



**HAL**  
open science

# Caractérisation expérimentale et optimisation de procédés plasma pour la décontamination de l'AMC (Contamination Moléculaire Aéroportée)

Christopher Laurent

► **To cite this version:**

Christopher Laurent. Caractérisation expérimentale et optimisation de procédés plasma pour la décontamination de l'AMC (Contamination Moléculaire Aéroportée). Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30285 . tel-03510344

**HAL Id: tel-03510344**

**<https://theses.hal.science/tel-03510344>**

Submitted on 4 Jan 2022

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**  
**Christopher LAURENT**

Le lundi 19 décembre 2016

**Titre :**

Caractérisation expérimentale et optimisation de procédés plasma pour la décontamination de l'AMC (Contamination Moléculaire Aéroportée)

---

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

**Unité de recherche :**

Diagnostic des Plasmas Hors Équilibre (DPHE), EA 4562

**Directeur(s) de Thèse :**

Philippe GUILLOT, Professeur Institut National Universitaire Champollion  
Bruno CAILLIER, Maître de conférences Institut National Universitaire Champollion

**Rapporteurs :**

Laïfa BOUFENDI, Professeur Université d'Orléans  
Jean-Paul BOOTH, Directeur de recherche École Polytechnique

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Catherine LE GUET, Ingénieur R&D adixen Vacuum Products  
David MALEC, Professeur Université Toulouse 3 Paul Sabatier  
Louis LATRASSE, Ingénieur R&D SAIREM  
Philippe BELENGUER, Chargé de recherche Université Toulouse 3 Paul Sabatier









**Projet ISI**  
**Innovation Stratégique Industrielle**

# PAUD

Plasma Airborne molecular contamination Ultra Desorption

**Partenaires : Adixen Vacuum Products, Entegris Cleaning Process, Sairem, Alliance Concept, TERA Environnement, GREPHE (LAPLACE), DPHE.**

Le projet PAUD vise l'étude et le développement de briques technologiques à forte valeur ajoutée, produits et équipements associés pour les prochaines générations et solutions de décontamination de l'AMC (Contamination Moléculaire Aéroportée).

L'architecture du projet est basée sur plusieurs verrous technologiques à lever. Pour cela, l'innovation est structurée autour de différentes actions, notamment concernant le plasma et plus particulièrement le couplage entre énergie/plasma et émissions pour améliorer le procédé pour la décontamination moléculaire dans les applications visées et le développement des modules produits associés.

Nous tenons à remercier Bpifrance et tous les partenaires de leur soutien dans le cadre de ce travail de recherche.



# Remerciements

---

Je suis l'un de ceux qui pensent que nous ne sommes pas arrivés ici par nos seules compétences mais plutôt grâce à des personnes et à des institutions de la République qui, au travers d'échanges, de leurs soutiens moral, financier ou par l'apprentissage du savoir, nous ont permis de réussir dans notre projet personnel. J'espère n'omettre aucune des personnes ou des institutions qui ont participé à ma réussite. Les remerciements que je vais exprimer vont être exhaustifs, longs et sincères.

Le premier groupe de personnes que je souhaite remercier est le laboratoire DPHE. Philippe, pour m'avoir accordé ce sujet, pour le soutien moral, pour le savoir de l'organisation dans les rédactions et les présentations, pour tous les moments passés en réunions trimestrielles et en conférences, merci beaucoup. Bruno, pour m'avoir accordé ce sujet également, pour le soutien moral, pour tes conseils, pour tous les coups de main sur Albi, merci beaucoup. Laurent, pour ton expertise technique, pour tes questions pertinentes, pour tes discussions et rigolades, un grand merci. Cristina, pour ton caractère, pour ton appui technique, pour tes conversations, pour les cafés, merci beaucoup. Juslan, pour ton caractère aussi, pour le soutien moral, pour ton appui technique, pour tes questions et suggestions pertinentes, pour les moments passés en réunions trimestrielles et lors de notre première session de mesures sur Annecy, pour tes discussions et rigolades, je te remercie énormément. Florent, pour ton expertise et discussions techniques, pour tes conversations, pour ton soutien dans ma soutenance, merci bien. Laura, nous avons évolué en thèse tous les deux, pour tes discussions interminables avec des avis opposés, pour ton soutien moral, pour tous les moments passés en conférences et sur Albi, pour toutes ces épreuves que nous avons passé et les flips que nous nous sommes faits, merci infiniment. Abou, que j'ai vu grandir en thèse, pour tes discussions interminables avec des avis opposés aussi, pour tous les moments passés sur Albi, pour être venu à ma soirée en Vendée, merci beaucoup. Abder, que j'ai vu grandir en thèse également, pour toutes nos conversations générales et techniques, pour tous les moments passés dont ceux à descendre, les cafés bus, les discussions plasma, un grand merci. Laurent, dernier doctorant arrivé, pour tes discussions dont celles sur les jeux vidéo, pour les moments passés sur Albi, pour ton soutien dans ma soutenance, merci bien. Je remercie profondément Philippe Belenguer pour le soutien technique, pour les conversations et rigolades, pour les discussions et l'expertise plasma ainsi que pour tous les moments passés lors des réunions trimestrielles. Un grand merci à Dominique Mary pour sa vision des choses, pour la transmission de news sur la production de  $H_2$  et pour les discussions générales autour de la machine à café. Vous êtes des personnes géniales, je n'oublierai jamais les quatre années que nous avons passé ensemble et sachez que je continuerai à passer vous voir.

Je remercie les partenaires du projet PAUD à savoir les entreprises adixen Vacuum Products, Alliance Concept, SAIREM, Entegris Cleaning Process, Tera Environnement et l'équipe GREPHE du LAPLACE. Plus particulièrement, j'aimerais adresser mes sincères remerciements à Catherine, Thi-Quynh, Stella, Diana, Julien, Raymond, Louis, David et Gerjan pour leur participation au projet, leurs expertise et soutien techniques ainsi que tous les moments passés en réunions trimestrielles.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel et des services de l'Institut Universitaire Champollion en particulier Karen, Sylvie, Jenny, Delphine, Marie-Hélène, Florence, Elsa, Coralie, Isabelle, Pauline, Caroline, Agnès, Francis, Patrick, Raymond, Alain, Yannick, Eric, Didier, Pierre, Jean-Luc, Christophe, Olivier, Vincent, Jean-Yves, Koosha, Gilles et Waïca pour le soutien moral, les discussions et partages d'opinions ainsi que tous les moments passés sur le campus. Merci également à Benoît qui a été stagiaire au DPHE et avec qui nous avons passé de bons moments.

Je voudrais exprimer ma gratitude à mes rapporteurs, le professeur Laïfa Boufendi et le directeur de recherche Jean-Paul Booth, pour avoir consacré du temps mais surtout pour avoir apporté leurs expertise et corrections importantes sur cette thèse.

Un grand merci aux institutions de la République qui m'ont accompagné au cours de ma vie étudiante à savoir l'ensemble du personnel et des services du lycée professionnel René Couzinet, du lycée Jean de Lattre de Tassigny, de la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes, de l'IUFM Launay Violette, du rectorat de Nantes, de l'Université Paul Sabatier, de l'école doctorale GEET, du rectorat de Toulouse, des conseils régionaux Pays de la Loire et Midi-Pyrénées, du conseil général de la Vendée, du CROUS et de la CAF.

Je remercie sincèrement notre équipe pédagogique du lycée professionnel René Couzinet notamment mesdames Olivier, Lucas, Jolly, Bioche, Bentzinger et messieurs Herault, Tahir, Vrignon, Trovalet, Rousseau et Alonzo. Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance en particulier à messieurs Olivier, Guignard qui malheureusement nous a quitté, Maury, Guillonnet et Espitalier qui m'ont donné la passion pour le génie électrique, la passion d'étudier, qui ont largement contribué à ma poursuite d'études en me motivant et en me montrant mes capacités, merci infiniment. Merci beaucoup également à mes amies et amis Audrey M, Mirjana D, Laetitia S, Thibaut L, Christopher R, Franck L, Jean-Baptiste C, Romain D, Mickaël V, Clovis C, Cédric D, Olivier B, Charles R, Enric C, Jonathan S, Freddy G, Emmanuel G, Jean-Baptiste V, Adrien P, Rosny R, Marc J, Antoine B, Kenny A, Romain F, Jean-Philippe B, Simon V, Laurent D, Sullivan A, Batiste C, Alexandre et Nicolas. Merci pour tous les moments formidables passés, pour le soutien que vous m'avez apporté et que vous continuez à m'apporter encore aujourd'hui.

Je remercie fortement nos enseignants du lycée Jean de Lattre de Tassigny en particulier messieurs Trezy, Fouesnant, Pradel, Dupont, Chaillou, Pavard et Vendée pour m'avoir poussé à réussir, pour l'approfondissement de mes connaissances, pour votre pédagogie, votre expertise technique ainsi que pour tous les moments passés surtout la soirée avec la promo. Je remercie profondément les amies et amis que j'ai rencontré durant cette période à savoir Lucile B, Bérénice N, Amandine G, Bérangère M, Leslie A, Laura B, Mélanie N, Hélène B, Alexis G, Kévin B, Andy P, Thomas H, Malory G, Matthieu D, Simon P, Camille M, Cyril T, Florent T, Baptiste D, Benjamin Q, Valentin N, Jérémy N, Thomas O, Romain C, Valentin M, Romain G, Meddy C, Thomas C, Julien J, Emmanuel C, Julien M, Alexandre M, Aurélien D, Christopher P, Matthieu alias Bob, Mathias B, Louis R, Mathis A, Kévin D, Marvin M, Benjamin P, Romaric R, Anthony C, Teddy B et nos surveillants notamment Arnaud et Jean-Phi. Merci pour tous les moments magiques passés surtout ceux à l'internat, pour le soutien moral, pour cet esprit d'équipe et de croire en moi.

Je veux exprimer ma gratitude à notre équipe pédagogique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes plus spécialement à mesdames Leteinturier, Piller, Acker, Lesage et messieurs Nguyen, Le Brizoual, Royer, Poitiers, Hanen, Gundel, Djouadi, Averty, Prouveur, Cathala et Sallafranque pour votre pédagogie, pour avoir contribué à mon savoir et pour m'avoir montré la voie de la recherche scientifique. Je remercie énormément notre petite promo et mes amis de cette année à savoir Fatma Z, Matthieu G, Jean Q, Dimitri R, Hicham EB, Guillaume T, Daniel T, Valentin B, Saturnin S, Gulian, Rémi B, Benjamin et Florian pour tous les moments passés en cours comme sur Nantes, les soirées, l'initiation à la salle Dim et les moments que nous continuons de passer ensemble. Je remercie aussi Baptiste B pour les moments passés dans la cité universitaire Bourgeonnaire.

Je remercie beaucoup notre équipe pédagogique de l'Université Paul Sabatier notamment mesdames Estruga, Pitchford et messieurs Naudé, Gherardi, Callegari, Cambronne, Malec, Teulet, Bidan, Clergereaux, Diaham, Liard, Gaboriau, Eichwald, Marchal, Bley, Garrigues, Cressault, Freton, Zisis, Caquineau, Courdesses, Gouaisbaut, Rivière, Combacau et Mouney pour votre pédagogie, pour avoir largement contribué à mon savoir, pour m'avoir confirmé mon destin dans la recherche scientifique et pour avoir cru en nous. J'exprime toute ma gratitude à mes amies et amis de Paul Sabatier à savoir Fetta T, Fariza K, Hélène H, Christelle B, Fatou A, Lumei W, Cyril P, Paul B, Loïc H, Malyk B, Abaouz A, Roberto P, Gabriel S, Sofiane H, Mourad A, Marius P, Adrian M, Laurent M, Lucas A, Yoan C, Angel B, Assim AEB, Youssef B, Ahmadou B, Alphonse L, Fiacre S, Issa N, Abdoulaye T, Anton M, Sébastien D, Mansour S, Jérémie C, Karim EH, Benoît VS, Hefa A, Chao L, Bo P, Mo, Enzo L, Bruno G, Yacine M et Joffrey M pour le soutien moral, les sessions révisions, pour tous les moments passés en cours, sur Paul Sab, dans les résidences universitaires, dans Toulouse et les super soirées.

Je remercie grandement mes amies et amis d'enfance Elodie M, Cathalie P, David DSC, Tony DS, Stéphane, Renan, Vincent S et William Z, du collège Garcie Ferrande Élodie R, Mélanie C, Audray L, Gaël M, Freddy M, Pierre DS, Valentin A, Thomas V, Tristan C, Jordan W, Steven C, Thomas D et Maxime R, de la côte Mélanie B, Hélène H, Aline B, Margaux R, Ophélie L, Charlène R, Marjory B, Virginie C, Elise R, Cindy P, Maud E, Malyna P, Roxane B, Coraly PG, Amélie P, Julie H, Tracy L, Maëva D, Johanna F, Lola P, Adeline D, Ludivine D, Chloé D, Léa B, Caroline V, Marie L, Lisa C, Lamine R, Rémi B, Virgile T, Paul H, Yann M, Jordan R, Fabien E, Stéphane Co, Allan M, Florian G, Michaël C, Sandy S, Simon B, Karl L, David B, Olivier B, Jean-Philippe B, Batiste R, Laurent C, Thomas De, Gaël L, Aurélien T, Yohann A, Antoine M, Emmanuel G, Julien V, Tiephaine P, Yann L, Brice J, Florent L, Thibaut, Nicolas D, Gabriel G et Pierre L, de chez Farges Christophe J, Pierre T, Romain M et Mickaël, du sud-ouest Lucie F, Angélique D, Émilie F, Sophie D, Nadia C, Camilla G, France F, Clémentine V, Stéphane Ca, Quentin D, John, Thibault dH, Maxime G, Geoffroy S, Kévin S et Bruno, du Lidl Saint-Gilles Géraldine B, Carole L, Mitsy A, Emmanuel L et Alexandre J. Je vous remercie pour votre soutien moral, pour tous les moments passés, les soirées, les rires, les embrouilles, les discussions et le partage d'opinions.

Je remercie infiniment mes parents, mes frères, ma nièce et mon neveu pour tous les moments et les galères que nous avons passés, pour avoir toujours été là, depuis le début, pour m'avoir soutenu, avoir cru en moi, pour m'avoir amené à cette réussite. Je remercie au même titre ma grand-mère Danielle, mes tantes Anne-Marie, Valérie, Carole, Isabelle et Françoise, mes oncles Patrice, Franck, Jean-Marc, Thierry, Sylvain, Denis et Olivier, mes cousines Cindy, Erica et Jessica, mes cousins Jean-Bernard, Michaël, Eddy et ma belle-famille.

Je remercie profondément ma femme Flora qui m'accompagne depuis plus de cinq ans et qui n'a cessé de me soutenir, de me motiver, de me remonter le moral, ma moitié avec qui nous formons une équipe qui s'équilibre, qui s'encourage et qui arrive à ses objectifs.

Pour finir, je tiens à exprimer ma gratitude envers Florian Vial, collègue stagiaire de Master, jeune doctorant entre Paris et Limoges, classé premier sur le sujet PAUD mais lequel m'a laissé la place, qui nous a malheureusement quitté durant son doctorat. Tu étais destiné à faire de la recherche, repose en paix mon ami.

Nombreuses et nombreux d'entre vous croient en moi. Lorsque je rédigeais cette thèse, plusieurs fois le désespoir tenta de s'emparer de moi alors je pensais à vous et cela me donnait le courage nécessaire car je ne peux pas vous décevoir. Ces quelques mots, mes réussites passées et futures sont ma manière de vous témoigner ma gratitude, merci infiniment.







# Table des matières

## Acronymes

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

<b>Chapitre 1 : Contexte et état de l'art</b> .....	5
---	---

I. Contexte .....	6
-------------------	---

I.1. Introduction.....	6
------------------------	---

I.2. Contexte, problématique et but de l'état de l'art .....	6
--	---

II. Les Front Opening Unified Pods .....	10
--	----

II.1. Introduction.....	10
-------------------------	----

II.2. Caractéristiques techniques .....	10
---	----

III. Contamination et décontamination moléculaires .....	12
--	----

III.1. Introduction.....	12
--------------------------	----

III.2. La Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) .....	13
--	----

III.3. Les systèmes de décontamination des FOUPs .....	20
--	----

III.4. Synthèse de la contamination et de la décontamination moléculaires.....	23
--	----

IV. Plasmas à basse pression et applications.....	24
---	----

IV.1. Introduction.....	24
-------------------------	----

IV.2. Interactions physico-chimiques d'un plasma à basse pression avec des surfaces solides....	26
---	----

IV.2.1. Interactions des ions positifs.....	27
---	----

IV.2.2. Interactions des radicaux libres et des espèces neutres.....	27
--	----

IV.2.3. Interactions des ions négatifs et des électrons .....	28
---	----

IV.2.4. Interactions des photons.....	28
---------------------------------------	----

IV.2.5. Interactions des états atomiques métastables .....	28
--	----

IV.3. Applications des plasmas à basse pression .....	29
---	----

IV.4. Synthèse des plasmas à basse pression .....	31
---	----

V. Conclusion du chapitre.....	33
--------------------------------	----

<b>Bibliographie</b> .....	35
----------------------------	----

<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes</b> .....	41
---	----

I. Dispositif expérimental .....	42
----------------------------------	----

I.1. Introduction.....	42
------------------------	----

I.2.	Prototype PAUD .....	43
I.3.	Générateurs et sources plasma.....	45
I.4.	Interface et commandes .....	48
II.	Outils de diagnostic .....	50
II.1.	Introduction.....	50
II.2.	Sonde de Langmuir.....	50
II.2.1.	Principe de fonctionnement.....	50
II.2.2.	Matériel .....	51
II.2.3.	Extraction des grandeurs du plasma .....	52
II.2.4.	Caractérisation spatiale .....	54
II.3.	Spectromètre optique .....	56
II.3.1.	Principe de fonctionnement.....	56
II.3.2.	Matériel .....	57
II.3.3.	Les configurations de mesure .....	58
II.3.4.	Extraction des grandeurs du plasma .....	59
II.3.5.	Caractérisation spatiale .....	76
II.4.	Modélisation multi-fluide 2D .....	77
II.4.1.	Modèle .....	77
II.4.2.	Données d'entrée du modèle.....	82
II.4.3.	Résultats du modèle.....	84
III.	Conclusion du chapitre.....	85
	<b>Bibliographie</b> .....	87
	 <b>Chapitre 3 : Résultats</b> .....	91
I.	Caractérisation du plasma sans FOUP.....	92
I.1.	Introduction.....	92
I.2.	Caractérisation en RF-ICP .....	92
I.2.1.	Introduction.....	92
I.2.2.	Influence de la puissance .....	95
I.2.3.	Influence du flux de gaz.....	102
I.2.4.	Influence de la pression.....	103
I.2.5.	Synthèse de la caractérisation en RF-ICP .....	106
I.3.	Caractérisation en MW.....	106
I.3.1.	Introduction.....	106

I.3.2.	Influence de la puissance .....	108
I.3.3.	Influence du flux de gaz.....	112
I.3.4.	Influence de la pression.....	117
I.3.5.	Synthèse de la caractérisation en MW.....	121
I.4.	Caractérisation en RF-CCP .....	122
I.4.1.	Introduction.....	122
I.4.2.	Influence de la puissance .....	123
I.4.3.	Influence du flux de gaz.....	126
I.4.4.	Influence de la pression.....	129
I.4.5.	Synthèse de la caractérisation en RF-CCP .....	133
I.5.	Synthèse des gammes de fonctionnement des sources .....	134
I.6.	Synthèse de la caractérisation sans FOUP et introduction au MW+RF-CCP.....	135
II.	Caractérisation du plasma avec FOUP.....	139
II.1.	Introduction.....	139
II.2.	Difficulté dans la détermination de l'énergie cinétique moyenne des électrons par sonde de Langmuir.....	139
II.3.	Comparaison avec et sans FOUP .....	143
II.3.1.	Comparaison de la densité électronique (sonde de Langmuir) .....	143
II.3.2.	Comparaison de la densité et de la température électroniques (modèle multi-fluide 2D) .....	145
II.3.3.	Synthèse de la comparaison avec et sans FOUP .....	147
II.4.	Comparaison des sources sur les gammes de fonctionnement.....	147
II.4.1.	Introduction.....	147
II.4.2.	Influence de la puissance .....	148
II.4.3.	Influence du flux de gaz.....	153
II.4.4.	Influence de la pression.....	154
II.4.5.	Comparaison des sources et configuration retenue .....	156
II.4.6.	Synthèse de la comparaison des sources.....	160
II.5.	Synthèse de la caractérisation avec FOUP .....	161
III.	Conclusion du chapitre.....	163
	<b>Bibliographie</b> .....	165
	 <b>Chapitre 4 : Caractérisation de la contamination et de la décontamination</b> .....	167
I.	Contamination expérimentale au fluorure d'hydrogène .....	168

I.1.	Introduction.....	168
I.2.	Protocole de contamination contrôlée d'un FOUP au fluorure d'hydrogène en phase aqueuse.....	168
I.3.	Caractérisation de la contamination contrôlée d'un FOUP au fluorure d'hydrogène en phase aqueuse.....	170
II.	Caractérisation de la décontamination d'un FOUP contaminé au fluorure d'hydrogène .....	172
II.1.	Introduction.....	172
II.2.	Comparaison des solutions par plasma.....	172
II.3.	Comparaison de la solution MW+RF-CCP avec les solutions actuelles.....	174
II.4.	Influence du gaz .....	175
II.5.	Influence de la pression.....	176
II.6.	Influence de la température.....	177
II.7.	Couplage des solutions chauffage infrarouge et MW+RF-CCP .....	179
III.	Conclusion du chapitre.....	182
	<b>Bibliographie</b> .....	<b>184</b>
	 <b>Conclusion générale</b> .....	 <b>185</b>
	<b>Perspectives</b> .....	<b>191</b>
	<b>Liste exhaustive des actes de conférence</b> .....	<b>197</b>





# Acronymes

---

**ABR** : Allen Boyd Reynolds  
**AMC** : Airborne Molecular Contamination  
**APR** : Adixen Pod Regenerator  
**AUD** : Adixen Ultra Desorber  
**BEOL** : Back End Of Line  
**BOPP** : Polypropylène bi-orienté  
**BRL** : Bernstein Rabinowitz Laframboise  
**COV** : Composés Organiques Volatiles  
**ETL** : Équilibre Thermodynamique Local  
**FDEE** : Fonctions de Distribution en Énergie des Électrons  
**FEOL** : Front End Of Line  
**FOUP** : Front Opening Unified Pods  
**IHM** : Interface Homme-Machine  
**IR** : Infrarouge  
**ITRS** : International Technology Roadmap for Semiconductor  
**MEB** : Microscope Electronique à Balayage  
**MW** : Couplage micro-onde par guide d'ondes  
**OML** : Orbital Motion Limited  
**PAUD** : Plasma Airborne molecular contamination Ultra Desorption  
**PC** : Polycarbonate  
**PEEK** : Polyétheréthercétone  
**PET** : Polytéraphthalate d'éthylène  
**PVC** : Polychlorure de vinyle  
**RF-CCP** : Couplage capacitif radiofréquence  
**RF-ICP** : Couplage inductif radiofréquence  
**RIE** : Reactive Ion Etching  
**SMIF** : Standard Mechanical Inter Face  
**UV** : Ultraviolet  
**XPS** : Spectrométrie photoélectronique X





# Introduction générale

---

Apparue dans les années 40, la microélectronique est un domaine qui n'a cessé d'être en plein essor dans le but de fournir des appareils numériques toujours plus puissants et de tailles réduites. La microélectronique et les activités associées sont sensibles à la contamination et leur développement nécessite un certain nombre de précautions. C'est en particulier la raison pour laquelle des salles propres sont utilisées.

