont les coefficients de "quenching" (coefficients de désexcitation non-radiative par collision) de chaque espèce  $q$ ,  $\tau_{tot}$  est le temps caractéristique de désexcitation radiative, c'est-à-dire le temps moyen mis par l'oxygène ou le xénon excités pour se désexciter par n'importe quel canal radiatif.  $\tau_{flu}$  est le temps moyen mis par les atomes excités pour se désexciter par le canal de fluorescence détecté par le photo-multiplicateur.

Dans le cas de l'oxygène,  $k_{O_2-O} = 9.4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_O$  ne peut être déterminé car les densités d'oxygène sont trop basses, par conséquent les collisions entre atomes d'oxygène sont négligées. À 100  $mTorr$ ,  $n_{O_2} k_{O_2} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ . De plus, pour l'oxygène excité,  $\tau_{tot}^{-1} = \tau_{flu}^{-1} = 2.84 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, le rendement de fluorescence vaut  $a_O \sim 1$ . Toutes ces données proviennent des articles de [K. NIEMI et DÖBELE [2005]], [K. NIEMI et DÖBELE [2001]].

Dans le cas du xénon, les processus de désexcitation par collisions contre les atomes de xénon en état fondamental sont également négligeables car  $\tau_{flu}^{-1} = 2.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau_{tot}^{-1} = 3.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  et  $n_{Xe} k_{Xe} = 1.36 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  à 100  $mTorr$ . Ainsi  $a_{Xe} = 0.73$  (car le xénon a une pro-

babilité de se désexciter de manière radiative vers un état autre que celui que nous détectons) et  $\frac{a_{Xe}}{a_O} = 0.73$ .

Il est impératif que les mesures TALIF soient faites en mode quadratique, c'est à dire que le signal de fluorescence soit une fonction quadratique de l'énergie du laser. Pour nous en assurer, l'atténuateur de faisceau est utilisé. Il permet de varier l'énergie du faisceau laser sans impacter sa forme spatio-temporelle ni toucher au reste du dispositif expérimental. La figure 3.11 montre l'intensité de fluorescence pour l'oxygène (100 *mTorr*) et le xénon (10 *mTorr*) en fonction de l'énergie laser en échelle logarithmique.

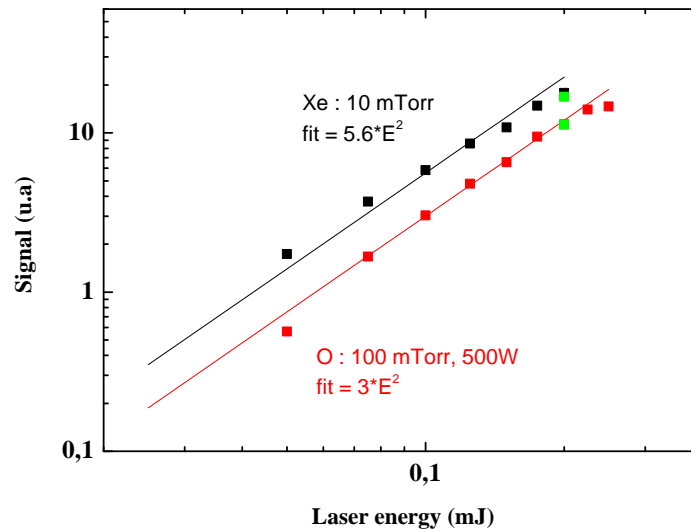


FIGURE 3.11 – Analyse des signaux TALIF du xénon et de l'oxygène en fonction de l'énergie laser

Pour une énergie inférieure à 0.2 *mJ*, tous les signaux TALIF présentent un comportement quadratique. Au-dessus de cette énergie limite, le signal TALIF de l'oxygène à 100 *mTorr* et 500 W présente un comportement non-quadratique. Le signal de xénon semble quant à lui posséder un comportement quadratique sur toute la gamme d'énergie analysée. Au vu de ces résultats, l'énergie de 0.2 *mJ* que nous avons utilisée est un bon compromis. D'après les données de la figure,  $\frac{S_O}{S_{Xe}} = 0.53$ .

Avant de conclure sur cette partie, notons qu'une surveillance constante de l'énergie du laser doit être effectuée. En effet, dans le cas de l'oxygène, l'énergie du laser décroît assez vite en raison de la détérioration rapide du colorant. Après chaque série de mesures, nous mesurons donc l'énergie et compensons une éventuelle baisse. Ce contrôle s'effectue à l'aide de l'atténuateur de faisceaux pour ne pas modifier les caractéristiques spectrales du laser. Les points en verts sur la figure 3.11 sont des points de contrôle de ce type. Ils sont obtenus par une nouvelle mesure TALIF après compensation de l'énergie du laser. L'incertitude sur les mesures qu'entraîne un tel comportement est de l'ordre de 10 %.

L'application du diagnostic TALIF présenté au chapitre 2 fournit les densités d'oxygène atomique dans l'état  $O(^3P_2)$  présentée en figure 3.12.

Pour des pressions fixées, la densité d'oxygène atomique croît avec la puissance RF injectée. Pour les pressions élevées, cet accroissement semble cependant atteindre une sorte de plateau autour de 400 W. Pour les pressions en-dessous ou égales à 20 *mTorr*, ce plateau semble être atteint dès 200 W de puissance injectée. Cela est probablement dû à l'augmentation de température avec la puissance qui entraîne une diminution de la den-

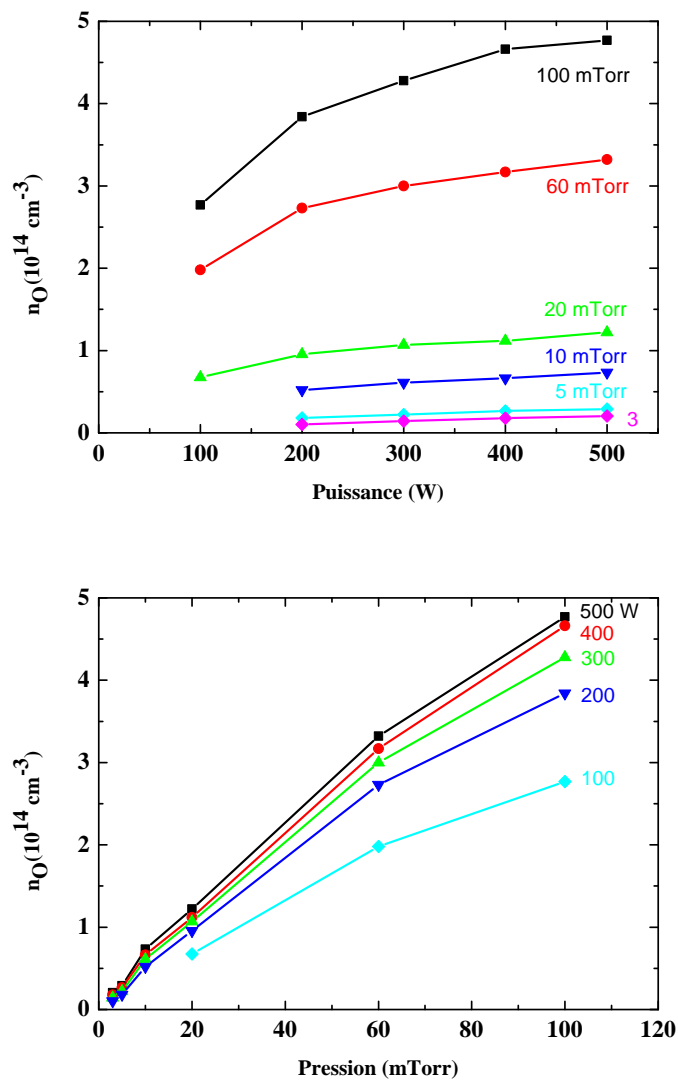


FIGURE 3.12 – Mesures par TALIF des densités d'oxygène atomique en état fondamental pour diverses conditions de pressions et puissances

sité du gaz à pression constante. Nous discutons ce point plus bas.

Les densités d'oxygène atomique augmentent aussi avec la pression pour des puissances fixées. Dans ce cas, l'augmentation est simplement causée par le plus grand nombre de molécules d'oxygène à dissocier. Cependant, l'augmentation est sub-linéaire et s'infléchit à partir de 60 *mTorr* à cause de la densité électronique qui sature au-delà de 40 *mTorr*.

À partir de ces mesures TALIF et des températures du gaz (exposées en section 3.2.3), nous pouvons également calculer le rapport  $\frac{n_{O(3P_2)}}{n_{O_2}}$  en fonction de la pression. Le résultat est montré en figure 3.13.

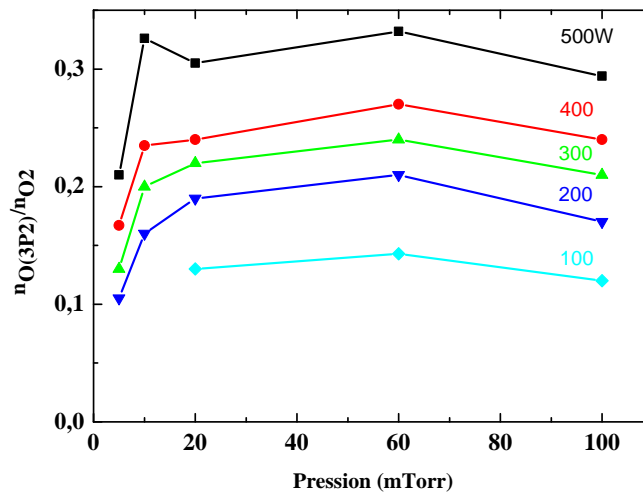


FIGURE 3.13 – Évolution du rapport des densités d'oxygène atomique en état fondamental et des densités d'oxygène moléculaire totales en fonction de la pression.

Le rapport des densités augmente d'abord fortement avec la pression jusqu'à 20 *mTorr*. L'augmentation est ensuite très modérée jusqu'à 60 *mTorr*. Le rapport diminue ensuite avec la pression.

Ce profil correspond sans ambiguïté au profil des densités électroniques en fonction de la pression. Les deux courbes augmentent fortement en fonction de la pression entre 3 et 20 *mTorr*, de manière très modérée entre 20 et 40 *mTorr* et diminuent légèrement au-delà de 40 *mTorr*. Ce n'est pas étonnant dans la mesure où la dissociation de l'oxygène moléculaire se produit essentiellement par impact électronique. Cela montre en outre que nos mesures TALIF et Hairpin semblent cohérentes.

Des mesures d'oxygène atomique en état fondamental obtenues avec le même type de diagnostic TALIF ont été effectuées par [C.S. CORR et GRAHAM [2012]]. Ces travaux fournissent des densités pour trois pressions différentes et dans un réacteur différent ce qui rend la comparaison avec nos mesures difficiles. En particulier, nous ne sommes pas en mesure de vérifier le bon accord de la tendance des densités d'oxygène atomique en fonction de la pression mesurées par nos soins. Cette tendance est particulièrement utile pour la modélisation. Les mesures effectuées par [C.S. CORR et GRAHAM [2012]] sont toutefois intéressantes pour vérifier les ordres de grandeur que nous obtenons. La comparaison est montrée en figure 3.14.

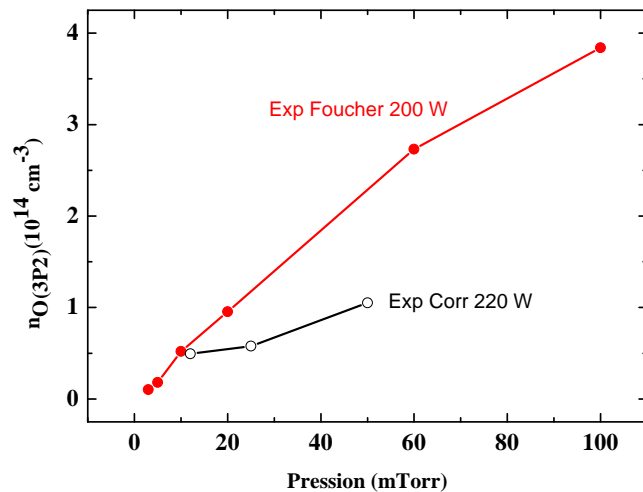


FIGURE 3.14 – Comparaison de nos densités d'oxygène atomique mesurées par TALIF avec les travaux de Corr et al.

Nous pouvons voir que les deux séries de mesures coïncident à peu près autour de 10 *mTorr*. En revanche, nos mesures fournissent des densités supérieures lorsque la pression augmente. Notons néanmoins que les barres d'erreur fournies par [C.S. CORR et GRAHAM [2012]] sont cohérentes avec nos mesures.

Il semble que nos mesures et celles de [C.S. CORR et GRAHAM [2012]] soient les seules effectuées au moyen de la méthode TALIF.

De telles densités d'oxygène atomique ont été mesurées par d'autres moyens. Des travaux d'actinométrie ont été menés par [N.C.M. FULLER et HERMAN [2000]]. Malheureusement, ces travaux ne présentent pas du tout de tendances en fonction de la pression mais uniquement en fonction de la puissance pour une pression fixée de 10 *mTorr*. À titre de comparaison avec nos mesures, nous exposons ces résultats en figure 3.15.

Les densités mesurées par [N.C.M. FULLER et HERMAN [2000]] sont très nettement inférieures (de l'ordre d'un facteur 10 à nos mesures. Une partie de l'explication réside dans le fait que les mesures TALIF fournissent des données résolues spatialement alors que l'actinométrie ne donne accès qu'à des densités intégrées spatialement. Les densités sont donc une moyenne entre le centre chaud du plasma et les régions plus froides qui l'entourent. L'actinométrie fournit donc par essence des densités plus faibles. Cependant, étant donné l'importante différence entre les deux types de mesures, il ne s'agit pas de la seule explication.

Le principal problème de l'actinométrie est qu'elle est difficile à appliquer dans le cas de l'oxygène. [N.C.M. FULLER et HERMAN [2000]] considère que la dissociation de l'oxygène moléculaire se fait essentiellement par impact électronique et attachement dissociatif. Les raies spectrales à 844.6 *nm* mesurées expérimentalement sont ensuite supposées provenir de l'excitation de l'oxygène atomique par impact électronique. [N.C.M. FULLER et HERMAN [2000]] suppose également qu'une part de l'intensité lumineuse à 844.6 *nm* provient de l'excitation dissociative de l'oxygène moléculaire. L'actinométrie nécessite de construire un modèle afin d'estimer tous ces effets et de déterminer une densité d'oxy-

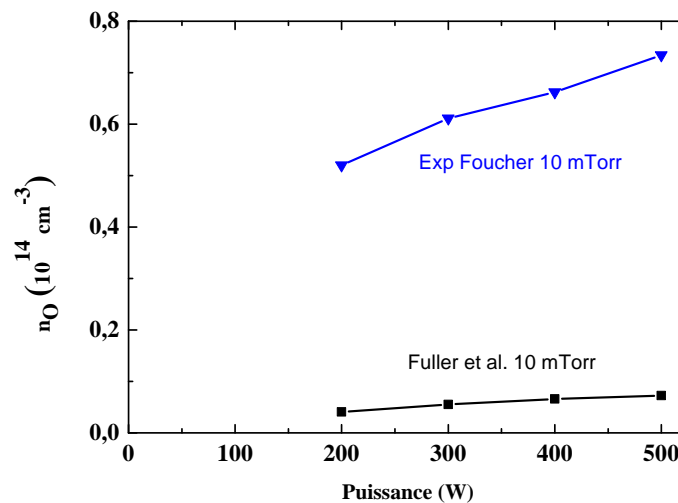


FIGURE 3.15 – Comparaison de nos densités d'oxygène atomique mesurées par TALIF avec les travaux de Fuller et al.

gène atomique absolue. Cependant, l'établissement du modèle nécessite la connaissance d'un grand nombre de sections efficaces qui ne sont pas toutes connues avec précision. Les nombreuses incertitudes entourant l'actinométrie rendent cette technique délicate à mettre en œuvre pour des mesures précises. Elle est toutefois suffisante pour le contrôle de procédés industriels.

Des mesures par spectroscopie d'absorption ont été effectuées par [H. NAGAI et GOTO [2003]]. Ces travaux utilisent une lampe à cathode creuse. Nos mesures ne correspondent pas du tout à celles obtenues par [H. NAGAI et GOTO [2003]] pour des conditions de pressions et de puissances similaires. La différence peut monter jusqu'à un facteur 100 dans certains cas.

Des mesures par spectroscopie laser infra-rouge ont été menées par [G. HANCOCK et THORNTON [2007]]. L'expérience de [G. HANCOCK et THORNTON [2007]] comprend un laser continu assez fin (40 MHz) combiné à une cavité résonnante de haute finesse. Le laser opère à une longueur d'onde de 630.205 nm et exploite une raie d'absorption entre  $O(^3P_2)$  et  $O(^1D_2)$  afin d'aboutir à une densité absolue de  $O(^3P_2)$ . Malheureusement ces travaux ne fournissent qu'une seule valeur de densité d'oxygène atomique à 100 mTorr et 500 W. Celle-ci est de  $4.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et est extrêmement proche de notre mesure au même point.

Par conséquent, il existe une grande variété de résultats concernant les densités d'oxygène atomiques. Les techniques laser semblent fournir des résultats équivalents autour de  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  alors que les techniques spectroscopiques utilisant des lampes plus classiques prédisent des résultats bien plus faibles autour de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . De telles différences s'expliquent par l'incertitude engendrée par l'étape de calibration absolue nécessaire pour passer des données expérimentales à une densité précise d'atomes. Cette étape est très complexe dans le cas de l'actinométrie mais très simple dans le cas du travail de [G. HANCOCK et THORNTON [2007]]. Nous pouvons donc supposer que les résultats de [G. HANCOCK et THORNTON [2007]] sont plus proches de la réalité.

### 3.2.3 Spectroscopie d'absorption UV/Vis : température rotationnelle et vibrationnelle de l'oxygène moléculaire

La figure 3.16 montre un exemple de spectre d'absorption dans le cas d'un plasma de  $O_2$  pur. Le spectre a été pris à 80 mTorr, 500 W, 80 sccm avec le réseau à 300 g/mm, à une longueur d'onde centrale de 330 nm et une largeur de fente de 15  $\mu m$ .

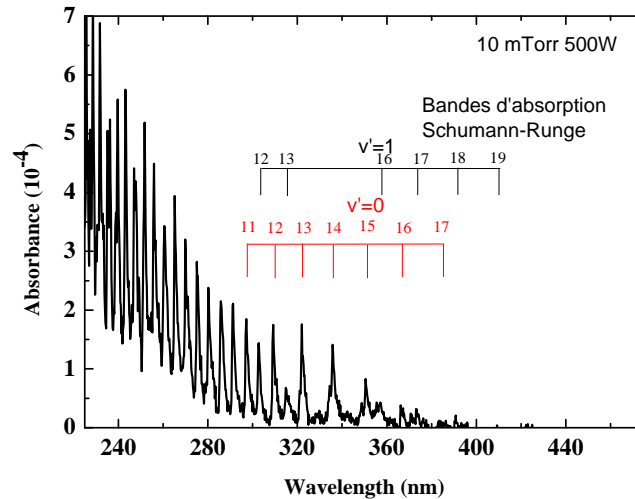


FIGURE 3.16 – Exemple de spectre d'absorption en plasma d'oxygène pur

Le spectre contient un grand nombre de structures correspondant à des bandes d'absorption de Schumann-Runge [KRUPENIE [1972]]. Il s'agit de transitions entre les vibrations de l'état électronique fondamental de l'oxygène moléculaire ( $X^3\Sigma_g^-(v')$ ) et celles de l'état excité ( $B^3\Sigma_u^-(v'')$ ) (voir figure 3.17). Certaines de ces transitions sont indiquées sur la figure 3.16. On peut voir des transitions jusqu'à  $v' = 16$  sans trop d'efforts. Les niveaux supérieurs sont trop faibles pour être observés. C'est la première fois qu'une telle excitation est observée dans un plasma basse pression.

Ce spectre montre une importante excitation vibrationnelle des molécules d'oxygène en état fondamental. Notre objectif, à ce niveau, est de déterminer les densités de molécules dans chaque niveau vibrationnel de l'état fondamental pour extraire la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire. Ces données sont très importantes pour améliorer les modèles de ce type de plasma. Jusqu'à maintenant, l'excitation vibrationnelle de l'oxygène moléculaire y était négligée à cause d'un manque de données expérimentales. Cependant, une excitation vibrationnelle importante peut modifier de manière substantielle les sections efficaces de dissociation de l'oxygène moléculaire par impact électronique ainsi que la production de  $O^-$  [V. LAPORTA et TENNYSON [2015]] par attachement dissociatif. Étant donné que l'oxygène atomique est une espèce très active dans la gravure de couche photo-sensible et de résidus organiques, une mesure précise de l'excitation vibrationnelle permettrait aux modèles de mieux rendre compte de la réalité. Les températures rotationnelles et translationnelles sont également importantes pour une bonne prise en compte des réactions dépendant d'une énergie d'activation. Par exemple les réactions aux parois du réacteur.

Afin d'extraire la distribution vibrationnelle des molécules d'oxygène, il nous faut d'abord déterminer la température rotationnelle de ces mêmes molécules. Cette dernière température a pour effet d'élargir les bandes vibrationnelles d'absorption et est donc capitale

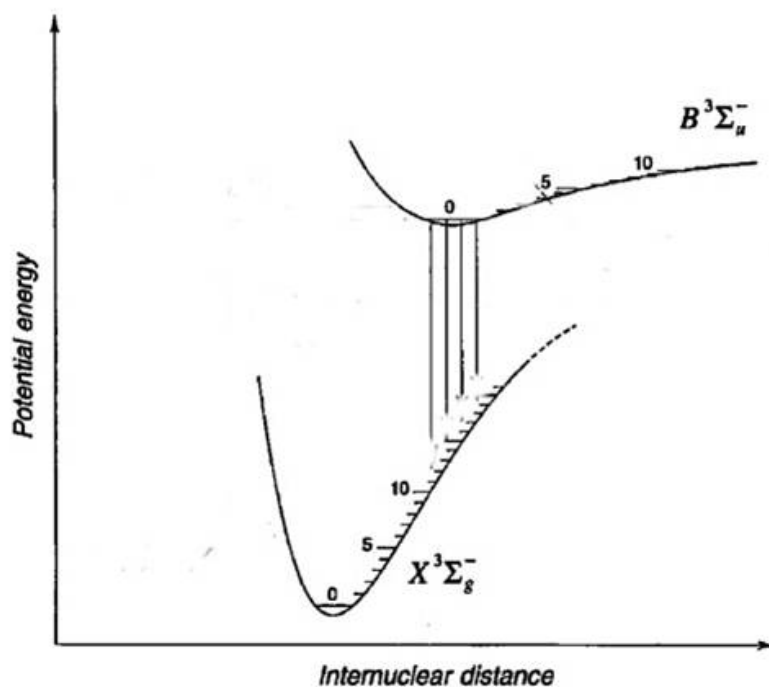


FIGURE 3.17 – Illustration des transitions de Schumann-Runge

pour une mesure correcte de la distribution vibrationnelle. De plus, la température rotationnelle des molécules d'oxygène, supposée à peu près égale à la température de translation du gaz (voir Chapitre 3 pour une justification complète), est aussi une donnée importante en soi. De nombreuses réactions en phase gazeuse et aux parois possèdent une énergie d'activation qui dépend de la température du gaz.

Afin d'extraire la température rotationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental, nous avons pris un spectre à haute résolution en utilisant le réseau à  $2400 \text{ g/mm}$ . La température rotationnelle élargissant de la même manière toutes les bandes vibrationnelles, nous nous sommes concentrés sur la transition  $v' = 11 \rightarrow v'' = 0$  autour de  $300 \text{ nm}$  (figure 3.18)

Le rapport signal sur bruit du spectre rotationnel est assez bon pour en extraire la température de rotation. Pour cela, nous utilisons PGopher, un logiciel gratuit et qui permet de simuler les spectres d'absorption et d'émission d'un grand nombre d'espèces dont l'oxygène à partir des constantes diatomiques fournies par le NIST.

La figure 3.19 montre un exemple de "fit".

La courbe en rouge représente un "fit" effectué pour une température rotationnelle de  $900 \text{ K}$ . En pratique, plusieurs "fits" ont été faits à différentes températures avec un pas de  $50 \text{ K}$ . Le meilleur a été retenu. L'erreur sur la température que cette méthode entraîne est alors de  $\pm 50 \text{ K}$ . Le bon accord entre les courbes expérimentales et les "fits" indiquent une distribution Maxwellienne pour les degrés de rotation de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Ce résultat nous autorise donc bien à définir une température rotationnelle unique.

La température rotationnelle a été déterminée pour des pressions de  $10, 20, 40$  et  $80 \text{ mTorr}$  et des puissances de  $100, 200, 300, 400$  et  $500 \text{ W}$ .

La figure 3.20 expose nos mesures de température rotationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Celles-ci ont été obtenues pour des pressions initiales de  $\text{O}_2$  allant de  $10$  à  $80 \text{ mTorr}$  et des puissances injectées allant de  $100$  à  $500 \text{ W}$ . Elles sont importantes pour la modélisation correctes des réactions nécessitant une énergie d'activation



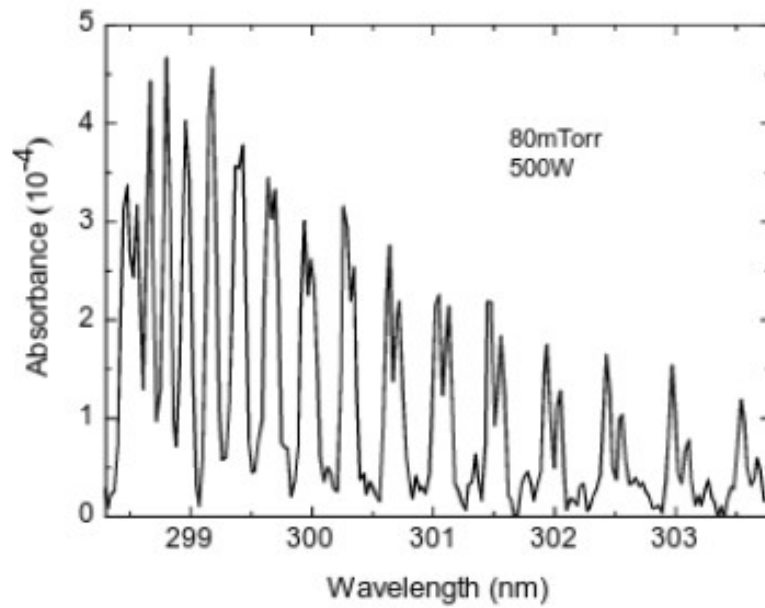


FIGURE 3.18 – Spectre à haute résolution de la transition  $v''=11 - v'=0$  à 300 nm

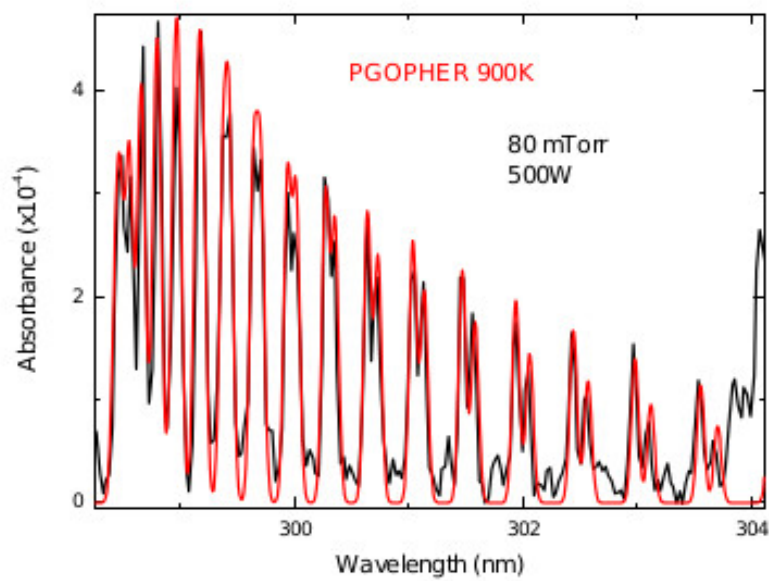


FIGURE 3.19 – Fit (courbe en rouge) d'un spectre rotationnel expérimental

et pour la densité du gaz.

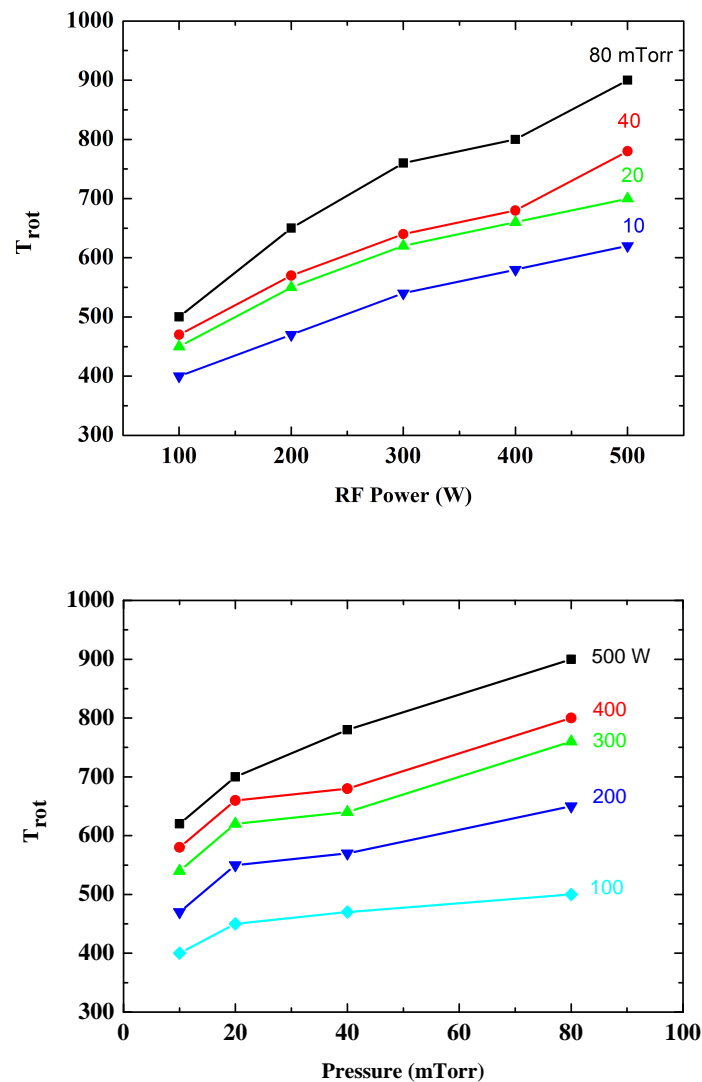


FIGURE 3.20 – Évolution de la température rotationnelle en fonction de la puissance et de la pression

La température rotationnelle augmente à la fois avec la pression et la puissance. L'évolution en fonction de la puissance est relativement constante. La température rotationnelle, supposée égale à la température du gaz, est supérieure à la température ambiante. Cela montre la présence de mécanismes de chauffage du gaz dont nous discuterons plus bas.