Les salles propres sont des milieux où l'introduction, la génération et la rétention des particules sont réduites pour mener des activités sensibles à la contamination. Dans ce contexte, les salles propres sont constituées de matériaux spécifiques, de filtres à air et de flux d'air. La température et l'humidité ambiante y sont contrôlées.

Un site de fabrication est composé de plusieurs salles propres pour fabriquer des composants. Les coûts dédiés à la minimisation de la contamination sont importants. Dans ce domaine, des containers appelés Front Opening Unified Pod (FOUP) ont été développés pour transporter et stocker les substrats de silicium. En effet, l'utilisation de FOUP et d'équipements adaptés assure le niveau de propreté requis et participe à limiter le coût des salles propres. L'inconvénient majeur des FOUPs est qu'ils sont constitués de polymères, matériaux poreux. Les FOUPs peuvent alors être source de Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) par contamination croisée.

L'AMC consiste en la présence de molécules organiques et inorganiques dans les salles propres qui se déplacent de façon aéroportée dans l'atmosphère et causent des effets néfastes sur les composants électroniques produits. Ces effets préjudiciables pour les composants électroniques se traduisent par une diminution du rendement de production et donc par une perte financière pour le fabricant. Parmi les sources de contamination moléculaire, la contamination croisée induite par les FOUPs est considérable. Pour éviter cette contamination, des systèmes de décontamination de FOUPs sont employés. Ces systèmes de décontamination moléculaire de FOUPs utilisent le vide, le chauffage infrarouge et l'eau déionisée pour décontaminer.

Les plasmas hors-équilibre à basse pression sont des procédés largement présents dans la microélectronique notamment pour la gravure et le dépôt de couches minces. De plus, d'autres procédés par plasma permettent de nettoyer des surfaces et ont fait preuve d'efficacité dans de nombreuses applications industrielles. Cependant, aucun procédé plasma n'est utilisé à ce jour pour la décontamination moléculaire des FOUPs.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Plasma Airborne molecular contamination Ultra Desorption (PAUD) qui consiste à étudier les plasmas hors-équilibre à basse pression comme procédé

potentiel de décontamination moléculaire des FOUPs. Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse sont les suivants :

- caractériser les plasmas à basse pression créés par différentes sources plasma autour d'un réacteur prototype et optimiser les conditions expérimentales à partir d'outils de diagnostic ;
- élaborer un protocole générant une AMC dans un FOUP pour étudier et évaluer la décontamination des procédés plasmas retenus ;
- comparer la décontamination de l'AMC des procédés plasmas retenus à ceux utilisés actuellement dans le domaine de la microélectronique.

Pour décrire les travaux effectués, ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres comprenant chacun une conclusion. Le premier chapitre aborde le contexte de nos travaux et l'état de l'art. Afin d'avoir une vue d'ensemble, un résumé global du contexte et de la problématique sera présenté. Ensuite, les éléments centraux de notre étude seront détaillés : les FOUPs, l'AMC, la décontamination et les plasmas hors-équilibre à basse pression. Ainsi les caractéristiques techniques des FOUPs Entegris F300 AutoPod®, utilisés dans notre étude, seront décrites. Nous définirons ensuite l'AMC en répertoriant les contaminants moléculaires concernés et leurs origines. Parmi les sources de l'AMC, nous décrirons plus particulièrement la contamination croisée qui survient entre le FOUP et les substrats contenus dans le FOUP. Nous présenterons ses effets néfastes sur les substrats. Après l'AMC, nous exposerons les caractéristiques techniques des systèmes de décontamination moléculaire des FOUPs. Enfin, les plasmas seront introduits en ciblant plus particulièrement les plasmas hors-équilibre à basse pression. Composés de nombreuses particules et générant des émissions radiatives, nous discuterons des interactions de ces plasmas à basse pression avec les surfaces solides. Les applications liées à ces interactions, dont le nettoyage des surfaces, seront synthétisées.

Le second chapitre a pour but de présenter le dispositif expérimental et les outils de diagnostic. Le prototype de laboratoire PAUD, dans lequel les plasmas à basse pression sont créés pour réaliser le traitement d'un FOUP, sera décrit en détail. Les sources inductive (RF-ICP), micro-onde (MW) et capacitive (RF-CCP), qui génèrent le plasma dans le prototype, seront également décrites. Trois outils de diagnostic ont été utilisés pour caractériser les plasmas à basse pression : une sonde de Langmuir, un spectromètre optique et un modèle multi-fluide 2D. Nous présenterons la sonde de Langmuir à travers son principe de fonctionnement, ses caractéristiques techniques, les méthodes utilisées pour extraire les grandeurs du plasma et les distributions radiales obtenues. De la même manière, le principe de fonctionnement et les caractéristiques techniques du spectromètre optique seront décrits. Ce spectromètre est équipé de six fibres optiques pour des mesures simultanées, nous illustrerons les différentes configurations de mesure avec et sans FOUP. Nous synthétiserons les méthodes théoriques employées en spectroscopie d'émission puis nous détaillerons la modélisation couronne. Notre modèle

couronne étendu, appelé MOD0D, sera ensuite décrit et étudié. Le laboratoire LAPLACE, partenaire du projet PAUD, a développé un modèle multi-fluide 2D du réacteur prototype. Nous présenterons ce modèle ainsi que ses données d'entrée et ses caractéristiques de sortie. Nos trois outils de diagnostic nous permettent d'obtenir la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (FDEE), la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons, la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  ainsi que d'autres grandeurs qui seront présentées ultérieurement.

Le troisième chapitre traite de la caractérisation des plasmas avec et sans FOUP à l'intérieur du prototype. Cette caractérisation s'effectue avec les outils de diagnostic exposés dans le chapitre précédent. Dans une première partie, nous présenterons la caractérisation des plasmas générés dans le réacteur sans FOUP. Les différentes sources RF-ICP, MW et RF-CCP seront étudiées en fonction des conditions expérimentales c'est-à-dire de la puissance, du flux de gaz et de la pression. Nous synthétiserons les résultats obtenus sans FOUP. Nous introduirons d'ores et déjà le couplage MW+RF-CCP, ensuite étudié avec FOUP uniquement. Dans une seconde partie, nous montrerons la caractérisation des plasmas avec FOUP. Cette partie sera axée sur le choix d'une source ou d'un couplage de sources et de conditions expérimentales les plus favorables selon des critères plasma. Nous évoquerons tout d'abord la difficulté rencontrée pour déterminer l'énergie cinétique moyenne avec la sonde de Langmuir en présence d'un FOUP. Ensuite, une comparaison des résultats avec et sans FOUP sera effectuée. Nous étudierons alors les influences de la puissance, du flux de gaz et de la pression sur les sources RF-ICP, MW, RF-CCP et le couplage MW+RF-CCP. Cela nous permettra de déterminer les conditions expérimentales les plus favorables sur critères plasma de chaque source, de les comparer et de proposer une solution en vue d'une application à la décontamination des FOUPs. Une synthèse de la caractérisation avec FOUP sera présentée en fin de chapitre.

L'objectif du quatrième chapitre est d'étudier l'AMC et sa décontamination des FOUPs. Tout d'abord, un protocole de contamination d'un FOUP au fluorure d'hydrogène (HF) sera présenté. Il sera utilisé pour contaminer un FOUP et nous permettra d'analyser l'évolution temporelle de la concentration du HF dans l'atmosphère du FOUP. Grâce à cette évolution de concentration en HF, nous définirons l'efficacité de décontamination des FOUPs. Nous emploierons cette grandeur pour caractériser les efficacités des traitements par plasma sélectionnés dans le troisième chapitre et par les systèmes de décontamination traditionnels utilisés en microélectronique. Nous étudierons les influences du gaz, de la pression et de la température sur l'efficacité de décontamination du HF des FOUPs. Nous couplerons aussi les traitements par plasma avec le chauffage infrarouge. L'ensemble de ces résultats nous permettra de faire des hypothèses sur les origines de la décontamination du HF des FOUPs par plasma et de comparer l'efficacité de traitement des différentes solutions.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale et des perspectives liées à ces travaux.



# Chapitre 1 : Contexte et état de l'art

---

Dans ce chapitre, nous allons présenter le contexte global de ce travail, celui de la microélectronique. Pour cela, nous aborderons successivement les salles propres, les Front Opening Unified Pods (FOUPs), les étapes de fabrication d'un circuit intégré, la contamination, la décontamination et les plasmas hors-équilibre à basse pression.

Ensuite, nous reviendrons sur trois points importants de ce contexte global : les FOUPs, la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) associée à sa décontamination et les plasmas à basse pression. Ainsi les caractéristiques techniques des FOUPs étudiés seront décrites. L'AMC sera définie, les contaminants moléculaires seront répertoriés par catégorie et les sources de l'AMC seront évoquées en décrivant le processus de contamination croisée avec les FOUPs. Nous ferons aussi l'état de l'art dans ce domaine et présenterons les effets néfastes de l'AMC sur les substrats. Pour éviter la contamination croisée, des procédés de décontamination des FOUPs ont été développés. Les caractéristiques techniques de ces procédés seront exposées, les technologies de décontamination seront expliquées et un exemple de décontamination du fluorure d'hydrogène (HF) sera présenté. Après une introduction sur les plasmas à basse pression, leurs interactions avec une surface solide seront énumérées et des applications, en particulier avec des polymères, seront données.

Enfin, nous finirons ce chapitre en synthétisant et en associant l'ensemble des informations afin de les transposer à notre étude.

# I. Contexte

## I.1. Introduction

L'évolution des connaissances et des procédés en microélectronique permet de concevoir et de fabriquer des composants de taille réduite, de plus en plus complexes et de moins en moins onéreux. Ces composants sont devenus les processeurs et les mémoires de nos micro-ordinateurs et de nos téléphones portables. La microélectronique et la micro-informatique se sont imposées quasiment partout et des domaines complètement nouveaux ont été créés : les jeux électroniques, les télécommunications et Internet pour ne citer que ceux associés aux marchés de masse. Cette évolution de la microélectronique est importante car elle mène à l'innovation dans de nombreux domaines. Pour pouvoir fabriquer des composants électroniques toujours plus petits et plus performants, il est nécessaire de pouvoir contrôler tous les paramètres de production. Aujourd'hui, la nécessité de se prémunir de la contamination extérieure et de maîtriser celle de l'intérieur est devenue l'enjeu de nombreux secteurs d'activités dont la microélectronique.

Dans cette partie, nous aborderons le contexte global de cette étude associée à sa problématique. Plus particulièrement, nous allons discuter des salles propres, des Fronts Opening Unified Pods (FOUPs), de la fabrication des circuits intégrés, de la contamination et de la décontamination. Nous finirons par présenter le but de ce chapitre.

## I.2. Contexte, problématique et but de l'état de l'art

Les activités sensibles à la contamination et à l'atmosphère sont fréquentes dans les domaines du spatial, de la microélectronique, de la pharmaceutique, du médical, de l'alimentaire et de la santé. Dans l'industrie de la microélectronique, la contamination est à l'origine de nombreux effets néfastes conduisant à des impacts économiques directs très importants. Pour limiter la contamination, des salles propres sont utilisées depuis les années 60. Les salles propres et les environnements maîtrisés apparentés (Figure 1) sont définis dans la norme ISO 14644 [1] comme étant des lieux où la contamination aérienne (particulaire et moléculaire) et les conditions opératoires (température, humidité et pression) sont contrôlées à des niveaux appropriés pour l'activité menée dans ces lieux. Pour fabriquer des composants, les sites de production en microélectronique sont constitués de plusieurs salles propres pour les différentes étapes de fabrication. Cela en fait des environnements complexes et coûteux.



Figure 1 : Atmosphère d'une salle propre

En effet, les salles propres et leur équipement sont réalisés avec des matériaux spéciaux, elles utilisent un flux d'air couplé à des filtres haute efficacité, la température et l'humidité sont contrôlées, etc. . Globalement, moins il y a de particules dans l'atmosphère, plus la salle est considérée propre [1], plus elle est onéreuse.

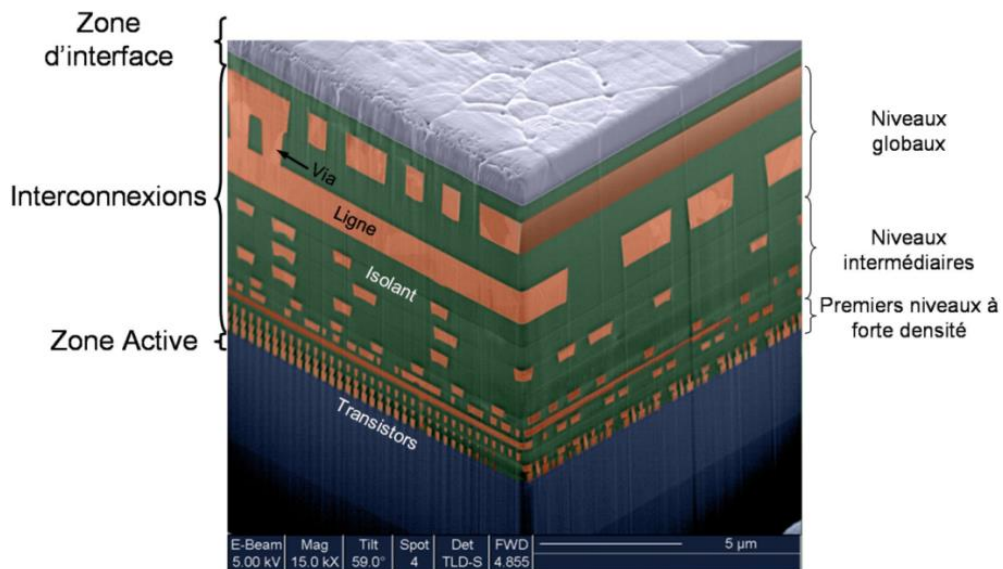


Figure 2 : Vue en coupe au MEB d'un circuit intégré IBM [10]



Pour limiter les coûts générés par ces installations, les fabricants de la microélectronique ont adopté le Front Opening Unified Pod (FOUP), un container conçu avec des matériaux polymères (Figure 1). Constituant un environnement propre pour le transport et le stockage des substrats, son utilisation permet de limiter le nombre de salles propres onéreuses. Son principal inconvénient est sa conception avec des matériaux polymères qui mène à l'adsorption de contaminants moléculaires. Ce phénomène, qui conduit à une perte de composants sur les substrats, se produit lors des étapes de fabrication.

La fabrication d'un circuit intégré se décompose de manière temporelle en deux grandes étapes: le Front End Of Line (FEOL) et le Back End Of Line (BEOL) [3-8]. Le FEOL consiste à créer les transistors tandis que le BEOL repose sur l'interconnexion de ces transistors. Une vue en coupe au microscope électronique à balayage (MEB), permettant de situer les transistors et les interconnexions, est représentée Figure 2. Durant ces deux étapes une succession de traitements, sources potentielles de contamination (notamment dépôts et gravures), est réalisée. Plusieurs séquences de nettoyage sont également effectuées [9]. Les compositions des solutions employées dans ces séquences sont présentées dans le Tableau 1 pour donner une idée de quelques contaminations potentielles.

Solution	Composition	Température	Résidu(s) visé(s)
<b>SPM</b>	75-87,5 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15-7,5 % DI H <sub>2</sub> O 10-5 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	90-140 °C	Organiques
<b>SC-1</b>	93,1-99,31 % DI H <sub>2</sub> O 4-0,4 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2,9-0,29 % NH <sub>4</sub> OH	40-75 °C	Organiques Métaux Particules
<b>SC-2</b>	93,59-99,23 % DI H <sub>2</sub> O 3,33-0,4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3,08-0,37 HCl	40-75 °C	Métaux
<b>DHF</b>	97,55-99,877 % DI H <sub>2</sub> O 2,45-0,123 % HF	25 °C	Métaux Oxydes

Tableau 1 : Solutions de nettoyage RCA [9]

La contamination dans les salles propres se différencie en trois types : la contamination particulaire, la contamination métallique et la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC). Les particules, dont l'exemple le plus commun est la poussière, ont une taille comprise entre 0,1 et 5 µm [1] et sont fortement limitées par l'utilisation d'un flux d'air couplé à des filtres. La contamination métallique consiste en la présence non-souhaitée d'éléments métalliques sur la surface des substrats.

Elle peut survenir lors des séquences de nettoyage du Tableau 1 et de certains traitements (four de recuits, implantation ionique, etc.). L'AMC, qui concerne plus particulièrement cette thèse, se rapporte à une trentaine de molécules qui ont la capacité d'être présente et de se déplacer dans l'atmosphère ambiante. Ces molécules proviennent des procédés et des équipements des salles propres tels que les traitements appliqués, les solutions chimiques de nettoyage et le dégazage. Leurs effets néfastes sur les substrats se traduisent par une dégradation des performances des composants et donc à des composants invendables. Ces défauts sont d'autant plus contraignants dans le cadre de la réalisation des circuits intégrés qui sont composés de multiples composants. Avec sa capacité à se déplacer dans l'atmosphère, l'AMC se transfère des substrats au FOUP et inversement. Pour éviter cette contamination croisée, il est alors primordial de disposer de systèmes de décontamination moléculaire des FOUPs. Actuellement, quelques procédés de décontamination moléculaire des FOUPs sont disponibles. Ces procédés utilisent trois technologies : le vide, le chauffage infrarouge et l'eau déionisée.

De nos jours, les plasmas hors-équilibre à basse pression sont utilisés pour de nombreuses applications notamment en microélectronique avec le nettoyage, la gravure, le dépôt de couches minces. Leurs principaux avantages sont l'homogénéité de traitement de grands volumes et la maîtrise des conditions expérimentales. Constitués d'ions, d'électrons, d'espèces neutres, de radicaux libres, d'états métastables et de photons, les plasmas à basse pression vont en effet interagir avec les surfaces solides. Il est ainsi possible de casser des liaisons chimiques, créer des molécules volatiles en surface, de pulvériser des éléments constituant la surface, d'implanter des éléments dans le matériau, par exemple. En d'autres termes, les plasmas à basse pression peuvent être utilisés pour stimuler la désorption et la décontamination d'une surface solide.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'étudier la technologie des plasmas hors-équilibre à basse pression pour la décontamination moléculaire. Pour aborder ce sujet, nous allons décrire plus précisément trois points de ce contexte : les Front Opening Unified Pods (FOUPs), la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) associée à sa décontamination et les plasmas hors-équilibre à basse pression. Cet état de l'art permettra, d'une part, de mieux comprendre la problématique posée par la contamination moléculaire croisée rencontrée avec les FOUPs et, d'autre part, de souligner le choix d'étudier les plasmas hors-équilibre à basse pression pour la décontamination moléculaire des FOUPs.

## II. Les Front Opening Unified Pods

### II.1. Introduction

Les Front Opening Unified Pods (FOUPs) sont des containers à substrats permettant leur stockage et leur transport. Le transport des substrats peut s'effectuer d'une salle propre à une autre et d'un équipement de production à un autre. Par conséquent, les FOUPs et les substrats sont amenés à partager la même atmosphère plus ou moins longtemps. Le grand avantage de l'utilisation des FOUPs sur un site de fabrication est économique car il permet de limiter le nombre de salles propres avec de une classe ISO faible. L'inconvénient majeur de leur utilisation est qu'ils peuvent aussi stocker des contaminants moléculaires causant ainsi des problèmes de contamination croisée.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux caractéristiques techniques des FOUPs comme leurs dimensions et les matériaux utilisés. Ces informations nous permettront d'en connaître plus sur ces containers que nous allons, par la suite, traiter avec des plasmas à basse pression.

### II.2. Caractéristiques techniques

Les pods, signifiant nacelles ou capsules, sont des boîtes en polymères permettant d'entreposer des substrats parallèlement les uns aux autres. En fonction des dimensions des substrats [2], les pods ont deux déclinaisons : les Standard Mechanical Inter Face (SMIF) pods utilisés pour des diamètres allant jusqu'à 200 mm et les FOUPs utilisés pour des diamètres supérieurs, 300 mm et 450 mm. Dans cette étude, nous nous intéresserons uniquement aux FOUPs conçus pour les substrats de 300 mm de diamètre, en particulier le modèle F300 AutoPod® fabriqué par Entegris (Figure 3) [13].

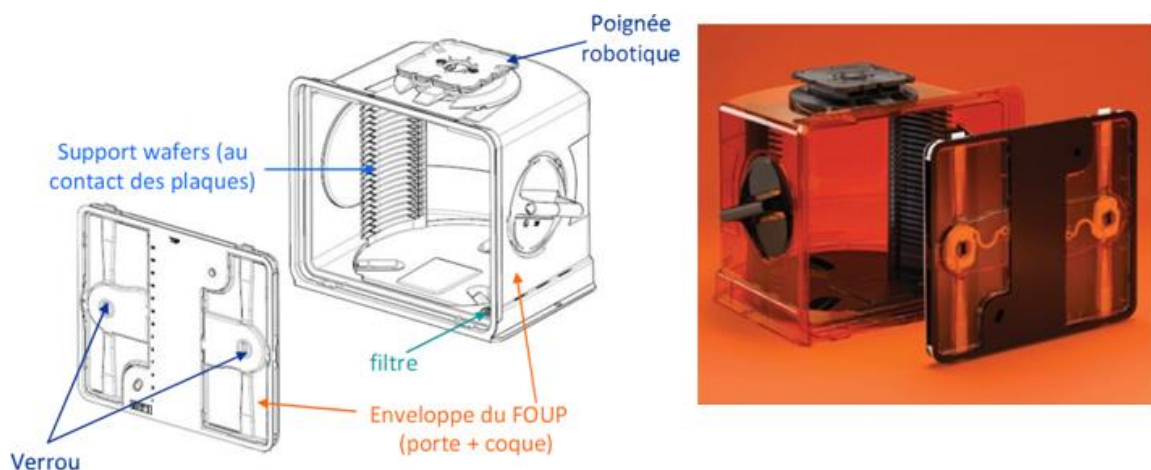


Figure 3 : FOUP F300 AutoPod® [12-13]

Ces FOUPs, dont l'ouverture a pour dimensions 33 cm par 43 cm, sont capables d'accueillir 25 substrats, séparés de 10 mm. Un FOUP pèse 4,5 kg à vide et atteint 7,7 kg en pleine charge. Le matériau principal, de couleur ambre (Figure 3), est constitué de polycarbonate (PC) pour offrir un faible dégazage et d'un additif pour filtrer les ultraviolets (UV). Le second matériau, de couleur noire, appelé STAT-PRO® 3000, est un mélange de polyétheréthercétone (PEEK) et de fibres de carbone. Il est antistatique, dégaze peu et résiste à l'abrasion. Il est utilisé pour le support interne maintenant les substrats et pour les poignées externes : la poignée robotique permettant une prise en charge automatisée et les poignées manuelles permettant une prise en charge par un opérateur (Figure 4). Par conséquent, ces FOUPs ne peuvent pas provoquer de contamination métallique. Mais l'utilisation de polymères en fait des objets poreux (pores de 0,1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ ) susceptibles d'être impliqués dans les causes de contamination. En ce qui concerne la porte du FOUP, sa face extérieure est composée d'environ deux tiers de polycarbonate et d'un tiers de STAT-PRO® 3000, ce dernier étant utilisé pour la face intérieure. La présence d'un joint assure l'étanchéité du FOUP une fois la porte fermée et verrouillée. Les salles propres étant en surpression les unes par rapport aux autres, la porte du FOUP pourrait ne pas s'ouvrir lors d'un changement de salle [14]. Un filtre situé sur la partie inférieure (Figure 3) permet donc d'assurer un transfert contrôlé entre les deux atmosphères dans le but d'équilibrer les pressions interne et externe du FOUP.



Figure 4 : Prise en charge automatique ou manuelle des FOUPs

Les sites de fabrication sont généralement constitués de plusieurs salles propres avec des classes ISO différentes permettant d'effectuer les différentes étapes de fabrication d'un circuit intégré dans le respect des normes. Les FOUPs peuvent être utilisés comme mini-environnement propre de transport de substrats d'une salle à l'autre. En effet, leur mini-environnement correspond à une classe ISO 2 [1]. Cependant cette cohabitation peut mener à une contamination croisée entre ces deux éléments et donc à une diminution des rendements de production [11-12].

## III. Contamination et décontamination moléculaires

### III.1. Introduction

La contamination est définie comme la présence dans l'atmosphère d'un environnement de production de particules, de molécules ou d'atomes ayant des effets néfastes sur le produit. En microélectronique, cela se traduit par une diminution du rendement de production du fabricant. La contamination dans ce domaine se différencie en trois types : la contamination particulaire, la contamination métallique et la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC). Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'AMC. Ses origines sont multiples (Figure 5) : l'atmosphère terrestre (renouvellement de l'air), les personnes, les matériaux, les fluides (solutions aqueuses et gaz), les équipements de production, le produit en cours de fabrication, etc. .

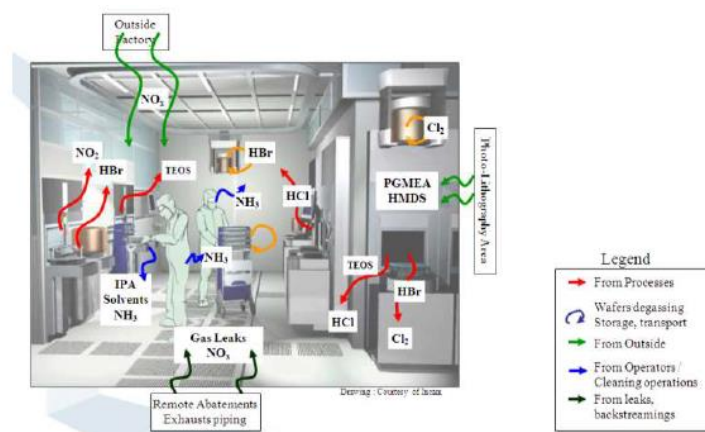


Figure 5 : Origines possibles de la contamination dans une salle propre

De plus, la Contamination Moléculaire Aéroportée a la capacité d'être adsorbée, d'être désorbée et de se déplacer dans l'atmosphère ambiante. L'adsorption des contaminants moléculaires par les substrats engendre de nombreux problèmes comme la corrosion, la formation de cristaux et la modification des niveaux de dopage. Elle dégrade aussi les équipements et les outils de production des salles propres comme les procédés et les masques en photolithographie.

Dans cette partie, nous allons présenter les contaminants moléculaires et les catégories auxquelles ils sont associés. Nous aborderons ensuite leurs origines, nous décrirons la contamination croisée provoquée par les FOUPs et la souligneront par les travaux présents dans ce domaine. Les conséquences de l'AMC sur les substrats seront illustrées. Nous finirons par présenter les caractéristiques des systèmes de décontamination moléculaire des FOUPs.

## III.2. La Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC)

La Contamination Moléculaire Aéroportée est définie comme étant la présence dans l'atmosphère d'une salle propre de substances moléculaires (chimiques, non-particulaires) à l'état gazeux qui peuvent avoir un effet nuisible sur le produit, le procédé ou l'équipement d'une salle propre [17]. Les deux premières normes parues concernant la contamination moléculaire en salle propre sont la norme SEMI F21-95 et la norme SEMI F21-1102 [18-19]. Ces deux normes distinguent les contaminants en quatre catégories :

- les acides : substance corrosive dont la réaction chimique est celle d'un accepteur d'électrons ;
- les bases : substance corrosive dont la réaction chimique est celle d'un donneur d'électrons ;
- les condensables : substance (autre que l'eau) ayant typiquement une température d'ébullition au-dessus de la température ambiante à la pression atmosphérique, capable de condensation sur une surface propre ;
- les dopants : élément chimique qui modifie les propriétés électriques d'un matériau semi-conducteur.

Cette classification (Tableau 2) indique la concentration totale maximale en phase gazeuse en parties par billion (ppt) dans les différentes catégories. Le mot "condensable" est quant à lui principalement utilisé pour les Composés Organiques Volatiles (COV) [15].

Catégorie de la substance	Limite max. 1 ppt	Limite max. 10 ppt	Limite max. 100 ppt	Limite max. 1000 ppt	Limite max. 10000 ppt
<b>Acides</b>	MA-1	MA-10	MA-100	MA-1000	MA-10000
<b>Bases</b>	MB-1	MB-10	MB-100	MB-1000	MB-10000
<b>Condensables</b>	MC-1	MC-10	MC-100	MC-1000	MC-10000
<b>Dopants</b>	MD-1	MD-10	MD-100	MD-1000	MD-10000

Tableau 2 : Système de classification SEMI F21 [18-19]

La norme suivante, ISO 14644-8:2006 [17], a permis une évolution importante sur le nombre de catégories et la précision au niveau des substances. L'ISO 14644-8 donne des exemples typiques de contaminants moléculaires ainsi que les catégories auxquelles ils sont rattachés. Sous ce même format, une liste exhaustive des contaminants moléculaires considérés dans le projet PAUD est présentée dans le Tableau 5. Ces contaminants sont organiques ou inorganiques, leurs dimensions sont comprises entre 0,1 nm et 1 nm et leurs masses entre 20 et 400 g/mol.

N° CAS	Substance	Formule rationnelle	Catégorie de contaminant										
			a	b	o	b	cd			c	d	ox	
							c	a	r				t
7664-39-3	Fluorure d'hydrogène	HF	x			x				x	x		
7647-01-0	Chlorure d'hydrogène	HCl	x			x				x	x		
7446-09-5	Dioxyde de soufre	SO <sub>2</sub>	x			x				x	x		
10102-43-9	Monoxyde d'azote	NO	x			x				x	x		
10102-44-0	Dioxyde d'azote	NO <sub>2</sub>	x			x				x	x		
7783-06-4	Sulfure d'hydrogène	H <sub>2</sub> S	x			x				x	x		
10035-10-6	Bromure d'hydrogène	HBr	x			x				x	x		
7664-93-9	Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	x			x		x			x		x
7637-07-2	Trifluorure de bore	BF <sub>3</sub>	x			x				x	x	x	
75-59-2	Hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> OH <sup>-</sup>		x	x	x				x	x		
7664-41-7	Ammoniac	NH <sub>3</sub>		x		x				x	x		
872-50-4	N-Méthyle-2-pyrrolidone (NMP)	CH <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO		x	x			x					
75-50-3	Triméthylamine (TMA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N		x	x	x				x	x		
7784-42-1	Trihydrure d'arsenic	AsH <sub>3</sub>		x		x				x		x	
121-44-8	Triéthylamine	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N		x	x	x				x	x		
109-73-9	n-Butylamine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		x	x	x				x	x		
108-91-8	Cyclohexylamine	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>2</sub>		x	x	x			x				
128-37-0	Di-tert-butyl-2,6 para-crésol (BHT)	H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> OH			x			x					
117-81-7	Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP ou DOP)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C=OOCH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			x			x					
84-74-2	Phtalate de dibutyle (DBP)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C=OOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>			x			x					
84-66-2	Phtalate de diéthyle (DEP)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C=OOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>			x			x					
	Triméthylbenzènes	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			x					x			
107-46-0	Hexaméthyldisiloxane	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			x					x			
999-97-3	Hexaméthyldisilazane	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiNHSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			x					x			



	Total cyclosiloxanes	(-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O-)n			x		x					
<b>78-40-0</b>	Phosphate de triéthyle (TEP)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> P=O			x		x					x
<b>19287-45-7</b>	Diborane	(BH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					x			x		x
<b>7803-51-2</b>	Phosphine	PH <sub>3</sub>					x			x		x
<b>115-96-8</b>	Phosphate de tris(2-chloroéthyle) (TCEP)	(ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>3</sub> P=O			x		x					x
<b>10028-15-6</b>	Ozone	O <sub>3</sub>					x			x		x
<b>7722-84-1</b>	Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					x		x		x	x
ac : acide ; ba : base ; bt : biotoxique ; cd : condensable ; cr : corrosif ; dp : dopant ; or : organique ; ox : oxydant. H : très condensable, T <sub>b</sub> > 200 °C ; M : moyennement condensable, 200 °C ≥ T <sub>b</sub> ≥ 100 °C ; L : faiblement condensable, 100 °C > T <sub>b</sub> (T <sub>b</sub> est la température d'ébullition). <span style="background-color: cyan; border: 1px solid black; display: inline-block; width: 1em; height: 1em; vertical-align: middle;"></span> Ajout ou modification.												

Tableau 3 : Contaminants moléculaires considérés [17]

Afin de déterminer la concentration d'une substance ou d'une catégorie de substances, plusieurs méthodes de prélèvement puis d'analyse sont utilisées [17]. Celles-ci sont respectivement le barbotage et les tubes adsorbants (Tenax®) puis la chimiluminescence, la chromatographie ionique, la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS).

Dans les salles propres d'un site de production dans le domaine de la microélectronique, les sources de contaminants moléculaires sont nombreuses. Les plus souvent citées sont les suivantes [12, 15, 17, 20] :

- les substances chimiques utilisées lors de la fabrication (solutions, procédés plasmas, etc.) ;
- l'air extérieur assurant l'air frais de l'installation ;
- le dégazage des matériaux constitutifs de la salle blanche (filtres, joints, sols, murs, etc.) ;
- la résine photosensible ;
- les personnes, les vêtements de salle propre et les outils ;
- le dégazage des équipements de production et des FOUPs.



Un FOUP forme une barrière contre les contaminations provenant de la salle propre mais à l'inverse, il peut contribuer à la Contamination Moléculaire Aéroportée. En effet, après certaines étapes de fabrication, les substrats peuvent être contaminés par des molécules volatiles. Leur stockage dans le FOUP pose alors deux problèmes [12] :

- les contaminants désorbés peuvent être adsorbés par d'autres substrats non-contaminés, c'est la contamination directe ;
- les contaminants désorbés peuvent être adsorbés par les matériaux polymères du FOUP puis diffuser dans ceux-ci transformant le FOUP en un réservoir de contaminants, c'est la contamination croisée (Figure 6).

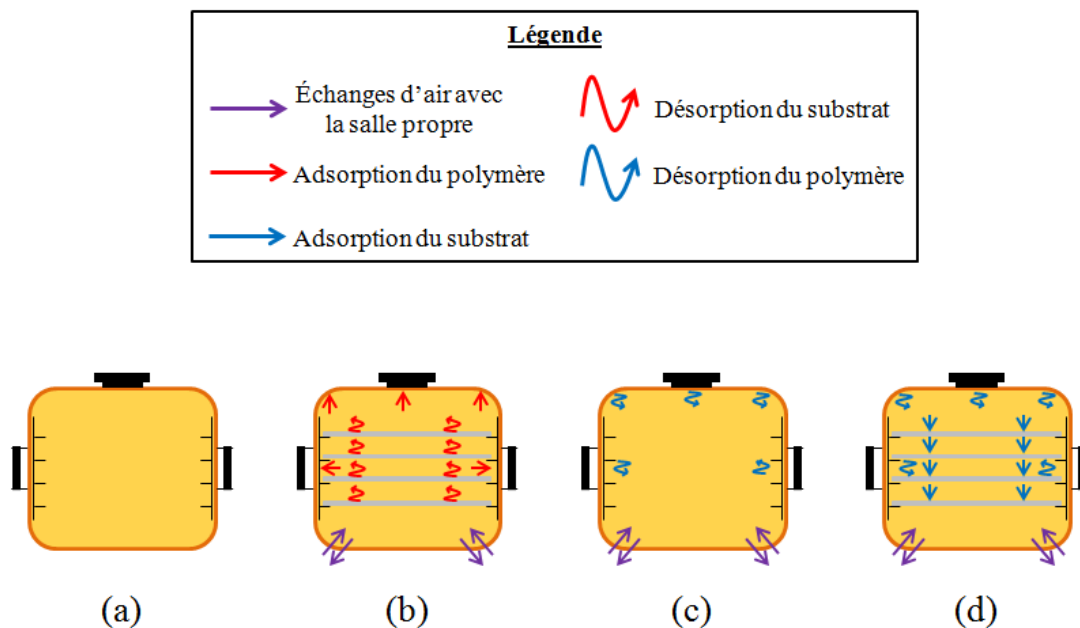


Figure 6 : Contamination croisée substrats-FOUP-substrats

(a) FOUP non-contaminé, (b) ouverture du FOUP et stockage des substrats, (c) ouverture du FOUP et retrait des substrats et (d) ouverture du FOUP et stockage des substrats

Cette contamination croisée est mise en évidence dans de nombreux travaux [11-12, 20-24]. Lors du stockage des substrats dans un FOUP après une étape de fabrication critique (Figure 6b), la concentration de molécules contaminantes volatiles augmente. Le gradient de concentration de ces molécules entre l'atmosphère du FOUP et le cœur des matériaux polymères va provoquer leur adsorption puis leur diffusion vers le cœur. Lorsque le FOUP est ouvert pour le retrait puis le stockage des substrats (Figure 6c-6d), des échanges d'air avec la salle propre et l'équipement s'effectuent. La concentration des contaminants moléculaires va décroître dans le FOUP mais augmenter dans la salle propre. Le gradient de concentration entre le cœur des matériaux polymères et l'atmosphère du FOUP va entraîner cette fois-ci la désorption des contaminants moléculaires. L'augmentation de la concentration de contaminants moléculaires dans l'atmosphère du FOUP engendre alors des défauts sur les circuits intégrés.

D'après Nguyen *et al.* [11], les étapes de fabrication critiques sont notamment la gravure du matériau de faible permittivité pour les interconnexions par une technique appelée Reactive Ion Etching (RIE) et le décapage par plasma de la résine photosensible et des masques durs de  $\text{SiN}_x\text{H}_y$ . Ces étapes peuvent générer de l'acide acétique, de l'acide formique et du HF sur les substrats. D'autres étapes sont moins contraignantes. Par exemple, l'acide fluorhydrique dilué (DHF) utilisé comme solution de nettoyage se retire efficacement avec un rinçage à l'eau déionisée et par conséquent ne constitue pas une source de contamination. Cette étude [11] met également en avant la présence importante de contaminants organiques due soit à la dégradation de la résine photosensible, soit aux substances constituant le FOUP (plastifiants, colorants).

Les cinétiques d'adsorption et de désorption des contaminants moléculaires par le FOUP dépendent de multiples paramètres. Dans une étude menée par le CEA-Leti et Entegris [21], cinq FOUPs constitués de matériaux différents ont été comparés. Ces matériaux étaient référencés de la façon suivante : polycarbonate (PC), polycarbonate/C-powder (PC/CP), du polyetherimide/C-nanotubes (PEI/CNT), Entegris Barrier Material (EBM) et Entegris Barrier Material/C-nanotubes (EBM/CNT). Pour une même quantité d'acide fluorhydrique déposée à l'intérieur des FOUPs, les concentrations de HF observées après quatre heures sont très différentes. Après une journée et une purge de l'atmosphère des FOUPs au diazote, leur dégazage est également bien différent. Cette étude permet de classer les matériaux par adsorption et désorption décroissantes :

- adsorption (4 h après contamination) : PEI/CNT > PC/CP > PC > EBM > EBM/CNT ;
- adsorption (24 h après contamination) : PEI/CNT > EBM/CNT > PC/CP  $\approx$  PC > EBM ;
- désorption après purge N<sub>2</sub> : PC > PC/CP > EBM > PEI/CNT > EBM/CNT.

Selon ces travaux, le PC adsorbe moins le HF que le PEI/CNT. Par conséquent, la concentration en HF dans l'atmosphère d'un FOUP en polycarbonate mettra plus de temps à diminuer. Par contre, le PC désorbe davantage le HF que le PEI/CNT donc, lors du renouvellement de l'atmosphère d'un FOUP en polycarbonate, le dégazage sera plus important.

Ces différences de comportement sont aussi mises en évidence par Nguyen [12] à travers la détermination des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité pour quatre matériaux de FOUP (PC, PEEK, PEI et COP) et deux substances contaminantes (HF et HCl).

D'autre part, Fontaine *et al.* [24] en étudiant la contamination des FOUPs par du HF, du HCl et du HBr, déclarent que leur adsorption et leur désorption sont fonction de la taille des molécules. Plus la concentration dans l'atmosphère est importante, plus la quantité adsorbée par le FOUP l'est aussi [12, 24]. Enfin, les derniers facteurs influant sur l'adsorption et la désorption sont les conditions opératoires (température, humidité et pression) [12, 23].

Après avoir donné quelques éléments concernant l'origine de la contamination, nous allons maintenant présenter quelques conséquences de cette contamination en microélectronique. Les différents contaminants vont être responsables de différents défauts (Figure 7) [12, 15, 20, 23] :

- acides : corrosion des interconnexions métalliques, formation de cristaux, corrosion du silicium polycristallin, dégradation des filtres à air borosilicatés, "Haze" ;
- bases : "T-topping", "Haze" ;
- organiques condensables : modification des vitesses de croissance et de gravure (oxyde de grille, épitaxie, etc.), modification de la mouillabilité des substrats, "Haze" ;
- dopants : modification des niveaux de dopage et de la tension de seuil des composants.