Pour autant que nous le sachions, ces mesures de température rotationnelle sont les premières effectuées dans un plasma d'oxygène pur à couplage inductif au moyen de la spectroscopie d'absorption très large bande.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'hypothèse consistant à affirmer que la température de rotation de l'oxygène moléculaire est égale à la température de translation du gaz doit être formulée avec précaution. En effet, selon les types de plasmas, les bandes rotationnelles analysées et les conditions de pressions, cette hypothèse n'est pas toujours valable [A.N. GOYETTE et LAWLER [1996]], [J. ALANDARI et BEN-AIM [1989]]. Cette hypothèse est valide si les fréquences de collisions sont suffisantes pour permettre une "ther-

malisation" des rotations avec les translations.

Pour nous assurer de la fiabilité de ces résultats, nous avons effectué des mesures comparatives au moyen de la spectroscopie d'absorption par diode laser et par ajout d'argon [A.A. BOL'SHAKOV et S.P.SHARMA [2004]], [G. CUNGE et SADEGHI [2009]]. Ce travail a été effectué principalement par Daniil Marinov avec qui nous avons collaboré. Les résultats sont exposés en figure 3.21. Son principe consiste à mesurer la température du gaz à partir de l'élargissement Doppler de certaines raies d'absorptions de l'argon métastable.

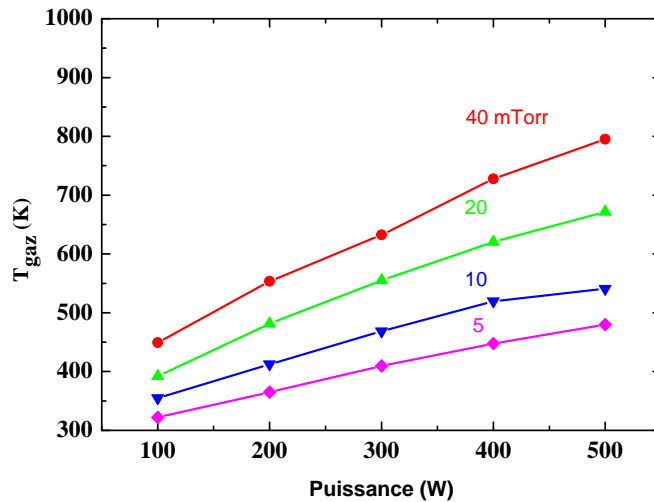


FIGURE 3.21 – Mesures de températures du gaz comparatives utilisant la méthode de la largeur Doppler de l'argon métastable

La figure 3.22 compare ces résultats avec ceux issus de la spectroscopie rotationnelle.

Nous pouvons voir que les deux méthodes fournissent des résultats quasiment identiques pour les pressions les plus élevées. En revanche à plus basse pression ( $\sim 10$  mTorr), les résultats issus de la spectroscopie rotationnelles fournissent des résultats plus élevés que les mesures de températures par estimation de la largeur Doppler de l'argon métastable. Cette tendance, déjà observée par [A.A. BOL'SHAKOV et S.P.SHARMA [2004]] dans le cas d'un plasma d'azote/argon, est attribuée à des différences entre les profils spatiaux de l'argon métastable et de l'oxygène moléculaire dans l'état  $v' = 11$ . Nous pouvons également envisager que, à basse pression, l'énergie de rotation de l'oxygène moléculaire se couple moins bien avec l'énergie de translation moyenne des autres espèces. Toutefois les évolutions de température fournies par la spectroscopie rotationnelle et l'absorption par diode laser sont très comparables. De plus, l'écart absolu maximum ne dépasse pas les 100 K (50 K en moyenne). Étant donné l'incertitude de  $\pm 50$  K pour chacune des deux méthodes de mesure, nous pouvons considérer que la spectroscopie rotationnelle fournit des résultats suffisamment fiables.

Dans les deux types de mesures, cependant, les valeurs sont des températures moyennes intégrées sur tout le diamètre du réacteur et pondérées par la répartition spatiale de l'espèce sondée. Dans certains cas, par exemple pour calculer la dissociation de l'oxygène moléculaire à partir de mesures TALIF résolues spatialement au milieu du réacteur, il est nécessaire de connaître la température translationnelle du gaz au centre du réacteur. Étant donné la présence de plasmas plus froids dans les régions éloignées du centre du réacteur, la température du gaz en ce centre peut être significativement plus élevée.

Les mesures de température exposées en figure 3.23, obtenues par Fluorescence In-

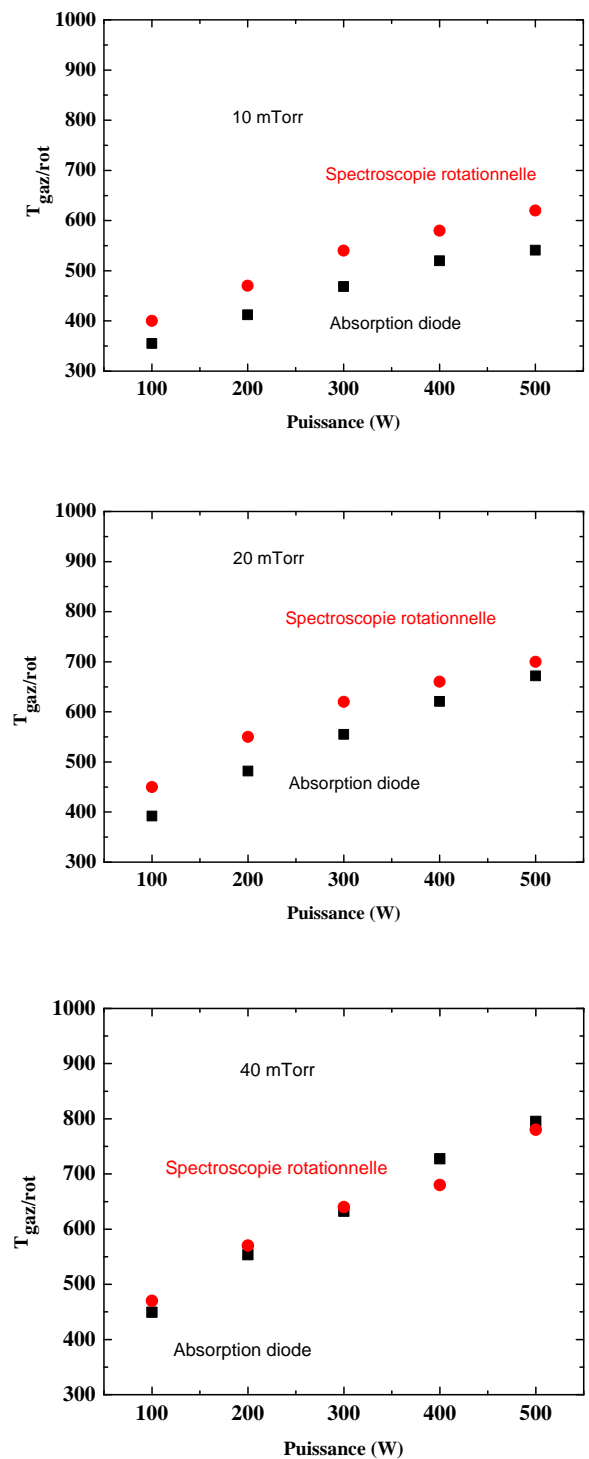


FIGURE 3.22 – Comparaison des températures déterminées par la méthode de spectroscopie rotationnelle et par la méthode de mesures de la largeur Doppler par laser infra-rouge d'argon métastables

duite par Diode Laser des atomes d'argon métastable, le montrent très bien. Ces mesures sont une autre partie du travail effectué en compagnie de Daniil Marinov.

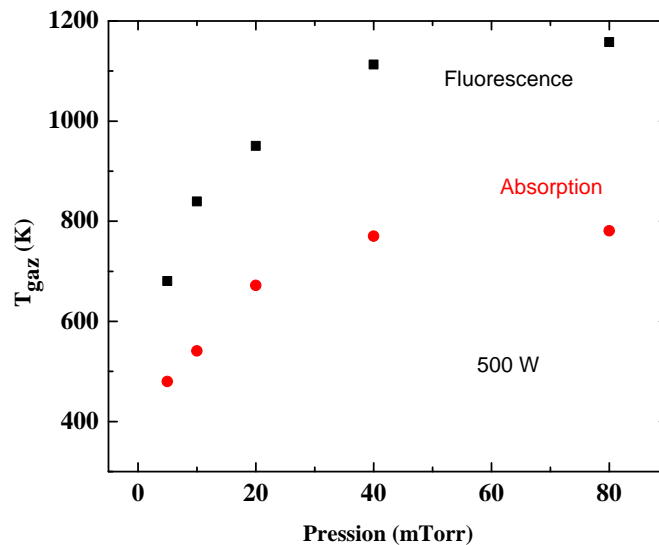


FIGURE 3.23 – Comparaison des mesures de température par absorption/fluorescence

Pour une puissance injectée de 500 W, nous remarquons que l'évolution de la température en fonction de la pression est similaire dans les deux cas. En effet, les températures mesurées par fluorescence au centre du réacteur sont en moyenne supérieures de 30 % aux températures intégrées sur le diamètre et mesurées par absorption. De très légères variations de ce pourcentage, essentiellement dues aux erreurs expérimentales, se produisent selon les pressions.

Nous n'avons pu mesurer l'évolution en fonction de la puissance injectée mais, à pression fixée, la température mesurée par fluorescence évolue à peu près linéairement avec la puissance injectée. Sachant que pour les très faibles puissances, l'absorption et la fluorescence produisent le même résultat (profil de température quasi-plat), soit un écart de 0 %, nous pouvons affirmer sans trop d'erreur que l'écart entre les deux types de mesures augmente de 6 % tous les 100 W. Nous utiliserons ces estimations pour calculer la dissociation du gaz à partir des mesures TALIF.

Le profil radial des températures mesurées par fluorescence induite par diode laser de l'argon métastable est exposé en figure 3.24. On peut voir que quelque soit la position radiale, la température croît en tout point avec la pression pour une puissance fixée de 500 W. Cependant, une observation importante est le maximum de température qui se produit à 80 et 40 mTorr à 5 cm environ du centre du réacteur. Nous pouvons rapprocher ce profil de température avec le profil radial de densité électronique exposé en figure 3.3. Cela semble bien confirmer le lien étroit entre la température du gaz et les densités d'électrons.

À l'aide des températures rotationnelles, nous sommes en mesure de déterminer la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Les températures intégrées que nous venons de mesurer seront utiles pour les modèles globaux qui les utilisent en tant que paramètres d'entrés. Les mesures résolues spatialement sont utilisées pour les modélisations fluides multi-dimensionnelles.

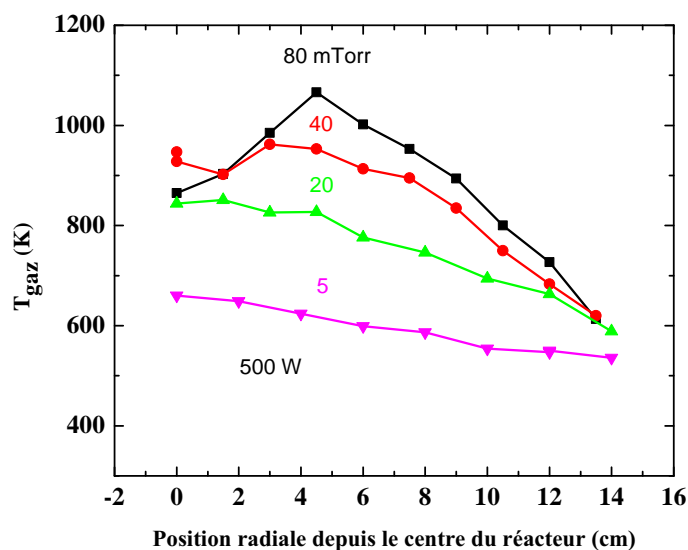


FIGURE 3.24 – Profil radiale de température du gaz

À l'aide des températures rotationnelles que nous avons déterminées dans la section 3.2.3, nous pouvons maintenant tenter de reproduire par simulation les bandes vibrationnelles de l'oxygène moléculaire. Cette reproduction nécessite de connaître les sections efficaces d'absorption pour chaque niveau vibrationnel de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Le logiciel Specair permet de simuler les bandes vibrationnelles (Schumann-Runge) de l'oxygène moléculaire à différentes températures vibrationnelles mais n'offre pas la possibilité de modifier "à la main" les densités de molécules dans chaque niveau vibrationnel. Specair suppose une distribution Maxwellienne qui ne peut être altérée. Cette contrainte rend difficile l'analyse du spectre vibrationnel de l'oxygène moléculaire. On souhaiterait en effet pouvoir simuler indépendamment les spectres d'absorption pour chaque niveau vibrationnel, ce qui nous permettrait de connaître la densité de molécules dans chacun de ces niveaux. Cependant, en collaboration avec Christophe Laux, l'auteur du logiciel, nous avons été en mesure d'obtenir les sections efficaces d'absorption pour chaque niveau vibrationnel de l'oxygène moléculaire dans son état électronique fondamentale et pour plusieurs températures du gaz comprises entre 300 et 900 K. La figure 3.25 montre les sections efficaces que nous utilisons dans ce travail.

Pour distinguer chaque contribution, nous avons volontairement décalé sur l'axe des ordonnées les diverses courbes. Ces données sont fournies pour plusieurs températures rotationnelles.

La figure 3.26 comprend le spectre expérimental (en noir) de la figure 3.16 avec un "fit" (en rouge).

Le résultat colle très bien avec les spectres expérimentaux, ce qui nous permet de déterminer avec une bonne précision les distributions vibrationnelles pour de nombreuses conditions opératoires.

Notons qu'il est difficile de donner une incertitude expérimentale sur la densité avec une telle procédure. En effet, l'incertitude totale résulte à la fois de l'incertitude inhérente au diagnostic (décrite dans la sous-section 2.2.1) et de l'incertitude causée par la méthode de "fit" manuelle que nous avons utilisée. En effet, la concordance entre spectres expérimentaux et "simulation" est évaluée à l'œil. Malgré tout le soin apporté à cette méthode,

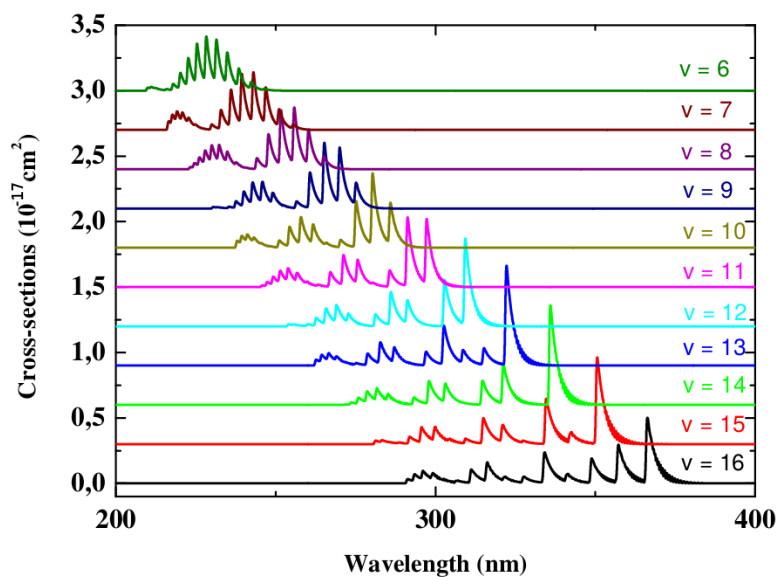


FIGURE 3.25 – Exemple de sections efficaces utilisées pour fitter les spectres vibrationnels expérimentaux

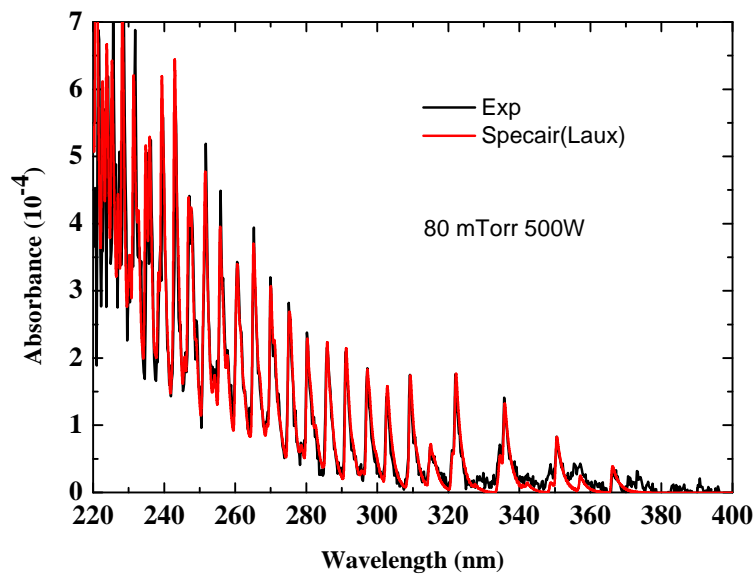


FIGURE 3.26 – Fit des bandes vibrationnelles de l'oxygène moléculaire

elle reste de loin la source d'incertitude la plus importante. Nous pouvons raisonnablement donner une incertitude de l'ordre de 10 pourcents.

Les densités d'oxygène moléculaire en fonction de l'énergie vibrationnelle sont exposées en figures 3.27. Nous montrons les données obtenues pour les pressions et puissances extrêmes, c'est-à-dire 100 et 500 W et 10 et 80 *mTorr*. Les courbes sont tracées en échelle logarithmique.

Une première constatation intéressante concerne la forme à peu près similaire des distributions vibrationnelles pour chaque condition expérimentale indiquée. À part quelques variations locales, les courbes suivent globalement une exponentielle. Ainsi, dans cette gamme d'énergie, il semble que la distribution vibrationnelle puisse être décrite par une température vibrationnelle. Sur la figure en bas de 3.27, nous avons tracé une distribution référence correspondant à une température d'environ 7.000 K. L'ensemble des distributions obtenues semblent correspondre à une telle température. Notons toutefois qu'il ne s'agit que de la "queue" d'une distribution plus large qui inclurait les niveaux vibrationnels inférieurs à  $\nu < 6$ . Ces niveaux sont susceptibles de se répartir en une seconde distribution plus froide.

Dans un second temps, nous pouvons de plus remarquer une sorte de saturation des courbes aux pressions et puissances élevées. En effet, à des puissances fixées de 100 et 500 W, les densités vibrationnelles augmentent d'abord pour des pressions inférieures à 40 *mTorr*. À partir de 40 *mTorr* l'évolution est minime. Inversement, à des pressions fixées de 10 et 80 *mTorr*, les courbes augmentent d'abord pour des puissances inférieures à 300 W. À partir de cette puissance, les évolutions sont à nouveau lentes.

### 3.2.4 Les densités d'ions négatifs

La figure 3.28 expose les densités d'ions négatifs  $O^-$  mesurées dans le cadre de la collaboration avec N. Sirse au moyen du diagnostic de photo-détachement.

Les mesures ne montrent pas de tendance très nette en fonction de la pression. Il semble toutefois que les densités de  $O^-$  augmentent lorsque la pression baisse. Les densités d'ions négatifs augmentent avec la puissance injectée.

Cependant, il est plus intéressant de tracer l'électronégativité  $\alpha = \frac{n_-}{n_e}$  en fonction de la pression. Nous le faisons en figure 4.14.

Sauf à basse pression et puissance, les électrons sont les espèces dominantes du plasma. À partir de 20 *mTorr*, le rapport reste constant et augmente légèrement avec la puissance.



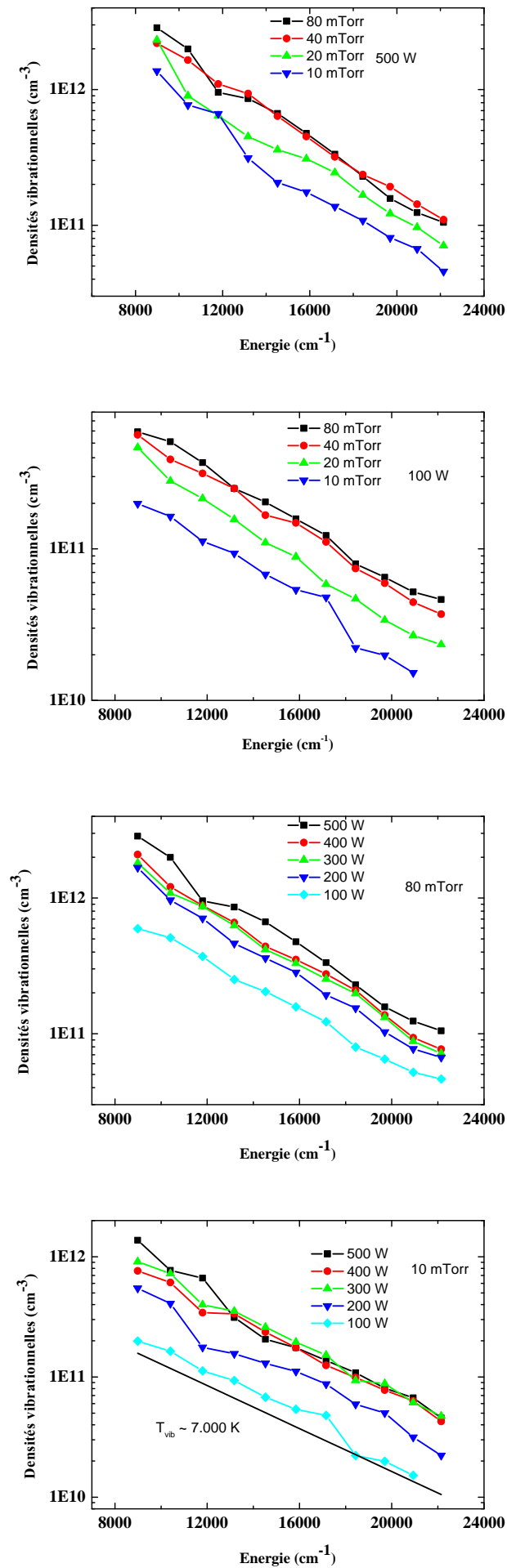


FIGURE 3.27 – Densités vibrationnelles de l'oxygène moléculaire pour différentes conditions opératoires

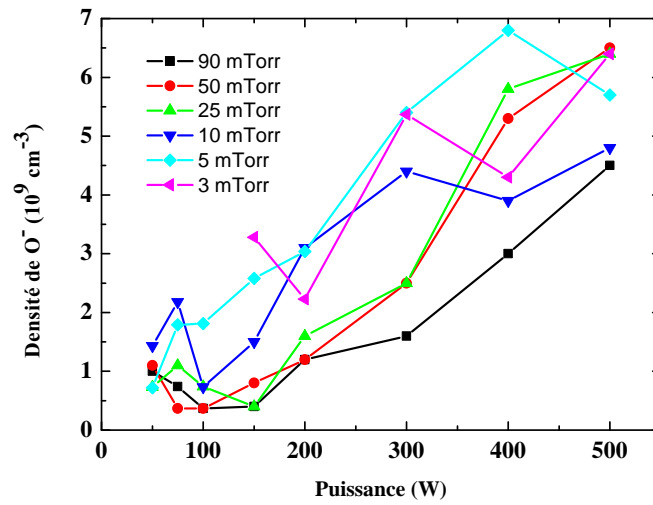


FIGURE 3.28 – Comparaison des densités d'ions négatifs  $O^-$  obtenues par photo-détachement

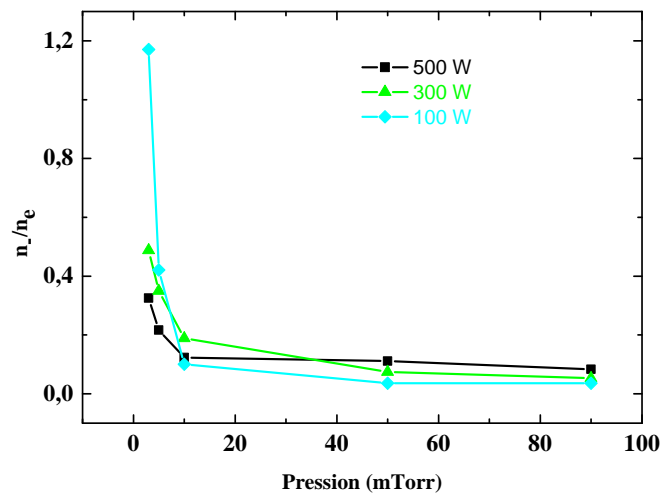


FIGURE 3.29 – Électronégativité en fonction de la pression calculée à partir des densités électroniques mesurées par sonde Hairpin et des densités d'ions négatifs mesurées par photo-détachement

### 3.3 Présentation des modèles numériques

Après avoir exposé nos résultats expérimentaux, nous passons maintenant à la description des différents modèles numériques que nous comptons confronter à la réalité. Nous présentons les modèles par ordre chronologique : [LEE et LIEBERMAN [1995]], [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], [GUDMUNDSSON [2004]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]], [K. KUTASI [2010]] et [KUSHNER [2009]].

Cet ordre correspond à une complexification croissante des modèles. De plus en plus de mécanismes réactionnels sont introduits.

Nous présentons d'abord avec soin leur champ d'investigation et leurs hypothèses de travail. Nous comparons dans la section suivante leurs prédictions avec nos mesures.

#### 3.3.1 Généralités sur les modèles numériques

Les premiers modèles "0-D" (globaux) [LEE et LIEBERMAN [1995]], [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], [GUDMUNDSSON [2004]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]] ne sont pas réellement indépendants. En effet, ils complètent le travail original de C. Lee et M.A. Lieberman [LIEBERMAN et LICHTENBERG [1994]] en y rajoutant de plus en plus de mécanismes réactionnels. À cet effet, ils présentent des caractéristiques communes que nous allons exposer en préambule dans cette section.

Les modèles "2-D" fluide-cinétique de M. Kushner [KUSHNER [2009]] et "0-D" (LokI) de l'IST, basé à Lisbonne, [L.L. ALVES et GUERRA [2016]] se distinguent des précédents. Leur fonctionnement, que nous présenterons en sections 3.3.5 et 3.3.6, est différent mais ils gardent quelques caractéristiques communes avec les autres modèles que nous présentons ici.

#### Les hypothèses communes des modèles globaux

Les modèles "0-D" [LEE et LIEBERMAN [1995]], [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], [GUDMUNDSSON [2004]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]] et [L.L. ALVES et GUERRA [2016]] s'appuient sur un certain nombre d'hypothèses communes.

Dans un premier temps, les paramètres plasmas sont moyennés en volume. C'est la caractéristique principale des modèles globaux.

Ensuite, la température du gaz est fixée et utilisée comme paramètre d'entrée. Dans [LEE et LIEBERMAN [1995]], [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], [GUDMUNDSSON [2004]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]] elle est supposée égale à 600 K quelque soit les conditions de pression et de puissance injectée. Cette hypothèse conduit à sur-estimer les densités à forte pression et puissance et à les sous-estimer à basse pression et basse puissance. Dans le cas du modèle de [L.L. ALVES et GUERRA [2016]], la température est également utilisée comme paramètre d'entrée mais varie en fonction des conditions de pression et de puissance. Cette variation est réglée de manière à correspondre aux mesures expérimentales de température du gaz (rotationnelle) que nous avons présentées plus haut. Cela permet de mieux représenter l'impact de la température du gaz sur les

densités d'espèces.

Les modèles globaux considèrent que le plasma est régi par des équilibres de puissance injectée et d'espèces. La puissance injectée dans le plasma est supposée totalement absorbée. Cette puissance est perdue à travers les pertes d'ions et d'électrons aux parois et les diverses réactions d'excitation possibles. Les densités d'espèces sont déterminées à l'aide d'un ensemble réactionnel plus ou moins complet. Mathématiquement, l'ensemble réactionnel se traduit par un système d'équations différentielles du premier ordre qu'il s'agit de résoudre.

En régime stationnaire, ces équations ont la forme :

$$\frac{dn^X}{dt} = 0 = C^X - P^X \quad (3.6)$$

où  $C^X$  et  $P^X$  sont les processus de créations et de pertes d'une espèce X.

La résolution du système d'équations différentielles fournit les densités d'espèces mais aussi la température des électrons.

Les phénomènes de recombinaison aux parois sont pris en compte pour toutes les espèces sauf les ions négatifs. Ceux-ci sont confinés au cœur du plasma par le potentiel de gaine et n'atteignent jamais la paroi du réacteur. Ces réactions de recombinaison conduisent principalement à former de l'oxygène moléculaire et atomique en état fondamental à partir des espèces neutres et des ions positifs qui diffusent vers les parois.

Comme les modèles à "0-D" ne peuvent pas réellement calculer les phénomènes de transport des espèces vers les parois, les phénomènes de pertes d'espèces aux parois sont modélisés par des coefficients de pertes effectifs en volume.

Dans le cas des neutres, ce coefficient prend la forme  $k_{eff} = \Gamma_{eff} S$ .

$\Gamma_{eff}$ , le flux des neutres en direction des parois, est lui-même décrit par la formule 3.7 :

$$\Gamma = \frac{\gamma}{2(2 - \gamma)} h_n n_0 v_{th} \quad (3.7)$$

où  $\gamma$  est le coefficient de recombinaison aux parois de l'espèce neutre considérée.  $h_n$  est un paramètre tenant compte de la longueur du réacteur, du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, de sa vitesse  $v_{th}$  d'agitation thermique et de  $\gamma$ .  $n_0$  représente la densité moyennée en volume de l'espèce.  $S$  représente une surface de diffusion. Elle dépend du rayon et de la hauteur du réacteur modélisé.

Le coefficient  $\Gamma_{eff}$  représente alors le flux de l'espèce neutre considérée sous l'effet de sa recombinaison aux parois. Si l'espèce ne se recombine pas aux parois ( $\gamma = 0$ ), le flux est nul. Lorsque  $\gamma$  croît,  $\Gamma_{eff}$  croît également.

Les pertes d'ions positifs aux parois sont également modélisées par un coefficient de perte en volume effectif. Ce coefficient est similaire à celui des neutres à ceci près que le flux des ions positifs ne dépend plus d'un coefficient de recombinaison aux parois mais uniquement de leur vitesse de Bohm et de la géométrie du réacteur.

### Tables de réactions

Les figures 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34 et 3.35 exposent des listes comprenant la plupart des réactions qui se produisent généralement dans les plasmas d'oxygène pur à

couplage inductif. Ces listes sont issues de l'article de D.A. Toneli [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]] qui contient l'ensemble réactionnel de loin le plus complet. Chaque réaction est identifiée par un numéro unique.

Les modèles numériques que nous considérons utilisent des ensembles réactionnels qui correspondent à des sous-ensembles de ces listes. C'est pourquoi nous nous permettons de reproduire celles-ci. Nous nous y référerons constamment pour décrire les réactions prises en compte par les modèles.

### 3.3.2 Le modèle de C. Lee et M.A. Lieberman

#### Les objectifs et les hypothèses du modèle

La première modélisation "0-D" d'un plasma d'oxygène pur à couplage inductif est l'œuvre de C. Lee et de M.A. Lieberman [LEE et LIEBERMAN [1995]].

Ce modèle fournit les premiers résultats numériques sur ce type de plasma mais permet également d'étudier l'impact du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur les densités de charges et d'oxygène atomique. Ce type de résultats est important car le choix d'un bon coefficient de recombinaison est primordial pour représenter correctement les densités d'oxygène atomique et, par ricochet, les densités d'ions. Il permet en outre d'ajuster les phénomènes de pertes pour les faire correspondre à un réacteur réel. En effet, dans un réacteur réel, les parois ne sont pas forcément entièrement conçues avec le même matériau. Pour laisser passer des instruments ou les radiations issues du plasma, des pièces en verre ou métaux de natures différentes de celle du réacteur sont nécessaires, ce qui peut altérer les processus de recombinaison.

Le modèle [LEE et LIEBERMAN [1995]] considère un réacteur cylindrique de 15.25 cm de rayon et de 7.5 cm de hauteur. Il utilise toutes les hypothèses que nous avons décrites en section 3.3.1. Le gaz est envoyé à un débit de 35 sccm et la puissance appliquée est systématiquement de 1000 W.

Ce premier modèle est simple du point de vue des mécanismes réactionnels. Parmi les espèces neutres, il inclut l'oxygène moléculaire en état fondamental  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , l'oxygène atomique en état fondamental  $O(^3P)$  et métastable  $O(^1D)$ . Parmi les espèces chargées, il inclut les électrons et les ions  $O^-$ ,  $O^+$  et  $O_2^+$ .

Seul un petit nombre de réactions est compris dans le modèle. Il comprend les réactions d'ionisation par impact électronique (réactions 7, 47 et 55) responsables de la production d'ions  $O^+$  et  $O_2^+$ . Il inclut les réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire 8 et 20 ainsi que la réaction d'attachement dissociative 10 responsable de la production d'ions  $O^-$ . Il comprend enfin les réactions de détachement 54 responsable d'une partie des pertes de  $O^-$  ainsi que la réaction d'excitation de l'oxygène atomique en état fondamental vers son état métastable.

Parmi les réactions entre particules lourdes, le modèle comprend les réactions de neutralisation ionique 118 et 120. Il inclut également les réactions de transfert d'énergie 70 et 92.

Parmi les réactions de "surface", le modèle utilise les réactions de neutralisation des ions  $O^+$  et  $O_2^+$  135 et 136 et la recombinaison de l'oxygène atomique en oxygène moléculaire 130. Lorsque le modèle calcule les densités d'espèce en fonction de la pression, il le fait en prenant un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique nul. Cela conduira

No.	Reaction
1	$e + O_3 \rightarrow 2e + O_3^+$
2	$e + O_3 \rightarrow 2e + O(^3P) + O_2^+$
3	$e + O_3 \rightarrow e + O(^3P) + O^+ + O^-$
4	$e + O_3 \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O^-$
5	$e + O_3 \rightarrow O(^3P) + O_2^-$
6	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
7	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2e + O_2^+$
8	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O(^3P) + O(^3P)$
9	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2e + O(^3P) + O^+$
10	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + O^-$
11	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O^+ + O^-$
12	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(\text{rot})$
13	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(\text{v1})$
14	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(\text{v2})$
15	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(\text{v3})$
16	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(\text{v4})$
17	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(a^1\Delta_g)$
18	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(b^1\Sigma_g)$
19	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2^H$
20	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O(^3P) + O(^1D)$
21	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O(^1D) + O(^1D)$
22	$e + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + O_2(14.7\text{eV})$
23	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow 2e + O_2^+$
24	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O(^3P) + O(^3P)$
25	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow 2e + O(^3P) + O^+$
26	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
27	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O(^3P) + O^-$
28	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O(^1D) + O^-$
29	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2(b^1\Sigma_g^+)$
30	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O_2^H$
31	$e + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + O(^3P) + O(^1D)$
32	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O_2^H$
33	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2e + O_2^+$
34	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O(^3P) + O(^3P)$
35	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow 2e + O(^3P) + O^+$
36	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O_2(X^3\Sigma_g^-)$
37	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow O(^3P) + O^-$
38	$e + O_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + O(^3P) + O(^1D)$
39	$e + O_2^H \rightarrow O(^3P) + O^-$
40	$e + O_2^H \rightarrow e + O(^3P) + O(^3P)$
41	$e + O_2^H \rightarrow e + O(^3P) + O(^1D)$
42	$e + O_2^+ \rightarrow e + O(^3P) + O^+$
43	$e + O_2^+ \rightarrow 2e + O^+ + O^+$
44	$e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$
45	$e + O_2^+ \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$
46	$e + O(^3P) \rightarrow e + O(^3P)$
47	$e + O(^3P) \rightarrow 2e + O^+$
48	$e + O(^3P) \rightarrow e + O(^1D)$

FIGURE 3.30 – Réactions par impact électronique comprises dans le modèle de Toneli (1)

No.	Reaction
49	$e + O(^3P) \longrightarrow e + O(^1S)$
50	$e + O(^3P) \longrightarrow e + O(^3P^0)$
51	$e + O(^3P) \longrightarrow e + O(^5S^0)$
52	$e + O(^3P) \longrightarrow e + O(^3S^0)$
53	$e + O(^3P) \longrightarrow e + O^h*$
54	$e + O^- \longrightarrow 2e + O(^3P)$
55	$e + O(^1D) \longrightarrow 2e + O^+$
56	$e + O(^1D) \longrightarrow e + O(^3P)$

FIGURE 3.31 – Réactions par impact électronique comprises dans le modèle de Toneli (2)

No.	Reaction	Rate coefficient [ $m^3 s^{-1}$ ]
57	$O_3 + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_3$	$1.65 \times 10^{-15} \exp(-11433/T_g)$
58	$O_3 + O(^1D) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1.2 \times 10^{-16}$
59	$O_3 + O(^1D) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) + O(^3P)$	$1.2 \times 10^{-16}$
60	$O_3 + O(^1D) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$	$2.71 \times 10^{-16}$
61	$O_3 + O(^1D) \longrightarrow O(^3P) + O_3$	$2.4 \times 10^{-16}$
62	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$7.26 \times 10^{-16} \exp(-11400/T_g)$
63	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \longrightarrow O(^3P) + O_3$	$7.972 \times 10^{-18} \exp(-49824/T_g)$
64	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.2 \times 10^{-24} (T_g/300)^{0.8}$
65	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O(^3P) + O_3$	$2.95 \times 10^{-27} (T_g/300)^{0.5}$
66	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$	$3.8 \times 10^{-28} T_g^{2.405} \exp(-200/T_g)$
67	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4 \times 10^{-23}$
68	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g)$	$2.4 \times 10^{-24} (T_g/300)^{3.8} \exp(-3080/T_g)$
69	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2^H \longrightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$2.9 \times 10^{-19}$
70	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D) \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$7 \times 10^{-18} \exp(67/T_g)$
71	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D) \longrightarrow O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$	$1 \times 10^{-18}$
72	$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D) \longrightarrow O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$2.56 \times 10^{-17} \exp(67/T_g)$
73	$O_2(a^1\Delta_g) + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$6.01 \times 10^{-17} \exp(-2853/T_g)$
74	$O_2(a^1\Delta_g) + O_3 \longrightarrow O(^1D) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1 \times 10^{-17}$
75	$O_2(a^1\Delta_g) + O_3 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_3$	$3 \times 10^{-21}$
76	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1.8 \times 10^{-24} (T_g/300)^{3.8} \exp(700/T_g)$
77	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$5.5 \times 10^{-29} (T_g/300)^{0.5}$
78	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1.5 \times 10^{-17}$
79	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_3$	$3.3 \times 10^{-18}$
80	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \longrightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_3$	$3.3 \times 10^{-18}$
81	$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$	$3.6 \times 10^{-23} (T_g/300)^{0.5}$
82	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1.81 \times 10^{-17} \exp(-2300/T_g)$
83	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow O(^3P) + O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.9 \times 10^{-16} \exp(-11400/T_g)$
84	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(a^1\Delta_g)$	$1 \times 10^{-17} \exp(-2300/T_g)$
85	$O(^3P) + O_3 \longrightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$2.8 \times 10^{-21} \exp(-2300/T_g)$
86	$O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g) \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1.3 \times 10^{-22}$
87	$O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O(^3P) + O_2(a^1\Delta_g)$	$4 \times 10^{-20}$
88	$O(^3P) + O_2(b^1\Sigma_g^+) \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4 \times 10^{-20}$
89	$O(^3P) + O_2^H \longrightarrow O(^3P) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4.95 \times 10^{-18}$
90	$O(^3P) + O_2^H \longrightarrow O(^1D) + O_2(a^1\Delta_g)$	$2.7 \times 10^{-18}$
91	$O(^3P) + O_2^H \longrightarrow O(^1D) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1.35 \times 10^{-18}$
92	$O(^3P) + O(^1D) \longrightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$8 \times 10^{-18}$

FIGURE 3.32 – Réactions entre espèces lourdes comprises dans le modèle de Toneli (1)

No.	Reaction	Rate coefficient [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]
93	$\text{O}_3^- + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_3$	$2.3 \times 10^{-17}$
94	$\text{O}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2$	$1 \times 10^{-16}$
95	$\text{O}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$3 \times 10^{-16}$
96	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_3$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
97	$\text{O}_3^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
98	$\text{O}_3^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
99	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_3^-$	$1.3 \times 10^{-15}$
100	$\text{O}_2^- + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.7 \times 10^{-16}(T_g/300)^{0.5}\exp(-5590/T_g)$
101	$\text{O}_2^- + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2 \times 10^{-16}$
102	$\text{O}_2^- + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$3.6 \times 10^{-16}$
103	$\text{O}_2^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}^-$	$1.755 \times 10^{-16}$
104	$\text{O}_2^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow e + \text{O}_3$	$2.145 \times 10^{-16}$
105	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
106	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
107	$\text{O}_2^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2 \times 10^{-14}(T_g/300)^{0.5}$
108	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3^-$	$1.4 \times 10^{-15}$
109	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$3.01 \times 10^{-16}(T_g/300)^{0.5}$
110	$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2^-$	$0.3 \times 10^{-15}$
111	$\text{O}^- + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + \text{O}_3$	$5 \times 10^{-21}$
112	$\text{O}^- + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow e + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.4 \times 10^{-18}$
113	$\text{O}^- + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2^-$	$6.9 \times 10^{-17}$
114	$\text{O}^- + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2^-$	$4.75 \times 10^{-17}$
115	$\text{O}^- + \text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow e + \text{O}_3$	$1.42 \times 10^{-16}$
116	$\text{O}^- + \text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow e + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$6.9 \times 10^{-16}$
117	$\text{O}^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow e + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.3 \times 10^{-16}$
118	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2.6 \times 10^{-14}(300/T_g)^{0.44}$
119	$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$	$2.6 \times 10^{-14}(300/T_g)^{0.44}$
120	$\text{O}^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P})$	$4 \times 10^{-14}(300/T_g)^{0.43}$
121	$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2^+$	$2 \times 10^{-17}(300/T_g)^{0.5}$
122	$\text{O}_3 + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{O}_2^+$	$1 \times 10^{-16}$
123	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2^+$	$2 \times 10^{-17}$

FIGURE 3.33 – Réactions entre espèces lourdes comprises dans le modèle de Toneli (2)

No.	Reaction	$\gamma$
128	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0.007
129	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0.1
130	$\text{O}_2^{\text{H}} \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	0.1
131	$\text{O}(^3\text{P}) \rightarrow (1/2)\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$0.1438 \exp(2.5069/p)$
132	$\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow (1/2)\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	$0.1438 \exp(2.5069/p)$
133	$\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$	0.1
134	$\text{O}_3^+ \rightarrow \text{O}_3$	
135	$\text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$	
136	$\text{O}^+ \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$	

FIGURE 3.34 – Réactions aux surfaces comprises dans le modèle de Toneli

No.	Reaction	Decay rate [ $\text{s}^{-1}$ ]
124	$\text{O}_2^{\text{H}} \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$	6.25
125	$\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$	0.14
126	$\text{O}_2(a^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + h\nu$	$2.256 \times 10^{-4}$
127	$\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + h\nu$	$6.8 \times 10^{-3}$

FIGURE 3.35 – Réactions de désexcitation par émission de photons comprises dans le modèle de Toneli



certainement à surestimer les densités d'oxygène atomique en volume ainsi que les densités d'ions  $O^+$  et d'électrons qui en dépendent.

### 3.3.3 Les modèles de Gudmundsson et ses collaborateurs

#### Les objectifs et les hypothèses des modèles

J.T. Gudmundsson, associé à un certain nombre de collaborateurs, a développé la série de modèles présentés dans [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]] et [GUDMUNDSSON [2004]]. En réalité, il ne s'agit pas de modèle très différents mais d'un seul et même modèle auquel on a ajouté certaines espèces chimiques et réactions au fil des ans. Ceci est très intéressant pour comprendre l'impact des espèces chimiques sur le plasma. Pour plus de clarté, nous les exposerons séparément lors de notre comparaison avec l'expérience.

Les deux premiers modèles sont développés dans [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]]. Nous les nommons *Gudmundsson 1997 a)* et *b)*. Ils considèrent un réacteur cylindrique de 30.48 cm de diamètre et de 7.62 cm de hauteur dans lequel le gaz d'oxygène moléculaire pur est envoyé à un débit de 5 sccm. Les pressions considérées sont 2, 10, 20 et 60 mTorr et les puissances injectées vont de 0 à 900 W.

Le premier modèle suppose que l'oxygène moléculaire est totalement dissocié en  $O(^3P)$ . Les autres espèces comprises dans le modèles sont uniquement les ions positifs  $O^+$  et les électrons.

Dans le second modèle plus réaliste, l'oxygène moléculaire dans son état fondamental  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  ainsi que les ions  $O_2^+$ ,  $O^-$  et  $O_2^-$  sont inclus. Ce second modèle est en réalité quasiment identique à celui développé par [LEE et LIEBERMAN [1995]]. Les seules différences sont l'ajout de plus d'états excités de l'oxygène atomique et l'utilisation d'un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique égal à  $2.10^{-4}$  destiné à modéliser spécifiquement un réacteur en aluminium anodisé. L'intérêt est de poursuivre le travail initial de C. Lee et M.A. Lieberman en présentant cette fois-ci beaucoup plus de paramètres plasmas en fonction de la pression et de la puissance injectée.

Le modèle intermédiaire développé dans [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]], noté *Gudmundsson 2000* fonctionne de la même manière que les deux premiers. La différence consiste en l'introduction d'un ensemble plus complets de réactions. Dans ce modèle, l'état métastable  $O_2(a^1\Delta_g)$  est considéré ainsi que les deux premiers niveaux vibrationnels de l'oxygène moléculaire en état fondamental. Dans ce travail, un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique égal à 1 est utilisé. Ce modèle intermédiaire permet alors de mesurer l'impact de l'état métastable  $O_2(a^1\Delta_g)$  et des deux premiers états vibrationnels de l'oxygène moléculaire en état fondamental.

Le dernier modèle développé dans [GUDMUNDSSON [2004]], noté *Gudmundsson 2004*, rajoute en plus l'état métastable  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  et les trois états de Herzberg. Dans ce modèle, un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique égal à 0.5 est utilisé. Le modèle comprend presque toutes les réactions présentées dans les tables. Seules les réactions concernant l'ozone sont négligées.

### 3.3.4 Le modèle de Toneli et ses collaborateurs

#### Les objectifs et les hypothèses du modèle

D.A. Toneli, associé à J.T. Gudmundsson, R.S. Pessoa et M. Roberto, a développé un modèle global pour les plasmas d'oxygène pur décrit en détails dans la série d'articles [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]], [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]]. Il s'agit d'une évolution du modèle de [GUDMUNDSSON [2004]]. La contribution principale du modèle est d'évaluer l'impact de la forme des fonctions de distribution en énergie des électrons.

La dynamique des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif dépend fortement des collisions électrons-neutres. Celles-ci sont à l'origine de la dissociation et de la production d'ions. La forme des fonctions de distribution en énergie des électrons est donc, à priori, une donnée importante pour l'évaluation correcte de ces phénomènes. Dans le cas de l'ionisation, par exemple, l'allure de la queue de la fonction de distribution est primordiale. De petites modifications peuvent sans doute grandement affecter les coefficients d'ionisation. Il est donc intéressant de chercher à comprendre l'impact de la forme des fonctions de distribution en énergie des électrons sur la dynamique du plasma.

Le modèle considère un réacteur cylindrique de 30 cm de diamètre et de hauteur. L'oxygène moléculaire pur est injecté à un débit de 50 sccm et excité par une bobine plate injectant une puissance constante de 500 W. Un réacteur en aluminium anodisé et en acier inoxydable est tour à tour considéré. La nature des parois intervient à travers les coefficients de recombinaison aux parois. Les parois en aluminium sont modélisées par un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique  $\gamma = 0.06$ . Ce coefficient est considéré comme constant avec la pression. Les parois en acier sont modélisées par un coefficient variant avec la pression et indiqué en figure 3.34.

Le modèle comprend un nombre important d'espèces. Celles-ci sont tout d'abord l'oxygène moléculaire en état fondamental  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ , en états métastables  $O_2(a^1\Delta_g)$  et  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  et en états de Herzberg  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $O_2(A^3\Delta_u)$  et  $O_2(c^1\Sigma_u^-)$ . Les quatre premiers états vibrationnels de l'oxygène moléculaire en état fondamental sont inclus. L'oxygène atomique en état fondamental  $O(^3P)$  et métastable  $O(^1D)$  et l'ozone  $O_3$  sont compris de même que les ions  $O^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^+$  et  $O_3^-$ .

Le modèle comprend toutes les réactions indiquées dans les tables des figures 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34 et 3.35.

Dans la première mouture du modèle [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015a]], les fonctions de distribution en énergie des électrons sont supposées Maxwelliennes. Dans la seconde mouture [D.A. TONELI et GUDMUNDSSON [2015b]], qui nous intéresse ici, des distributions qui s'écartent de ce cas idéal sont considérées. Plus précisément, une distribution de type Druyvesteyn et une autre de type bi-maxwellienne sont considérées. La figure 3.36 (directement extraite de l'article concerné) offre une comparaison de ces différentes distributions pour une température effective commune de 2 eV.

Le facteur  $x$ , indiqué sur la figure 3.36, sert à différencier les différentes fonctions de distribution en énergie des électrons selon la formule 3.8.

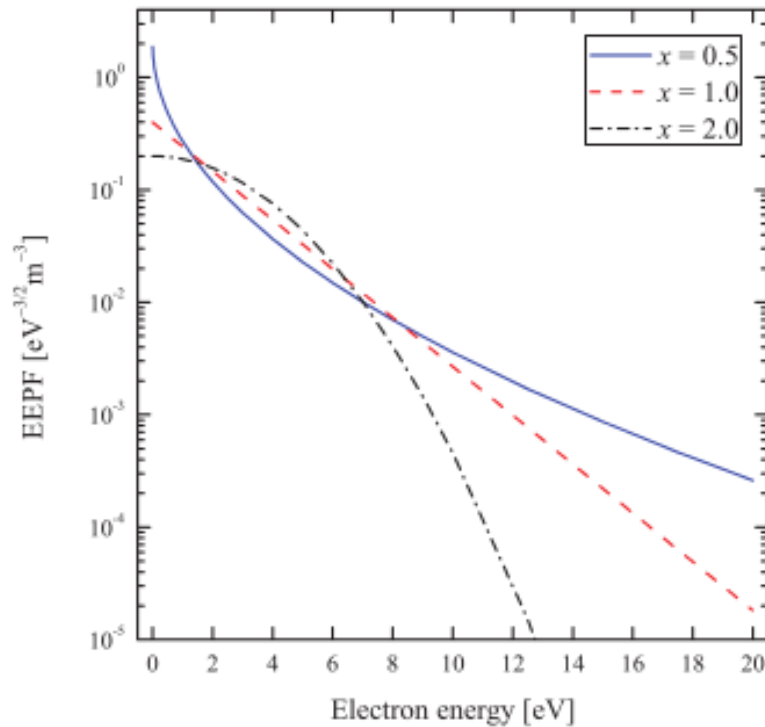


FIGURE 3.36 – Comparaison des fonctions de distribution en énergie des électrons utilisées dans le modèle de Toneli. La courbe en  $x=0.5$  représente une bi-maxwellienne. La courbe en  $x=1$  représente une maxwellienne. La courbe en  $x=2$  représente une Druyvesteyn.

$$f(\epsilon) = A\sqrt{\epsilon} \exp(-B\epsilon^x) \quad (3.8)$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres de normalisation.

Les trois types de fonctions prennent des valeurs similaires entre 2 et 7 eV environ. Elles convergent autour de ces deux valeurs spécifiques. Étant donné que les phénomènes de dissociation par impact électronique se produisent dans cette gamme d'énergie, on peut dès lors imaginer qu'elles fourniront des dissociations grossièrement équivalentes. En revanche, elles divergent au-delà de 7 eV. Les queues de ces trois fonctions s'éloignent fortement les unes des autres. Comme cette gamme d'énergie comprend les phénomènes d'ionisation positive par impact électronique, les trois fonctions prédiront certainement des densités d'ions positifs et de charges en général différentes.

Bien que le modèle fixe l'allure des fonctions de distribution en énergie des électrons, les températures de celles-ci et les densités électroniques totales sont calculées par le modèle de manière auto-consistante avec les densités d'espèces.

### 3.3.5 Le modèle LoKI de l'IST

#### Objectifs et hypothèses du modèle

Une partie de ce modèle numérique, du moins en ce qui concerne l'ajout de l'excitation vibrationnelle, a été conçue en collaboration avec notre équipe par V. Guera et son équipe de l'université de Lisbonne. Les résultats expérimentaux exposés en figure 3.27 ont servis à finaliser son développement. Les résultats du modèle sont donc obtenus sur

un réacteur numérique représentant notre réacteur réel.

À l'origine développé pour la description d'une colonne positive d'azote [GUERRA et LOUREIRO [1997]], le modèle a été adapté aux besoins des plasmas d'oxygène à couplage inductif [D. MARINOV [2013]], [K. KUTASI [2010]], [L.L. ALVES et GUERRA [2016]]. Il s'agit d'un modèle "0-D" (global) plus large que les précédents. Il est capable de décrire certains phénomènes cinétiques du plasma tels que les phénomènes en post-décharge. Nous l'utiliserons toutefois à la manière d'un modèle global en régime stationnaire.

Dans ce modèle, les densités électroniques et le champ électrique réduit  $E/N$  sont utilisés comme paramètres d'entrées. Les densités électroniques sont fixées à partir de nos résultats expérimentaux. Le modèle calcule les allures des fonctions de distribution en énergie des électrons en résolvant l'équation de Boltzmann de manière auto-consistante avec le champ électrique réduit  $E/N$ . L'équation de Boltzmann est résolue en utilisant l'hypothèse du champ local. Celle-ci consiste à dire que la longueur caractéristique de relaxation en énergie des électrons est petite devant la longueur caractéristique du système. Cette hypothèse conduit à supposer que la fonction de distribution en énergie des électrons est en équilibre avec le champ électrique local.

La figure 3.37 montre une comparaison entre une distribution purement Maxwellienne et les distributions calculées dans le modèle à partir de l'équation de Boltzmann

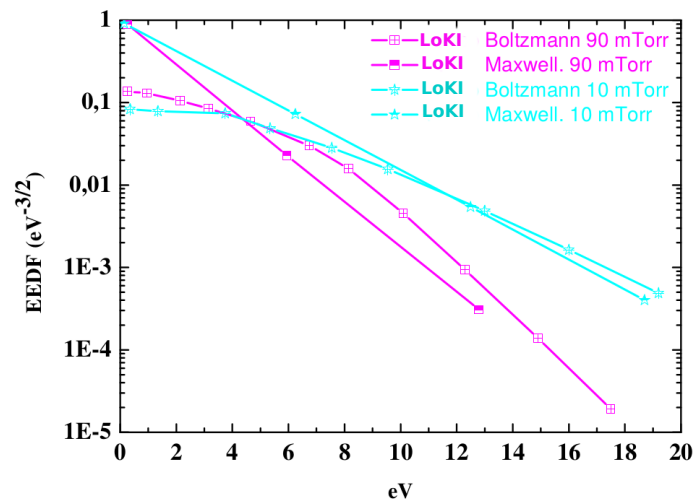


FIGURE 3.37 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de V. Guera

La comparaison avec la figure 3.36 exposant les fonctions de distribution en énergie des électrons utilisées par le modèle de Toneli nous montre que, d'une manière générale, les fonctions de distribution calculées par l'équation de Boltzmann ressemblent à des courbes de Druyvesteyn. À 10 *mTorr*, la queue de la fonction de distribution ( $> 10$  eV) calculée rejoint le cas Maxwellien. Lorsque la pression augmente, la queue de la fonction calculée s'écarte du cas Maxwellien. De plus, elle se dépeuple grandement par rapport à 10 *mTorr*.

Les fonctions de distribution électroniques étant posées, il est alors possible de déterminer à partir d'elles des coefficients de réactions tels que l'ionisation ou l'attachement par impact électronique. Il devient alors possible et intéressant de comparer les coefficients de réactions prévus par une distribution fixée (Maxwellienne ou autre) avec une

distribution calculée par le modèle.

Le modèle LoKI comprend l'oxygène moléculaire en état fondamental, dans tous ses états vibrationnels de  $\nu = 1$  à  $\nu = 40$  et en état métastable, l'oxygène atomique dans l'état  $O(^3P)$ ,  $O(^1D)$  et les mêmes états excités compris dans les modèles de Toneli et Gudmundsson 2004 et les ions  $O^-$ ,  $O^+$  et  $O_2^+$ .

Dans notre cas, la modélisation de la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire est l'intérêt principal du modèle. Les divers niveaux vibrationnels sont supposés créés par excitation électronique (réactions du type 13 à 16 du modèle de Toneli) et par transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels. Les vibrations sont perdues par des réactions de collision entre l'oxygène moléculaire excité et l'oxygène atomique (état fondamental mais aussi métastable) et par désexcitation aux parois. Les transferts d'énergie vibrationnel en énergie de translation de l'oxygène moléculaire sont également compris. Les sections efficaces utilisées pour l'excitation vibrationnelle par impact électronique sont celles de [V. LAPORTA et TENNYSON [2015]]. L'ensemble réactionnel utilisé est quasiment identique à celui utilisé dans le modèle de Toneli. Les différences se situent surtout au niveau des états de Herzberg de l'oxygène moléculaire qui sont négligés et des coefficients de réaction qui s'écartent bien entendu du cas Maxwellien. En effet, le modèle LoKI calcule lui-même l'allure des fonctions de distribution en énergie des électrons, ce qui modifie les coefficients des réactions impliquant les électrons.

Le modèle permet d'étudier le comportement des paramètres plasmas en fonction de la pression. Mais ce qui nous intéresse principalement est d'identifier dans quelle mesure les vibrations de l'oxygène moléculaire interviennent dans la dynamique du plasma.

### 3.3.6 Le modèle "HPEM" de M. Kushner et ses collaborateurs

#### Les objectifs et hypothèses du modèle

Le "Hybrid Plasma Equipment Model" [KUSHNER [2009]] est un projet très ambitieux destiné à modéliser un grand nombre de réacteurs plasmas (CCP, ECR, MERIE, ICP...). Il s'agit d'un modèle "2-D" fluide-cinétique modulaire. Il permet, en théorie, une description de phénomènes aussi bien stationnaires que dépendant du temps. Dans ce travail, le modèle sera restreint à la description stationnaire de notre réacteur ICP.

Le développement de ce modèle, tout du moins de sa partie ICP, se fait en collaboration avec notre équipe. En particulier, Andrew Gibson travaille activement sur le projet. Les résultats que nous exposerons dans la section 3.4 seront issus de ses travaux. Par conséquent, il s'agit de résultats théoriques obtenus sur une modélisation de notre réacteur particulier.

Le principe de ce modèle est de combiner plusieurs modules décrivant chacun un aspect du plasma. Dans notre cas, le modèle comprend 4 modules : un module de Poisson fluide-cinétique permettant de résoudre les équations de continuité, de l'impulsion et de l'énergie des particules lourdes de manière auto-consistante avec l'équation de Poisson ; un module de simulation Monte-Carlo des électrons permettant de simuler l'interaction entre électrons et le champ électromagnétique et de calculer les fonctions de distribution en énergie des électrons ; un module électromagnétique permettant de décrire le champ produit par la bobine du réacteur ; un module de simulation Monte-Carlo de la chimie du plasma permettant de simuler les fonctions de distribution en énergie des neutres et des ions.

Chacun de ces modules peut être vu comme une boîte noire recevant un certain nombre d'entrées et produisant un certain nombre de sorties. Ces modules sont connectés entre eux pour une description auto-consistante du plasma. Les données circulent automatiquement entre les modules jusqu'à convergence du schéma. Le modèle permet de changer librement les modules ou les interconnexions entre ceux-ci. De plus, la méthode de résolution numérique précise utilisée dans un module donné peut être changée. La description du plasma en terme de module permet la parallélisation du modèle. Des techniques de calculs plus ou moins sophistiquées, que nous ne décrivons pas ici, sont adoptées par le modèle.

Dans ce schéma, les fonctions de distribution en énergie des électrons, capitales pour une description correcte de la chimie du plasma, sont calculées à partir de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du champ local. Ce calcul nécessite la connaissance des champs électromagnétiques locaux et des densités de charges fournies par les autres modules.