Le phénomène de "Haze" est encore méconnu [12, 15, 23]. Ce phénomène consisterait en la croissance de cristaux (Figure 7f-7h) diminuant la détection des particules sur les substrats et menant à une transmission non-uniforme des composants optiques en photolithographie. Le "T-topping", mieux compris [12, 15], consiste en l'adsorption et la diffusion de bases dans la résine photosensible. Les acides générés par l'exposition de cette résine aux UV vont être neutralisés par les bases adsorbées, augmentant ainsi la largeur des profils de gravure (Figure 7d-7e).

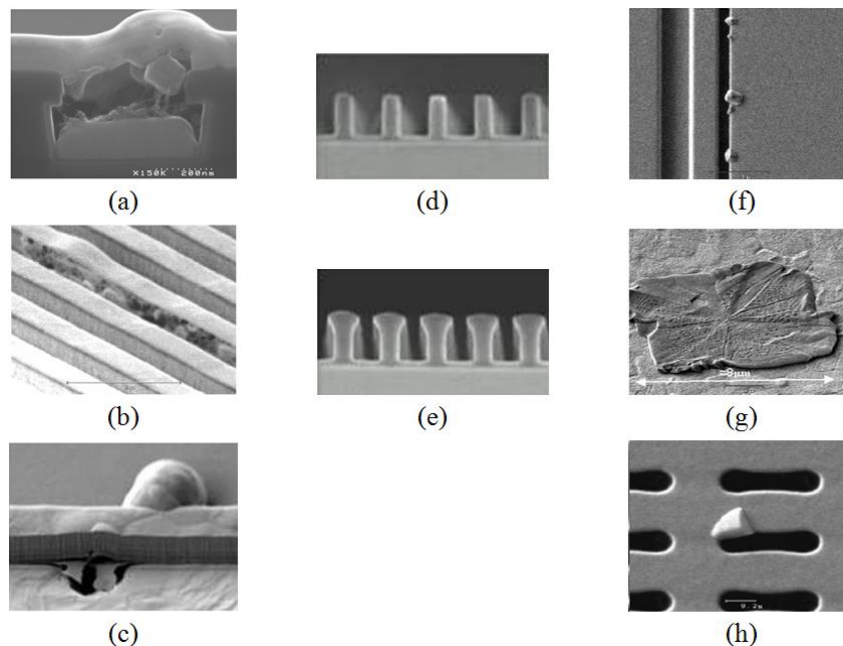


Figure 7 : Exemples de défauts causés par l'AMC [12, 20, 21, 25] :

(a) corrosion d'un via Cu, (b) et (c) corrosion d'une interconnexion Al, (d) et (e) profil de gravure sans et avec T-topping, (f) formation de cristaux  $\text{TiOCF}$  sur du TiN, (g) et (h) formation de cristaux  $\text{TiF}_x$  sur du TiN

D'après l'étude de Nguyen *et al.* [11], si aucun acide volatil n'est détecté dans l'atmosphère du FOUP, aucun défaut n'est observé sur les substrats. Plus particulièrement, les défauts observés de corrosion du silicium polycristallin et de croissance de cristaux  $\text{TiF}_x$  sont dus à la présence du HF.

Parmi les défauts de l'AMC, la corrosion des interconnexions et la croissance de cristaux (Figure 7) surviennent pendant le BEOL. Durant cette étape, les substrats sont recouverts de motifs de cuivre ou d'aluminium pour réaliser les interconnexions. Fontaine *et al.* [23] ont étudié le comportement et les effets du HF, du HCl et du HBr sur ces deux types de substrats. Sur le substrat recouvert d'aluminium, la quantité d'acides volatiles déposés sature en-dessous d'une monocouche et ne dépend ni des concentrations dans l'atmosphère, ni du temps d'exposition. De plus, l'affinité entre la surface et les acides volatiles suit l'ordre suivant des contaminants :  $HF > HCl \gg HBr$ . Concernant le substrat recouvert de cuivre, le HF a moins d'affinité mais le classement par contaminant est le même que pour l'aluminium. En revanche, la quantité déposée de HCl et de HBr est proportionnelle aux concentrations dans l'atmosphère et au temps d'exposition. Dans le cas de l'aluminium et du cuivre, des effets très néfastes surviennent en présence d'humidité ou d'eau comme la formation d'acides ou de cuprite menant respectivement à la corrosion du métal ou à la suppression de couches de cuivre. Fontaine *et al.* [22] ont aussi étudié les conséquences d'une contamination acide (HF et HCl) lors d'une étape de fabrication sensible : la formation des vias (Figure 2 et Figure 7a). Durant cette étape, ces mêmes problèmes de corrosion surviennent ainsi que la formation de cristaux. La résistance électrique unitaire de 5000 vias a été mesurée pour différentes concentrations de contaminants et les résultats montrent une variation de 7 à 30 % par rapport à la valeur nominale.

Un dernier paramètre important concernant la Contamination Moléculaire Aéroportée est le temps d'attente des substrats à l'intérieur du FOUP, ce temps est appelé "queue time" [11, 20, 22]. Un FOUP contient jusqu'à 25 substrats et des équipements de production ne traitent qu'un seul substrat à la fois. Les substrats peuvent donc avoir un temps d'attente important, d'un à plusieurs jours, dans le FOUP. Et plus le temps d'attente est long, plus les risques de contamination et leur gravité sont élevés.

Dans le but d'éviter les défauts liés à Contamination Moléculaire Aéroportée, l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) donne des indications de concentrations limites de plusieurs substances pour l'environnement des substrats lors des différentes étapes de production [16]. De manière générale, la concentration totale de molécules acides, basiques ou organiques doit être inférieure à 5 ppbv (parties par milliard volumique). Pour limiter la présence de l'AMC dans les salles propres, il est possible d'utiliser des filtres moléculaires [26] conjointement avec les filtres conventionnels. Il est plus difficile en revanche de limiter la contamination croisée dont les sources sont les substrats, les FOUPs et les étapes de fabrication. Des solutions ont cependant été proposées [11, 20] : optimiser les procédés de traitement pour limiter la contamination provenant des substrats, diminuer les contraintes temporelles entre les étapes de production et décontaminer le FOUP avec ou sans les substrats avant les temps d'attente. Cette dernière solution sera présentée dans la prochaine partie de ce document qui est dédiée aux systèmes de décontamination des FOUPs.

### III.3. Les systèmes de décontamination des FOUPs

Les FOUPs, constitués de matériaux polymères, agissent comme des réservoirs de contaminants et sont impliqués dans la Contamination Moléculaire Aéroportée croisée avec les substrats. Pour pallier à ce problème, des procédés de décontamination ont été développés. Nous avons sélectionné, dans cette partie, trois systèmes de traitement de FOUPs : l'Adixen Pod Regenerator (APR) 4300, l'Adixen Ultra Desorber (AUD) et la série M (M300, M600, M800 et M450) de Brooks, anciennement Dynamic Micro Systems. Ces systèmes ainsi que leur fonctionnement seront décrits et des résultats de traitements, obtenus à partir d'une contamination HF, seront présentés.

Représenté sur la Figure 8, l'Adixen Pod Regenerator (APR) 4300 est le plus simple des trois systèmes de décontamination mais il est le seul à pouvoir traiter un FOUP fermé contenant des substrats [12, 27]. Ses dimensions lui permettent d'accueillir 4 FOUPs/cycle avec 25 substrats/FOUP. Son chargement est manuel et son cycle de fonctionnement est le suivant :

- pompage primaire jusqu'à 1 mbar durant 5 min ;
- pompage secondaire jusqu'à  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar durant une durée variable ( $10^{-3}$  mbar au bout de 1 h) ;
- remplissage au N<sub>2</sub> jusqu'à 1 bar durant 5 min.

Lors du cycle de traitement, la pression, l'humidité et la déformation du FOUP sont contrôlées.



Figure 8 : Systèmes de décontamination adixen : APR 4300 à gauche et AUD à droite

L'Adixen Ultra Desorber (AUD) (Figure 8) dispose du même équipement que l'APR [12], il décontamine 4 FOUPs/cycle vides, avec les portes. Son atout supplémentaire est une lampe infrarouge par FOUP les chauffant à 70 °C. Le cycle de fonctionnement est similaire à celui de l'APR, le système de chauffage se lançant parallèlement au pompage secondaire. Un capteur de température assure le contrôle.

La gamme Brooks (M300, M600, M800) se base sur un principe de fonctionnement similaire mais présentant différentes spécifications [28-29]. Le Brooks M300 est un procédé à chargement manuel contenant quatre colonnes pouvant chacune accueillir deux FOUPs et deux portes, soit une capacité totale de 8 FOUPs/cycle vides et 8 portes. Son cycle de fonctionnement est le suivant :

- lavage et rinçage au jet d'eau déionisée à 50 °C durant 4 min ;
- séchage par centrifugation et un flux d'air à 50 °C durant 35 min ;
- séchage par centrifugation et un flux de N<sub>2</sub> à 50 °C durant 15 min.

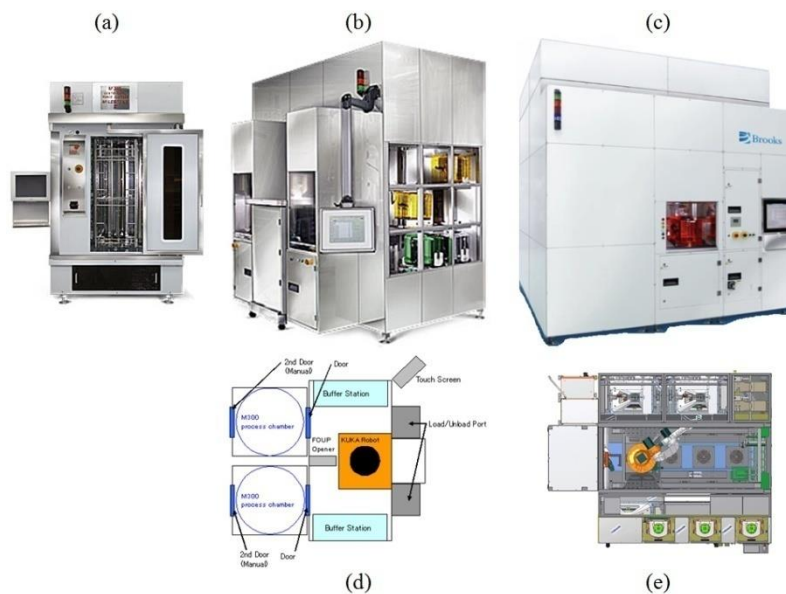


Figure 9 : Systèmes de décontamination Brooks :

(a) M300, (b) M600, (c) M800, (d) et (e) représentation vue de haut M600 et M800

Les M600 et M800 ne sont pas de simples systèmes de décontamination mais des mini-environnements classe ISO 1 assurant la gestion et la décontamination automatiques des FOUPs [28-31]. Ces dispositifs (Figure 9d-9e) contiennent généralement plusieurs sas, des chambres de traitement, des zones tampons et un bras robotique permettant de manipuler le FOUP dans ces différents endroits. Pour décontaminer les FOUPs, le M600 utilise deux chambres de traitement de M300 lui donnant une capacité deux fois supérieure soit 16 FOUPs/cycle vides avec leur porte. Le M800 existe en plusieurs déclinaisons et utilise des chambres de traitements spécifiques à chaque modèle de FOUP [29, 31]. Dans la version haut de gamme, il y a cinq chambres et cinq traitements :

- trois par jet d'eau déionisée avec chauffage infrarouge, centrifugation et flux de gaz ;
- deux par vide secondaire avec chauffage infrarouge et purge au N<sub>2</sub>.

Ce procédé combine séparément les méthodes de décontaminations du M300 et de l'AUD. Chaque chambre est capable d'accueillir 1 FOUP/cycle vide avec sa porte, le constructeur donnant une capacité de 20 FOUPs/heure avec ce modèle [28-29].

En termes de décontamination, le traitement par vide est un procédé intéressant notamment pour les espèces très volatiles ou peu retenues par le matériau. D'après la loi des gaz parfaits, lorsque la pression diminue dans une enceinte à température et à volume constants, le nombre de particules décroît. Parallèlement, il a été vu précédemment que l'adsorption, la désorption et la diffusion de l'AMC étaient liées à la différence de concentration entre l'atmosphère et le matériau. Le vide, créant un fort gradient de concentration, va alors provoquer la désorption du matériau des molécules volatiles [12]. De plus, certains contaminants moléculaires sont à l'état liquide dans les conditions atmosphériques mais en abaissant la pression, leur température d'ébullition diminue [32] ce qui provoque leur vaporisation. Par conséquent, le système de pompage et le vide qu'il induit sont un procédé permettant la décontamination et l'évacuation de l'AMC.

Le traitement thermique est également un procédé efficace. Il peut être direct à partir d'un système de chauffage infrarouge ou bien indirect en utilisant un flux de gaz inerte chaud. Une élévation de la température induit l'augmentation de la diffusion du contaminant dans la matrice polymère et donc sa désorption [12]. D'autre part, l'accroissement de la température entraîne une hausse de la pression de vapeur saturante des contaminants [32] menant à leur vaporisation. Si le vide est couplé à la température comme c'est le cas pour les systèmes AUD et M800, la majorité des contaminants considérés sont à l'état gazeux.

Dans les procédés de la série M de Brooks, l'eau déionisée va réagir chimiquement avec les molécules contaminantes en surface. Un exemple de réaction est la protonation de l'eau par un acide provoquant la dissolution de celui-ci :



Les efficacités de décontamination de ces procédés sont des données difficiles à déterminer et non-communicées par les fabricants. En effet, les concentrations en production sont variables, aucun protocole de contamination normalisé n'existe et le nombre de contaminants moléculaires est important.

Toutefois, Nguyen [12] a étudié l'efficacité de l'APR, l'AUD et du M300 pour traiter des FOUPs contaminés au HF en proche surface et en volume. Pour une contamination en proche surface, le M300 et dans une moindre mesure l'AUD sont très efficaces. En volume, l'AUD est plus efficace à cause d'une température de 20 °C supplémentaire, multipliant par deux le coefficient de diffusion. L'APR, n'utilisant qu'un traitement par vide, est le moins efficace des trois systèmes. Malgré tout, il offre la possibilité de traiter le FOUP et ses substrats simultanément au préalable des temps d'attente, augmentant ainsi les rendements de fabrication de 7 % [20].



### III.4. Synthèse de la contamination et de la décontamination moléculaires

Dans cette partie, nous avons synthétisé les connaissances et les travaux présents dans le domaine de la Contamination Moléculaire Aéroportée et de sa décontamination. L'AMC consiste en la présence, dans l'atmosphère d'une salle propre, de substances moléculaires qui induisent des effets néfastes sur les produits, les procédés ou l'équipement de la salle propre. Dans le domaine de la microélectronique, l'AMC affecte directement ou indirectement la fabrication des composants provoquant une perte économique pour le fabricant.

L'AMC concerne une trentaine de contaminants moléculaires, de 0,1 à 1 nm et de 20 à 400 g/mol. Elle provient de multiples sources comme les substances chimiques utilisées, l'atmosphère terrestre renouvelant celle de la salle propre, le dégazage de matériaux, la résine photosensible, les personnes, etc. . Une autre source très importante et mise en évidence est l'utilisation de FOUPs.

En effet, lors de stockage de substrats dans un FOUP après une étape critique, les substrats peuvent transmettre l'AMC à d'autres substrats et au FOUP. Le gradient de concentration des contaminants entre l'atmosphère du FOUP et le cœur des matériaux va mener à leur adsorption et à leur diffusion dans les matériaux du FOUP. Lorsque l'atmosphère du FOUP est renouvelée, le processus inverse se produit, les contaminants moléculaires diffusent et désorbent des matériaux vers l'atmosphère du FOUP. Ces cinétiques d'adsorption, de désorption et de diffusion des contaminants moléculaires dans une matrice polymère dépendent du polymère, du contaminant, de la température, de l'humidité et de la pression. Rappelons que les étapes critiques, comme la gravure et le décapage, sont des étapes de fabrication qui vont laisser des contaminants moléculaires volatiles à la surface des substrats.

Les défauts observés sur les substrats sont nombreux : corrosion des interconnexions et du silicium polycristallin, formation de cristaux, "Haze", "T-topping", etc. . Globalement, ces défauts vont dégrader les performances des composants fabriqués et donc engendrer une perte économique pour le fabriquant.

Pour lutter contre la contamination moléculaire croisée causée par les FOUPs, plusieurs procédés de décontamination ont été développés. Ces procédés utilisent le vide, le chauffage et de l'eau déionisée à 50 °C. Le vide crée un gradient de concentration, le chauffage augmente la diffusion des contaminants dans les matrices polymères et l'eau déionisée réagit chimiquement. De plus, la diminution de la pression et l'augmentation de la température provoque la vaporisation des contaminants moléculaires. Testées avec des FOUPs contaminés au HF, l'eau déionisée est efficace pour une contamination en proche surface, le chauffage pour une contamination en volume et le vide est le moins efficace des trois technologies.



## IV. Plasmas à basse pression et applications

### IV.1. Introduction

Le plasma, quatrième état de la matière, est un gaz ionisé macroscopiquement neutre auquel de l'énergie est apportée. Cette énergie peut être thermique, lumineuse ou cinétique. L'apport d'énergie crée la dissociation, l'excitation et l'ionisation des atomes et des molécules présents dans le gaz. Cela génère de nombreux types de particules : électrons, ions, états radiatifs, états métastables et radicaux libres. Une grandeur utilisée pour caractériser les plasmas est le degré d'ionisation :

$$\alpha = \frac{n}{n_0 + n} \quad (2)$$

avec :

$$n = n_i^+ = n_e + n_i^- \quad (3)$$

où : -  $\alpha$  est le degré d'ionisation ;

-  $n_i^+$ ,  $n_e$  et  $n_i^-$  sont respectivement la densité d'ions positifs, la densité électronique et la densité d'ions négatifs en  $\text{m}^{-3}$  ;

-  $n_0$  est la densité d'atomes ou de molécules neutres en  $\text{m}^{-3}$ .

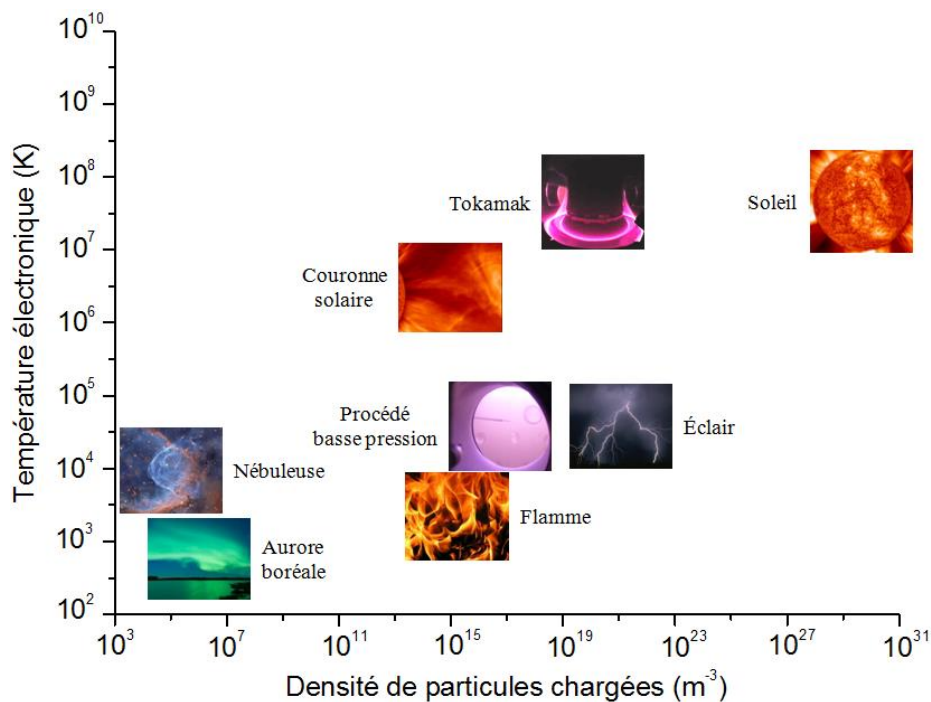


Figure 10 : Classification des plasmas

Il représente la proportion de particules chargées par rapport aux particules neutres. Sa valeur est comprise entre  $10^{-10}$  et 1. Nous pouvons effectuer une première classification : les plasmas froids et les plasmas chauds (Figure 10). Les exemples les plus communs de plasmas chauds sont le Soleil et les plasmas de fusion nucléaire dont le degré d'ionisation est proche de 1. Ces plasmas ne seront pas abordés dans ce manuscrit.

Parmi les plasmas froids ( $\alpha < 10^{-2}$ ), deux types se distinguent à nouveau : les plasmas thermiques et les plasmas hors-équilibre. Les plasmas thermiques sont souvent générés à une pression supérieure ou égale à 1 bar et possèdent un degré d'ionisation compris entre  $4 \cdot 10^{-7}$  et  $4 \cdot 10^{-3}$  [33-35]. Les électrons sont nombreux, le milieu est très collisionnel et la relation suivante est admise :

$$T_e \approx T_g \approx T_i \quad (4)$$

- où :
- $T_e$  est la température électronique en K ;
  - $T_g$  est la température du gaz en K ;
  - $T_i$  est la température ionique en K.

Les plasmas thermiques sont souvent considérés à l'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) c'est-à-dire que, dans une portion infinitésimale du plasma, les électrons, les ions et les atomes ou molécules du gaz ont une température équivalente. Cette température, comprise entre  $10^4$  et  $5 \cdot 10^4$  K, permet des applications comme la métallisation [36-38], la découpe de métaux [35, 39, 40] et le traitement des déchets [41-43]. En revanche, il est difficile de traiter des matériaux thermosensibles comme les polymères. Pour cette raison, les plasmas thermiques ne seront pas étudiés dans ce manuscrit.

Les plasmas hors-équilibre sont produits à une pression inférieure ou égale à 1 bar et ont un degré d'ionisation compris entre  $4 \cdot 10^{-8}$  et  $3 \cdot 10^{-3}$  [33, 34, 44, 45]. Leur appellation vient de la relation suivante :

$$T_e \gg T_g \approx T_i. \quad (5)$$

Alors que la température électronique est comprise entre  $10^4$  et  $10^5$  K, la température des particules lourdes est d'environ 300 à 500 K ce qui permet de nombreuses applications dont traiter des matériaux thermosensibles. Parmi ces très nombreuses applications, citons l'éclairage [34], le dépôt de couches minces [34, 46], la gravure sub-micrométrique [34, 46] et la propulsion des satellites [34, 46]. Dans le cadre de ce travail, nous étudions les plasmas hors-équilibre à basse pression.

Dans cette partie IV, nous allons nous intéresser aux interactions physico-chimiques des plasmas à basse pression avec des surfaces solides. Nous aborderons ensuite les applications de ces plasmas sur les surfaces solides puis nous conclurons. Cette partie permettra ainsi de souligner le choix d'étudier les plasmas à basse pression pour la décontamination moléculaire.

## IV.2. Interactions physico-chimiques d'un plasma à basse pression avec des surfaces solides

Avant de discuter des différentes interactions physico-chimiques, nous allons approfondir l'une d'entre elles : l'adsorption et la désorption. L'adsorption est une interaction qui peut se produire entre une particule (atome, molécule, ion ou radical libre) en phase gazeuse et une surface solide. Elle se différencie en deux types : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [47, 48]. La désorption est le processus inverse et consiste en la séparation de la particule avec la surface.

La physisorption résulte des forces de van der Waals, forces induites par des interactions électrostatiques entre les particules. L'énergie que nécessite la désorption est relativement faible, de 0,01 à 0,25 eV d'après Lieberman et Lichtenberg [47] et 0,01 à 0,2 eV d'après Marinov [48]. En plus de pouvoir désorber, une particule physisorbée peut diffuser parallèlement à la surface, sauter d'un puits de potentiel à un autre [47, 48]. Cette diffusion sur la surface demande moins d'énergie que la désorption, deux fois moins dans le cas de Marinov [48].

La chimisorption découle d'une liaison chimique entre les particules, elle peut être covalente ou ionique. L'énergie nécessaire à la désorption est importante, de 0,4 à 4 eV d'après Lieberman et Lichtenberg [47] et 0,4 à 8 eV d'après Marinov [48].

L'adsorption d'une surface dépend principalement de sa structure (cristalline ou non), de sa rugosité et de la température. Il est important de rappeler que dans notre cas, nous avons des matériaux polymères (PC et PEEK). Pour ces matériaux, Nguyen [12] souligne que des molécules en phase gazeuse (HF et HCl), après adsorption à la surface, sont capables de se solubiliser et de diffuser dans la matrice polymère.

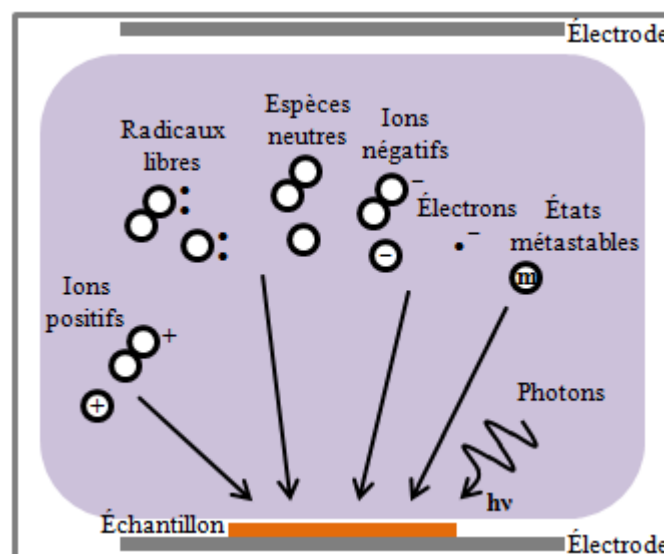


Figure 11 : Représentation des interactions possibles d'un plasma hors-équilibre avec une surface solide

### IV.2.1. Interactions des ions positifs

Les ions positifs jouent un rôle important dans les réactions avec la surface. Avec une masse supérieure à celle des éléments de la surface ( $m_{Ar} > m_O, m_C, m_H$ ), ils transmettent plus de la moitié de leur énergie cinétique lors d'une collision élastique avec elle. Ils peuvent aussi effectuer des collisions inélastiques avec la surface en fonction de leur énergie cinétique.

En-dessous de 10 eV, les ions positifs peuvent être réfléchis, neutralisés (recombinaison aux parois), adsorbés (physisorption ou chimisorption) ou provoquer la désorption de la surface [47]. D'après Lambaré [49], la structure des polymères (amorphe ou semi-cristalline) et les énergies de liaisons de ceux-ci [50, 51], les ions positifs dans cette gamme d'énergie peuvent aussi mener à la dissociation des molécules, à l'ouverture de liaisons. À plus haute énergie, entre 10 et 1000 eV, la scission des liaisons est élevée, les ions positifs peuvent aussi pulvériser des atomes constituant la surface et s'implanter dans les premières couches atomiques [47, 49]. Au-dessus de 1000 eV, l'implantation des ions dans le matériau est importante et profonde [47, 49]. Lambaré [49] ajoute que selon l'énergie des ions, trois régimes de collision peuvent avoir lieu : le régime de collision unique, la cascade collisionnelle et l'échauffement local.

Si les ions positifs sont moléculaires, leur collision avec la surface peut provoquer leur dissociation puis leur réflexion ou leur adsorption [47]. Ce phénomène dépend de l'énergie de liaison de l'ion moléculaire et de son énergie cinétique. D'après Lieberman et Lichtenberg [47], pour une énergie cinétique quatre à cinq fois supérieure à l'énergie de liaison, plus de la moitié des ions moléculaires sont fragmentés.

### IV.2.2. Interactions des radicaux libres et des espèces neutres

Les radicaux libres et les espèces neutres ont un rôle primordial dans les réactions avec la surface. Les radicaux libres, qui ont leur couche de valence non-remplie, peuvent être chimisorbés selon les éléments constituant la surface. Cette chimisorption peut conduire à la fonctionnalisation de la surface [49, 52] ou à la formation de molécules volatiles qui, par leur désorption de la surface, vont graver le matériau [49, 52-54]. Pour les polymères par exemple, l'oxygène peut former des molécules volatiles telles que le CO, le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O [55].

Comme les ions positifs, les radicaux libres et les espèces neutres ont des masses équivalentes à celles soit des atomes soit des molécules, selon leur nature. Leurs effets collisionnels avec la surface en fonction de leur énergie cinétique sont donc les mêmes que ceux des ions positifs [47]. Par contre, les radicaux libres et les espèces neutres ne sont pas des particules chargées, elles ne sont pas accélérées par les champs électriques. Nous considérerons donc leurs effets collisionnels avec la surface comme négligeable devant leurs effets chimiques (chimisorption).

### IV.2.3. Interactions des ions négatifs et des électrons

À l'exception de gaz électronégatifs ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc.), la présence d'ions négatifs dans le plasma est négligeable. N'utilisant pas comme gaz principal un gaz électronégatif, nous n'approfondirons pas l'effet des ions négatifs sur la surface.

Pour les électrons, le transfert de l'énergie cinétique lors d'une collision élastique avec la surface est négligeable car  $m_e$  est inférieure à  $m_O$ ,  $m_C$  et  $m_H$ . À plus haute énergie par contre, ils effectuent des collisions inélastiques avec la surface qui peuvent provoquer la scission de liaisons des polymères.

Ajoutons qu'en l'absence de polarisation de l'échantillon, la surface est au potentiel flottant. Ce potentiel étant inférieur à celui du plasma, les particules chargées négativement sont repoussées des parois [54].

### IV.2.4. Interactions des photons

Les interactions des photons avec la surface des polymères sont non-négligeables. Deux domaines de longueur d'onde sont considérés dans ces interactions : les infrarouges et les ultraviolets [49, 56]. Les émissions infrarouges peuvent être absorbées et dissipées sous forme thermique dans le polymère [49]. Rappelons que cet effet est actuellement utilisé pour accélérer la désorption des FOUPs dans des procédés de décontamination moléculaire. L'énergie importante des émissions ultraviolettes est dommageable pour la surface des polymères. Elles donnent lieu à des scissions de liaisons et à la réticulation des polymères, à la surface et jusqu'à quelques nanomètres au-dessous [49, 56]. La gravure provoquée par les émissions ultraviolettes dépend des éléments constituant la surface, eux-mêmes déterminants aussi le coefficient d'absorption des émissions dans ce domaine spectral [56].

### IV.2.5. Interactions des états atomiques métastables

Concernant les effets des états métastables sur les surfaces solides, lorsque leur énergie est suffisante, Lieberman et Lichtenberg [47] rapportent qu'ils produisent très efficacement de l'émission secondaire avec les métaux. Pour les polymères, Egitto et Matienzo [57] notent comme réactions possibles la scission de liaisons, la réticulation ou la désaturation qui seraient induites par les rayonnements ionisants ou par l'interaction des métastables. Ils soulignent dans leur article que les énergies des états métastables atomiques de l'hélium, du néon et de l'argon sont chacune supérieure aux énergies de liaisons C-C (3,6 eV), C-O (3,7 eV), C-H (4,3 eV), C-F (5 eV) et C=O (7,7-8,3 eV) [50, 51].

### IV.3. Applications des plasmas à basse pression

L'une des applications des plasmas à basse pression sur les surfaces polymères est la modification chimique de la surface [49, 58-65]. Utilisée dans plusieurs domaines, elle est employée par exemple pour l'adhésion de couches inorganiques (Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>x</sub>, etc.) dans l'agroalimentaire [63, 64] et dans la microélectronique [66].

Lambaré [49], qui a utilisé une source RF-CCP à 60 W, 0,2 Pa et 20 cm<sup>3</sup>/min, a étudié l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et le PEEK sous forme de film et de plaque. Elle a ainsi observé que le traitement plasma augmente l'énergie de surface qu'il soit effectué avec de l'argon, du diazote, du dioxygène ou des mélanges Ar/N<sub>2</sub> et Ar/O<sub>2</sub>. Cette augmentation est induite par la composante polaire avec la chimisorption de groupes polaires azotés ou oxygénés. Lorsque le traitement est effectué au diazote ou au dioxygène, ces espèces sont amenées par le plasma. Quand il est réalisé à l'argon, les groupes polaires sont dus à la présence de radicaux de surface venant de scissions de liaisons (ions positifs, émissions ultraviolettes et états métastables atomiques). Lors de la remise à l'air de l'échantillon, les radicaux de surface vont réagir avec les molécules présentes dans l'air comme le diazote et le dioxygène. Ce phénomène a aussi été observé dans d'autres travaux [59, 65]. Approfondissant son étude à l'argon par des mesures de spectrométrie photoélectronique X (XPS), Lambaré [49] a finalement conclu que l'augmentation de l'énergie de surface provient de l'accroissement du nombre de liaisons O–C=O. La présence de groupes oxygénés à la surface du polymère peut améliorer l'adhésion de couches inorganiques.

Bichler *et al.* [63], qui ont utilisé une source MW jusqu'à 2,5 kW à 2,2 Pa de dioxygène, ont étudié le polytéréphtalate d'éthylène (PET), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polypropylène bi-orienté (BOPP) sous forme homopolymère et copolymère. Comme Lambaré [49], ils ont remarqué par XPS la création de groupes oxygénés et une augmentation de l'énergie de surface avec le traitement. Sur le BOPP, cela mène à une adhésion des couches Al jusqu'à sept fois supérieure et à une perméabilité au dioxygène réduite d'un facteur vingt-deux. Par contre, l'adhésion des couches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le BOPP n'est pas modifiée avec le traitement. Ils soulignent alors que les forces d'adhésion dépendent à la fois des couches déposées (ici Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>x</sub>) et des substrats (ici PET, PVC et BOPP). Ils ont déduit que l'adhésion des couches Al provient de la formation de liaisons C–O–Al et que la perméabilité au dioxygène dépend de la topographie de la surface. Ils ont finalement conclu que leurs conditions expérimentales optimales sont à basse puissance et à basse pression.

En plus de montrer des modifications chimiques de surface similaires, plusieurs de ces travaux [49, 58, 59, 64, 65] ont mis en avant que la rugosité n'est pas altérée au contraire elle est améliorée.

Une autre application concerne le nettoyage des contaminants organiques et inorganiques sur des surfaces organiques et inorganiques [61, 67-76]. Par exemple, ce nettoyage s'emploie dans le domaine médical [67-70, 72] et en microélectronique [74-76].

Dans le domaine médical, les plasmas à basse pression sont utilisés pour les prothèses et les implants dentaires. Kasemo et Lausmaa [68] rapportent que l'utilisation de nouveaux détergents ou de solvants pour la fabrication de ces outils médicaux peut laisser en surface différents types de contaminants dans différentes quantités. Ces contaminants peuvent être retirés par plasma grâce aux ions positifs qui ont une énergie cinétique suffisante pour retirer les atomes et les molécules adsorbés ou constituants la surface [68]. Avec une source CCP à 75 W dans l'argon à basse pression (Diener electronic GmbH + Co. KG), Canullo *et al.* [72] ont traité des implants dentaires en titane pour éviter des complications observées avec les procédures habituelles de nettoyage par vapeur. Ces complications sont induites par la présence sur la surface de microparticules d'usure de titane, de traces de carbone et d'aluminium dues à l'huile utilisée durant la personnalisation de l'implant [72]. Canullo *et al.* ont montré que l'utilisation d'un plasma sur la surface du titane peut retirer des contaminations organiques et inorganiques, protéger de la corrosion et augmenter l'énergie de surface [71, 72]. D'après leur étude sur des patients, le traitement par plasma des implants dentaires pourrait être favorable mais ils soulignent que les travaux méritent d'être approfondis. Auparavant, Baier *et al.* [67] ont jugé efficace le traitement par plasma pour le nettoyage, la stérilisation de surfaces inorganiques et l'augmentation de l'énergie de surface menant à une meilleure adhésion cellulaire.

Sur des surfaces de polymères, Gomathi *et al.* [70] ont rapporté que le traitement par plasma permet de nettoyer les contaminants comme les polluants atmosphériques, les empreintes digitales, les couches d'oxyde, les couches de surface faiblement liées et d'autres additifs de surface. Ils ont mis en avant que le choix du gaz pour le nettoyage par plasma dépend à la fois de la nature des contaminants (organiques ou inorganiques) et de la surface. En effet, il est possible de retirer les contaminations par simple pulvérisation avec un gaz noble, par oxydation de contaminants organiques avec un oxydant ou par réduction d'oxydes ou de sulfures avec un réducteur [70]. Sur ce sujet, Hess et Reinhardt [77] ont dressé le Tableau 4.

Oxydant	Réducteur	Inerte	Réactif
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	CF <sub>4</sub>
O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Ar	NF <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>

Tableau 4 : Catégories de gaz utilisés pour les procédés de décapage et de nettoyage [77]



En microélectronique, les traitements par plasma sont utilisés pour nettoyer le SiOCH des résidus de gravure [74-76]. Fu *et al.* [74] ont comparé trois solutions technologiques : un plasma RF de diffusion entre 27 et 53 Pa (100 % H<sub>2</sub>), un plasma RF de diffusion entre 27 et 53 Pa (99 % H<sub>2</sub> + 1 % d'oxydant) et une source RF-CCP à 8 Pa (95 % He + 5 % H<sub>2</sub>). Parmi les trois traitements sur trois films de polymères, ils ont observé que seul celui au H<sub>2</sub> pur ne modifie pas la valeur de la constante diélectrique. Parallèlement, Fu *et al.* [74] ont montré que ce traitement augmente l'énergie de surface, la surface devient plus hydrophile. D'après leurs mesures, cet accroissement est moins important quand le gaz utilisé est un mélange He/H<sub>2</sub> ou Ar/H<sub>2</sub>. Fu *et al.* [74] ont déclaré que les radicaux libres d'hydrogène peuvent réduire l'oxyde de cuivre (CuO) et nettoyer les résidus de gravure (C, Si, O et F) par la formation de molécules volatiles. Le problème du H<sub>2</sub> est sa faible vitesse de gravure de la résine photosensible mais celle-ci peut être améliorée avec un mélange He/H<sub>2</sub>. Finalement, Fu *et al.* [74] ont conclu que leur plasma RF de diffusion au H<sub>2</sub> pur est efficace avec une vitesse de gravure de la résine photosensible égale à 200 nm/min et une bonne sélectivité entre la résine et le SiOCH.

Shoeb *et al.* [75, 76] ont comparé numériquement l'utilisation des mélanges Ar/O<sub>2</sub> (75 %/25 %) et He/H<sub>2</sub> (5 %/95 %) pour le nettoyage du SiOCH (résidus CF<sub>x</sub>) en RF-ICP à 300 W, 1,33 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min avec une polarisation RF égale à 20 V. Shoeb *et al.* [75] ont montré que le traitement par plasma de O<sub>2</sub> enlève le -CH<sub>3</sub> (hydrophobe) de -SiO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> et le remplace par -SiO<sub>2</sub>-OH (hydrophile) menant à l'adsorption d'eau. Le -CH<sub>3</sub> est enlevé par la formation de différentes molécules volatiles : CO, CO<sub>2</sub>, OH et H<sub>2</sub>O. Avec le mélange He/H<sub>2</sub>, la principale molécule volatile formée est le CH<sub>4</sub> et quand les groupes -CH<sub>3</sub> sont enlevés, d'autres espèces hydrogénées hydrophobes les remplacent [75]. D'après Shoeb *et al.* [75, 76], le traitement avec le mélange He/H<sub>2</sub> est beaucoup moins agressif que celui avec le mélange Ar/O<sub>2</sub> car le SiOCH adsorbe moins d'eau après traitement et la constante diélectrique augmente moins. Enfin, ils ont souligné que les radicaux libres et les photons d'une longueur d'onde inférieure à 140 nm jouent un rôle majeur dans la dégradation du SiOCH. D'après cela, ils ont conseillé un nettoyage par plasma avec peu d'oxygène radicalaire et de photons qui pénètrent profondément dans le matériau.

#### IV.4. Synthèse des plasmas à basse pression

En résumé, nous avons rappelé qu'il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Tandis que la première est due aux forces de van der Waals, la seconde résulte d'une liaison chimique (covalente ou ionique). L'énergie nécessaire pour la désorption dans le cas de la chimisorption (0,4-8 eV) est alors supérieure à celle pour la physisorption (0,01-0,25 eV).



Selon leur énergie cinétique, les ions positifs ont différentes interactions avec la surface d'un polymère : leur réflexion, leur neutralisation, leur adsorption, la désorption de la surface, la scission de liaisons, la pulvérisation d'éléments constituant la surface et leur implantation. Si les ions positifs sont moléculaires, ils peuvent être fragmentés sur la surface.

Les radicaux libres et les espèces neutres peuvent être adsorbés chimiquement par la surface. Cela peut mener à la fonctionnalisation de la surface ou à la formation de molécules volatiles qui, par leur désorption, vont graver le polymère. L'énergie cinétique des radicaux libres et des espèces neutres étant faible, leurs effets collisionnels avec la surface est négligeable devant leurs effets chimiques (chimisorption).

Nous n'avons pas approfondi les interactions des ions négatifs avec la surface car, dans cette étude, nous n'utiliserons pas comme gaz principal un gaz électronégatif. Les électrons quant à eux peuvent provoquer la scission de liaisons en surface du polymère.

En ce qui concerne l'interaction des photons, le rayonnement émis dans l'infrarouge va être absorbé et dissipé sous forme thermique tandis que celui émis dans l'ultraviolet provoque la scission de liaisons et la réticulation du polymère en proche surface.

Les états métastables atomiques des gaz nobles provoquent l'émission secondaire pour les métaux, la scission de liaisons et la réticulation pour les polymères. En effet, leur énergie est supérieure à celles des liaisons constituant les polymères.

Nous avons vu que ces interactions sont utilisées pour améliorer l'adhésion par la modification chimique de la surface. Le traitement d'une surface par plasma mène généralement à l'augmentation de l'énergie de la surface c'est-à-dire à l'hydrophilie. Dans les exemples présentés, le traitement de la surface des polymères provoque la chimisorption d'espèces polaires oxygénées (C–O, C=O et O–C=O) provenant de la scission des liaisons et de l'exposition soit à de l'oxygène radicalaire, soit à l'atmosphère. Selon les éléments déposés et le substrat, cette adsorption d'espèces polaires oxygénées peut améliorer l'adhésion des couches inorganiques par la formation de liaisons chimiques. Globalement, la rugosité des polymères est meilleure après un traitement par plasma s'il n'est pas trop long et pas trop réactif.