Les espèces comprises dans le modèle sont l'oxygène moléculaire en état fondamental et métastables (*a* et *b*), l'oxygène atomique en état fondamental et métastable ainsi que les ions  $O^-$ ,  $O^+$  et  $O_2^+$ . L'ensemble réactionnel reprend celui du modèle LoKI en négligeant les vibrations de l'oxygène moléculaire en état fondamental.

Dans le cas de l'oxygène (ce sera différent dans le cas du chlore), la température du gaz est calculée de manière auto-consistante. Ceci est particulièrement intéressant pour identifier les mécanismes de chauffage du gaz.

## 3.4 Comparaison des modèles numériques avec les mesures expérimentales

Dans cette section, nous comparons simplement les données expérimentales avec les modèles numériques. La synthèse de ce travail sera faite en section 3.5.

### 3.4.1 Les densités d'espèces chargées

Dans cette section, nous comparons nos mesures de densités électroniques et d'ions négatifs avec les modèles que nous venons. Selon les cas, nous comparerons les densités simples ou le coefficient d'électronégativité  $\alpha = \frac{n_-}{n_e}$ . Certains modèles préfèrent tracer l'un ou l'autre des paramètres en fonction des paramètres de pression, de puissance injectée ou encore de coefficient de recombinaison.

#### Le modèle C. Lee et M.A. Lieberman

Ce modèle ne trace malheureusement pas directement les densités de charges négatives en fonction de la pression mais uniquement les densités d'ions positifs calculées par le modèle.

Cependant, grâce à l'hypothèse de quasi-neutralité au cœur du plasma, la densité d'ions positifs est reliée aux densités de charges négatives que nous avons mesurées par la formule  $n_+ = n_- + n_e$ .

La figure 3.38 expose les densités d'ions  $n_+$  en fonction de la pression prévues par le modèle et les compare à une densité expérimentale calculée à partir de nos résultats expérimentaux concernant les ions négatifs et les densités électroniques.

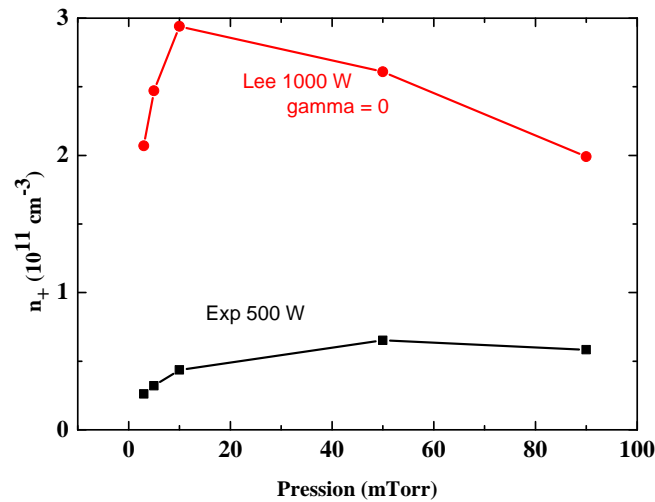


FIGURE 3.38 – Comparaison des densités d'ions positifs prévues par le modèle de C. Lee à 1000 W et pour un coefficient de recombinaison nul avec nos résultats expérimentaux à 500 W

La comparaison montre que les densités d'ions positifs (et donc de charges négatives) prévues par le modèle sont trop élevées d'un facteur 5 ou 6 environ. Ceci est normal puisque le modèle travaille à une puissance injectée deux fois supérieure à la nôtre et à une température du gaz au moins deux fois trop basse compte tenu des conditions. Ajoutons de plus que le coefficient de recombinaison nul, choisi par le modèle dans ce cas, surestime les densités d'oxygène atomique et donc la production d'ions  $O^+$ . Par conséquent, les densités prévues par le modèle sont sur-estimées d'un facteur 4 au minimum. En tenant compte de ces effets, le modèle prédit une densité plutôt correcte.

La tendance en fonction de la pression n'est pas mauvaise non plus. Le modèle prédit bien une augmentation de densité à basse pression suivie d'un maximum et d'une chute de densité à haute pression. En revanche, le modèle prévoit un pic de densité à une pression un peu basse de 10 *mTorr*, au lieu de 40 *mTorr* environ. De plus, la chute de densité prévue par le modèle est un peu trop forte.

Malgré tout, l'accord du modèle sur les densités d'ions positifs et donc de charges négatives est très correct.

La figure 3.39 montre l'impact du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique aux parois sur l'électronégativité. Le modèle trace l'électronégativité prévue à 10 et 100 *mTorr* pour une puissance injectée de 1000 W. Nous comparons ces électronégativités avec les valeurs que nous avons mesurées à des pressions similaires et pour une puissance de 500 W.

Quelque soit la pression, le modèle prévoit une augmentation de l'électronégativité lorsque le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique aux parois augmente. Ceci est normal car l'augmentation du coefficient de recombinaison entraîne une plus faible

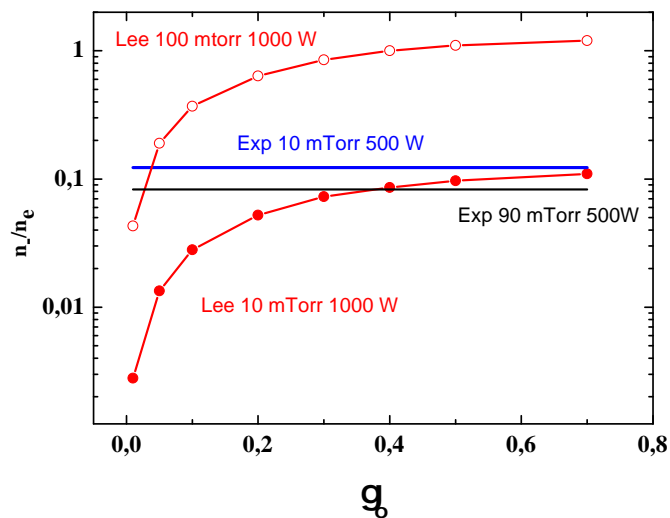


FIGURE 3.39 – Comparaison de l'électronégativité prévue par le modèle de C. Lee à 1000 W et 10 et 100 mTorr avec les résultats expérimentaux.

densité d'oxygène atomique compensée par une augmentation des densités d'oxygène moléculaire. Par conséquent, la production d'électrons par ionisation de l'oxygène atomique baisse alors que la production d'ions négatifs  $O^-$  par attachement dissociatif de l'oxygène moléculaire reste à peu près constante. De plus les phénomènes de pertes des ions  $O^-$  par détachement par impact électronique et neutralisation contre les ions  $O^+$  diminuent alors que les pertes électroniques restent constantes. Globalement, les densités d'ions négatifs vont augmenter par rapport aux densités d'électrons.

À 10 mTorr, nos mesures exposées en figure 3.28 montrent que l'impact de la puissance injectée sur l'électronégativité est plutôt faible. Nous pouvons donc comparer directement à cette pression, les calculs du modèle à 1000 W et nos mesures à 500 W. Nous pouvons voir que le modèle s'accorde avec notre point de mesure pour un coefficient de recombinaison de 0.4. À 100 mTorr, une augmentation de puissance augmente l'électronégativité. Par conséquent, le modèle surestime l'électronégativité par rapport à notre mesure à 500 W. En tenant compte de cet effet, un coefficient de 0.4 semble également s'accorder avec nos mesures.

D'une manière plus générale, le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique aux parois en aluminium est très important et mériterait une étude expérimentale. Comme nous l'avons indiqué en section 3.2.2, nous avons tenté une étude de ce type par la méthode TALIF. Néanmoins, les résultats sont difficiles à exploiter en l'état et nécessitent une étude plus approfondie.

Une fois encore, le modèle fonctionne bien si l'on tient compte des différences de puissances injectées dans le modèle et dans les résultats expérimentaux.

#### Le modèle de Gudmundsson 1997 a)

La figure 3.40 montre les densités électroniques expérimentales en fonction de la pression comparées aux prévisions effectuées par le modèle de Gudmundsson 1997 a).

Ce modèle simple suppose que les densités électroniques sont simplement produites à travers la réaction d'ionisation de l'oxygène atomique en état fondamental (réaction 47)



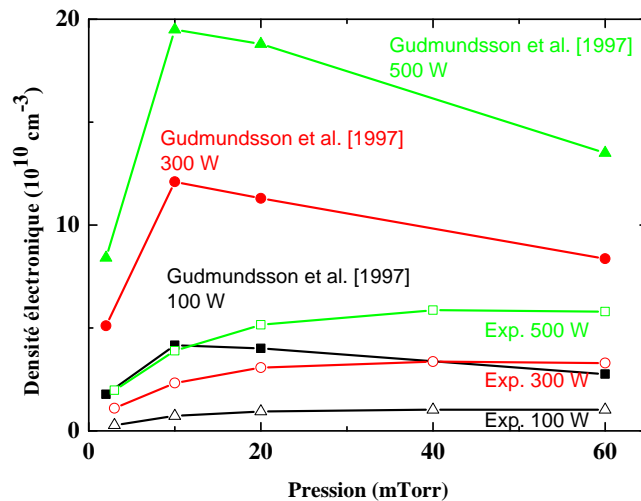


FIGURE 3.40 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 1997 a) avec les densités expérimentales

et perdues à travers les réactions de recombinaison des ions  $O^+$  aux parois (réaction 136). Il s'agit en quelques sortes du modèle de C. Lee dans lequel l'oxygène moléculaire et les ions négatifs sont supprimés.

Les ordres de grandeurs des densités électroniques prévues par le modèle sont un meilleurs que le modèle de C. Lee. Ceci s'explique par le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique non nul utilisé dans [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]]. Ici encore, la température trop basse fixée par le modèle explique est la principale source de différence avec les résultats expérimentaux.

La tendance en fonction de la pression prévue par le modèle est exactement la même que dans le modèle de C. Lee. Les mêmes constatations s'imposent donc.

### Le modèle de Gudmundsson 1997 b)

La figure 3.41 reproduit les densités électroniques prévues par le modèle *Gudmundsson* 1997 b) et les compare aux densités électroniques expérimentales mesurées par nos soins.

Ce modèle est quasiment identique à celui de C. Lee. La différence réside dans l'introduction d'états excités (négligeables) supplémentaires de l'oxygène atomique et dans le choix d'un coefficient de recombinaison non nul et égal à  $2.10^{-4}$ .

Ce modèle abaisse les ordres de grandeur des densités électroniques d'environ 15 % comparé au modèle précédent. La baisse de densité calculée par le modèle provient de l'ajout de la réaction d'attachement dissociatif 10. Il s'agit en effet du principal processus de perte ajouté au modèle. Cette réaction ne semble impacter que l'ordre de grandeur des densités électroniques calculées mais par leur tendance. Cela rapproche les calculs des résultats expérimentaux mais une fois encore, la température fixée par le modèle est trop basse.

Le modèle ne change pas les tendances en fonction de la pression observée dans le

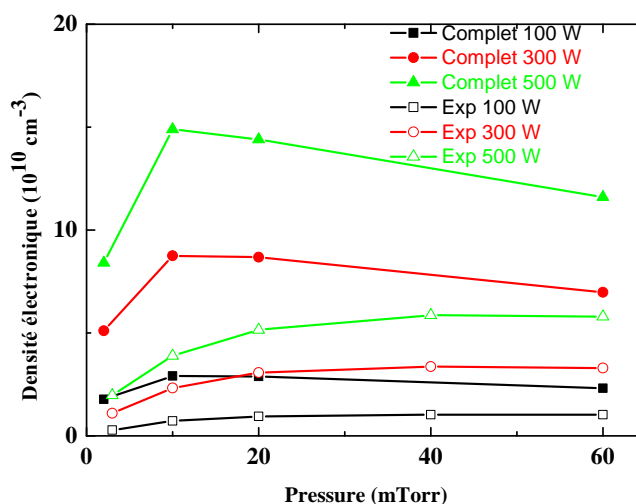


FIGURE 3.41 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 1997 b) avec les densités expérimentales

cas du modèle simplifié *Gudmundsson 1997 a)*.

Le modèle prévoit des densités d'ions négatifs totales inférieures d'un facteur 10 à 100, selon la puissance injectée, aux mesures expérimentales que nous avons présentées. De plus, la décroissance en fonction de la puissance injectée prévue par le modèle est contraire aux tendances expérimentales. Tout ceci est plutôt normal étant donné que le modèle néglige les états métastables et vibrationnels responsables d'une partie de la production d'ions  $O^-$ .

### Le modèle de Gudmundsson 2000

La figure 3.42 détaille les densités électroniques prévues par le modèle de *Gudmundsson 2000* et les compare avec nos densités expérimentales.

Ce modèle fait les mêmes suppositions que le modèle de *Gudmundsson 1997 b)* quant à la production d'électrons. Il rajoute simplement les effets de l'oxygène moléculaire en état métastable  $O_2(a^1\Delta_g)$ . Cette espèce contribue à la perte des densités électroniques par le biais des réactions d'attachement dissociatif (réaction 27).

Dans la lignée des modèles précédents, l'ajout d'un état électronique supplémentaire de l'oxygène moléculaire améliore encore l'ordre de grandeur des densités électroniques calculées par rapport aux ordres de grandeur expérimentaux.

La tendance calculée en fonction de la pression est bien moins bonne que dans les modèles précédents. Un pic de densité est obtenu à une pression très basse de 3 mTorr.

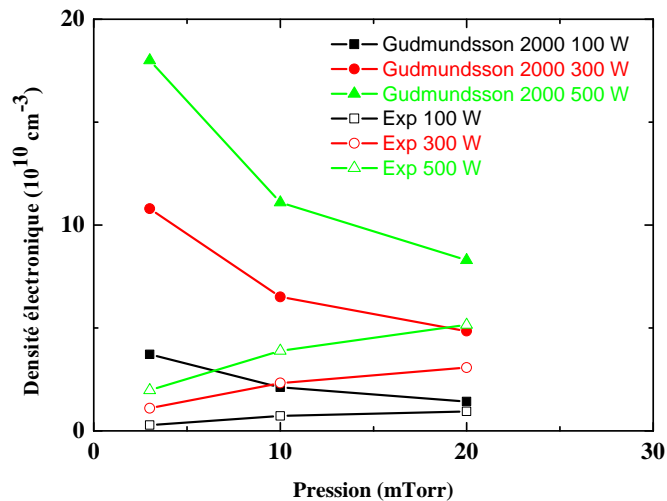


FIGURE 3.42 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Gudmundsson 2000 avec les densités expérimentales

### Le modèle de Gudmundsson 2004

La figure 3.43 expose la comparaison des résultats expérimentaux avec les prévisions du modèle de *Gudmundsson 2004*.

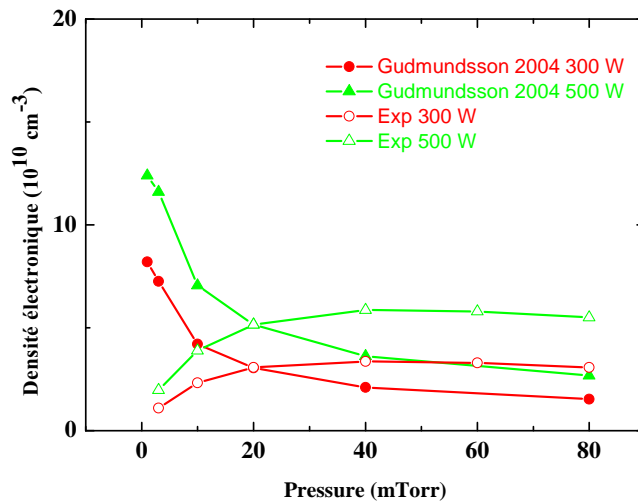


FIGURE 3.43 – Comparaison des densités électroniques prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 2004

Le modèle de *Gudmundsson 2004* reprend les hypothèses des précédents en y ajoutant le deuxième états électroniques métastables de l'oxygène moléculaire (état *b*) et ses trois états de Herzberg. Les deux premiers états vibrationnels de l'oxygène moléculaire en état fondamental sont également inclus. D'après le modèle, ces états supplémentaires contribuent essentiellement à la perte d'électrons par le biais des réactions d'attachement dissociatif 37, 39.

L'ajout de plusieurs états métastables et de Herzberg de l'oxygène moléculaire parvient à réduire suffisamment les densités électroniques calculées au niveau des densités électroniques expérimentales. Les ordres de grandeur sont bien captés à 300 W autour de 40 mTorr. Mais ce bon accord est probablement factice étant donné que la température fixée par le modèle n'est pas bonne.

Les tendances en fonction de la pression et de la puissance ne sont toujours pas bien captées de manière générale.

La figure 3.44 expose les densités d'ions négatifs prévues par le modèle.

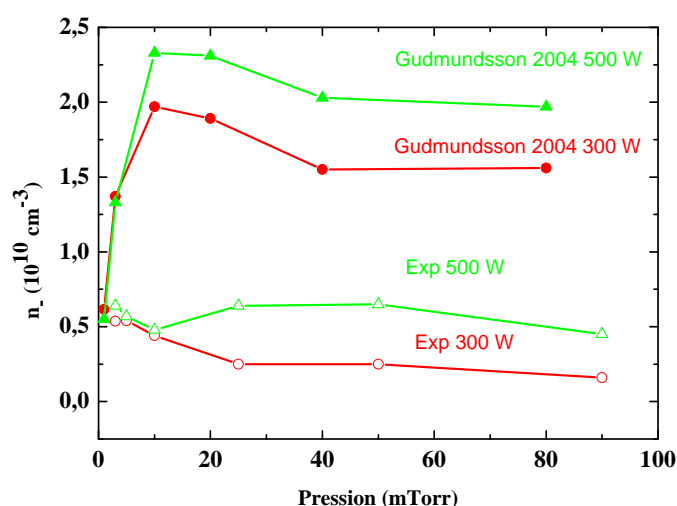


FIGURE 3.44 – Comparaison des densités d'ions négatifs totales prévues par le modèle développé dans Gudmundsson 2004 et les mesures expérimentales

Le modèle prévoit que les densités d'ions négatifs sont produites par les réactions d'attachement dissociatif mettant en jeu l'oxygène moléculaire en état fondamental et métastables (réactions 10, 27, 37). Le modèle inclut également les états de Herzberg (réaction 39). Les ions négatifs sont perdus par détachement par impact électronique (réaction 54), par impact contre l'oxygène atomique en état fondamental (réaction 117) et sur l'oxygène moléculaire en état métastables (réactions 114, 115, 116). D'après le modèle, l'état métastable *b* semble être l'état dominant dans la perte des ions  $O^-$  très loin devant l'état métastable *a* et sensiblement équivalent mais supérieur à l'oxygène moléculaire en état fondamental.

D'une manière générale, le modèle prévoit une densité d'ions  $O^-$  trop élevée par rapport aux mesures expérimentales. La température du gaz est responsable d'une partie de cette surestimation. Mais comme les densités électroniques prévues par le modèle sont trop basses, il est également possible que des processus de pertes de  $O^-$  et de création d'électrons soient négligés. En particulier, la réaction 115 mettant en jeu l'état métastable *a* de l'oxygène moléculaire devrait certainement être plus importante dans la perte de  $O^-$ .

### Le modèle de D.A. Toneli

La figure 3.45 expose les densités électroniques en fonction de la pression à 500 W prévues par le modèle de Toneli et les compare à nos mesures expérimentales.

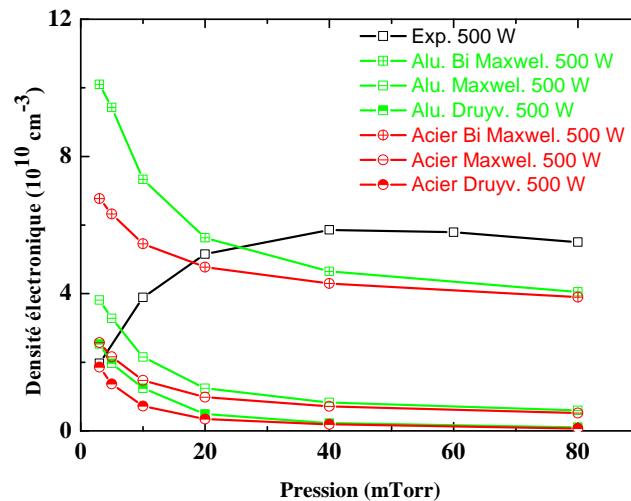


FIGURE 3.45 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle de Toneli avec les densités expérimentales

Le modèle de Toneli prévoit que les densités électroniques sont majoritairement produites à travers les réactions d'ionisation 7, 9 et 47. Les réactions d'ionisation impliquent essentiellement l'oxygène atomique et moléculaire en état fondamental.

Le modèle de Toneli suppose que les électrons sont perdus essentiellement par les réactions de neutralisation des ions positifs aux parois à basse pression 135, 136. À plus haute pression, les réactions de pertes 45 et 121 sont dominantes. La réaction 45 entraîne une perte nette d'électrons mais la réaction d'échange de charges 121 entraîne surtout une modification de l'allure des densités électroniques en fonction de la pression. Les réactions d'attachement dissociatif 10, 27, 39 entraînent aussi une perte d'électrons mais le modèle ne les considère pas comme des processus majeurs.

Les ordres de grandeurs calculés à partir de 40 *mTorr* dans le cas d'une distribution en énergie des électrons bi-maxwellienne se rapprochent des ordres de grandeur expérimentaux. Mais pour les autres conditions, l'écart est bien plus important. Celui-ci est d'autant plus grand que la température fixée par le modèle est trop basse.

Les tendances générales de toutes les courbes de densités électroniques calculées en fonction de la pression sont contraires à la courbe expérimentale. Cela est particulièrement visible à basse pression où la densité électronique chute directement au lieu de monter comme l'exigerait la courbe expérimentale.

Nous voyons ensuite que le choix de la forme de la fonction de distribution en énergie des électrons n'impacte pas les tendances en fonction de la pression mais uniquement les valeurs absolues.

Enfin, le choix du coefficient de recombinaison n'a une importance qu'à basse pression. Le coefficient le plus bas (aluminium) entraîne une plus grande densité électronique. C'est normal car la densité d'oxygène atomique est plus élevée et provoque une plus grande production d'ions  $O^+$ .

D'une manière générale, ce modèle supposé plus complexe s'accorde beaucoup moins bien avec les densités électroniques que les premiers modèles plus simples.

La figure 3.46 expose les densités d'ions négatifs calculées dans le modèle de Toneli et les compare aux mesures expérimentales.

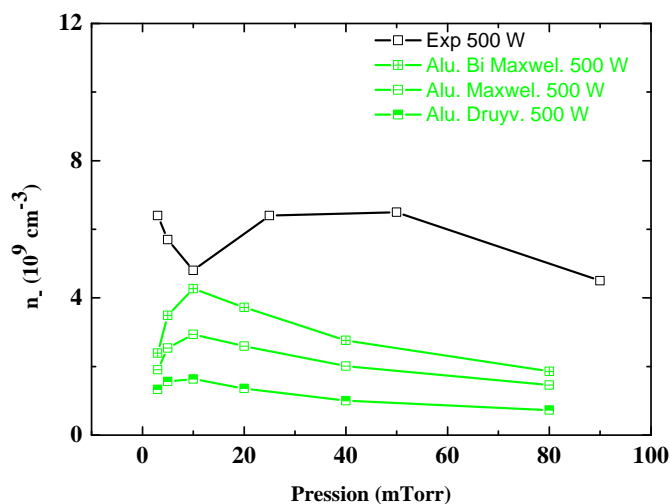


FIGURE 3.46 – Comparaison des densités d'ions négatifs prévues par le modèle de Toneli et les mesures expérimentales

Le modèle de Toneli prévoit que les densités d'ions négatifs, essentiellement composés de  $O^-$ , soient produites par les réactions d'attachement dissociatif de l'oxygène moléculaire en état fondamental (réaction 10) mais aussi dans ses états métastables (réactions 27, 37). Ces deux dernières sont particulièrement importantes à basse pression (7-20 *mTorr*), de même que la réaction 11. Les densités d'ions négatifs sont perdues principalement par des réactions de détachement par impact électronique (réaction 54) et par impact avec l'oxygène atomique (réaction 117 mais aussi par des réactions de transfert de charges (réactions 118, 119, 120).

La figure montre que les ordres de grandeur des densités d'ions négatifs calculées sont un peu basses mais pas trop éloignées des ordres de grandeur expérimentaux. Un facteur allant de 2 à 3 les sépare. La forme de la fonction de distribution ne change pas les tendances mais uniquement les valeurs absolues.

Les tendances calculées par le modèle semblent inverses aux tendances expérimentales. Néanmoins, le modèle prévoit bien l'existence d'un pic à 10 *mTorr*.

### Le modèle LoKI

La figure 3.47 expose les densités d'ions négatifs  $O^-$  calculées par le modèle LoKI et les compare aux résultats expérimentaux.

Le modèle LoKI suppose que les densités d'ions  $O^-$  sont produites et créées à partir des mêmes réactions que dans les modèles précédents (sauf les réactions impliquant les états de Herzberg de l'oxygène moléculaire). La différence avec les modèles précédents se situe dans l'allure des fonctions de distributions déterminées à partir de l'équation de Boltzmann et des densités électroniques déterminées à partir de nos résultats expérimentaux.

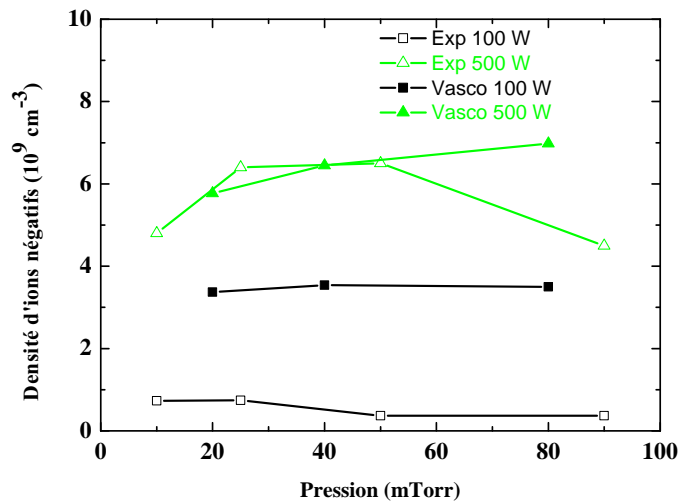


FIGURE 3.47 – Comparaison des densités d’ions  $O^-$  prévues par le modèle LoKI avec nos mesures expérimentales

Les densités calculées reproduisent bien les résultats expérimentaux à 500 W. Le modèle surestime un peu les densités à 100 W. Mais globalement le modèle fonctionne bien.

La figure 3.48 montre l’influence des vibrations de l’oxygène moléculaire en état fondamental sur les densités d’ions négatifs. La figure montre les densités d’ions  $O^-$  obtenues lorsque seuls les niveaux vibrationnels indiqués en abscisse sont inclus. Par exemple, pour  $\nu = 20$  seuls les 20 premiers états vibrationnels sont inclus.

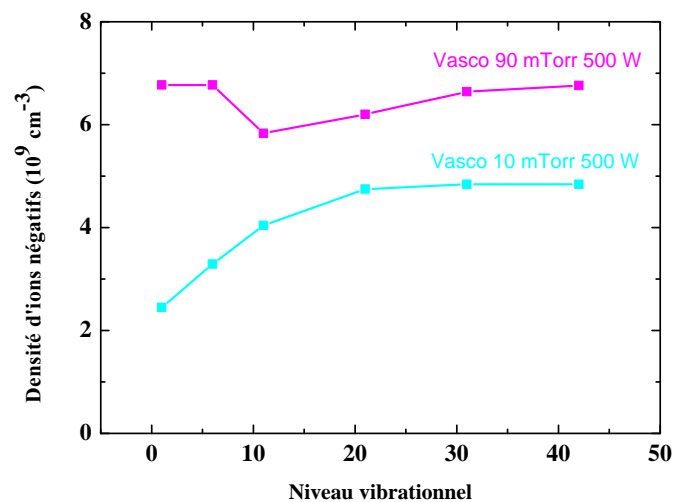


FIGURE 3.48 – Impact de la distribution vibrationnelle sur les densités d’ions  $O^-$  prévu par le modèle LoKI

À basse pression, les vibrations de 0 à 30 jouent un rôle important dans la production d’ions négatifs. L’ajout de nouveaux états vibrationnels augmente de manière non négligeable la production d’ions négatifs à travers l’attachement dissociatif.

Le comportement à 90 *mTorr* est différent. On peut voir que l’état  $\nu = 5$  contribue à

faire chuter la densité d'ions  $O^-$ . En revanche, tous les autres états contribuent à l'augmenter mais d'une manière nettement moins importante qu'à basse pression.

### Le modèle "HPEM" de M. Kushner

La figure 3.49 expose les densités électroniques en fonction de la pression à 200 W et les compare aux densités électroniques prévues par le modèle HPEM.

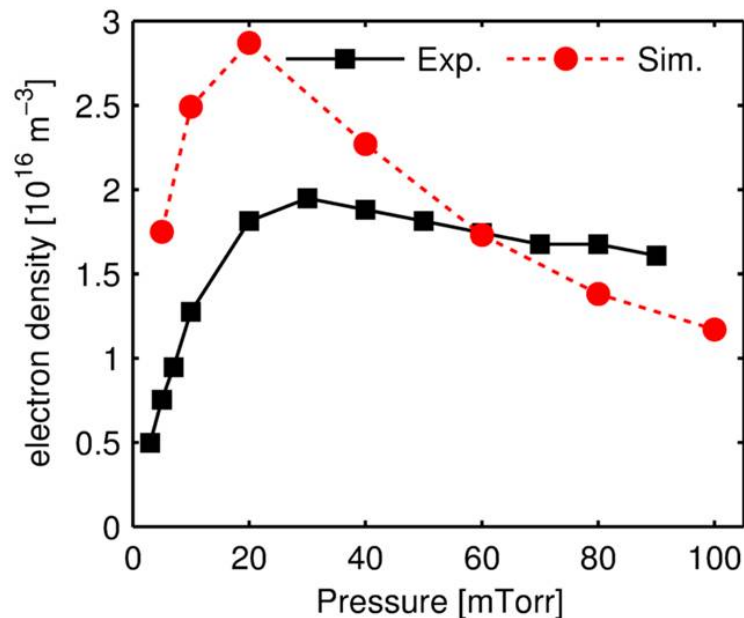


FIGURE 3.49 – Comparaison des densités électroniques prévues par le modèle HPEM avec nos mesures à 200 W

Nous voyons que les ordres de grandeurs prévus sont corrects. La tendance semble bien reproduite entre 0 et 20 *mTorr*. Le maximum de densité est reproduit à peu près à la bonne pression mais la chute avec la pression prévue par le modèle est trop forte.

D'une manière générale, ce modèle marche beaucoup mieux que les modèles globaux, surtout les plus récents. La température du gaz calculée de manière auto-consistante par le modèle semble être une des raisons de ce succès. Néanmoins, il est possible également que l'approche "2-D" du modèle permette de mieux décrire certains aspects des mécanismes réactionnels.

## 3.4.2 Les densités d'oxygène atomique

### Le modèle de C. Lee et de M.A. Lieberman

La figure 3.50 montre la dissociation de l'oxygène moléculaire calculée par le modèle de C. Lee en fonction du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique à 1000 W et 10, 100 *mTorr*. Nous comparons ces calculs avec nos valeurs de dissociation expérimentale à 500 W pour les mêmes conditions de pression.

La figure montre bien entendu qu'une augmentation du coefficient de recombinaison diminue la dissociation à travers les pertes supplémentaires d'oxygène atomique aux parois.

La figure de dissociation 3.13 montre qu'une plus grande puissance injectée augmente sensiblement la dissociation du plasma. Par conséquent, en tenant compte de cet effet,



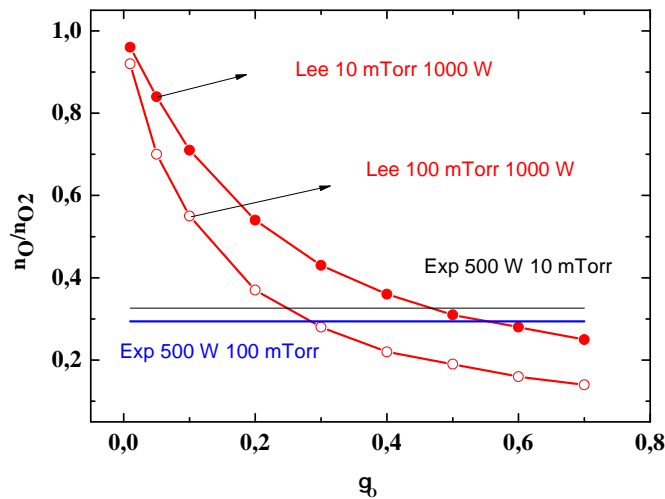


FIGURE 3.50 – Dissociation en fonction du coefficient de recombinaison prévue par le modèle de C. Lee. Comparaison avec les valeurs expérimentales.

nos résultats expérimentaux semblent reproduire les calculs pour des coefficients  $\gamma$  situés grossièrement dans la gamme [0.3 – 0.4], ce qui est conforme avec ce que nous avons vu dans le cas des densités de charges.

L'écart entre 10 et 100 *mTorr* prévu par le modèle est un peu plus grand que l'écart expérimental mais là encore la plus grande puissance injectée intervient. En effet, la figure 3.13 montre qu'un pic de dissociation à 10 *mTorr* apparaît lorsque la puissance augmente. L'importance de ce pic croît avec la puissance injectée.

### Le modèle de Gudmundsson 1997 b)

La figure 3.52 expose les densités d'oxygène atomique  $O(^3P)$  telles qu'elles sont prévues par le modèle de Gudmundsson 1997 b) et les compare avec nos résultats expérimentaux. Les données fournies dans [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]] ne permettent pas de distinguer clairement la dépendance des densités d'oxygène atomique en fonction de la puissance injectée. Elles le permettent en revanche en fonction de la pression. Pour la comparaison, nous traçons donc les données expérimentales à 200 et 500 W pour un meilleur aperçu des divergences.

Le modèle de Gudmundsson 1997 b) prévoit que la production d'oxygène atomique en état fondamental intervient essentiellement à travers la dissociation par impact électronique de l'oxygène moléculaire en état fondamental (réactions 8 et 20) et en état métastable (réactions 24, 31, 34 et 38) et par la réaction de transfert d'énergie 72. Cette dernière contribution n'est réellement importante que pour les pressions élevées. La réaction 8 est dominante à basse pression alors que la réaction 20 gagne en importance lorsque la pression augmente.

Les pertes en oxygène atomique en état fondamental sont essentiellement causées par la recombinaison de ces atomes aux parois (réaction 131). Le coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique sur des parois en aluminium utilisé dans ce modèle est ( $\gamma = 0.0002$ ). D'une manière générale, tous les modèles suivant font ce type d'hypothèses. Nous ne les répéterons pas

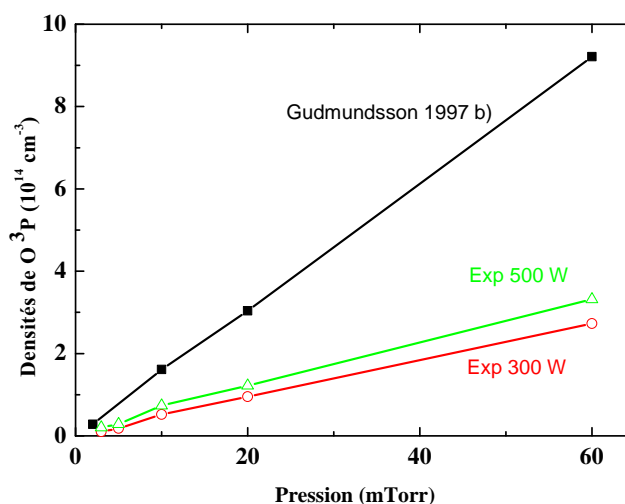


FIGURE 3.51 – Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 1997 b)

La figure 3.52 montre que le modèle surestime fortement les densités d'oxygène atomique en état fondamental mesurées. Les raisons principales sont le trop faible coefficient de recombinaison, la température trop basse considérée par le modèle et la surestimation des densités électroniques.

### Le modèle de Gudmundsson 2004

La figure 3.52 expose les densités d'oxygène atomique en état fondamental calculées par le modèle de *Gudmundsson* 2004.

La différence essentielle avec le modèle précédent se situe au niveau du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique égal à 0.5. Ce coefficient est à peu près celui qui ressort de notre étude du modèle de C. Lee et M.A. Lieberman. Il devrait donc fournir des résultats corrects.

La figure 3.52 montre que le modèle de *Gudmundsson* 2004 offre effectivement une bien meilleure description de l'oxygène atomique en état fondamental. Une différence subsiste encore à 500 W mais celle-ci peut très bien s'expliquer par la trop faible température du gaz adoptée par le modèle et par le fait que nos mesures elles-mêmes ne considèrent que les atomes en état  $O(^3P_2)$ . Ainsi les densités totales d'oxygène atomique en état fondamental sont légèrement plus hautes que nos mesures l'indiquent et les densités calculées à haute puissance par le modèle devraient être légèrement plus basses. En tenant compte de ces effets, l'accord du modèle avec l'expérience est très bon.

### Le modèle de Toneli

La figure 3.53 expose les densités d'oxygène atomique prévues par le modèle de Toneli.

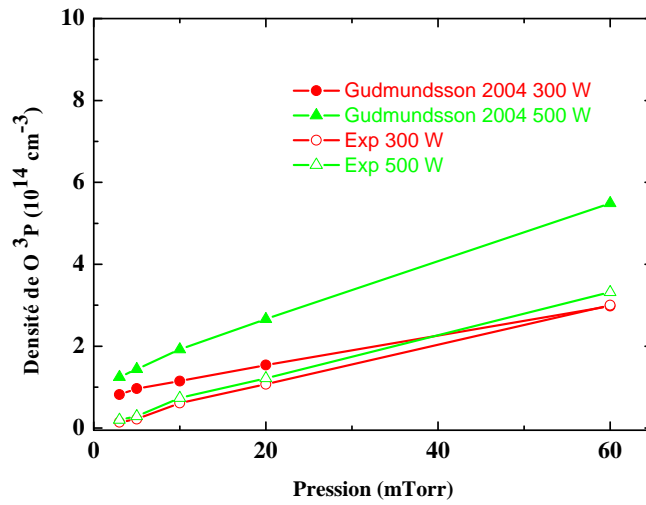


FIGURE 3.52 – Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par les modèles décrits dans Gudmundsson 2004

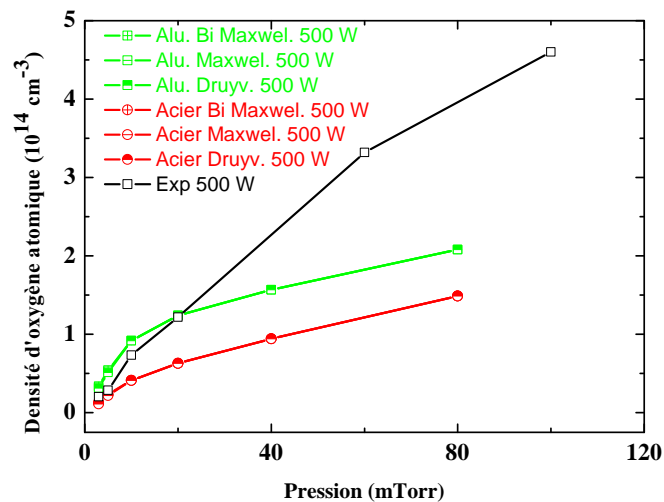


FIGURE 3.53 – Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par le modèle de Toneli avec les résultats expérimentaux

Le modèle de Toneli utilise un coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique égale à 0.06.

Les ordres de grandeur des densités expérimentales sont bien reproduites par les calculs dans le cas de l'aluminium pour des pressions inférieures à 20 *mTorr*.

En revanche, à partir de 20 *mTorr*, l'écart augmente fortement avec la pression. Les calculs sont bien en-dessous des mesures à partir de 40 *mTorr*. Ceci est normal car le modèle de Toneli sous-estime les densités électroniques dans la même gamme de pression.

L'erreur sur les densités électroniques est bien plus importante que l'erreur faite sur le coefficient de recombinaison.

### Le modèle LoKI

La figure 3.54 détaille les densités d'oxygène atomique en état fondamental et les compare à nos résultats expérimentaux.

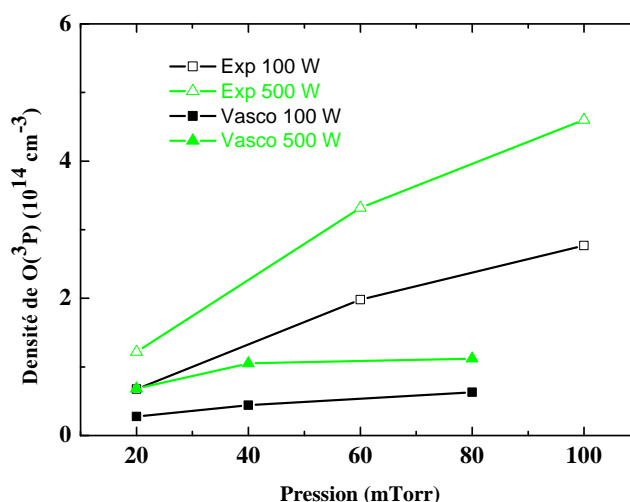


FIGURE 3.54 – Comparaison des densités d'oxygène atomique prévues par LoKI avec les résultats expérimentaux.

Le modèle LoKI utilise un coefficient de recombinaison de 0.15.

La figure 3.54 montre que le modèle sous-estime les densités expérimentales. Comme il fixe les densités électroniques à partir de nos valeurs expérimentales ainsi que les températures du gaz, le problème vient probablement d'une sous-estimation du coefficient de dissociation de l'oxygène moléculaire par impact électronique.

La figure 3.55 montre l'impact sur les densités d'oxygène atomique de l'ajout de plus en plus de niveaux vibrationnels de l'oxygène moléculaire.

Selon LoKI, nous pouvons voir que la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire ne semble pas vraiment impacter les densités d'oxygène. La quasi-totalité de la dissociation provient de l'état fondamental.

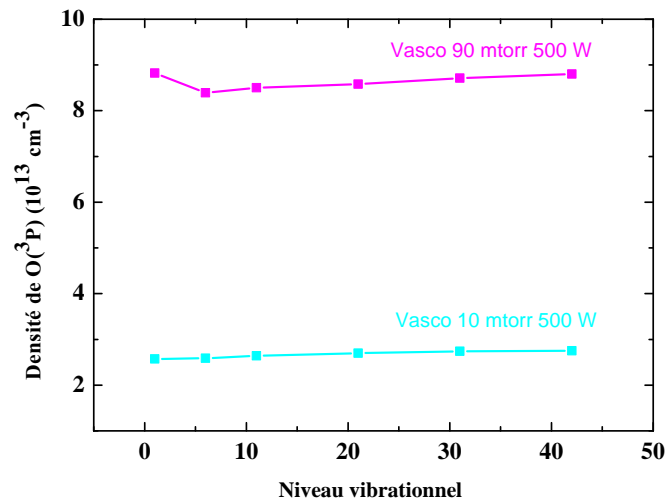


FIGURE 3.55 – Impact de la distribution vibrationnelle sur l'oxygène atomique.

### 3.4.3 La distribution vibrationnelle

Le modèle LoKI est le seul qui permette de calculer la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental.

Les figures 3.56 et 3.57 exposent les densités vibrationnelles calculées par le modèle de V. Guerra et les compare à nos résultats expérimentaux.

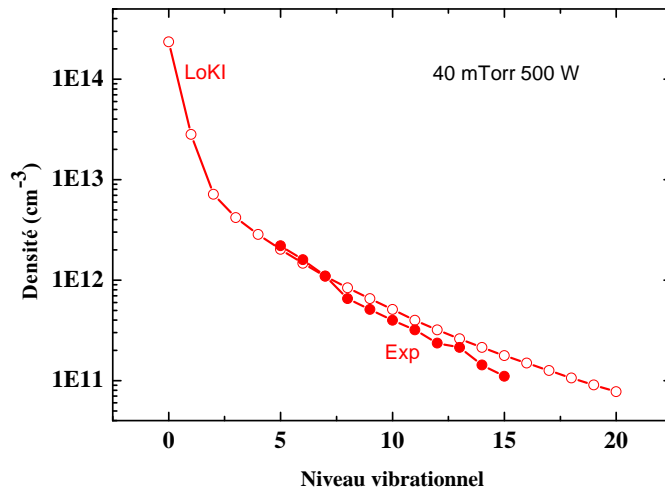


FIGURE 3.56 – Comparaison des distributions vibrationnelle de l'oxygène moléculaire expérimentales et prévues par LoKI à 40 mTorr 500 W

Les divers niveaux vibrationnels sont supposés créés par excitation électronique (réactions du type 13 à 16) et par transfert d'énergie entre niveaux vibrationnels. Les vibrations sont perdues par des transferts d'énergie V-T au travers de collisions entre l'oxygène moléculaire excité et l'oxygène atomique (état fondamental mais aussi métastable) et par désexcitation aux parois. Les sections efficaces utilisées pour l'excitation électronique sont celles de [V. LAPORTA et TENNYSON [2015]].

En ce qui concerne la gamme vibrationnelle que nous avons réellement étudiée expérimentalement, le modèle est en très bon accord. Les processus envisagés décrivent plutôt bien la réalité.

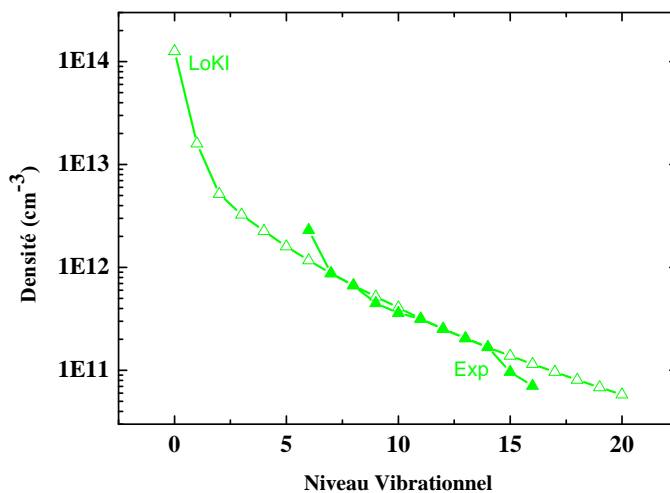


FIGURE 3.57 – Comparaison des distributions vibrationnelle de l'oxygène moléculaire expérimentales et prévues par LoKI à 20 mTorr 500 W

Cependant, les tendances des courbes expérimentales semblent légèrement différentes des tendances calculées. Ce problème vient probablement des sections efficaces de transferts d'énergie V-T qui sont déterminées théoriquement. Une meilleure étude expérimentale de celles-ci est nécessaire.

### 3.4.4 La température du gaz

Le modèle HPEM est le seul à calculer la température du gaz dans le cas de l'oxygène pur. La figure 3.58 en expose le résultat et le compare à nos mesures.

L'accord du modèle avec l'expérience n'est pas très bon. Les tendances observées sont totalement opposées. Cela montre que les mécanismes de chauffage du gaz sont encore loin d'être compris.

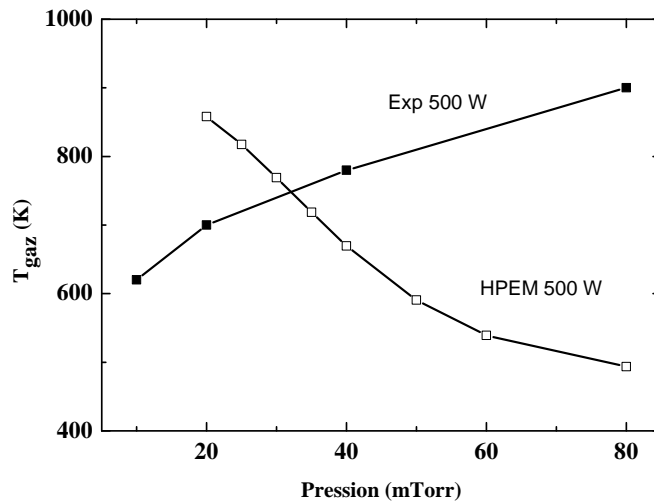


FIGURE 3.58 – Comparaison de la température du gaz calculée par HPEM avec nos mesures expérimentales

## 3.5 Identification des mécanismes fondamentaux du plasma

Cette section est une synthèse de la section précédente. Nous y présentons les conclusions que notre travail de comparaison ci-dessus a mis en évidence.

### 3.5.1 Les densités électroniques

Les densités électroniques sont créées principalement à partir des réactions d'ionisation 7, 9 et 47. Ils sont ensuite essentiellement perdus par neutralisation aux parois pour les pressions modérées. Lorsque la pression augmente, la réaction 45 semble gagner de l'importance dans les pertes de  $O_2^+$  de même que la réaction d'échange de charges 121 dans les pertes de  $O^+$  (et gains de  $O_2^+$ ).

Le modèle de Gudmundsson suggère a priori que les ions négatifs interviennent également dans les pertes électroniques à travers les réactions d'attachement dissociatif de l'oxygène moléculaire dans ses états fondamentaux, métastables et de Herzberg 10, 27, 37 et 39. Le modèle montrerait en effet que ces réactions réduisent de manière importante les densités d'électrons. Seulement, cet effet est artificiel car, d'un autre côté, il conduit à fortement surestimer les densités d'ions négatifs. Nos mesures de densités d'ions négatifs montre au contraire que les phénomènes d'attachement dissociatifs peuvent être négligés dans l'évaluation des densités électroniques.

Le modèle HPEM permet de plutôt bien représenter les densités électroniques en fonction de la pression. Il parvient à positionner le pic de densité à une pression à peu près correcte, à décrire les tendances correctes ainsi que les bons ordres de grandeur. Il s'agit du meilleur modèle de ce point de vue.

Les modèles très simples de C.Lee et M.A. Lieberman parviennent à modéliser des tendances en fonction de la pression à peu près correctes mais pas les ordres de grandeur. Les autres modèles globaux (excepté LoKI), plus "complets", prédisent des ordres de grandeur et des tendances peu convaincants.

D'une manière générale, le gros problème de ces modèles est la fixation de la tem-

pérature du gaz à une valeur unique. Cela ne permet pas de bien modéliser les densités électroniques ni leur évolution en fonction de la pression. Cela ne permet pas non plus de bien modéliser la réaction d'échange de charges 121 dont la section efficace dépend de la température du gaz. Cette réaction particulière peut influencer de manière notable la dépendance des densités électroniques en fonction de la pression.

### 3.5.2 Les densités d'oxygène atomique

Les densités d'oxygène atomique en état fondamental sont essentiellement produites à travers les réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire en état fondamental et en états métastables. La réaction de transfert d'énergie 72 devient importante à haute pression.

Les atomes d'oxygène en état fondamental sont essentiellement perdus par recombinaison aux parois.

La comparaison des différents modèles montre que le choix correct du coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique aux parois est primordial. C'est pourquoi il est serait nécessaire de le mesurer expérimentalement. Nous avons fait une tentative de ce type par TALIF mais les résultats sont difficiles à analyser à cause des phénomènes de chauffage/refroidissement du gaz (entre autres).

Néanmoins, notre analyse des différents modèles montre qu'un coefficient de 0.4–0.5 est plutôt cohérent avec nos mesures.

### 3.5.3 Les densités d'ions négatifs

Les ions négatifs dominants sont les ions  $O^-$ . Ils sont produits par les réactions d'attachement dissociatif de l'oxygène moléculaire dans ses différents états électroniques. Les états métastables ainsi que les vibrations de l'oxygène moléculaire en état fondamental contribuent de manière importante à la production d'ions négatifs.

Les ions négatifs ne sont pas perdus aux parois du réacteur à cause du potentiel de gaine. Ils sont perdus à travers des réactions de détachement par impact électronique (réaction 54) mais aussi par impact contre l'oxygène atomique en état fondamental et l'oxygène moléculaire en état fondamental et métastables.

D'une manière générale, les modèles ont tendance à sur-estimer les densités d'ions négatifs. Les pertes d'ions négatifs sont probablement sous-estimées, en particulier les processus de détachement de  $O^-$  par collisions avec l'oxygène atomique et moléculaire. Ceux-ci ne sont pas bien connus.

### 3.5.4 La distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire

Le modèle de LoKI montre que l'excitation vibrationnelle de l'oxygène moléculaire en état fondamental est causée par impact électronique et perdue par impact avec l'oxygène atomique dans un premier temps puis l'oxygène moléculaire dans un second temps.

Cette excitation vibrationnelle est responsable d'une partie de la création d'ions négatifs  $O^-$ .



### 3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fourni un ensemble complet de mesures expérimentales. Cet ensemble contient les paramètres plasmas les plus importants : densités d'électrons, d'oxygène atomique en état fondamental et d'ions négatifs, température du gaz et, pour la première fois, la distribution vibrationnelle de l'oxygène moléculaire. La température rotationnelle ainsi que la distribution vibrationnelle ont pu être obtenues à l'aide d'un diagnostic conçu par nos soins. Ces mesures viennent compléter des travaux existants en fournissant des tendances en fonction de la pression ( et de la puissance) plus précises. Elles viennent également les étendre en exposant des données radicalement nouvelles. Ces mesures peuvent être utilisées directement pour le développement de nouveaux modèles globaux ou multi-dimensionnels. Ceux-ci pourront entamer de nouveaux axes de recherches concernant les transferts d'énergie entre les différents degrés de liberté des molécules des plasmas d'oxygène pur.

Nous avons ensuite comparé ces mesures aux prévisions de nombreux modèles globaux et à celles du modèle HPEM. Chacun de ces modèles s'attachaient à décrire l'impact de différents processus et données d'entrée sur les paramètres plasmas qui nous intéressaient. Nous avons pu constater qu'aucun modèle ne prédisait correctement l'ensemble des paramètres expérimentaux. Lorsque les modèles décrivaient à peu près bien nos mesures, nous avons été dans la capacité d'identifier certains mécanismes réactionnels importants. En revanche, dans la plupart des cas, les résultats sont trop incertains pour établir un diagnostic précis. Il est donc nécessaire, dans un futur proche, de poursuivre le développement des modèles globaux. Il s'agit notamment d'améliorer leurs hypothèses et structures de manière à mieux approcher les résultats expérimentaux.

Ajoutons enfin que certaines sources d'échecs des modèles proviennent d'un manque de données concernant les sections efficaces de certaines réactions. En particulier, les réactions impliquant des espèces lourdes (échange de charges, neutralisation) sont encore trop mal comprises pour être intégrées efficacement dans les modèles. Le développement de ceux-ci doit donc être mené conjointement avec des travaux expérimentaux visant à fournir plus de données concernant les mécanismes réactionnels.

### 3.7 Références

- A. SCHWABEDISSEN, E. B. et J. ROBERTS. 1998, «Comparison of electron density measurements in planar inductively coupled plasmas by means of the plasma oscillation method and langmuir probes», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 119–129. [79, 81](#)
- A.A. BOL'SHAKOV, B. C. et S.P.SHARMA. 2004, «Determination of gas temperature and thermometric species in inductively coupled plasmas by emission and diode laser absorption», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 13, p. 691–700. [98](#)
- A.N. GOYETTE, L. A., W.B. JAMESON et J. LAWLER. 1996, «An experimental comparison of rotational temperature and gas kinetic temperature in a h2 discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 29, p. 1197–1201. [97](#)
- C.S. CORR, S. G. et W. GRAHAM. 2012, «Discharge kinetics of inductively coupled oxygen

- plasmas : experiment and model», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 21, p. 055 024. [79](#), [91](#), [92](#)
- D. MARINOV, O. G. J. B. A. R., V. GUERRA. 2013, *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, p. 055 018. [78](#), [115](#)
- D.A. TONELI, M. R., R.S. PESSOA et J. GUDMUNDSSON. 2015a, «On the formation and annihilation of the singlet molecular metastables in an oxygen discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, p. 325 205. [106](#), [113](#)
- D.A. TONELI, M. R., R.S. PESSOA et J. GUDMUNDSSON. 2015b, «A volume averaged global model study of the influence of the electron energy distribution and the wall material on an oxygen discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, p. 495 203. [78](#), [106](#), [108](#), [113](#)
- G. CUNGE, D. V., R. RAMOS et N. SADEGHI. 2009, «Gas temperature measurement in cf<sub>4</sub>, sf<sub>6</sub>, o<sub>2</sub>, cl<sub>2</sub> and hbr inductively coupled plasmas», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 27, p. 471. [98](#)
- G. HANCOCK, G. R., R. PEVERALL et L. THORNTON. 2007, «The number of density of ground state atomic oxygen measured in an inductively coupled plasma chamber by cavity enhanced absorption», vol. 40, p. 4515–4518. [93](#)
- GUDMUNDSSON, J. 2004, «Recombination and detachment in oxygen discharges : the role of metastable oxygen molecules», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, p. 2073–2081. [78](#), [79](#), [106](#), [112](#), [113](#)
- GUDMUNDSSON, J. et M. LIEBERMAN. 1998, «Model and measurements for a planar inductive oxygen discharge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 1–12. [77](#), [106](#), [112](#), [120](#), [128](#)
- GUERRA, V. et J. LOUREIRO. 1997, «Electron and heavy particle kinetics in a low pressure nitrogen glow discharge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 6, p. 3. [115](#)
- H. NAGAI, M. H., M. HIRAMATSU et T. GOTO. 2003, «Measurement of oxygen atom density employing vacuum ultraviolet absorption spectroscopy with microdischarge hollow cathode lamp», vol. 74, p. 3453. [93](#)
- J. ALANDARI, J. G., A.M. DIAMY et R. BEN-AIM. 1989, «Rotational temperature in helium, argon and oxygen microwave-induced plasmas», *Applied Spectroscopy*, vol. 43, p. 4. [97](#)
- J.T. GUDMUNDSSON, K. P., A.M. MARAKHTANOV et M. LIEBERMAN. 2000, «On the plasma parameters of a planar inductive oxygen discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, p. 1323–1331. [77](#), [79](#), [81](#), [106](#), [112](#)
- K. KUTASI, P. S., V. GUERRA. 2010, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 175 201. [78](#), [106](#), [115](#)
- K. NIEMI, V. S.-V. D. G. et H. DÖBELE. 2005, «Absolute atomic oxygen density measurements by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy in an rf-excited atmospheric pressure plasma jet», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, p. 375–386. [83](#), [86](#), [88](#)

- K. NIEMI, V. V. D. G. et H. DÖBELE. 2001, «Absolute calibration of atomic density measurements by laser-induced fluorescence spectroscopy with two-photon excitation», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 34, p. 2330–2335. [88](#)
- KRUPENIE, P. 1972, «The spectrum of molecular oxygen», *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, p. 423. [94](#)
- KUSHNER, M. 2009, «Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 194 013. [77](#), [78](#), [106](#), [116](#)
- LEE, C. et M. LIEBERMAN. 1995, «Global model of ar, o2, cl2 and ar/o2 high density plasma discharges», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 13, p. 368–380. [77](#), [106](#), [108](#), [112](#)
- LIEBERMAN, M. et A. LICHTENBERG. 1994, «Principles of plasma discharges and materials processing», *Wiley*, p. 390. [106](#)
- L.L. ALVES, M. R., P. COCHE et V. GUERRA. 2016, *The European Physical Journal D*, vol. 70, p. 124. [106](#), [115](#)
- M. TADOKORO, Z. P., N. NAKANO et T. MAKABE. 1998, «Diagnostics of an inductively coupled plasma in oxygen», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, p. 6. [79](#)
- N.C.M. FULLER, V. D., M.V. MALYSHEV et I. HERMAN. 2000, «Characterization of transformer coupled oxygen plasma by trace rare gases-optical emission spectroscopy and langmuir probe analysis», vol. 9, p. 116–127. [92](#)
- P.L.G. VENTZEK, R. H. et M. KUSHNER. 1993, «Two-dimensional modeling of high plasma density inductively-coupled sources for materials processing», *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 12, p. 461–477. [77](#)
- T.H. CHUNG, Y. S. et D. SEO. 2006, «Comparison of two methods of interpretation of langmuir probe data for an inductively coupled oxygen plasma», *Contribution in Plasma Physics*, vol. 46, p. 348–353. [79](#), [81](#)
- V. LAPORTA, R. C. et J. TENNYSON. 2015, «Dissociative electron attachment and electron-impact resonant dissociation of vibrationally excited o2 molecules», *Physical Review A*, vol. 91, p. 012 701. [94](#), [116](#), [132](#)
- V.M. DONNELLY, A. K. 2013, «Plasmas etching : Yesterday, today and tomorrow», *Journal of Vacuum Science and Technology : A*, vol. 31, n° 050825, p. 1–48. [77](#)

# Chapitre 4

## Étude expérimentale des plasmas de chlore pur à couplage inductif

### Sommaire

---

<b>4.1 Description du problème</b>	<b>140</b>
<b>4.2 Description critique des résultats expérimentaux</b>	<b>141</b>
4.2.1 Densités électroniques	141
4.2.2 Densité de chlore atomique	142
4.2.3 Densité totale de chlore moléculaire	146
4.2.4 Température du gaz	149
4.2.5 Distribution vibrationnelle du chlore moléculaire	151
4.2.6 Les densités d'ions négatifs	154
<b>4.3 Présentation des modèles numériques</b>	<b>156</b>
4.3.1 Le modèle de Lee et Lieberman	156
4.3.2 Le modèle de Thorsteinsson et Gudmundsson	156
4.3.3 Le modèle HPEM	157
<b>4.4 Comparaison des modèles numériques avec les résultats expérimentaux</b>	<b>157</b>
4.4.1 Les densités d'électrons	157
4.4.2 Les densités de chlore atomique	159
4.4.3 La distribution vibrationnelle du chlore moléculaire	160
4.4.4 La température du gaz	162
<b>4.5 Identification des processus réactionnels du plasma</b>	<b>162</b>
4.5.1 Les densités électroniques	162
4.5.2 Les densités de chlore atomique	163
4.5.3 Les densités vibrationnelles du chlore moléculaire	163
<b>4.6 Conclusions</b>	<b>163</b>
<b>4.7 Références</b>	<b>164</b>

---

## 4.1 Description du problème

Comme nous l'avons mentionné dans notre chapitre introductif 1, l'étude des plasmas de chlore pur à couplage inductif est intéressante pour deux raisons. D'une part, ils sont abondamment utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs [DONNELLY et KORNBLIT [2013]] pour la gravure du silicium ou de l'aluminium. D'autre part, il s'agit d'un plasma en gaz diatomique "simple" dont les propriétés sont représentatives de gaz plus complexes.