Les interactions des plasmas à basse pression avec une surface solide sont aussi utilisées pour la nettoyer. D'après les travaux exposés, les contaminants organiques et inorganiques peuvent être retirés des surfaces organiques et inorganiques. Il est possible de retirer les contaminations par pulvérisation avec un gaz noble, par oxydation avec un oxydant ou par réduction avec un réducteur. Pour éviter d'endommager le polymère cependant, il est nécessaire que les flux d'oxygène radicalaire et d'ultraviolet sur la surface soient limités.

## V. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté le contexte et l'état de l'art de ce travail. Nous avons introduit le contexte globale où nous avons vu que les salles propres sont primordiales pour limiter la contamination dans des activités sensibles comme la microélectronique. Plus la concentration de particules est faible, plus la salle est propre et plus elle est onéreuse. Pour limiter les coûts des sites de production, les fabricants de la microélectronique ont adopté l'utilisation des Front Opening Unified Pods (FOUPs). Le problème majeur des FOUPs est qu'ils véhiculent la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) à travers les étapes de fabrication. Capable de se déplacer dans l'atmosphère ambiante, l'AMC abaisse le rendement de production du fabricant et donc crée une perte économique. Afin d'éviter l'AMC transmise par les FOUPs, plusieurs systèmes de décontamination des FOUPs ont été développés. Cependant, utilisés pour le nettoyage de surface en microélectronique, les plasmas hors-équilibre à basse pression ne sont pas employés dans ces systèmes de décontamination. Pour aborder cette étude innovante, nous avons décrit trois points importants de ce contexte : les FOUPs, l'AMC associée à sa décontamination et les plasmas à basse pression.

Les FOUPs sont des containers en polymères permettant le stockage et le transport des substrats d'une salle propre à une autre ou d'un équipement de production à un autre. Par conséquent, un FOUP et ses substrats partagent la même atmosphère plus ou moins longtemps. Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement au F300 AutoPod® fabriqué par Entegris qui sont capables d'accueillir 25 substrats de 300 mm. Ces FOUPs sont constitués de deux matériaux : du polycarbonate mélangé à un additif pour filtrer les UV et du STAT-PRO® 3000 qui est un mélange de polyétheréthércétone et de fibres de carbone. Ces mini-environnements ISO 2 n'induisent donc pas de contamination métallique mais peuvent conduire à l'AMC croisée.

L'AMC concerne une trentaine de substances moléculaires qui vont avoir des effets néfastes sur le produit, les procédés ou l'équipement des salles propres. Ces effets néfastes s'observent sur les composants fabriqués dont les performances vont être dégradées menant finalement à une perte économique pour le fabricant. Provenant de multiples sources, l'AMC est fortement induite par l'utilisation de FOUPs via la contamination croisée. Les FOUPs peuvent en effet devenir des réservoirs de contaminants moléculaires à la suite d'étapes critiques où des substrats vont y être insérés. Afin d'éviter l'AMC croisée, plusieurs systèmes de décontamination des FOUPs ont été développés. Ces systèmes utilisent le vide pour provoquer un gradient de concentration, le chauffage pour accélérer la diffusion dans la matrice polymère et l'eau déionisée pour réagir chimiquement.

Les plasmas hors-équilibre à basse pression sont constitués d'électrons, d'ions, d'espèces neutres, de radicaux libres, d'états métastables atomiques et génèrent des photons. Par conséquent, ils vont avoir beaucoup d'interactions avec les surfaces solides. Selon leur énergie cinétique, les ions positifs sont réfléchis, neutralisés, adsorbés, font désorber la surface, cassent des liaisons, pulvérisent des éléments de la surface ou s'implantent dans le matériau. Les radicaux libres et les espèces neutres peuvent être adsorbés chimiquement par la surface ce qui la fonctionnalise ou la grave. En ce qui concerne les particules chargées négativement, les électrons peuvent provoquer des scissions de liaisons et nous n'avons pas approfondi les ions négatifs car nous n'utiliserons pas un gaz électronégatif comme gaz principal. Tandis que le rayonnement infrarouge est absorbé et dissipé sous forme thermique, le rayonnement ultraviolet mène à la scission de liaisons et à la réticulation de certains polymères. Avec une énergie importante pour les gaz nobles, les états métastables ont la capacité d'induire l'émission secondaire pour les métaux, la scission de liaisons et la réticulation pour les polymères.

Ces multiples interactions offrent de nombreuses applications pour le traitement de surface dont la modification de l'adhésion et le nettoyage. En effet, l'état de l'art effectué montre que des groupes oxygénés ou hydrogénés peuvent être créés en surface menant respectivement à l'hydrophilie et l'hydrophobie. Nous avons aussi observé que les surfaces organiques et inorganiques peuvent être nettoyées des contaminants organiques et inorganiques. Ce nettoyage peut s'effectuer par pulvérisation avec un gaz noble, par oxydation avec un oxydant et par réduction avec un réducteur. Ces traitements peuvent être obtenus sans dégrader la surface des polymères s'ils ne sont ni trop long, ni trop agressif comme peu d'oxygène radicalaire et de rayonnement ultraviolet. Dans ce cas, les traitements par plasma tendent même à améliorer la rugosité des polymères.

La présentation du contexte et de l'état de l'art nous permet de voir l'intérêt d'étudier les plasmas hors-équilibre à basse pression pour la décontamination moléculaire des FOUPs. En effet, l'AMC concerne une trentaine de molécules organiques et inorganiques qui doivent être retirées de la surface des polymères des FOUPs. D'après l'état de l'art, il serait préférable d'utiliser un gaz noble mélangé à la fois à un oxydant et à un réducteur. Les sources RF-ICP, RF-CCP et MW sont employées avec parfois une association entre RF-ICP+RF-CCP. Toutefois, il faut limiter la présence d'oxygène radicalaire et de rayonnement ultraviolet pour éviter d'endommager les polymères constituant les FOUPs. Il faut également restreindre l'énergie des ions positifs pour favoriser la désorption et éviter la pulvérisation.

---

# Bibliographie

---

- [1] International Standard Organization. *ISO 14644: Cleanrooms and associated controlled environments* [Norme internationale ISO 14644]. Genève : ISO, 1999, 384 p.
- [2] Addison Engineering, Inc. *About Wafers*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.addisonengineering.com/about-wafers.html> (Consulté le 14/05/2015)
- [3] LE TIEC Y. *Chimie en microélectronique*. Paris : Lavoisier, 2013, 384 p.
- [4] NAINANI, A. *Front End Of Line : Part 1*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=4Sf9kUU0GN8> (Consulté le 08/05/2015).
- [5] NAINANI, A. *Front End Of Line : Part 2*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=O9AZ5sqpynY> (Consulté le 08/05/2015).
- [6] NAINANI, A. *Front End Of Line : Part 3*. [en ligne]. Disponible sur : [https://www.youtube.com/watch?v=bNDrxrWO\\_ss](https://www.youtube.com/watch?v=bNDrxrWO_ss) (Consulté le 08/05/2015).
- [7] NAINANI, A. *Back End Of Line : Part 1*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=dfxDakaX1WA> (Consulté le 08/05/2015).
- [8] NAINANI, A. *Back End Of Line : Part 2*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=JoNpg5g3Hkc> (Consulté le 08/05/2015).
- [9] GALE G. W., SMALL R. J., REINHARDT K. A. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology 2<sup>nd</sup> edition*. ed K A Reinhardt and W Kern. Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008, p. 201-265.
- [10] VITIELLO J. *Étude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 nm et 32 nm*. [en ligne]. Thèse de doctorat en Électronique, Électrotechnique et Automatique. INSA Lyon, 2006, 199 p. Format PDF. Disponible sur : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2006ISAL0097/these.pdf> (Consulté le 12/05/2015).
- [11] NGUYEN T. Q., FONTAINE H., BORDE Y., *et al.* Identification and quantification of FOUP molecular contaminants inducing defects in integrated circuits manufacturing. *Microelectronic Engineering*, 2013 ; vol. 105, p. 124-129.
- [12] NGUYEN T. Q. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. [en ligne]. Thèse de doctorat en Terre, Univers, Environnement. Université de Grenoble, 2012, 273 p. Format PDF. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00859687/document> (Consulté le 18/05/2015).
- [13] Entegris. *F300 AutoPod® Wafer Carrier – Entegris*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.entegris.com/resources/assets/1310-6073-0512.pdf> (Consulté le 19/05/2015).

- [14] MIKKELSEN K., NIEBELING T. Characterizing FOUPs and evaluating their ability to prevent wafer contamination. *MICRO-SANTA MONICA*, 2001 ; vol. 19, p. 77-79.
- [15] BEARDA T., MERTENS P. W., BEAUDOIN S. P. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology 2<sup>nd</sup> edition*. ed K A Reinhardt and W Kern, Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008, p. 93-164.
- [16] International Technology Roadmap for Semiconductors. *ITRS Report 2011 Edition: Technology Requirements for Wafer Environmental Contamination Control*. [en ligne]. Disponible sur : [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CCYQFjADahUKEwi8tdGxt9PIAhXJ1RoKHZaJChI&url=http%3A%2F%2Fwww.itrs.net%2FITRS%25201999-2014%2520Mtgs%2C%2520Presentations%2520%26%2520Links%2F2011ITRS%2F2011Tables%2FYield\\_2011Tables.xlsx&usg=AFQjCNFGiKVYx3fbufor2wiezi0\\_3V63jQ&bvm=bv.105454873,d.2s&cad=rja](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CCYQFjADahUKEwi8tdGxt9PIAhXJ1RoKHZaJChI&url=http%3A%2F%2Fwww.itrs.net%2FITRS%25201999-2014%2520Mtgs%2C%2520Presentations%2520%26%2520Links%2F2011ITRS%2F2011Tables%2FYield_2011Tables.xlsx&usg=AFQjCNFGiKVYx3fbufor2wiezi0_3V63jQ&bvm=bv.105454873,d.2s&cad=rja) (Consulté le 23/10/2012).
- [17] International Standard Organization. *ISO 14644-8: Cleanrooms and associated controlled environments - Part 8: Classification of airborne molecular contamination* [Norme internationale ISO 14644-8]. Genève : ISO, 2006, 22 p.
- [18] SEMI International Standards. *SEMI F21-95: Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments* [Norme internationale SEMI F21-95]. San José, USA : SEMI, 1995.
- [19] SEMI International Standards. *SEMI F21-1102: Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments* [Norme internationale SEMI F21-1102]. San José, USA : SEMI, 2002.
- [20] LE GUET C. *Les utilisations du vide pour la désorption de surface dans la microélectronique*. [en ligne]. 29/09/2010, Lille. [Disponible sur : <http://rtvide.cnrs.fr/IMG/pdf/Desorption-de-surface-microelectronique-Lille-2010.pdf> (Consulté le 15/07/2015).
- [21] GONZÁLEZ-AGUIRRE P. *Molecular contamination and FOUPs: Comparison of sorption and outgassing ability of the different Entegris FOUPs materials*. [en ligne]. LETI Innovations days, 25/06/2013, Grenoble. Disponible sur : [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCAQFjAAahUKEwjG177E5dPIAhXEthoKHX0xBo8&url=http%3A%2F%2Fwww.leti-innovationdays.com%2Fpresentations%2FAnnualReview%2FJ2SessionD%2F03\\_Gonzalez\\_MolecularContaminationAndFOUPsLetiInnovationsDaysJune25th2013.pdf%3FPHPSSESSID%3Df7b640026ea14ad29a39a245618e010d&usg=AFQjCNGJZt3hG1ShXvjsFWg3xXh5c0IRrw&cad=rja](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCAQFjAAahUKEwjG177E5dPIAhXEthoKHX0xBo8&url=http%3A%2F%2Fwww.leti-innovationdays.com%2Fpresentations%2FAnnualReview%2FJ2SessionD%2F03_Gonzalez_MolecularContaminationAndFOUPsLetiInnovationsDaysJune25th2013.pdf%3FPHPSSESSID%3Df7b640026ea14ad29a39a245618e010d&usg=AFQjCNGJZt3hG1ShXvjsFWg3xXh5c0IRrw&cad=rja) (Consulté le 15/07/2015).
- [22] FONTAINE H., FELDIS H., DANIEL A. *Impact of the Volatile Acid Contaminants on Cu Interconnects Electrical Performances*. [en ligne]. 216th ECS Meeting, The Electrochemical Society, du 04 au 09/10/2009, Vienne. Abstract 2067. Disponible sur : <http://ma.ecsdl.org/content/MA2009-02/24/2067.full.pdf> (Consulté le 16/07/2015).

- [23] FONTAINE H., VEILLEROT M., DANIEL A. Deposition Behavior of Volatile Acidic Contaminants on Metallic Interconnect Surfaces. *Solid State Phenomena*, 2005 ; vol. 103-104, p. 365-368.
- [24] FONTAINE H., VEILLEROT M. Plastic containers contamination by volatile acids : accumulation, release and transfer to Cu-surfaces during wafers storage. *Solid State Phenomena*, 2008 ; vol. 134, p. 251-254.
- [25] FAVRE A., BOUNOUAR J., RIOUFRAYS S. *et al.* Yield enhancement through new solutions for queue time containment. *IEEE Int. Symp. on Semiconductor Manufacturing*, 2008 ; p. 255-257.
- [26] Camfil. *Carbon Products*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.camfil.us/Products/Carbon-Products/> (Consulté le 15/07/2015).
- [27] Pfeiffer Vacuum. *APR - Contamination Management Solutions*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=94-wXuHWzPM> (Consulté le 22/07/2015).
- [28] Brooks. *FOUP/Pod Cleaners for Semiconductor Contamination Control*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.brooks.com/products/semiconductor-automation/semiconductor-contamination-control/cleaning-equipment/foup-pod-cleaners> (Consulté le 22/07/2015).
- [29] Toyoko Kagaku Co., Ltd. *FOUP/Machine à laver de transporteur*. [en ligne]. Disponible sur : [http://www.toyokokagaku.co.jp/product/02\\_10.html](http://www.toyokokagaku.co.jp/product/02_10.html) (Consulté le 22/07/2015).
- [30] Brooks Automation. *M600 Automated FOUP/RSP Cleaner*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=INsrlyxaC-4> (Consulté le 22/07/2015).
- [31] Brooks Automation. *M800 Automated FOUP Cleaner*. [en ligne]. Disponible sur : <https://www.youtube.com/watch?v=HmoL8HoAoDI> (Consulté le 22/07/2015).
- [32] Air Liquide. *L'encyclopédie des gaz*. [en ligne]. Disponible sur : <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=2> (Consulté le 22/07/2015).
- [33] DELCROIX J. L., BERS A. *Physique des plasmas tome 1*. Paris : InterÉditions et CNRS Éditions, 1994, 375 p.
- [34] MOISAN M., PELLETIER J. *Plasmas collisionnels - Physique des décharges RF et micro-onde 2<sup>de</sup> édition*. Les Ulis : EDP Sciences, 2014, 504 p.
- [35] PARDO C., GONZALEZ-AGUILAR J., RODRIGUEZ-YUNTA A., CALDERON M. A. G. Spectroscopic analysis of an air plasma cutting torch. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1999 ; vol. 32, p. 2181-2189.
- [36] STEFFENS H.-D., BABIAK Z., WEWEL M. Recent Developments in Arc Spraying. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1990 ; vol. 18, p. 974-979.
- [37] PFENDER E. Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going? *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1999 ; vol. 19, p. 1-31.
- [38] FAUCHAIS P. Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004 ; vol. 37, p. R86-R108.



- [39] FRETON P., GONZALEZ J. J., GLEIZES A., PEYRET F. C., CAILLIBOTTE G., DELZENNE M. Numerical and experimental study of a plasma cutting torch. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2002 ; vol. 35, p. 115-131.
- [40] ZHOU Q., LI H., XU X., LIU F., GUO S., CHANG X., GUO W., XU P. Comparative study of turbulence models on highly constricted plasma cutting arc. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009 ; vol. 42, p. 015210.
- [41] CHENG T. W., CHU J. P., TZENG C. C., CHEN Y. S. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology. *Waste Management*, 2002 ; vol. 22, p. 485-490.
- [42] HEBERLEIN J., MURPHY A. B. Thermal plasma waste treatment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008 ; vol. 41, p. 053001.
- [43] GOMEZ E., RANI D. A., CHEESEMAN C. R., DEEGAN D., WISE M., BOCCACCINI A. R. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 ; vol. 161, p. 614-626.
- [44] GODYAK V. A., PIEJAK R. B., ALEXANDROVICH B. M. Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 2002 ; vol. 11, p. 525-543.
- [45] LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. Comparison of plasma sources for surface treatment applications: Radiofrequency inductively coupled and surface-wave microwave plasma sources. *IEEE International Conference on Plasma Sciences (ICOPS) tenue avec IEEE International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS)*, 2014 ; p. 1.
- [46] CHABERT P., BRAITHWAITE N. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2011, 394 p.
- [47] LIEBERMAN M. A., LICHTENBERG A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing 2<sup>nd</sup> edition*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005, 800 p.
- [48] MARINOV D. *Reactive adsorption of molecules and radicals on surfaces under plasma exposure*. [en ligne]. Thèse de doctorat en Physique des Plasmas. École Polytechnique de Paris, 2012, 181 p. Format PDF. Disponible sur : [https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/752987/filename/PhD\\_DM.PDF](https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/752987/filename/PhD_DM.PDF) (Consulté le 30/05/2016).
- [49] LAMBARÉ C. *La métallisation de surface polymère par procédés plasmas - Etude de l'adhésion à l'interface métal/polymère*. [en ligne]. Thèse de doctorat en Plasmas froids, couches minces et polymères. École Polytechnique de l'Université de Nantes, 2014, 246 p. Format PDF. Disponible sur : <http://archive.bu.univ-nantes.fr/pollux/fichiers/download/716fe9eb-16db-4b85-ac2a-08b3af405212> (Consulté le 30/05/2016).
- [50] CHIEH C. *Bond Lengths and Energies*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html> (Consulté le 31/05/2016).

- [51] SONG K., LE D. *Bond Energies*. [en ligne]. Disponible sur : [http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Theoretical\\_Chemistry/Chemical\\_Bonding/General\\_Principles\\_of\\_Chemical\\_Bonding/Bond\\_Energies](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/General_Principles_of_Chemical_Bonding/Bond_Energies) (Consulté le 31/05/2016).
- [52] GARBASSI F., MORRA M., OCCHIELLO E. *Polymer Surfaces: From Physics to Technology*. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 1994, p. 223-241.
- [53] FLAMM D. L., DONNELLY V. M. The Design of Plasma Etchants. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1981 ; vol. 1, p. 317-363.
- [54] COBURN J. W. Plasma-Assisted Etching. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1982 ; vol. 2, p. 1-41.
- [55] REICHELDERFER R. F., WELTY J. M., BATTEY J. F. The Ultimate By-Products of Stripping Photoresist in an Oxygen Plasma. *Journal of The Electrochemical Society*, 1977 ; vol. 124, p. 1926-1927.
- [56] FOZZA A. C., KLEMBERG-SAPIEHA J. E., WERTHEIMER M. R. Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers. *Plasmas and Polymers*, 1999 ; vol. 4, p. 183-206.
- [57] EGITTO F. D., MATIENZO L. J. Modification of Polytetrafluoroethylene and Polyethylene Surfaces Downstream from Helium Microwave Plasmas. *Polymer Degradation and Stability*, 1990 ; vol. 30, p. 293-308.
- [58] NUZZO R. G., SMOLINSKY G. Preparation and Characterization of Functionalized Polyethylene Surfaces. *Macromolecules*, 1984 ; vol. 17, p. 1013-1019.
- [59] GERENSER L. J. X-Ray photoemission study of plasma modified polyethylene surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1987 ; vol. 1, p. 303-318.
- [60] GERENSER L. J. XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1993 ; vol. 7, p. 1019-1040.
- [61] LISTON E. M., MARTINU L., WERTHEIMER M. R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1993 ; vol. 7, p. 1091-1127.
- [62] EGITTO F. D., MATIENZO L. J. Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement. *IBM Journal of Research and Development*, 1994 ; vol. 38, p. 423-439.
- [63] BICHLER Ch., KERBSTADT T., LANGOWSKI H.-C., MOOSHEIMER U. Plasma-modified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-to-roll coated thin barrier layers. *Surface and Coatings Technology*, 1999 ; vol. 112, p. 373-378.
- [64] MOOSHEIMER U., BICHLER Ch. Plasma pretreatment of polymer films as a key issue for high barrier food packagings. *Surface and Coatings Technology*, 1999 ; vol. 116-119, p. 812-819.
- [65] ZHANG S., AWAJA F., JAMES N., MCKENZIE D. R., RUYS A. J. Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011 ; vol. 374, p. 88-95.