Bien qu'il s'agisse de plasmas en gaz diatomique, les plasmas de chlore sont néanmoins différents des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif. Comme nous l'avons aperçu au chapitre 1, ils sont bien plus électronégatifs. Cela provient du fait qu'il n'existe pas d'énergie de seuil pour la réaction d'attachement dissociatif. Les différences sont également chimiques. La molécule de chlore contient une liaison simple, plus facile à dissocier que la liaison double de l'oxygène moléculaire. La plus grande facilité du chlore à se dissocier se visualise sur les courbes de potentiels de ses différents états excités qui sont instables pour une bonne partie d'entre eux. Bien que, "vus de loin", les plasmas de chlore ressemblent aux plasmas d'oxygène (ils subissent le même type de réactions et réagissent de manière similaire avec les substrats), les différences physico-chimiques entre les deux conduisent à produire de nouveaux modèles et à conduire de nouvelles mesures expérimentales spécifiques au cas du chlore. Dans les modèles, ces différences sont perçues essentiellement à travers des sections efficaces pouvant être différentes.

Un certain nombre de travaux de modélisation, modèles globaux ou modèles fluides multi-dimensionnels, existent déjà dans la littérature. Comme dans le cas des plasmas d'oxygène pur à couplage inductif, la première tentative de modélisation des plasmas de chlore pur a été effectuée par [LEE et LIEBERMAN [1995]]. Il s'agit d'un modèle global simple permettant de décrire les densités de charges en fonction de la puissance injectée et de la pression du gaz. [THORSTEINSSON et GUDMUNDSSON [2010]] ont poursuivi ce travail en y ajoutant des états vibrationnels du chlore moléculaire. Ce modèle global décrit les dépendances en fonction de la puissance injectée et de la pression d'un plus grand nombre de paramètres plasmas. [LYMBERPOULOS et ECONOMOU [1995]] ont construit un modèle fluide en deux dimensions permettant d'analyser l'interaction entre plasmas et substrats. Enfin, le modèle HPEM de [KUSHNER [2009]] a également subi de récentes améliorations afin de décrire les plasmas de chlore pur à couplage inductif. Ces travaux sont menés par Andrew Gibson au LPP.

De nombreux travaux expérimentaux sur le chlore, dont le but est principalement la validation ou la correction des modèles, sont également présents dans la littérature. [MARRO et GRAHAM [2008]] ont mesuré des densités de chlore atomique par TALIF. [DONNELLY et MALYSHEV [2000]] et [G. CUNGE et SADEGHI [2009]] ont mesuré la température du gaz. [MALYSHEV et DONNELLY [2001]], [MALYSHEV et DONNELLY [2000]] et [A. SCHWABEDISSEN et ROBERTS [1998]] ont mesuré à la fois les températures et densités électroniques en fonction de la puissance et de la pression. [C.S. CORR et GRAVES [2008]] ont mêlé à la fois expérimentation et modélisation. Nous reviendrons plus en détails sur la littérature dans le corps de ce chapitre.

Même si les degrés de vibration du chlore moléculaire ont été modélisés, il n'existe à notre connaissance aucune mesure expérimentale les mettant en évidence. Plus généralement, le rôle de l'excitation vibrationnelle ainsi que les transferts d'énergie entre les vibrations et les translations des molécules ne sont pas identifiés.

Dans ce chapitre, nous nous proposons donc d'effectuer les premières mesures de ce

type dans le cas des plasmas de chlore à couplage inductif.

De plus, les travaux expérimentaux disponibles dans la littérature ne fournissent que rarement des tendances précises des paramètres plasmas en fonction de la pression du gaz. Ils sont également effectués sur des réacteurs différents, ce qui complique les comparaisons.

Il s'agit alors de fournir un ensemble plus complet de résultats expérimentaux effectués sur un seul et même réacteur. Ceux-ci concernent les densités d'électrons, de chlore atomique et moléculaire ainsi que la température du gaz. Ils sont obtenus à l'aide des mêmes techniques que nous avons utilisées au chapitre 3

## 4.2 Description critique des résultats expérimentaux

### 4.2.1 Densités électroniques

Les densités électroniques, mesurées par sonde Hairpin, sont exposées en figure 4.1.

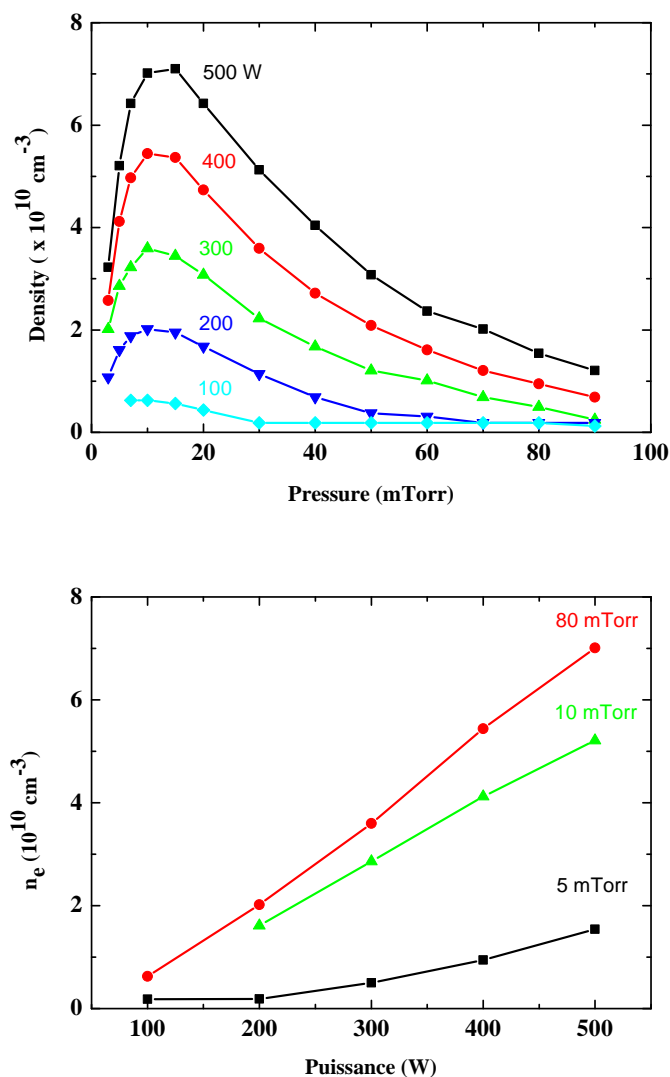


FIGURE 4.1 – Évolution de la densité électronique en fonction de la puissance et de la pression

L'interprétation de ces mesures de densités est similaire à celle que nous avons pu

faire dans le cas de l'oxygène. L'évolution des densités avec la puissance montre un caractère quasiment linéaire.

L'évolution de la densité électronique avec la pression présente des caractéristiques qualitativement similaires à celles observées dans le cas de l'oxygène pur. La densité augmente d'abord rapidement avec la pression jusqu'à un maximum autour de 15 *mTorr* avant de chuter. La différence entre les deux types de gaz se trouve dans la chute **très rapide au-delà de 20 *mTorr*** dans le cas du chlore pur. La pression correspondant au maximum de densité est en outre légèrement plus faible dans ce dernier cas.

Des mesures de densités électroniques existent dans la littérature : [C.S. CORR et GRAVES [2008]], [MALYSHEV et DONNELLY [2001]], [MALYSHEV et DONNELLY [2000]], [A. SCHWABEDISSEN et ROBERTS [1998]], [L. STAFFORD et SAUSSAC [2005]]. Toutes ces mesures sont effectuées par sonde de Langmuir. Il ne semble pas exister dans la littérature des mesures par sonde Hairpin. [MALYSHEV et DONNELLY [2001]] en particulier ont mesuré les densités électroniques dans la même gamme de pressions et de puissances que nous. Leurs résultats en fonction de la puissance sont relativement similaires aux nôtres. Ceux-ci varient presque linéairement entre 100 et 500 W et prennent des valeurs comprises entre  $10^{10}$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Bien que les auteurs ne les ait pas tracées explicitement, l'évolution en fonction de la pression semble également correspondre à celle que nous mesurons. Une croissance des densités jusqu'à environ 10 *mTorr* suivie d'une décroissance aux pressions plus élevées. [C.S. CORR et GRAVES [2008]] présentent également des évolutions de densités électroniques similaires aux nôtres. Cependant, si leurs données en fonction de la puissance pour une pression fixée de 10 *mTorr* sont compatibles avec une évolution linéaire, les densités mesurées semblent trop basses par rapport aux nôtres à des puissances autour de 100 W. Il est toutefois difficile d'indiquer une cause claire de ces quelques différences. Bien que toutes ces mesures soient effectuées sur le même type de réacteur TCP, des différences de géométries ou de conception peuvent induire des différences d'un réacteur à l'autre. Ces mêmes différences peuvent également provenir des approximations utilisées pour corriger ou interpréter les données fournies par les sondes hairpin ou de langmuir. Étant donné que ces corrections ou interprétations nécessitent l'emploi de modèles différents, il n'est pas facile de comparer objectivement les données fournies par l'une ou l'autre des méthodes. Toutefois, nous pouvons être raisonnablement confiant dans nos résultats et ceux que nous venons de citer dans la mesure où à la fois les évolutions en fonction des paramètres et les ordres de grandeur sont similaires.

### 4.2.2 Densité de chlore atomique

La détection du chlore atomique dans son état fondamental  $^2P_{3/2}$  par TALIF implique une transition entre l'état fondamental  $^2P_{3/2}$  et l'état excité  $^4S_{3/2}$  par absorption de deux photons à 233.2 *nm* [K. ONO et NAMBA [1992]], [J.P. BOOTH et CHABERT [2012]] (voir figure 4.2). Nous détectons ensuite la fluorescence émise par l'état excitée à 726 *nm*. Un filtre interférentiel (727 *nm*, 8 *nm* de largeur à mi-hauteur et une transmission crête de 65 %) est disposé devant le photo-multiplicateur afin de supprimer la lumière émise par le plasma. Le reste du dispositif est identique à celui utilisé pour l'oxygène.

Dans le cas du chlore, il n'existe pas de gaz rare possédant une transition TALIF suffisamment proche. Afin d'effectuer une calibration absolue, nous utilisons une technique de photolyse du  $Cl_2$ . La méthode, développée au LPP par J.P. Booth [J.P. BOOTH et CHABERT [2012]], consiste à injecter une quantité connue de  $Cl_2$  froid dans l'enceinte (sans

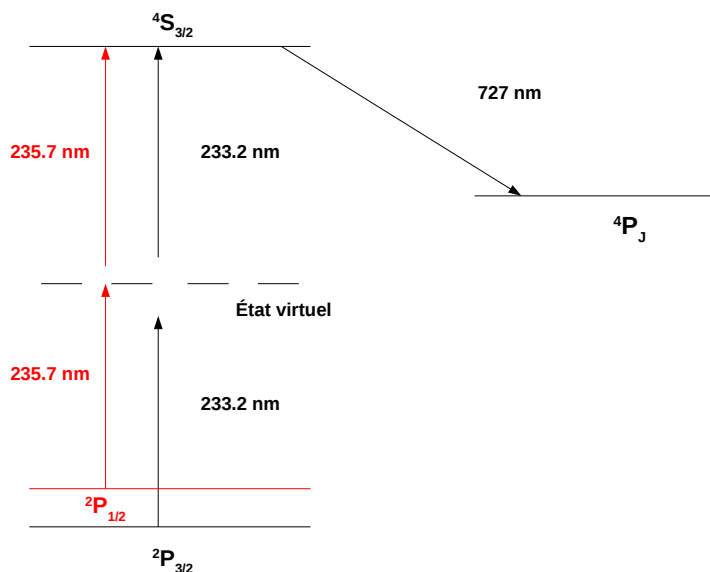


FIGURE 4.2 – Schéma TALIF pour le chlore atomique en état fondamental

plasma). Les molécules de  $Cl_2$  sont photo-lysées par un laser Nd :YAG à  $355 \text{ nm}$ . La section efficace d'absorption du  $Cl_2$  à  $355 \text{ nm}$  est donnée par [CHRISTOPHOROU et OLTHOFF [1999]] en utilisant une méthode de spectroscopie d'absorption. La dissociation du  $Cl_2$  à cette longueur d'onde conduit dans 100 % des cas à la création de deux atomes dans l'état fondamental  $2P_{3/2}$ .

Le diamètre du laser de photolyse à  $355 \text{ nm}$  est de  $2.2 \text{ mm}$  avec une énergie de  $9.3 \text{ mJ}$  par pulse. Chaque pulse possède une durée moyenne de  $5 \text{ ns}$ . Le nombre de photon produit est alors de  $\Phi = 4.37 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Au centre du réacteur, le rendement de la photolyse est de  $6.7 \%$ . Ainsi pour une pression de  $Cl_2$  de  $50 \text{ mTorr}$  à  $300 \text{ K}$ , la densité de  $Cl$  produit est de  $n_{Cl} = 2.08 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ .

Les détails de l'expérience sont décrits dans [J.P. BOOTH et CHABERT [2012]].

La même procédure peut être utilisée dans la détection du chlore atomique dans son état fondamental mais dans l'état spin-orbit  $1/2$  [N. SIRSE et INDELICATO [2013]]. Les deux niveaux spin-orbit du chlore atomique en état fondamental sont suffisamment bien séparés pour permettre leur résolution à l'aide du laser TALIF. La détection des atomes dans l'état  $1/2$  nécessite le réglage du laser à colorant à une longueur d'onde de  $235.7 \text{ nm}$ . La calibration absolue se fait de la manière décrite au-dessus en y associant une étape de calculs théoriques de la section efficace d'absorption à deux photons du chlore atomique en état  $1/2$ .

Les densités atomiques de chlore dans l'état spin-orbite  $3/2$  et  $1/2$  et le rapport des densités de chlore atomique totales sur les densités de chlore moléculaire initiales sont indiqués en figure 4.3 et 4.4. Les données sont directement extraites de l'article de [J.P. BOOTH et CHABERT [2012]] et de [N. SIRSE et INDELICATO [2013]].

Pour des pressions fixées, les densités de chlore atomique au centre du réacteur augmentent d'abord rapidement avant de subir un effet de saturation à haute puissance. Cette saturation résulte essentiellement d'une forte dilatation provoquée par la température relativement élevée du gaz. Les densités de chlore atomique varient entre environ  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  à  $2 \text{ mTorr}$  et  $100 \text{ W}$  et environ  $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  à  $50 \text{ mTorr}$   $500 \text{ W}$ .



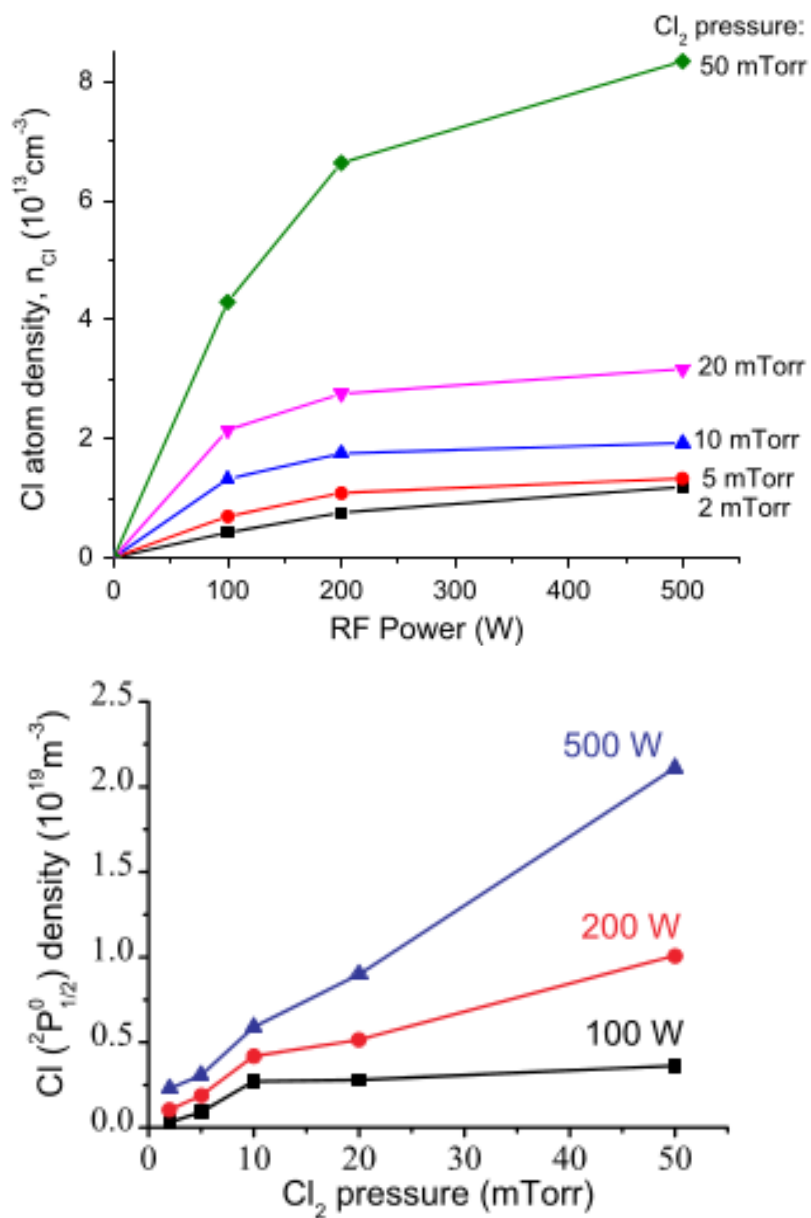


FIGURE 4.3 – Densité de chlore atomique dans l'état spin-orbite 3/2 (figure du haut) et dans l'état spin-orbite 1/2 (figure du bas) au centre du réacteur

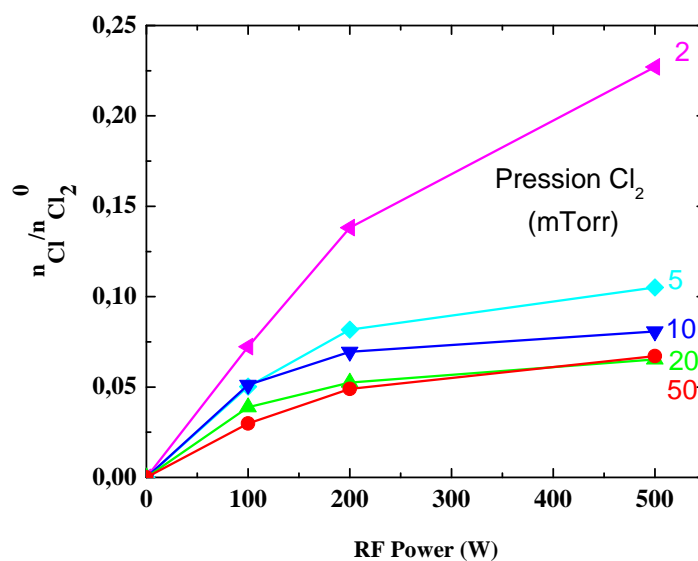


FIGURE 4.4 – Rapport des densités de chlore atomique totales sur les densités de chlore moléculaire totales au centre du réacteur.

La densité de chlore atomique dans l'état spin-orbite 1/2 augmente avec la puissance et la pression. La courbe importante est cependant le rapport de la densité de chlore atomique dans l'état spin-orbite 1/2 sur la densité de chlore atomique dans l'état spin-orbite 3/2. D'une manière générale, la proportion d'atome de chlore dans l'état 1/2 n'excède pas 30 % de la quantité d'atomes dans l'état 3/2 à 500 W. Plus spécifiquement, la densité relative d'atome dans l'état 1/2 augmente avec la pression et atteint un pic autour de 10 *mTorr* quelque soit la puissance injectée. La densité diminue ensuite avec la pression. Nous pouvons noter une forte correspondance entre cette courbe et le profil de densité électronique en fonction de la pression. Nous discuterons plus bas ce que cela nous enseigne sur les mécanismes physiques au cœur du plasma.

La densité de chlore atomique a été mesurée à plusieurs reprises par le passé. [C.S. CORR et GRAVES [2008]] ont utilisé la méthode TALIF. Cependant, pour la mise en échelle absolue, ils ont exploité la photo-dissociation de la molécule de  $CCl_4$  plutôt que le  $Cl_2$  directement. Dans la mesure où nous supposons que les sections efficaces de photo-dissociation pour le  $Cl_2$  et  $CCl_4$  sont correctes, les deux méthodes devraient donner des résultats similaires aux erreurs expérimentales près : incertitude sur l'énergie du laser, sur le joulemètre... Malgré tout, les données fournies par [C.S. CORR et GRAVES [2008]] sont plus élevées d'un ordre de grandeur environ. Les auteurs obtiennent en effet une valeur d'environ  $7.10^{14} \text{ cm}^{-3}$  à 60 *mTorr* et 400 W contre environ  $7.10^{13} \text{ cm}^{-3}$  dans notre cas. D'autres mesures TALIF ont été effectuées en utilisant la calibration absolue par  $CCl_4$ . [MARRO et GRAHAM [2008]], notamment, ont mesuré des densités presque identiques à celles de [C.S. CORR et GRAVES [2008]] dans des conditions de pression et de puissance similaires. La méthode de calibration par  $CCl_4$  semble donc reproductible mais les résultats semblent bien trop élevés. En effet, à 60 *mTorr* et 400 W, la température du gaz est d'environ 1500 K au centre du réacteur. Cela fournit une densité de  $Cl_2$  initiale de  $3.7.10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et une densité de chlore atomique maximale de  $7.4.10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Les valeurs obtenues par [C.S. CORR et GRAVES [2008]] et [MARRO et GRAHAM [2008]] signifieraient donc que la presque totalité des molécules de chlore sont dissociées. Par conséquent, selon leurs mesures, il ne reste-

rait dans le plasma qu'une densité de chlore moléculaire d'environ  $2.10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Cela est inférieur d'au moins un facteur 10 à toutes les mesures et modèles que nous avons cités dans la sous-section 4.2.3. Le problème important de la méthode de calibration par  $\text{CCl}_4$  provient de la nécessité de focaliser le laser TALIF afin de dissocier la molécule de  $\text{CCl}_4$ . Il devient alors difficile d'estimer la taille du faisceau focalisé, ce qui est indispensable pour une estimation correcte des densités absolues.

Des mesures de chlore atomique ont été effectuées par des moyens autres que TALIF ce qui peut nous fournir un point de comparaison plus neutre. [FULLER et HERMAN [2001]], en particulier, ont mesuré par actinométrie des densités de chlore atomique. Pour une pression de 20 *mTorr*, l'évolution en fonction de la puissance est cohérente avec nos mesures dans la plage [100–400] W. Les auteurs observent bien une augmentation rapide à basse puissance suivie d'une saturation à partir de 100–150 W. Cependant, au-delà de 400 W, [FULLER et HERMAN [2001]] observent un brusque saut de la densité d'un ordre de grandeur environ.

### 4.2.3 Densité totale de chlore moléculaire

Un exemple de spectre d'absorption en plasma de  $\text{Cl}_2$  pur est montré en figure 4.5. Il a été obtenu en utilisant le réseau à 300 *g/mm* et dans un plasma de 10 *mTorr* pour des puissances de 0 à 500 W.

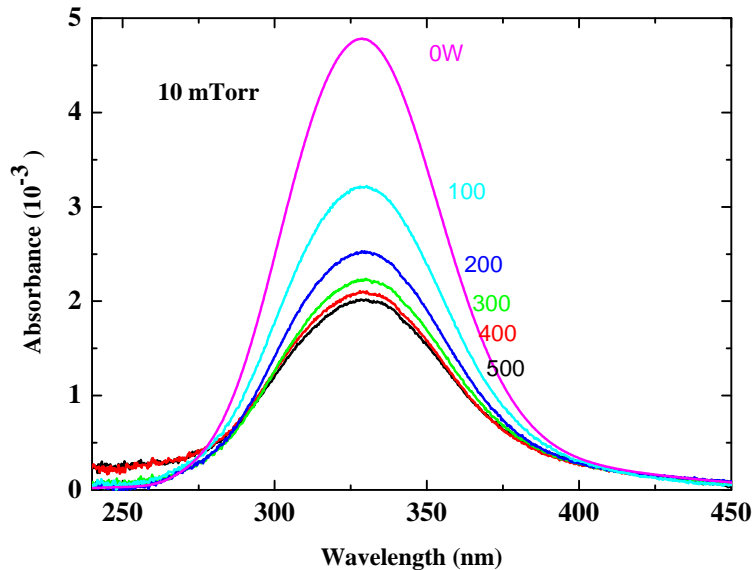


FIGURE 4.5 – Exemple de spectre d'absorption obtenu en plasmas de chlore pur

Ce spectre est attribué à une transition du  $\text{Cl}_2$  moléculaire entre son état électronique fondamentale ( $X^1 \Sigma_g^+$ ) et l'état électronique répulsif ( $C^1 \Pi_{1u}$ ) [D.B. KOKH et BUENKER [2004]]. Il existe également une petite contribution des transitions entre l'état fondamental du  $\text{Cl}_2$  et les états ( $A^3 \Pi_{1u}$ ) et ( $B^3 \Pi_{0+u}$ ) (voir figure 4.6 extraite de [D.B. KOKH et BUENKER [2004]]). Bien que ce soit beaucoup moins visible que dans le cas de l'oxygène moléculaire, les états vibrationnels du  $\text{Cl}_2$  dans son état fondamental interviennent dans l'allure du spectre. Nous verrons qu'ils contribuent notamment à élargir les spectres

d'absorption. Entre 250 et 275 nm, nous remarquons que toutes les courbes, en particulier celles à 400 et 500 W, ne retombent pas à 0. Cet effet n'est pas dû à un quelconque problème de ligne base mais correspond au continuum d'absorption des ions négatifs  $Cl^-$  dans cette région [POPP [1975]]. Ce continuum est attribué à la réaction de photo-détachement 4.1



L'affinité électronique du chlore atomique étant de 3.6 eV, cette réaction possède un seuil autour de 343 nm.

Nous pouvons déjà remarquer que plus la puissance augmente et plus le maximum d'absorbance diminue. Cela indique une diminution de la densité de chlore moléculaire. Cela peut être dû à une plus grande dissociation du  $Cl_2$  à forte puissance couplé à une augmentation de la température du gaz. Nous observons également le début d'une saturation à partir de 400 W. Cela semble indiquer une dissociation presque complète du  $Cl_2$  au coeur du plasma. Le "résidu" d'absorbance que nous voyons à 500 W est alors attribué au gaz "froid" situé au bord des parois et qui représente une partie non négligeable de l'absorbance totale.

Le taux de dissociation ainsi que les températures de vibrations du  $Cl_2$ , qui sont des données importantes pour la modélisation, nécessitent de connaître les densités comprises dans chaque niveau de vibration du  $Cl_2$  dans son état fondamental.

Afin de les déterminer avec une bonne précision, nous devons disposer des sections efficaces d'absorption du  $Cl_2$  pour chacun de ses états vibrationnels ainsi que celle du  $Cl^-$  pour la réaction de photo-détachement 4.1.

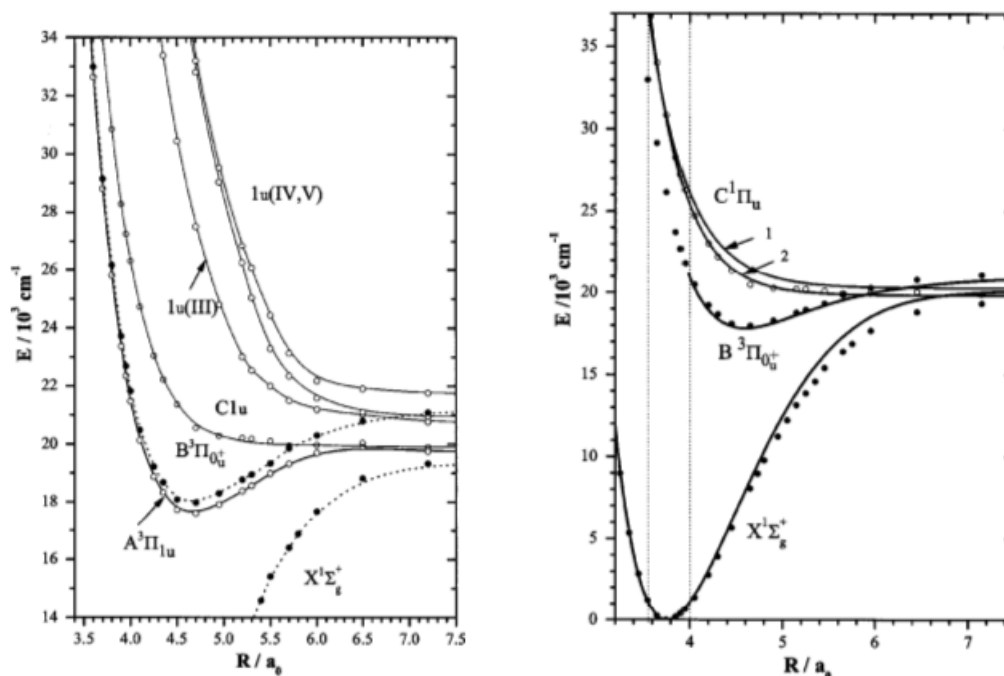


FIGURE 4.6 – Energies potentielles du  $Cl_2$  moléculaire dans différents états électroniques

Les sections efficaces pour les niveaux vibrationnels  $\nu = 0, 1$  ont été calculées théoriquement dans [D.B. KOKH et BUENKER [2004]]. Les sections pour les niveaux  $\nu = 2, 3$  ont été calculées à l'aide des techniques développées dans [E.K. CAMPBELL et WINTER [2012]], en collaboration avec les auteurs de ce travail. Les sections efficaces complètes

que nous utilisons sont données en figure 4.7. La section efficace de photo-détachement pour les ions  $Cl^-$  est fournie par [POPP [1975]].

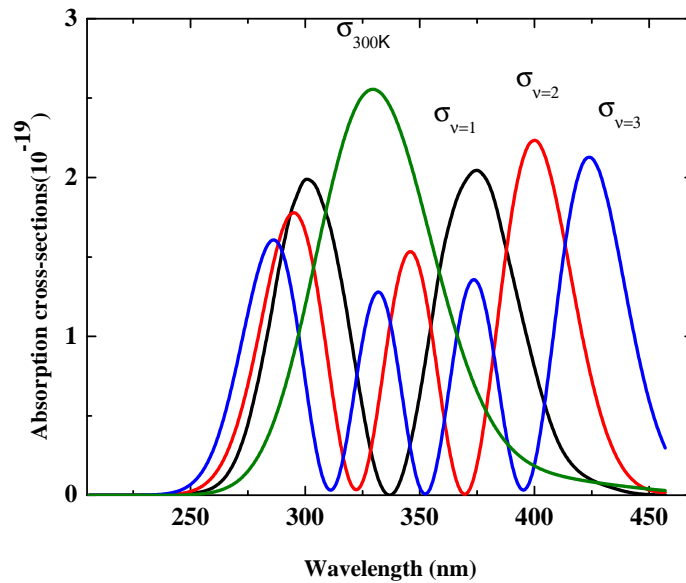


FIGURE 4.7 – Sections efficaces d’absorption du pour différents niveaux vibrationnels

Au lieu d’utiliser une section efficace théorique, dans le cas de  $\sigma_{v=0,298K}(\lambda)$ , nous utilisons une section efficace expérimentale à 298 K [D. MARIC et MOORTGAT [1993]] plus précise. Cette section efficace inclut donc des contributions des niveaux vibrationnels supérieurs correspondant aux populations du  $Cl_2$  moléculaire à l’équilibre. Cette section efficace se met sous la forme 4.2 :

$$\sigma_{v=0,298K}(\lambda) = 0.923\sigma_{v=0}(\lambda) + 0.071\sigma_{v=1}(\lambda) + 0.006\sigma_{v=2}(\lambda) \quad (4.2)$$

La figure 4.8 montre un exemple de fit dans le cas d’un plasma de  $Cl_2$  à 10 mTorr et 500 W. Ce fit utilise les sections efficaces du chlore moléculaire ainsi que celle correspondant aux ions négatifs  $Cl^-$ .

L’absorbance de  $Cl_2$  comprenant les vibrations est tracée en bleu, l’absorbance correspondant aux ions  $Cl^-$  est tracée en vert. La somme de ces deux courbes donne le fit totale, en rouge. La courbe expérimentale à 10 mTorr et 500 W est tracée en noir.

À l’aide de ce genre de fit, nous sommes en mesure de déterminer les densités de chlore moléculaire dans ses différents états vibrationnels ainsi que la température vibrationnelle de cette molécule.

La figure 4.9 expose les densités de chlore moléculaire totales obtenues par spectroscopie d’absorption.

L’évolution en fonction de la puissance montre une décroissance d’abord rapide à basse puissance puis plus faible à partir de 100 W.

L’évolution en fonction de la pression montre une évolution quasi-linéaire. Cette évolution est due essentiellement par l’augmentation directe de la quantité de molécules de chlore initiale. La dissociation semble rester approximativement constante avec l’augmentation de pression.

Nous n’avons pu trouver de mesures de densités de  $Cl_2$  mesurées dans un plasma de chlore pur. En revanche, [FULLER et HERMAN [2001]] ont mesuré par actinométrie de telles densités dans un plasma de  $Cl_2$  à 99 % et d’argon à 1 %. Pour une pression fixée de

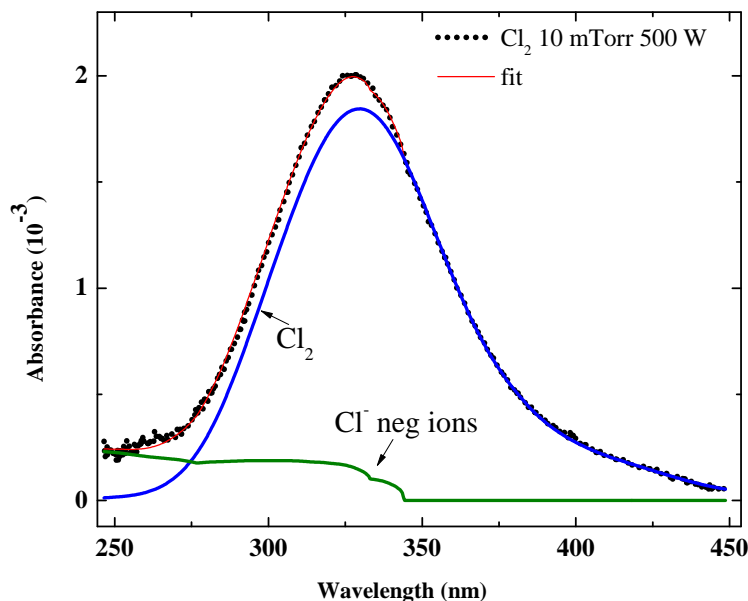


FIGURE 4.8 – Exemple de fit sur un plasma de Cl<sub>2</sub> à 10 mTorr 500 W

20 *mTorr* environ, l'évolution de la densité de Cl<sub>2</sub> avec la puissance ainsi que la valeur de ces densités est en très bon accord avec nos mesures. Contrairement au cas de l'oxygène pur, la méthode actinométrique semble correcte dans le cas du chlore. En effet, ici, le bon fonctionnement de la méthode repose sur l'hypothèse d'une densité de chlore atomique grande devant la densité de chlore moléculaire. Les plasmas de chlore pur à couplage inductif étant fortement dissociés, cette hypothèse reste valable.

#### 4.2.4 Température du gaz

La figure 4.10 expose les mesures de températures obtenues par absorption par diode laser sur de l'argon métastable. Il s'agit alors de températures moyennées sur le diamètre du réacteur passant par le centre de celui-ci. Ces résultats sont en grande partie fournis par les travaux de Daniil Marinov.

La température moyenne du gaz augmente avec la puissance injectée et prend des valeurs comprises entre 350 K (5 *mTorr* 100 W) et 1400 K (80 *mTorr* 500 W). L'évolution de la température est constante. Les valeurs de température sont significativement plus élevées que dans le cas de l'oxygène pur.

L'évolution en fonction de la pression montre une élévation rapide des températures à basse pression mais une stagnation à partir de 40 *mTorr*. Contrairement au cas de l'oxygène pur, la température ne semble pas augmenter au-delà.

La figure 4.11 compare les mesures de température par absorption d'argon métastable à celles obtenues par mesures de la fluorescence induite par la même diode laser. Sans surprise, nous constatons que la température résolue spatialement au centre du réacteur est plus élevée que la température moyenne sur l'ensemble du diamètre du réacteur. À 80 *mTorr* et 500 W, la température dépasse légèrement 1500 K. Cependant l'écart entre absorption et fluorescence est assez peu important et de l'ordre de 15 %. Ce faible écart est l'indication d'un profil de température présentation de faibles variations entre le centre et le bord du réacteur.

Les figures 4.12 montrent des exemples de profils radiaux, pour certaines condition

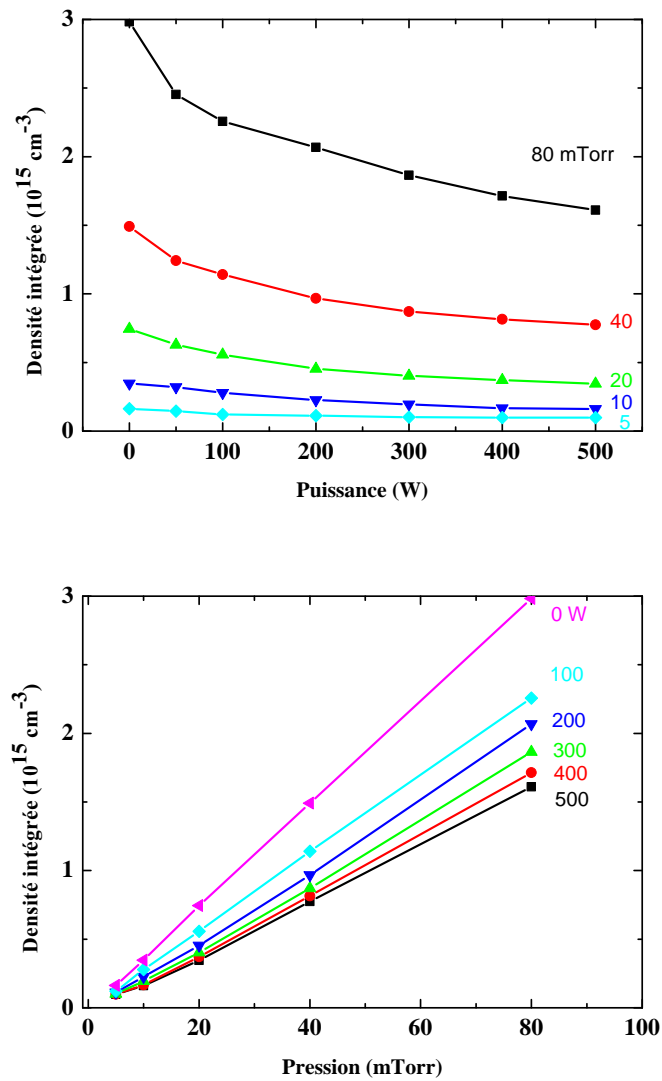


FIGURE 4.9 – Densité totale en fonction de la puissance et de la pression

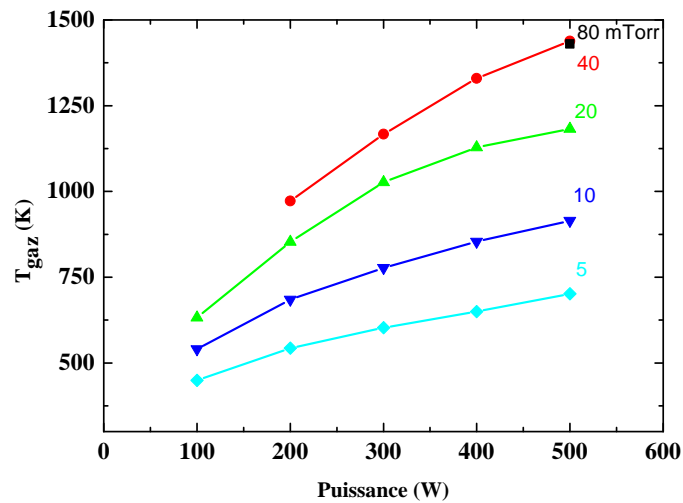


FIGURE 4.10 – Température en fonction de la puissance injectée

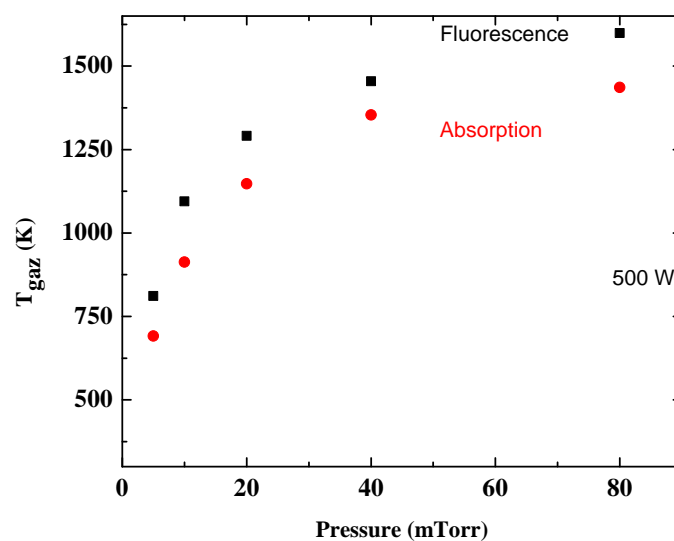


FIGURE 4.11 – Températures du gaz mesurées en fonction de la pression à 500 W. Comparaison entre absorption et fluorescence

de pression et de puissance, qui justifient notre dernière affirmation. La température du gaz est plus élevée au centre du réacteur, sauf à 80 *mTorr* où un maximum hors axe est visible.

Peu de mesures de température du gaz existent dans la littérature. Au moyen de la spectroscopie d'émission (sur  $\text{N}_2(\text{C})$ ) et ajout d'une faible quantité d'azote [DONNELLY et MALYSHEV [2000]] ont mesuré des températures du gaz très proches des nôtres (à 10 % près). Étant donné que ces mesures sont effectuées dans un réacteur en acier inoxydable et possédant des dimensions sensiblement différentes, cela montre une faible influence des parois et de la géométrie du réacteur sur la température du gaz. Nous pouvons également voir un excellent accord entre les résultats obtenus par absorption induite par diode laser et mesure des spectres d'émission rotationnels [DONNELLY et MALYSHEV [2000]] ( $\text{N}_2(\text{C})$ ). En revanche, en utilisant des mesures TALIF à l'aide d'un laser à colorant dans un réacteur relativement semblable, [MARRO et GRAHAM [2008]] ont obtenu des températures bien plus basses que nos températures moyennées. La différence observée peut être causée par une trop grande largeur spectrale des lasers à colorant qui empêche de résoudre correctement l'élargissement Doppler dû à la température.

La température du gaz est un paramètre important pour les modèles globaux. Ceux-ci les utilisent comme paramètre d'entrée fixe. [THORSTEINSSON et GUDMUNDSSON [2010]], en particulier, utilisent les données fournies par [DONNELLY et MALYSHEV [2000]] et qui sont similaires aux nôtres.

#### 4.2.5 Distribution vibrationnelle du chlore moléculaire

La figure 4.13 montre l'évolution des densités de chlore dans ses différents états vibrationnels allant de  $\nu = 0$  à  $\nu = 3$ . L'évolution est tracée en fonction de l'énergie de vibration en  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour une puissance fixée de 500 W, nous pouvons voir que, indépendamment de la pression, les densités de chlore moléculaire chutent rapidement avec les niveaux vibrationnels. Cette évolution n'est cependant pas exponentielle comme le montre la courbe



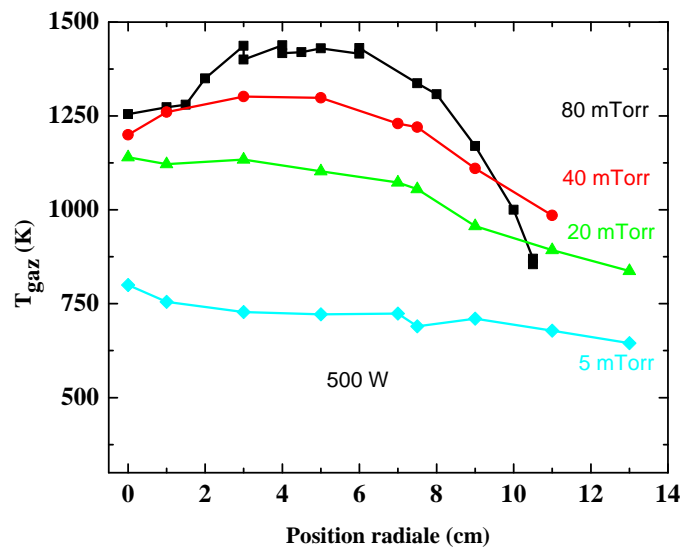
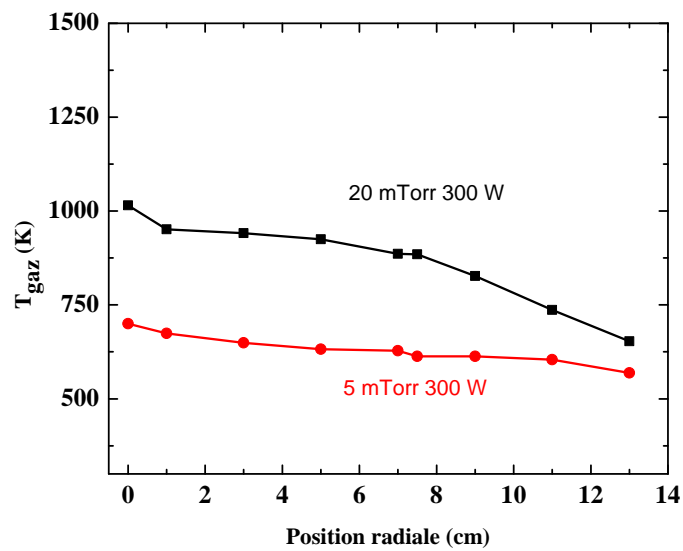


FIGURE 4.12 – Profil radial de température

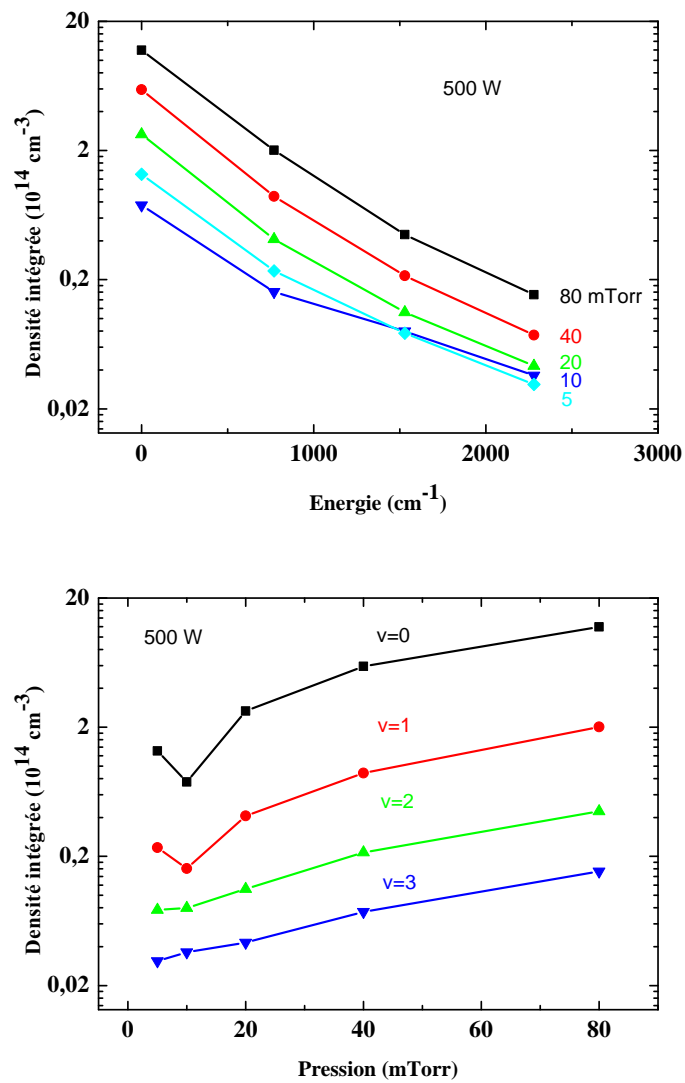


FIGURE 4.13 – Distribution vibrationnelle du chlore moléculaire

de référence tracée en traits pleins. Il n'y a ainsi pas d'équilibre entre les niveaux vibrationnels. Il est donc malaisé de parler de température vibrationnelle comme nous l'avons fait dans le cas de l'oxygène moléculaire.

La température vibrationnelle est plus faible dans le cas du chlore pur surtout si nous considérons qu'il s'agit des premiers niveaux vibrationnels. Parallèlement, la température du gaz est plus faible dans le cas de l'oxygène pur que dans le cas du chlore pur. Il est possible que ces deux sortes d'énergie soient couplées étroitement à travers des réactions de transferts d'énergie entre les vibrations et les translations des molécules/atomes du gaz. Dans un premiers temps, les collisions entre électrons et molécules serviraient à exciter vibrationnellement les molécules. Ces vibrations constitueraient alors une réserve d'énergie. Dans le cas du chlore pur, cette énergie serait facilement transférée aux translations des autres espèces du plasma. En revanche, dans le cas de l'oxygène pur, ces transferts seraient moins importants, conduisant à une forte excitation vibrationnelle mais à une plus faible température du gaz.

À puissance fixée, les courbes chutent avec la pression mais gardent à peu près la même forme, sauf dans le cas 5 *mTorr*.

Pour autant que nous le sachions, il n'existe pas de mesures similaires dans la littérature. Les données que nous fournissons, concernant les densités du chlore moléculaire dans ses divers états vibrationnels, semblent donc les premières du genre. La procédure utilisée pour les obtenir a été détaillée au chapitre 2.

#### 4.2.6 Les densités d'ions négatifs

La figure 4.14 expose les résultats de mesures d'ions négatifs par photo-détachement et d'électronégativité.

D'une manière générale, les densités d'ions négatifs augmentent lorsque la pression baisse. Cela montre une domination de l'attachement dissociatif à basse pression. Les densités augmentent avec la puissance jusqu'à 400 W environ sous l'effet de l'augmentation de la densité d'électron. En revanche, au-delà de 400 W, les densités chutent sous l'effet probable de l'augmentation de température du gaz.

L'électronégativité diminue avec la puissance injectée. Cela montre que les processus d'ionisation dominent les processus d'attachement dissociatif lorsque la puissance augmente. Le comportement en fonction de la pression est en quelque sorte un "négatif" des courbes de densités électroniques. L'électronégativité diminue avec la pression jusqu'à 10 *mTorr* avant de réaugmenter avec la pression. Cela montre que les processus d'ionisation sont dominants à basse pression (même si l'attachement augmente) mais qu'ils sont dominés lorsque la pression est supérieure à 10 *mTorr*.

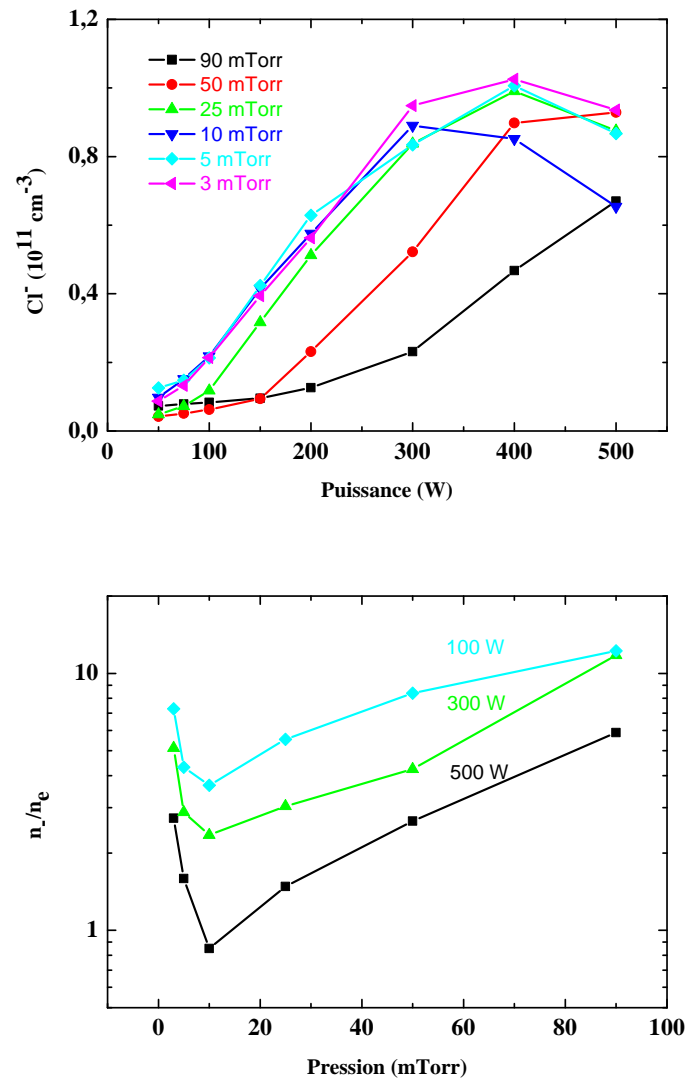


FIGURE 4.14 – Densités d'ions négatifs et électronégativité dans un plasma de chlore pur

## 4.3 Présentation des modèles numériques

Nous présentons dans cette section, les différents modèles numériques existant dans le cas des plasmas de chlore pur à couplage inductif. Ils sont nettement moins nombreux que dans le cas de l'oxygène pur. Il s'agit du modèle initial de C. Lee et de M.A. Lieberman [LEE et LIEBERMAN [1995]], du modèle global de E.G. Thorsteinsson et de J.T. Gudmundsson [THORSTEINSSON et GUDMUNDSSON [2010]] et du modèle "2-D" fluide-cinétique HPEM. Nous les présentons par ordre chronologique.

Par rapport aux modèles développés pour l'oxygène pur, aucun concept réellement différent n'est introduit dans les modèles de chlore pur. Le fonctionnement des modèles et leurs hypothèses sont tout à fait similaires. Les réactions utilisées sont également du même type que celles envisagées en oxygène pur. Elles peuvent être facilement obtenues à partir de celles-ci en échangeant O avec Cl. C'est pourquoi nous nous référons une fois encore aux réactions présentées dans les tables du chapitre 3 sur l'oxygène.

Les différences entre les modèles de chlore et d'oxygène se situent au niveau des sections efficaces choisies pour chaque type de réaction. Ces sections reflètent les différences physique entre les espèces issues du chlore et de l'oxygène moléculaire. Par exemple, comme nous l'avons expliqué au chapitre 1, les plasmas de chlore sont bien plus électronégatifs que les plasmas d'oxygène. Les sections efficaces d'attachement sont donc bien plus élevées dans le cas du chlore. De même, la dissociation du chlore est bien plus simple que celle de l'oxygène, ce qui implique une section efficace de dissociation par impact électronique plus importante.

### 4.3.1 Le modèle de Lee et Lieberman

Le modèle de [LEE et LIEBERMAN [1995]] est le premier à avoir été développé dans le cas des plasmas de chlore pur à couplage inductif. Il est strictement identique au modèle développé dans le cas de l'oxygène pur. Les mécanismes réactionnels envisagés sont les mêmes. Seules les sections efficaces changent. Ces changements reflètent les différences énergétiques entre les états électroniques de l'oxygène moléculaire et ceux du chlore moléculaire.

Ce modèle nous intéresse car il permet de comprendre l'impact du coefficient de recombinaison du chlore atomique aux parois du réacteur sur la dissociation du plasma.

### 4.3.2 Le modèle de Thorsteinsson et Gudmundsson

Ce modèle est une évolution du modèle de C. Lee et s'inscrit dans la continuité des modèles développés dans le cas de l'oxygène moléculaire [GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [1998]], [J.T. GUDMUNDSSON et LIEBERMAN [2000]] et [GUDMUNDSSON [2004]].

Néanmoins, il existe une différence essentielle entre ce modèle et les précédents. La température du gaz est toujours fixée comme paramètre d'entrée mais évolue en fonction de la pression et de la puissance. Les résultats expérimentaux exposés dans [DONNELLY et MALYSHEV [2000]] sont utilisés. Ceux-ci fournissent des tendances en fonction de la pression similaires aux nôtres (voir figure 4.15) mais des valeurs, à puissance fixée, inférieures d'environ 200 K. Cela peut conduire à une sur-estimation de la part du modèle des densités.

Le modèle reprend les espèces comprises dans le modèle de C. Lee mais inclut en plus

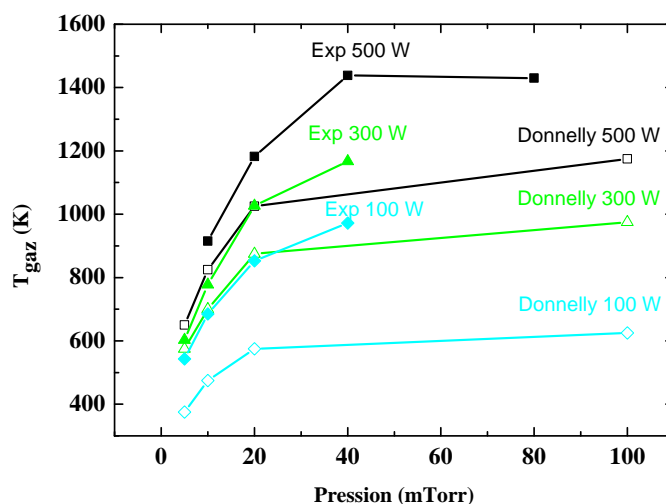


FIGURE 4.15 – Comparaison entre nos mesures de température du gaz (argon métastable) et les mesures de Donnelly et al.

les états vibrationnels du chlore moléculaire en état fondamental. Ce modèle est alors très intéressant car il fournit les densités de chlore dans les états vibrationnels  $\nu = 0, 1, 2, 3$ . Nous pouvons les comparer directement avec nos mesures.

### 4.3.3 Le modèle HPEM

Ce modèle est similaire au modèle développé dans le cas de l'oxygène pur. L'ensemble réactionnel comprend le même type de réactions employées dans le cas de l'oxygène pur.

L'intérêt de ce modèle est que, contrairement aux précédents, il calcule de manière auto-consistante la température du gaz avec les autres paramètres plasmas.

## 4.4 Comparaison des modèles numériques avec les résultats expérimentaux

### 4.4.1 Les densités d'électrons

#### Le modèle de Thorsteinsson et ses collaborateurs

La figure 4.16 expose la densité électronique en fonction de la pression calculée à 300 W par le modèle de G.E. Thorsteinsson et la compare à nos résultats expérimentaux à la même puissance.