- [66] WUU D. S., LO W. C., CHIANG C. C., LIN H. B., CHANG L. S., HORNG R. H., HUANG C. L., GAO Y. J. Plasma-deposited silicon oxide barrier films on polyethersulfone substrates: temperature and thickness effects. *Surface and Coatings Technology*, 2005 ; vol. 197, p. 253-259.
- [67] BAIER R. E., MEYER A. E., NATIELLA J. R., NATIELLA R. R., CARTER J. M. Surface properties determine bioadhesive outcomes: Methods and results. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1984 ; vol. 18, p. 337-355.
- [68] KASEMO B., LAUSMAA J. Biomaterial and implant surfaces: On the role of cleanliness, contamination, and preparation procedures. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1988 ; vol. 22, p. 145-158.
- [69] EVERAERT E. P. J. M., VAN DE BELT-GRITTER B., VAN DER MEI H. C., BUSSCHER H. J., VERKERKE G. J., DIJK F., MAHIEU H. F., REITSMA A. In vitro and in vivo microbial adhesion and growth on argon plasma-treated silicone rubber voice prostheses. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998 ; vol. 9, p. 147-157.
- [70] GOMATHI N., SURESHKUMAR A., NEOGI S. RF plasma-treated polymers for biomedical applications. *Current Science*, 2008 ; vol. 94, p. 1478-1486.
- [71] CANULLO L., CASSINELLI C., GOTZ W., TARNOW D. Cell growth on titanium disks treated by plasma of Argon. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, 2013 ; vol. 28, p. 957-962.
- [72] CANULLO L., PEÑARROCHA D., CLEMENTINI M., IANNELLO G., MICARELLI C. Impact of plasma of argon cleaning treatment on implant abutments in patients with a history of periodontal disease and thin biotype: radiographic results at 24-month follow-up of a RCT. *Clinical Oral Implants Research*, 2015 ; vol. 26, p. 8-14.
- [73] KRÜGER P., KNES R., FRIEDRICH J. Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC). *Surface and Coatings Technology*, 1999 ; vol. 112, p. 240-244.
- [74] FU X., FORSTER J., YU J., GOPALRAJA P., BHATNAGAR A., AHN S., DEMOS A., HO P. Advanced Pre-clean for Integration of PECVD SiOCH (k=2.5) Dielectrics with Copper Metallization Beyond 45nm Technology. *IEEE International Interconnect Technology Conference*, 2006 ; p 51-54.
- [75] SHOEB J., WANG M. M., KUSHNER M. J. Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low-k SiOCH. I. Ar/O<sub>2</sub> and He/H<sub>2</sub> plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012 ; vol. 30, p. 041303.
- [76] SHOEB J., KUSHNER M. J. Damage by radicals and photons during plasma cleaning of porous low-k SiOCH. II. Water uptake and change in dielectric constant. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2012 ; vol. 30, p. 041304.
- [77] HESS D. W., REINHARDT K. A. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology 2<sup>nd</sup> edition*. ed K A Reinhardt and W Kern. Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008, p. 355-427.

# Chapitre 2 : Matériels et méthodes

---

Ce chapitre est dédié aux matériels et aux méthodes utilisées dans le cadre de ce travail. Dans une première partie, le dispositif expérimental et son équipement seront présentés. Ce dispositif expérimental est un prototype nommé PAUD et développé par Alliance Concept, partenaire du projet. Il a spécialement été conçu pour étudier la décontamination moléculaire des FOUPs par plasma à basse pression. L'enceinte et le contrôle du gaz (pompage, injection et mesure de pression) seront décrits. Nous parlerons ensuite des générateurs et des sources qui seront mis en œuvre pour générer un plasma dans l'enceinte. Pour finir, nous présenterons les interfaces homme-machine associées au dispositif expérimental et à son équipement.

Dans une seconde partie, nous exposerons les outils et méthodes de diagnostic qui ont été choisis pour caractériser le plasma généré dans l'enceinte. Nous commencerons par présenter la sonde de Langmuir avec son principe de fonctionnement, ses caractéristiques techniques, les méthodes théoriques associées et la caractérisation spatiale obtenue. Nous continuerons d'une manière similaire avec le spectromètre optique en décrivant son principe de fonctionnement, ses caractéristiques techniques, les configurations de mesure, les méthodes théoriques associées et la caractérisation spatiale obtenue. La troisième méthode utilisée est un modèle multi-fluide développé par le laboratoire LAPLACE de Toulouse et qui consiste en une description auto-cohérente du couplage entre le champ électrique et le transport des particules chargées. Nous décrirons le modèle ainsi que ses données d'entrée et ses résultats.

Enfin, nous finirons ce chapitre en effectuant une synthèse de ce qui aura été présenté.

# I. Dispositif expérimental

## I.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter le dispositif expérimental. Réalisé par Alliance Concept, partenaire de ce projet, le prototype nommé PAUD a été utilisé pour étudier la décontamination moléculaire des FOUPs par plasma (Figure 12). Il sera décrit en commençant par la chambre de traitement et le contrôle du gaz (pompage, injection et mesure de la pression).

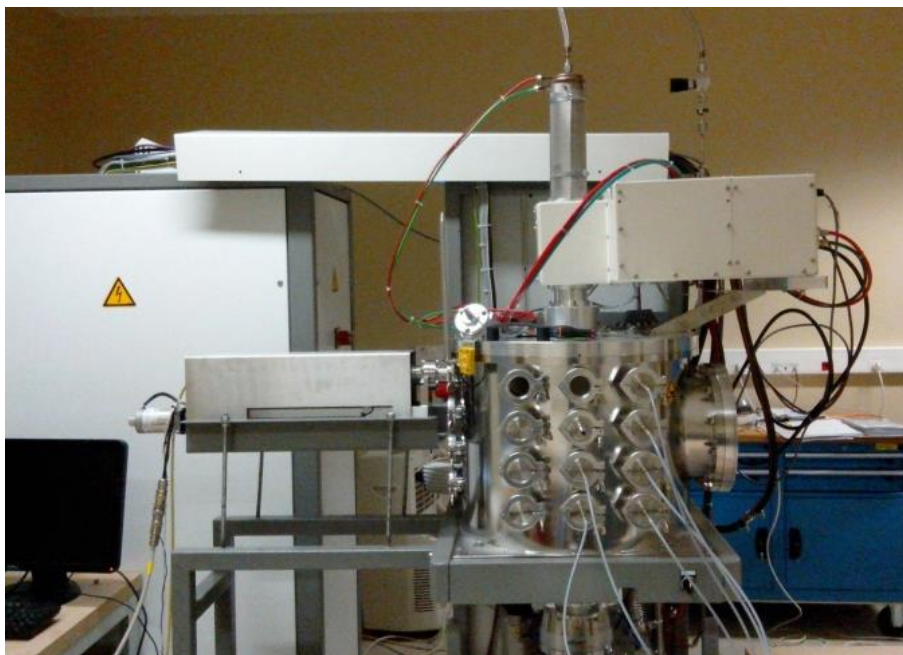


Figure 12 : Vue d'ensemble du prototype PAUD avec ses outils de diagnostic

Nous discuterons ensuite des sources utilisées pour générer un plasma à basse pression dans le prototype. Disposant d'un générateur radiofréquence et micro-onde, nous présenterons les sources RF-ICP, RF-CCP et MW. Nous décrirons aussi les lampes infrarouge dont nous disposons pour chauffer le FOUP comme dans les systèmes de décontamination actuels.

Nous finirons par décrire les interfaces homme-machine dont dispose le prototype PAUD.

## I.2. Prototype PAUD

Dans le cadre du projet PAUD, un réacteur prototype de traitement par plasma a été conçu et utilisé. Ce prototype est capable d'accueillir un FOUP, ouvert ou fermé, avec ou sans substrats. Le FOUP se place dans une chambre de traitement cylindrique (Figure 13) en acier inoxydable de 50 cm de diamètre et 40 cm de haut. Deux hublots CF en quartz de 21 cm et 15 cm de diamètre sont disposés respectivement sur le côté droit et à l'arrière de la chambre (Figure 13c et Figure 13e).

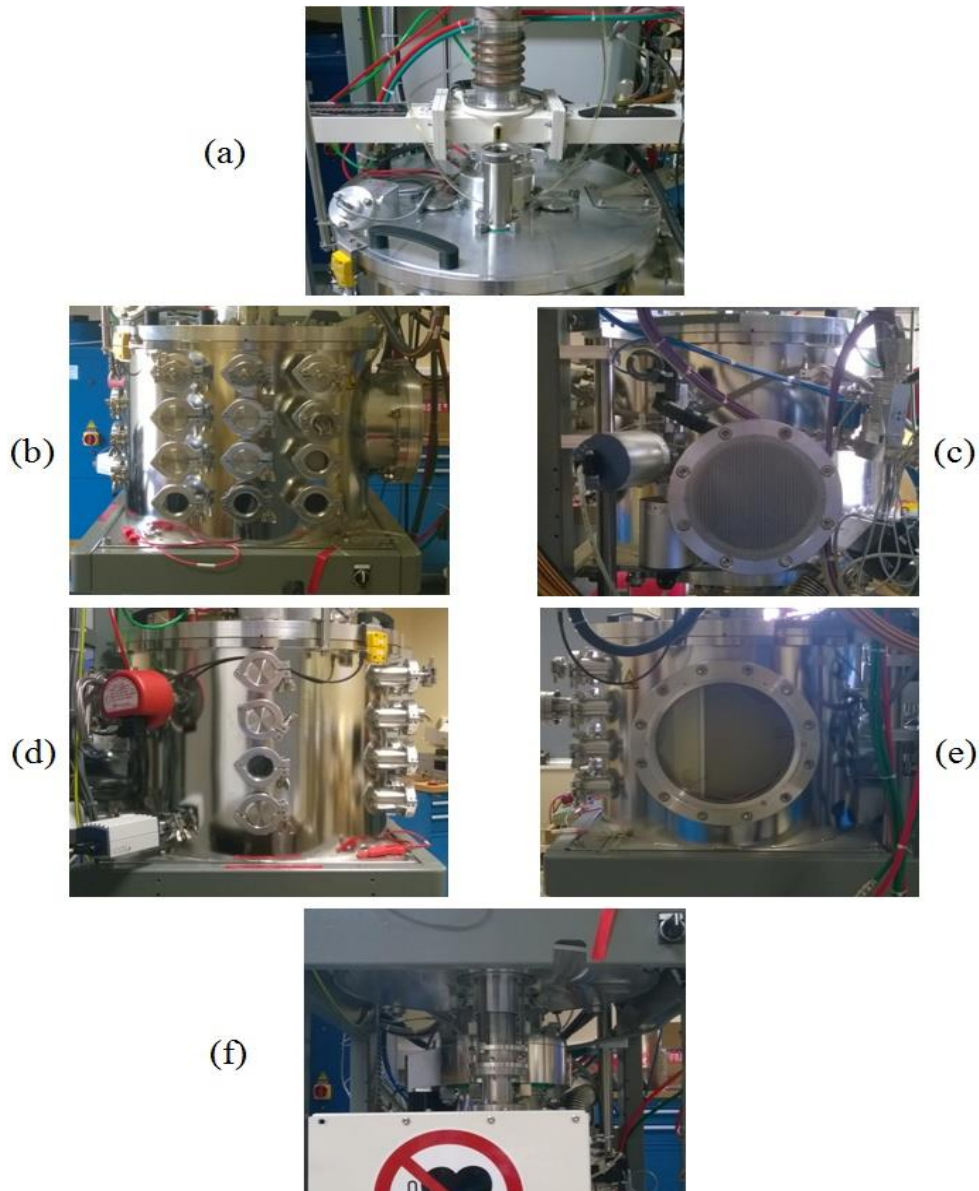


Figure 13 : Photographies du prototype PAUD : (a) dessus, (b) avant, (c) arrière, (d) gauche, (e) droite et (f) dessous

Cette dernière est également équipée de seize raccords KF de 4 cm de diamètre : douze en face avant et quatre sur le côté gauche (Figure 13b et Figure 13d). Ces ouvertures ont été conçues pour l'observation, la mise en place d'outils de diagnostic et la caractérisation du plasma.

La chambre de traitement est fermée par un capot en acier inoxydable de 56 cm de diamètre et 3 cm d'épaisseur (Figure 13a). Un vérin électrique assure son ouverture et sa fermeture. Cinq ouvertures cylindriques ont été réalisées dans le capot : deux de 4 cm, deux de 5 cm et un de 6 cm de diamètre. Les deux de 4 cm sont adaptés en raccord KF pour l'observation et le diagnostic. Ceux de 5 cm permettent l'installation de lampes infrarouge. Le dernier, de 6 cm de diamètre, est utilisé pour positionner un tube de quartz. Ce tube de quartz cylindrique mesure 60 cm de long, 4,8 cm de diamètre interne, 5,4 cm de diamètre externe et pénètre de 7 mm dans le réacteur en configuration de base. Son enfoncement dans la chambre est variable. L'ensemble du réacteur, d'un volume de l'ordre de 80000 cm<sup>3</sup>, est étanche afin de pouvoir effectuer un vide secondaire, accueillir le gaz à une pression donnée et contenir un plasma à basse pression.

Trois débitmètres Bronkhorst El-Flow® sont utilisés pour contrôler le flux d'un ou plusieurs gaz dans la chambre de traitement. Ces débitmètres, commandés par PROFIBUS, ont une plage de débit de 0 à 25000 cm<sup>3</sup>/min. Deux ont un débit nominal de 100 cm<sup>3</sup>/min et le troisième de 200 cm<sup>3</sup>/min. Les valeurs nominales étant données pour l'air, ces valeurs correspondent respectivement à 100 cm<sup>3</sup>/min de diazote ou de dioxygène et à 300 cm<sup>3</sup>/min d'argon, les trois gaz prévus initialement lors de la définition du cahier des charges.

Le système de pompage comprend une pompe primaire sèche et une pompe turbomoléculaire. La pompe primaire adixen ACP 40G permet une diminution de la pression dans l'enceinte de la pression atmosphérique à 7 Pa avec un débit de 6,17.10<sup>5</sup> cm<sup>3</sup>/min. Ensuite, la pompe turbomoléculaire adixen ATH 500M prend le relai. Tournant à 50000 tr/min, elle fait chuter la pression à 10<sup>-3</sup> Pa avec un débit de 3.10<sup>7</sup> cm<sup>3</sup>/min en Ar et N<sub>2</sub>. Le pompage du gaz s'effectue au travers d'une vanne VAT Series 65.0 de 16 cm de diamètre contrôlée par PROFIBUS.

Afin de mesurer la pression, trois jauges INFICON sont utilisées : une jauge BCG450 et deux jauges CDG045D. La première, grâce à la technologie TripleGauge™, est capable de mesurer la pression sur une gamme de 5.10<sup>-8</sup> à 15.10<sup>4</sup> Pa avec une précision de ±15 % sur la valeur lue. Les deux autres ont une gamme de mesure plus proche de celle utilisée dans les procédés plasmas à basse pression. Elles peuvent mesurer une pression de 5.10<sup>-4</sup> à 13,3 Pa et de 5.10<sup>-3</sup> à 133 Pa avec une précision de 0,15 % sur la valeur lue. En ce qui concerne l'utilisation de ces jauges de mesures de pression, deux configurations sont possibles en fonction des conditions de traitement. FOUP ouvert, le gaz est injecté par le tube de quartz puis évacué avec les deux pompes par le bas de la chambre de traitement, les trois jauges mesurent alors la pression de la chambre de traitement. FOUP fermé, le gaz est injecté dans le FOUP puis évacué avec les deux pompes par le bas de la chambre de traitement. Dans ce cas, la jauge BCG450 mesure la pression de la chambre et les deux autres la pression dans le FOUP. Les nombreux éléments pneumatiques du prototype sont alimentés par une bouteille d'azote 4.5 sous une pression de 5 bars. La pompe turbomoléculaire, le tube de quartz et les sources nécessitent un refroidissement liquide. La circulation d'eau refroidie (17 - 19 °C, 28 l/min) est assurée par un refroidisseur monobloc HYFRA® Sigma 5-S de 4,5 kW.



Les études en présence de plasma ont été effectués avec de l'argon 4.5, soit pur à 99,99995 %, sauf indication contraire. Les conditions expérimentales se situent dans les gammes les suivantes : puissances de 10 à 1000 W, flux de gaz de 10 à 300 cm<sup>3</sup>/min et pressions de 0,5 à 50 Pa.

### I.3. Générateurs et sources plasma

Dans le cadre du projet PAUD, plusieurs solutions de génération du plasma ont été envisagées et étudiées pour un traitement de FOUP ouvert (Figure 14). Les sources sont alimentées par des générateurs fonctionnant soit en micro-onde (MW) 2,45 GHz, soit en radiofréquence (RF) 13,56 MHz. En radiofréquence, le couplage peut être réalisé de deux manières différentes : couplage inductif, RF-ICP (Inductive Coupled Plasma) et couplage capacitif, RF-CCP (Capacitive Coupled Plasma).

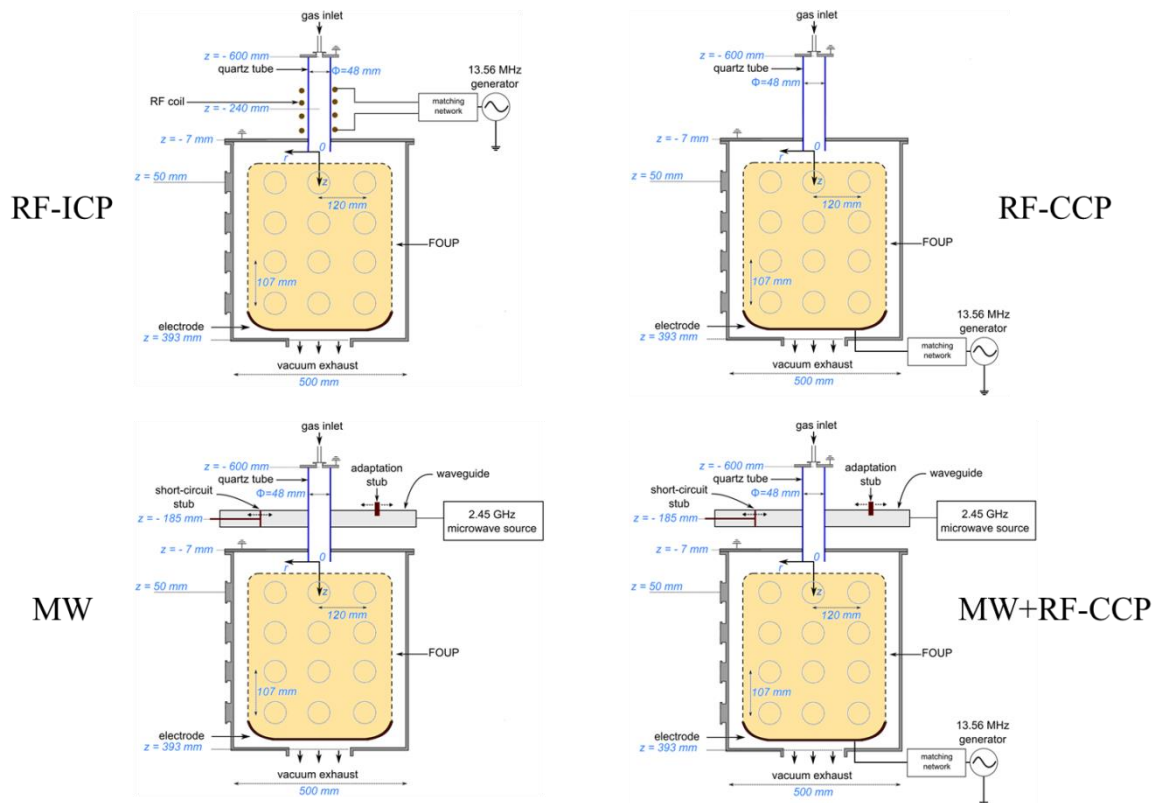


Figure 14 : Synoptiques du prototype PAUD en configuration FOUP ouvert

La source MW permet de générer un plasma dans un tube diélectrique traversant un guide d'onde (Figure 14c-14d). Le champ électrique micro-onde se propage entre le tube diélectrique et le plasma (onde de surface) qui absorbe le champ électrique au fur et à mesure qu'il s'en éloigne de sa zone d'application. Ce principe permet de créer et soutenir des colonnes plasma avec des longueurs importantes, dépendantes de la pression, de la puissance et de la nature du gaz utilisé. Le couplage MW est réalisé à partir d'un générateur SAIREM (valeurs max. 4 kV, 2 kW), d'une tête micro-onde et

d'un guide d'ondes rectangulaire avec une boîte d'adaptation et un piston de court-circuit. Tandis que ces derniers servent à diminuer la puissance réfléchiée, la tête micro-onde alimentée par le générateur crée un champ électromagnétique à 2,45 GHz à partir de la haute tension appliquée à de microcavités résonantes.

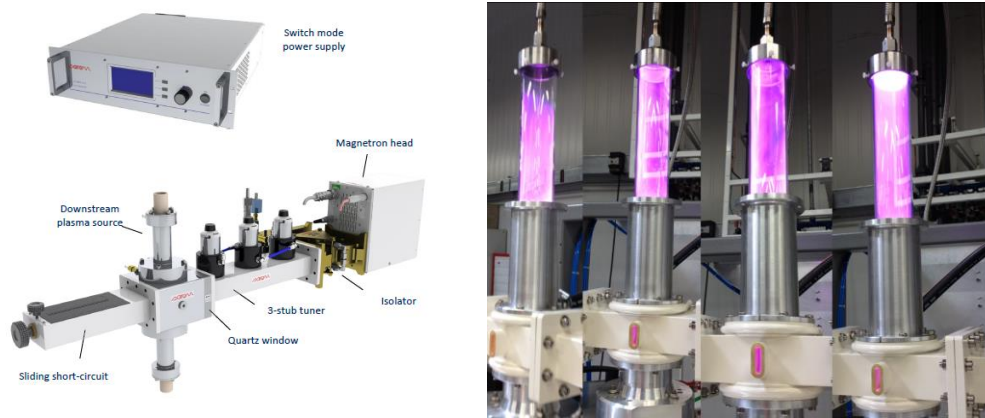


Figure 15 : Source MW (générateur, dispositif en guide d'ondes WR340 et quelques exemples de plasma en présence d'argon pour plusieurs puissances)

Dans le cadre de ce travail, nous disposons également d'un générateur RF 13,56 MHz (SAIREM SSPGH13-10-WAM21) qui fournit une puissance maximale de 1 kW, pouvant être couplée de manière capacitive ou inductive à travers une boîte d'adaptation. Cette boîte d'adaptation (SAIREM BAAI80AS) accorde automatiquement l'impédance du générateur avec celle du plasma grâce à des condensateurs motorisés. Dans la configuration inductive, la puissance est appliquée à travers des spires enroulées autour du tube diélectrique au niveau de la partie supérieure de l'enceinte (Figure 14a et Figure 16). Les variations temporelles du champ magnétique, induites par la circulation du courant dans les spires, créent un champ électrique rotationnel (équation de Maxwell-Faraday). Le champ électromagnétique permet alors de générer un plasma dans le tube de quartz. En RF-ICP, la boîte d'adaptation est donc reliée à quatre spires et elle est placée au-dessus de l'enceinte.