Selon l'hypothèse de quasi-neutralité, les densités d'électrons résultent d'un équilibre entre les créations et pertes d'ions  $Cl^+$ ,  $Cl_2^+$  et  $Cl^-$ . Contrairement au cas de l'oxygène pur, les ions négatifs  $Cl^-$  ont un réel impact grâce à leur densité bien plus importante et même supérieure à celle des électrons. Cela est lié à l'aspect plus électronégatif des plasmas de chlore et de la facilité de produire des ions  $Cl^-$  par attachement dissociatif. Nous avons discuté ces points au chapitre 1.

Le modèle de G.E. Thorsteinsson prévoit que les ions  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$  sont produits principalement par ionisation par impact électronique (réactions 7 et 47) et perdus par re-

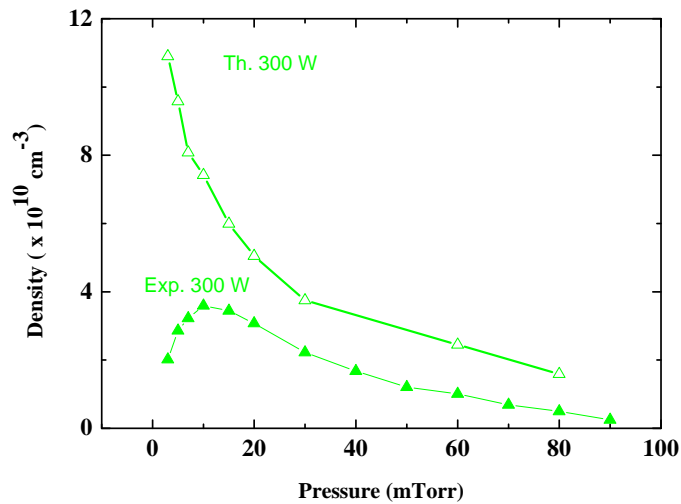


FIGURE 4.16 – Comparaison des mesures expérimentales de densités électroniques avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson.

combinaison aux parois (réactions 135 et 136) ainsi que par neutralisation avec les ions  $Cl^-$  (réactions 118, 119 et 120). Les ions  $Cl^-$  sont produits par attachement dissociatif par impact électronique sur le chlore moléculaire en état fondamental et vibrationnel  $\nu = 0$  (réaction 10) et perdus par neutralisation sur les ions  $Cl_2^+$  (réactions 118, 119) et par détachement par impact électronique. D'après le modèle, les vibrations du chlore moléculaire  $\nu > 0$  n'impactent pas beaucoup les densités de charges. Nous verrons toutefois que le modèle prévoit également des densités de chlore moléculaire excité vibrationnellement trop basses.

Nous voyons que les ordres de grandeur et la tendance à haute pression sont à peu près corrects (un facteur 2 existe néanmoins entre les deux). En revanche, les tendances calculées pour des pressions inférieures à 10 *mTorr* sont plutôt mauvaises. Le modèle ne prévoit qu'une décroissance monotone de la densité électronique avec la pression. Le pic expérimental à 15 *mTorr* n'est pas du tout pris en compte. Des mécanismes réactionnels importants à basse pression sont certainement omis par le modèle.

## HPEM

La figure 4.17 expose les densités électroniques calculées par HPEM à 500 W et les compare à nos résultats expérimentaux.

Le modèle HPEM utilise les mêmes équations et hypothèses que le modèle de Thorsteinsson et al..

Dans la gamme [15 – 80] *mTorr*, HPEM semble mieux décrire les densités électroniques expérimentales. Ceci dit, la chute de densité prévue par le modèle est bien trop marquée. Le modèle ne fournit pas de résultats en-dessous de 15 *mTorr*. Comme il s'agit de la partie critique de la courbe expérimentale de densité électronique, il est difficile de juger si le modèle est correct.

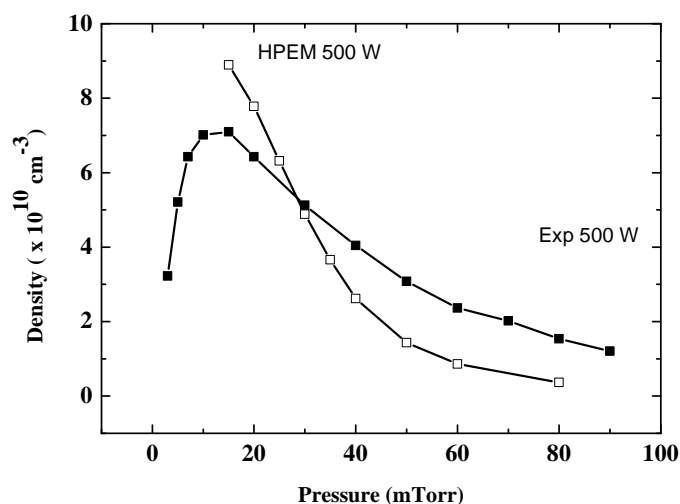


FIGURE 4.17 – Comparaison des mesures expérimentales de densités électroniques avec les calculs effectués par le modèle HPEM.

#### 4.4.2 Les densités de chlore atomique

##### Le modèle de Lee

La figure 4.18 expose la dissociation en fonction du coefficient de recombinaison prévue par le modèle de C. Lee à 10 mTorr et 1000 W et la compare à la dissociation mesurée expérimentalement par nos soins.

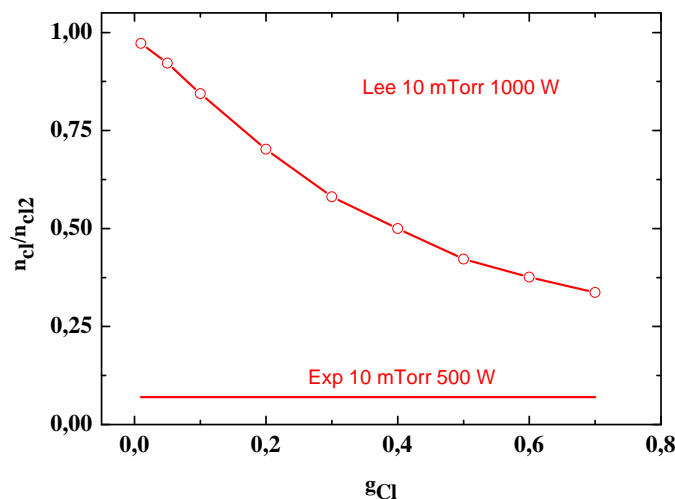


FIGURE 4.18 – Comparaison de la dissociation expérimentale à 10 mTorr avec les calculs du modèle de Lee

Ce modèle, ainsi que les autres, suppose que les densités de chlore atomique sont produites essentiellement par dissociation du chlore moléculaire par impact électronique (réaction 8) et perdues par recombinaison aux parois du réacteur (réaction 133).

La figure montre que le modèle de C. Lee surestime fortement la densité de chlore



atomique. La grande différence de puissance n'est pas suffisante pour expliquer l'écart. Il est possible que des processus de pertes du chlore atomique soient négligés ou mal pris en compte. Les effets dus à la température du gaz sont possiblement négligés également.

### Le modèle de Thorsteinsson et ses collaborateurs

La figure 4.19 expose la densité de chlore atomique en état fondamentale prévue par le modèle de Thorsteinsson et la compare avec nos mesures expérimentales.

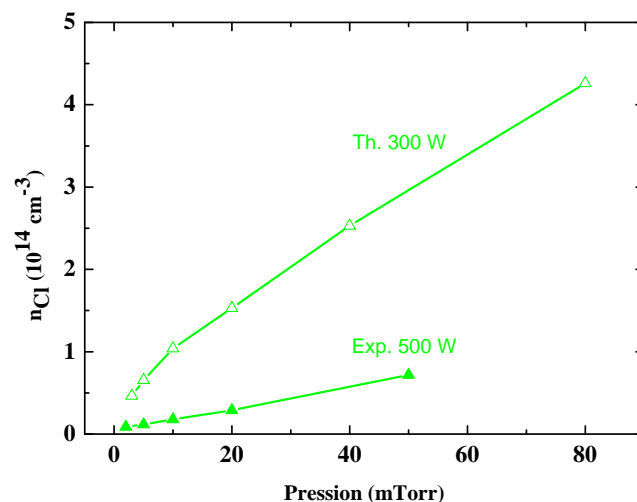


FIGURE 4.19 – Comparaison des mesures expérimentales de densités chlore atomique en état fondamental avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson.

De la même manière que le modèle précédent, le modèle de Thorsteinsson sur-estime fortement les densités de chlore atomique. Il est possible que la sous-estimation de la température du gaz par le modèle en soit en partie responsable. Celle-ci tend à sur-estimer les densités électroniques qui sont un paramètre critique dans le calcul de dissociation.

### Le modèle HPEM

La figure 4.20 expose les densités de chlore atomique calculées par HPEM et les compare à nos résultats expérimentaux.

Nous voyons que le modèle prédit de manière correcte les densités de chlore atomique (avec une légère sur-estimation). La meilleure description des densités électroniques dans la gamme [15 – 80] en est certainement la raison. Mais une fois encore, le modèle ne calcule pas les densités en-dessous de 15 mTorr, là où les problèmes sont les plus importants.

#### 4.4.3 La distribution vibrationnelle du chlore moléculaire

Le modèle de E.G. Thorsteinsson est le seul à prendre en compte la distribution vibrationnelle du chlore moléculaire. Nous exposons en figure 4.21 une comparaison entre les prévisions de ce modèle et nos mesures expérimentales.

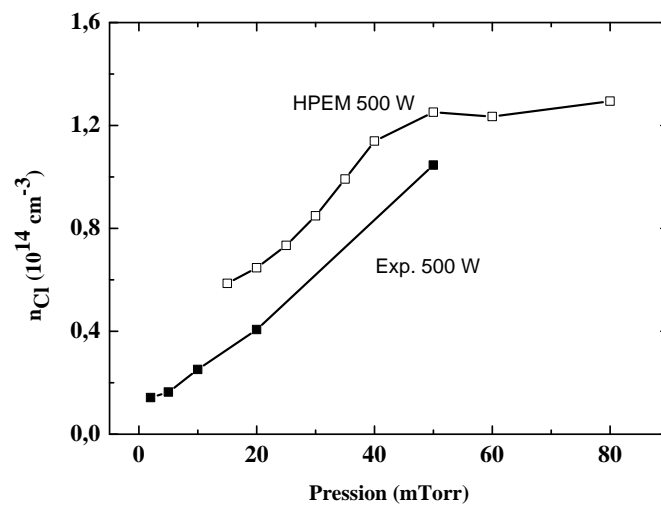


FIGURE 4.20 – Comparaison des mesures expérimentales de densités de chlore atomique avec les calculs effectués par le modèle HPEM.

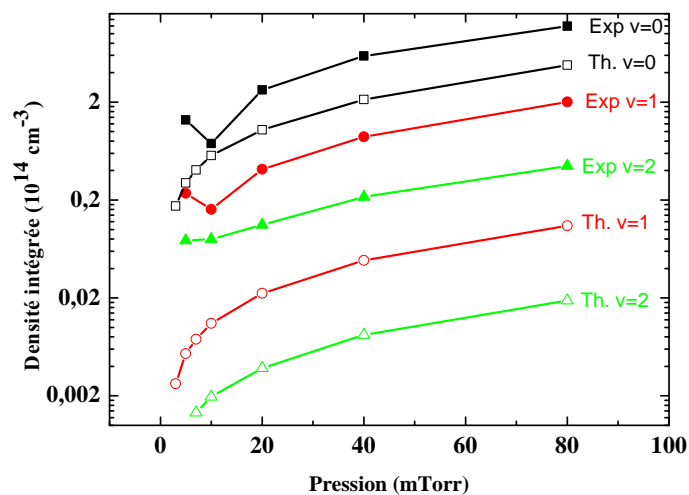


FIGURE 4.21 – Comparaison des mesures expérimentales de distribution vibrationnelle du chlore moléculaire avec les calculs effectués par le modèle de Thorsteinsson.

Le modèle de E.G. Thorsteinsson prévoit que les vibrations du chlore moléculaire en état fondamental sont produites par impact électronique et perdues par attachement dissociatif par impact électronique.

La figure montre que le modèle prévoit correctement la densité de chlore moléculaire dans l'état  $\nu = 0$ , en tenant compte de la différence de puissance entre calculs et expérience. En revanche, les autres niveaux vibrationnels semblent être trop bas par rapport aux mesures. L'erreur peut provenir d'une sur-estimation de l'attachement dissociatif des états vibrationnels supérieurs à 0 du chlore moléculaire ou d'une sous-estimation de leur excitation par impact électronique.

#### 4.4.4 La température du gaz

La figure 4.22 expose la température du gaz calculée par HPEM et la compare aux résultats expérimentaux.

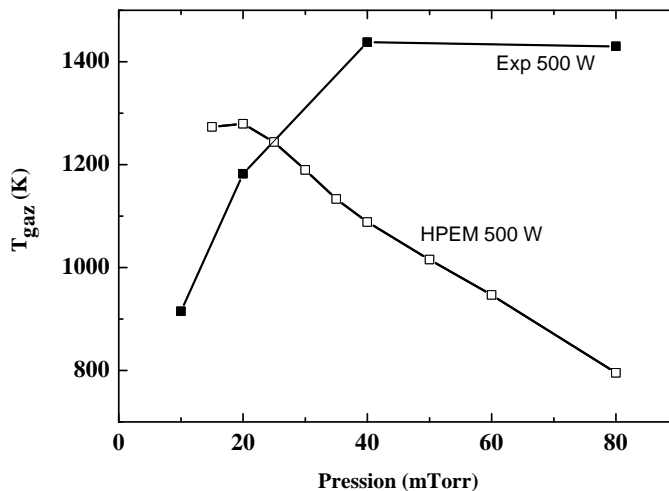


FIGURE 4.22 – Comparaison des mesures expérimentales de température du gaz avec les calculs effectués par le modèle HPEM.

La figure montre que le modèle est en désaccord complet avec les mesures. Les tendances sont complètement inversées. Cela montre que les mécanismes de chauffage sont encore loin d'être compris. Les températures sont encore loin de se voir calculées de manière auto-consistante.

## 4.5 Identification des processus réactionnels du plasma

### 4.5.1 Les densités électroniques

D'une manière générale, aucun modèle ne décrit correctement les densités électroniques en fonction de la pression. Il reste donc beaucoup de travail pour aboutir à des modèles performants. Les mesures fournies dans ce chapitre peuvent servir au développement d'un tel modèle.

Néanmoins, le modèle HPEM semble décrire correctement les densités électroniques dans la gamme [15–80] *mTorr*. Dans cette gamme, les processus pris en compte semblent

corrects.

Le modèle prévoit que les ions  $Cl^+$  et  $Cl_2^+$  sont produits principalement par ionisation par impact électronique (réactions 7 et 47) et perdus par recombinaison aux parois (réactions 135 et 136) ainsi que par neutralisation avec les ions  $Cl^-$  (réactions 118, 119 et 120). Les ions  $Cl^-$  sont produits presque exclusivement par attachement dissociatif par impact électronique sur le chlore moléculaire en état fondamental et vibrationnel  $\nu = 0$  (réaction 10) et perdus par neutralisation sur les ions  $Cl_2^+$  (réactions 118, 119) et par détachement par impact électronique.

En-dessous de 15 *mTorr*, certains processus importants sont négligés.

### 4.5.2 Les densités de chlore atomique

Les densités de chlore atomique dépendent étroitement des densités électroniques. Par conséquent, les modèles qui peinent à décrire ces dernières ne peuvent pas bien décrire les densités de chlore atomique.

Le modèle HPEM, une fois encore, parvient à bien les décrire dans la gamme [15 – 80] *mTorr*. Dans cette gamme, le modèle prévoit que les densités de chlore atomique sont produites essentiellement par dissociation du chlore moléculaire par impact électronique (réaction 8) et perdues par recombinaison aux parois du réacteur (réaction 133).

En-dessous de 15 *mTorr*, des améliorations sont nécessaires.

### 4.5.3 Les densités vibrationnelles du chlore moléculaire

Le seul modèle décrivant les densités vibrationnelles du chlore moléculaire en état fondamentale est le modèle de Thorsteinsson et al. Il décrit plutôt bien le cas du niveau  $\nu = 0$  mais mal les autres états vibrationnels. Il est possible que les sections efficaces d'excitation par impact électronique de ces niveaux soient incorrects. Les mesures que nous avons fournies dans ce chapitre peuvent servir à les calibrer.

## 4.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous fournissons un ensemble complet de mesures expérimentales dans le cas des plasmas de chlore pur à couplage inductif. Des mesures TALIF fournissent des densités de chlore atomique dans ses deux états spin-orbitales 1/2 et 3/2. Un banc de spectroscopie d'absorption conçu par nos soins fournit des mesures de températures du gaz ainsi que les densités vibrationnelles du chlore moléculaire. Des mesures comparatives de température du gaz ont été effectuées par mesure de la largeur Doppler par diode laser de l'argon métastable. Des densités électroniques ont été mesurées par Hairpin au centre du réacteur. Ces mesures peuvent servir au développement de nouveaux modèles numériques ou à l'amélioration des modèles numériques existants.

La comparaison de nos mesures avec les résultats fournis par les modèles montre que ces derniers sont encore loin de décrire avec précision les plasmas de chlore à couplage inductif. Les densités électroniques en particulier ne sont bien représentées par aucun modèle. Le modèle HPEM décrit cependant à peu près correctement la température du gaz et les densités de neutres du plasma.

Le faible accord entre les modèles et les résultats expérimentaux rend difficile l'identification des processus réactionnels du plasma.

## 4.7 Références

- A. SCHWABEDISSEN, E. B. et J. ROBERTS. 1998, «Comparison of electron density measurements in planar inductively coupled plasmas by means of the plasma oscillation method», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 119–129. [140](#), [142](#)
- CHRISTOPHOROU, L. et J. OLTHOFF. 1999, «Electron interactions with  $\text{Cl}_2$ », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 28, p. 131. [143](#)
- C.S. CORR, P. C., E. DESPIAU-PUJO et D. GRAVES. 2008, «Comparison between fluid simulations and experiments in inductively coupled argon/chlorine plasmas», *Journal Physics D : Applied Physics*, vol. 41, p. 185 202. [140](#), [142](#), [145](#)
- D. MARIC, R. M., J.P. BURROWS et G. MOORTGAT. 1993, «A study of the uv-visible absorption spectrum of molecular chlorine», *Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 70, p. 205–214. [148](#)
- D.B. KOKH, A. A. et R. BUENKER. 2004, «Theoretical study of the uv photodissociation of  $\text{Cl}_2$  : Potentials, transition moments, extinction coefficients, and  $\text{Cl}^*/\text{Cl}$  branching ratio», *Journal of Chemical Physics*, vol. 120. [146](#), [147](#)
- DONNELLY, V. et A. KORNBLIT. 2013, «Plasma etching : Yesterday, today and tomorrow», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 31, p. 050 825. [140](#)
- DONNELLY, V. et M. MALYSHEV. 2000, «Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurements of the neutral gas temperature», *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2467–2469. [140](#), [151](#), [156](#)
- E.K. CAMPBELL, A. A. et B. WINTER. 2012, «The vibrationally mediated photodissociation of  $\text{Cl}_2$ », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, p. 123 410. [147](#)
- FULLER, N. et I. HERMAN. 2001, «Optical actinometry of  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}^+$  and  $\text{Ar}^+$  densities in inductively coupled  $\text{Cl}_2$ - $\text{Ar}$  plasmas», *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 3182–3191. [146](#), [148](#)
- G. CUNGE, D. V., R. RAMOS et N. SADEGHI. 2009, «Gas temperature measurement measurement in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HBr}$  inductively coupled plasmas», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 27, p. 471. [140](#)
- GUDMUNDSSON, J. 2004, «Recombination and detachment in oxygen discharges : the role of metastable oxygen molecules», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 37, p. 2073–2081. [156](#)
- GUDMUNDSSON, J. et M. LIEBERMAN. 1998, «Model and measurements for a planar inductive oxygen discharge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, p. 1–12. [156](#)
- J.P. BOOTH, N. S., Y. AZAMOUM et P. CHABERT. 2012, «Absolute atomic chlorine densities in a  $\text{Cl}_2$  inductively coupled plasma determined by two photon laser induced fluorescence with a new calibration method», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 45, p. 195 201. [142](#), [143](#)
- J.T. GUDMUNDSSON, K. P., A.M. MARAKHTANOV et M. LIEBERMAN. 2000, «On the plasma parameters of a planar inductive oxygen discharge», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 33, p. 1323–1331. [156](#)

- K. ONO, M. T., T. OOMORI et K. NAMBA. 1992, «Measurements of the cl atom concentration in radio-frequency and microwave plasmas by two photon laser induced fluorescence», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 10, p. 1071. [142](#)
- KUSHNER, M. 2009, «Hybrid modelling of low temperature plasmas for fundamental investigations and equipment design», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 194 013. [140](#)
- L. STAFFORD, F. V., J. MARGOT et J. SAUSSAC. 2005, «Kinetics driving high-density chlorine plasmas», *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 063 301. [142](#)
- LEE, C. et M. LIEBERMAN. 1995, «Global model of ar, o2, cl2 and ar/o2 high-density plasma discharges», *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 13, p. 368–380. [140](#), [156](#)
- LYMBEROPOULOS, D. et D. ECONOMOU. 1995, «Two-dimensional simulation of polysilicon etching with chlorine in a high density plasma reactor», *IEEE Transactions on plasma science*, vol. 23, p. 573–580. [140](#)
- MALYSHEV, M. et V. DONNELLY. 2000, «Diagnostics of chlorine inductively coupled plasmas. measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions», *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 1642. [140](#), [142](#)
- MALYSHEV, M. et V. DONNELLY. 2001, «Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurements of electron and total positive ion densities», *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 1130. [140](#), [142](#)
- MARRO, F. et W. GRAHAM. 2008, «Atomic chlorine two-photon lif characterization in a cl2 icp plasma», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, p. 015 007. [140](#), [145](#), [151](#)
- N. SIRSE, P. C. A. S., J.P. BOOTH et P. INDELICATO. 2013, «Chlorine atom densities in the 2p<sub>1/2</sub> excited spin-orbit state measured by talif in a cl2 icp», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 46, p. 295 203. [143](#)
- POPP, H. -P. 1975, «The radiation of atomic negative ions», *Physics Reports*, vol. 16, p. 169–217. [147](#), [148](#)
- THORSTEINSSON, E. et J. GUDMUNDSSON. 2010, «A global (volume averaged) model of a chlorine discharge», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19, p. 015 001. [140](#), [151](#), [156](#)

# Chapitre 5

## Conclusions générales et perspectives

### Sommaire

---

<a href="#">5.1 Références</a> . . . . .	169
--	-----

---

Ce travail de thèse se fixait pour objectifs de contribuer à l'amélioration des connaissances concernant les plasmas de chlore et d'oxygène purs à couplage inductif. Ces objectifs sont essentiellement motivés par l'utilisation importante qui est faite de ces plasmas dans l'industrie des semi-conducteurs.

D'une manière générale, la stratégie développée par la communauté des plasmiciens s'opère en deux temps : développement de modèles numériques destinés à comprendre les processus fondamentaux des plasmas ; mesures du plus grand nombre possibles de paramètres plasmas afin d'effectuer une comparaison correcte avec la modélisation et de valider les hypothèses construites par celle-ci.

Dans notre travail, l'accent est mis sur l'obtention de résultats expérimentaux sur les plasmas de chlore et d'oxygène pur à couplage inductif. Le choix précis du type de mesures est motivé par le faible "vivier" de résultats expérimentaux disponibles sur ces plasmas particuliers. Ce manque se perçoit à différents niveaux. Certains travaux expérimentaux (mesures de densités électroniques ou de neutres) ont déjà été effectués. Seulement, dans la plupart des cas, les tendances de ces paramètres en fonction de la pression du gaz ont été négligées. Or, celles-ci sont d'une grande importance pour la validation numérique des modèles. Enfin, certains types de mesures n'avaient jamais été effectués auparavant. Nous apportons donc ces informations supplémentaires.

Dans le détail, nous avons mesuré, sur un seul et même réacteur afin de faciliter les comparaisons avec la modélisation, des densités d'électrons (Hairpin), des densités d'atomes neutres en état fondamental (TALIF), des densités et températures de molécules neutres (spectroscopie d'absorption), des températures du gaz (diode laser + argon métastable) et des densités d'ions négatifs (photo-détachement). La plupart de ces paramètres ont été mesurés au moins une fois dans la littérature. Nous précisons cependant les tendances de ces paramètres en fonction de la pression du gaz et de la puissance injectée d'une manière qui n'a été que peu effectuée auparavant. En ce qui concerne les vibrations du chlore et de l'oxygène moléculaire, nous avons fourni les toutes premières mesures.

Les mesures ci-dessus sont utiles par elles-mêmes. Elles peuvent être utilisées comme un réservoir de mesures pour les besoins des modélisateurs. En effet, nous nous sommes efforcés de fournir systématiquement les paramètres plasmas pour une plage importante de pression et de puissance. Le fait d'avoir été en mesure de fournir ces paramètres sur un seul et même type de réacteur est un avantage considérable. En effet, avant ce travail, la plupart des travaux étaient effectués sur des réacteurs aux dimensions variant du simple au double et aux conceptions parfois différentes. Il était donc délicat pour un modélisateur de comparer correctement les prévisions de ses modèles avec ces mesures. Nous espérons donc que les futurs modélisateurs trouvent dans notre travail tous les outils dont ils ont besoin.

Dans cette thèse, nous nous efforcions également de comparer avec nos mesures, les prévisions issues des modélisations les plus avancées à ce jour. L'idée était, d'une part, d'étudier le "degré de validité" de ces modèles, d'autre part, de tenter d'identifier les mécanismes réactionnels importants des plasmas ou les sources d'échec.

La première partie (comparaison) a permis de mettre en évidence les difficultés des modèles numériques à représenter correctement les tendances en fonction de la pression



de certains paramètres. En particulier, les densités d'électrons sont encore mal retranscrites à la fois dans le cas de l'oxygène et du chlore pur. Seul le modèle HPEM parvient à capter certaines "formes caractéristiques" mais il y a de la place pour des progrès.

Nous avons alors tenté de comprendre les sources de ces échecs. Néanmoins, les indications que nous avons données doivent être regardées essentiellement comme des pistes possibles d'améliorations. Nous ne prétendons pas de cette manière identifier les causes certaines d'échec ou de réussites. La meilleure manière de parvenir à une identification précise des mécanismes réactionnels des plasmas de chlore et d'oxygène pur reste encore de développer de nouveaux modèles basées sur de nouvelles hypothèses (structures, ensembles réactionnels, sections efficaces...) et de faire en sorte de faire correspondre les nouvelles prévisions avec nos mesures.

Dans l'optique de faciliter ce laborieux travail de modélisation, plusieurs extensions de nos travaux peuvent être envisagées. Nous avons pu constater qu'une part des problèmes des modélisations pouvaient provenir d'un certains nombres de sections efficaces encore mal connues. Si la plupart des réactions de collisions entre neutres et électrons ont été relativement bien étudiées, il reste encore une grosse marge de progression sur les réactions entre espèces lourdes et qui peuvent donner lieu à des réactions de transfert d'énergie ou d'échange de charge. Les modèles que nous avons envisagés dans notre étude, même s'ils ne sont pas toujours précis, permettent au moins de comprendre que ce type de réactions entre espèces lourdes peut avoir un impact non négligeable. Il s'agit donc d'effectuer des mesures expérimentales de section efficaces afin de quantifier au mieux cet impact. Un tel travail de mesures de sections efficaces pourrait en soi constituer un nouveau travail de thèse.

Les plasmas de chlore et d'oxygène pur ne sont toutefois pas les seuls plasmas intéressants (loin de là) pour l'industrie de la micro-électronique. Ces deux plasmas sont également fortement utilisés avec du bromure d'hydrogène (HBr). Bien que ces résultats ne soient pas indiqués dans cette thèse, nous avons effectué quelques premières mesures TALIF sur les plasmas de brome (article publié sur ce sujet). Néanmoins, toutes les mesures de densités électroniques, de températures du gaz, de températures vibrationnelles restent à effectuer sur les plasmas de HBr purs. Toutes les mesures expérimentales concernant les mélanges de gaz Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, HBr/Cl<sub>2</sub>, HBr/O<sub>2</sub>, HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> sont également intéressantes. Notre travail de thèse peut donc s'étendre de manière naturelle en un vaste programme. Ce travail de mesures expérimentales doit en plus être mené conjointement avec un travail de modélisation numérique. Les échanges permanents entre modélisateurs et expérimentateurs permettent en effet aux uns et aux autres de progresser ensemble.

Pour conclure définitivement, nous voyons que ce travail de thèse ne représente qu'une modeste avancée dans un vaste domaine. Il reste encore bien du travail à effectuer avant d'espérer arriver à une compréhension complète des plasmas à couplage inductif. Cela laisse toutefois une marge considérable de progression à la fois au niveau de la physique fondamentale des plasmas et au niveau des performances des semi-conducteurs conçus à partir de cette physique.

## 5.1 Références

- C.C. HSU, J. C., M.A. NIERODE et D. GRAVES. 2006, «Comparaison of model and experiment for ar, ar/o<sub>2</sub> and ar/o<sub>2</sub>/cl<sub>2</sub> inductively coupled plasmas», *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, p. 3237–3284.
- DONNELLY, V. et M. MALYSHEV. 2000, «Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas : Measurements of the neutral gas temperature», *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 2467–2469.
- GUHA, J. et V. DONNELLY. 2009, «Studies of chlorine-oxygen plasmas and evidence for heterogenous formation of clo and clo<sub>2</sub>», *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 113 307.
- THORSTEINSSON, E. et J. GUDMUNDSSON. 2010, «The low pressure cl<sub>2</sub>/o<sub>2</sub> discharge and the role of clo», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 19, p. 055 008.

# Annexe A

## Annexes

### A.1 Les constantes fondamentales en physique

TABLEAU A.1 – Tableau des constantes fondamentales en physique

Constante	Symbole	Valeur en unités SI
Permittivité diélectrique du vide	$\epsilon_0$	$8.85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1.38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Charge élémentaire	$e$	$1.60.10^{-19} \text{ C}$
Masse électronique	$m_e$	$9.11.10^{-31} \text{ kg}$

## A.2 Unités de mesure usuelles en physique des plasmas

TABLEAU A.2 – Les unités de mesure usuelles en physique des plasmas et leur conversion dans les unités du système international

Grandeur physique	Unités <i>plasma</i>	Unités SI	Conversion
Pression	<i>mTorr</i>	<i>Pa</i>	$1 \text{ mTorr} = 1.33 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$
Énergie	<i>eV</i>	J	$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