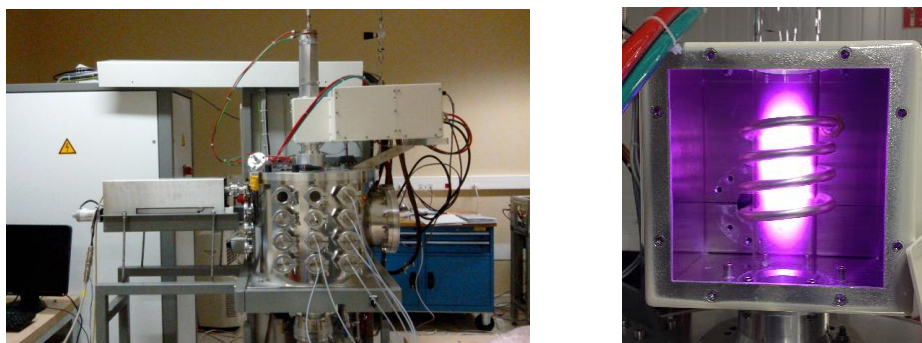


Figure 16 : Réacteur dans sa configuration RF-ICP et plasma en présence d'argon

Dans la configuration capacitive, la puissance est appliquée sur une électrode située au niveau de la partie inférieure de l'enceinte (Figure 14b, Figure 14d et Figure 17). Cette électrode épouse parfaitement la forme d'un FOUP Entegris F300 AutoPod® dont le matériau jouera le rôle de diélectrique dans le couplage capacitif. Dans ce cas, la boîte d'adaptation est reliée à cette électrode.

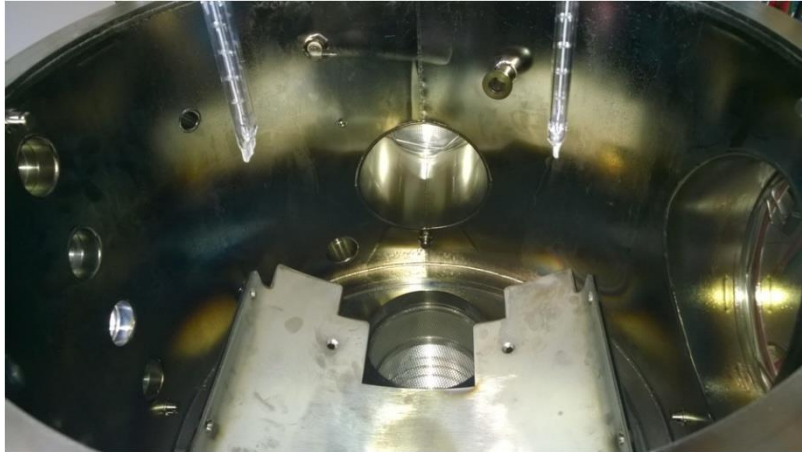


Figure 17 : Électrode supportant le FOUP et appliquant le potentiel en RF-CCP

Dans le Chapitre 1, nous avons vu que dans le cadre de processus industriels, certains systèmes de décontamination faisait appel une élévation de la température. De façon à envisager une telle possibilité pour avoir une référence d'efficacité, notre prototype peut aussi être équipé de deux lampes infrarouges Heraeus avec nano-rélecteurs de 360 W (Figure 18). Les lampes, montées sur le capot de l'enceinte de traitement, permettent de chauffer le FOUP comme dans les procédés de décontamination actuels. La température est mesurée par un capteur infrarouge visant la surface du FOUP et elle est régulée par un correcteur PID.



Figure 18 : Lampes infrarouge et système de fixation et d'alimentation



## I.4. Interface et commandes

Le système et les sources sont contrôlés par des interfaces homme-machine (IHM). Un écran tactile (Euro CLS CLS-1205PM3) de 30,7 cm de diagonale sous Microsoft® Windows NT® assure l'IHM du système avec un programme Beckhoff TwinCAT® conçu par Alliance Concept. L'interface présente plusieurs menus dont le menu "Procédé".

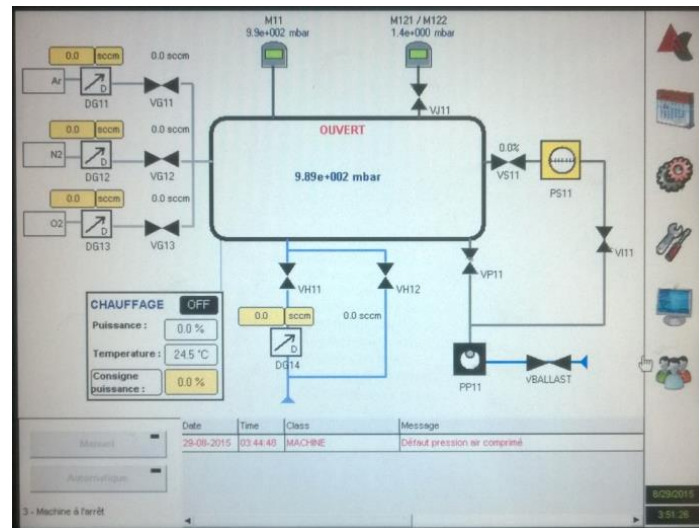


Figure 19 : IHM du système : Interface "Procédé"

Dans ce menu "Procédé", les commandes sont principalement dédiées aux contrôles du vide et du gaz :

- PP11/PS11 : démarre ou arrête la pompe primaire/secondaire ;
- VI11 : ouvre le circuit pompe primaire/pompe secondaire utilisé seule lors d'une remise à l'air de l'enceinte ou au démarrage et à l'arrêt de la pompe secondaire ;
- VP11 : ouvre le circuit pompe primaire/enceinte pour descendre en vide primaire ;
- VS11 : ouvre le circuit pompe secondaire/enceinte ;
- M121/M122 : mesure la pression dans l'enceinte ou dans le FOUP (si FOUP fermé) ;
- M11 : mesure la pression à l'intérieur de l'enceinte ;
- VG11, VG12, VG13 : ouvre le circuit d'injection du gaz d'entrée correspondant ;
- DG11, DG12, DG13 : régule le débit d'injection du gaz d'entrée correspondant ;
- VH12 : remise à l'air rapide de l'enceinte ;
- VH11/DG14 : remise à l'air contrôlée de l'enceinte ;
- Consigne température : sélectionne une température ;
- ON/OFF : démarre ou arrête les lampes infrarouge.

La pression de travail est le résultant du flux de gaz injecté (régulé par les vannes VG11, VG12 et VG13) et le flux de gaz sortant (régulé par les vannes VP11 et VS11). En pratique, pour régler la pression de travail, l'opérateur peut renseigner à la fois le pourcentage d'ouverture de la vanne de pompage secondaire (VS11) et le flux de gaz injecté (vannes VG) ou bien choisir un mode d'asservissement en renseignant la pression et le flux de gaz souhaités. Dans le premier cas, la pression résulte du flux sélectionné et de l'ouverture de la vanne alors que dans le second, la vanne s'ouvre en fonction du flux et de la pression sélectionnés. La limite de la gamme de fonctionnement du réacteur est ainsi conditionnée par la vitesse d'extraction de notre système de pompage. Il est donc impossible d'avoir une pression élevée à faible flux ou une pression faible à flux élevé. La zone de fonctionnement de notre dispositif expérimental est présentée dans la Figure 20.

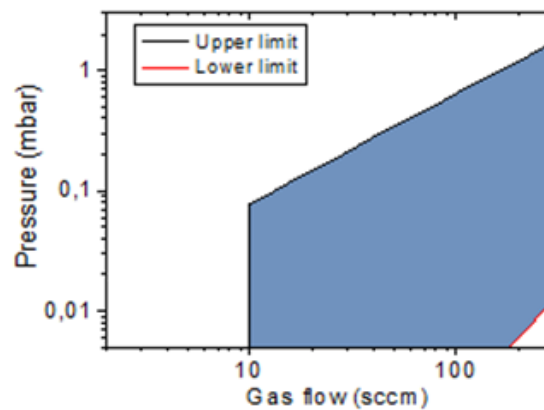


Figure 20 : Limites de pression en fonction du flux de gaz (zone colorée)

Les sources RF et MW possèdent chacune leur propre interface (Figure 21). En RF, les paramètres réglables sont la puissance appliquée, le module et la phase de la boîte d'adaptation (Figure 21a). En MW, seule la puissance est réglable sur l'interface (Figure 21b) étant donné que l'adaptation d'impédance s'effectue manuellement grâce à la boîte d'adaptation et au piston de court-circuit. Les menus offrent plusieurs possibilités de modes d'alimentation : "Continu", "Pulsé", "Rampe", "Overshoot". Dans notre étude, seule la fonction "Continu" a été utilisée.



(a)



(b)

Figure 21 : IHM des sources : (a) interface RF et (b) interface MW

## II. Outils de diagnostic

### II.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons exposer les outils et les méthodes de diagnostic que nous avons choisi pour caractériser le plasma généré dans le prototype PAUD. Une sonde de Langmuir cylindrique a été retenue pour déterminer la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons à partir de la FDEE. Nous décrirons son principe de fonctionnement, ses caractéristiques techniques et les méthodes choisies pour extraire la FDEE. Nous présenterons des distributions radiales des grandeurs mesurées et introduirons une grandeur appelée uniformité radiale. Un spectromètre optique a également été sélectionné pour mesurer les émissions du plasma et ainsi déterminer plusieurs grandeurs. Comme la sonde de Langmuir, nous décrirons son principe de fonctionnement, ses caractéristiques techniques, les configurations de mesure et les méthodes choisies pour extraire les grandeurs. Nous exposerons un exemple de distribution spatiale et introduirons une grandeur nommée uniformité spatiale. Le dernier outil présenté est un modèle multi-fluide développé par le laboratoire LAPLACE de Toulouse, décrit en termes de données d'entrée et de résultats.

## II.2. Sonde de Langmuir

### II.2.1. Principe de fonctionnement

Les sondes électrostatiques, appelées également sonde de Langmuir, sont utilisées depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle [1-2] pour la caractérisation des plasmas hors-équilibre à basse pression. Cette méthode consiste à insérer dans le plasma un matériau conducteur sur lequel un potentiel  $V_s$  est appliqué et le courant collecté  $I_s$  est mesuré (Figure 22).

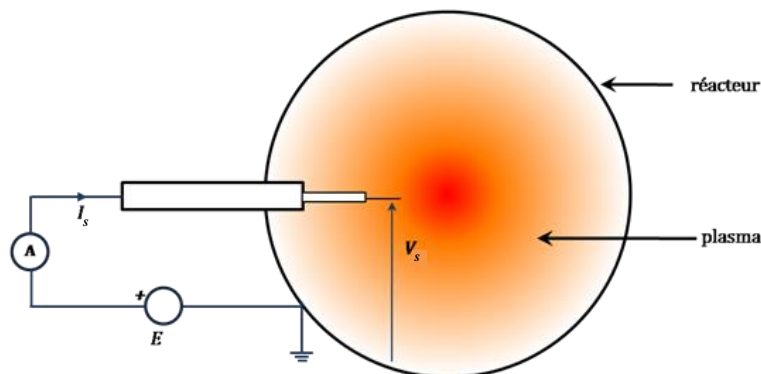


Figure 22 : Schéma de principe d'une mesure par sonde de Langmuir

Selon le potentiel appliqué à la sonde, le courant collecté varie. Cette variation, illustrée par un exemple sur la Figure 23, fait figurer trois zones :

- la zone 1 de saturation ionique pour  $V_s < V_f$  où les ions positifs et les électrons rapides sont collectés ;
- la zone 3 de saturation électronique  $V_s > V_p$  où, en négligeant les ions négatifs, seuls les électrons sont collectés ;
- la zone 2 intermédiaire où, en négligeant les ions négatifs, les ions positifs et les électrons sont collectés.

Rappelons que le potentiel flottant  $V_f$  correspond au potentiel appliqué  $V_s$  pour lequel le courant  $I_s$  est nul et que  $V_p$  correspond au potentiel du plasma (Figure 23). Au potentiel flottant  $V_f$ , le courant est nul car la sonde collecte autant d'ions positifs que d'électrons.

À partir de cette courbe, il est possible d'extraire les grandeurs du plasma comme la densité électronique  $n_e$ , la température électronique  $T_e$ , la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (FDEE) et donc son énergie cinétique moyenne des électrons  $\langle E \rangle$ .

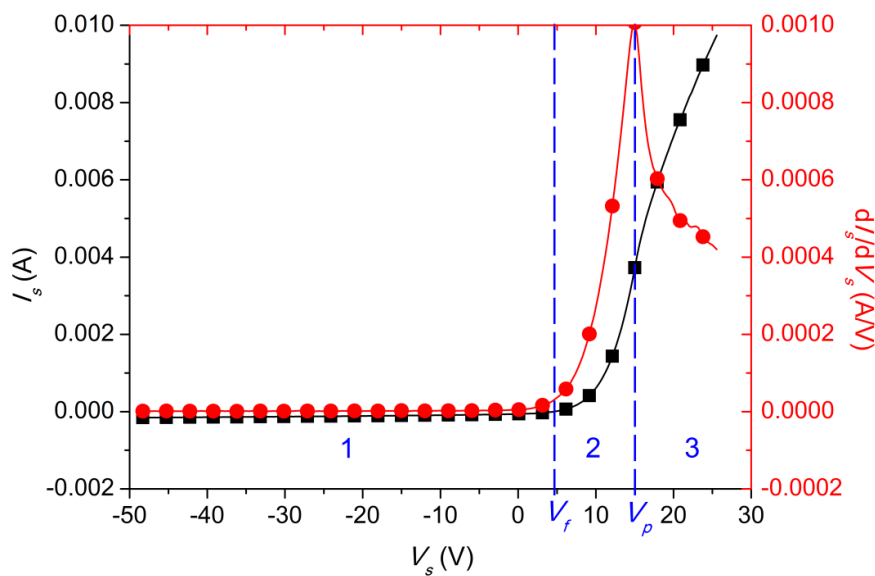


Figure 23 : Courant collecté par la sonde de Langmuir et sa dérivée première en fonction du potentiel appliqué en MW sans FOUP à 500 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm

## II.2.2. Matériel

La sonde de Langmuir ALP System<sup>TM</sup> utilisée sur le prototype PAUD est conçue par Impedans Ltd. (Figure 24). Elle mesure 520 mm de long et 5 mm de diamètre. Son corps est cylindrique, en acier inoxydable, et recouvert de céramique ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Il évite la chute du potentiel et assure l'isolation électrique et thermique entre ses deux extrémités. À partir de 480 mm (Figure 24b), il se scinde en deux cylindres de 1,5 mm de diamètre au bout desquels une pointe en tungstène est

placée. Les pointes sont cylindriques et mesurent 400  $\mu\text{m}$  de diamètre sur 10 mm de longueur. L'une d'elle applique le potentiel et collecte le courant. Le potentiel appliqué peut varier sur une gamme de -150 à 150 V par pas de 0,01 à 50 V. Une résistance série permet de mesurer le courant dont la valeur dépend du calibre : 0,15, 1,5, 15 et 150 mA. L'autre pointe est utilisée pour la compensation DC.

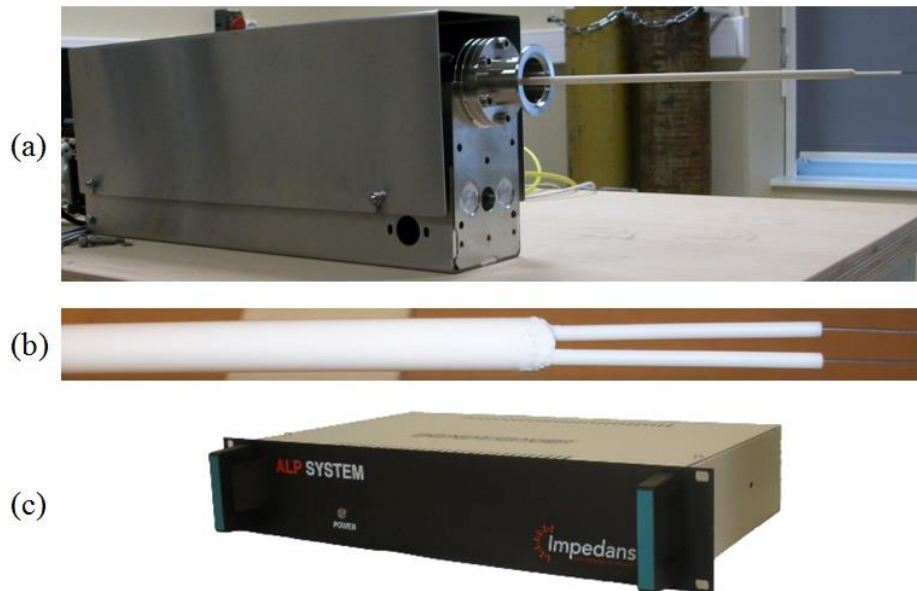


Figure 24 : Sonde double de Langmuir Impedans Ltd. ALP System™ :

(a) sonde montée sur l'entraînement linéaire, (b) corps de la sonde avec les pointes et (c) unité de contrôle

La sonde possède deux systèmes de compensation : la compensation passive RF de l'oscillation du potentiel plasma en augmentant l'impédance entre la sonde et la terre de l'installation ( $> 100 \text{ k}\Omega$  à 13,56 MHz) [3-5] ainsi que la compensation DC du décalage du potentiel plasma par rapport au courant collecté. La sonde est montée sur un entraînement linéaire automatisé ALP System™ qui permet de modifier sa position ou d'effectuer des mesures résolues spatialement automatiquement. La sonde est donc capable d'acquérir des mesures sur 300 mm avec un pas minimum de 0,1 mm.

### II.2.3. Extraction des grandeurs du plasma

D'abord, le potentiel flottant  $V_f$  est déduit par le passage par zéro du courant total  $I_s$ . Le potentiel du plasma  $V_p$  est déterminé à la fois par le maximum de la dérivée première du courant  $dI_s/dV_s$  et par le passage par zéro de la seconde dérivée  $d^2I_s/dV_s^2$ . Ensuite, il existe deux méthodes principales afin d'extraire les grandeurs du plasma à partir des mesures de sonde :

- les méthodes itératives Orbital Motion Limited (OML), Allen Boyd Reynolds (ABR) et Bernstein Rabinowitz Laframboise (BRL). Dans notre cas, c'est-à-dire à basse pression ( $< 67 \text{ Pa}$ ) et pour un

faible quotient rayon de pointe cylindrique par longueur de Debye ( $\leq 3$ ), la littérature conseille l'OML [5-7]. L'OML consiste à déterminer le courant ionique  $I_i$  puis à le soustraire du courant total  $I_s$  pour obtenir le courant électronique  $I_e$  (équations (6) et (7)). Une fois le courant électronique obtenu, il faut le retrouver à partir de l'équation (8) en optimisant la densité et la température électroniques contenues dans le flux électronique  $\Gamma_e$ . La densité et la température électroniques donnant un courant électronique égal à celui mesuré correspondent à celles du plasma. L'inconvénient de cette méthode est que le flux électronique  $\Gamma_e$  dépend de la FDEE ;

- la méthode dite de Druyvesteyn [4, 5, 8] qui donne la FDEE à partir de la dérivée seconde du courant électronique (équation (9)). L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut soustraire le courant ionique du courant total pour obtenir le courant électronique (équations (6) et (7)).

$$I_s = I_i + I_e \quad (6)$$

$$I_i = n_i^+ \frac{S_s}{\pi} q \sqrt{\frac{2q(V_p - V_s)}{M}} \quad (7)$$

$$I_e = q S_s \Gamma_e \quad (8)$$

$$f_e(E, T_e) = \frac{2 m_e}{q^2 S_s} \sqrt{\frac{2q(V_p - V_s)}{m_e}} \frac{\delta^2 I_e}{\delta V_s^2} \quad (9)$$

$$n_e = \int_0^{\infty} f_e(E, T_e) dE \quad (10)$$

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} \frac{f_e(E, T_e)}{n_e} E dE \quad (11)$$

où : -  $I_s$  est le courant total collecté par la sonde de Langmuir en A ;

-  $I_i$  est le courant ionique en A ;

-  $I_e$  est le courant électronique en A ;

-  $S_s$  est la surface de la sonde soit  $12,57 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$  ;

-  $q$  est la charge élémentaire soit  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ;

-  $V_s$  est le potentiel appliqué par la sonde de Langmuir en V ;

-  $M$  est la masse de l'ion soit  $6,63 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$  pour l'argon ;

-  $\Gamma_e$  est le flux d'électrons incidents en  $\text{m}^{-2}/\text{s}$  ;

-  $f_e(E, T_e)$  est la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (FDEE) en  $\text{eV}^{-3/2} \cdot \text{m}^{-3}$  ;

-  $m_e$  est la masse de l'électron soit  $9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  ;

-  $V_p$  est le potentiel du plasma en V ;

-  $\langle E \rangle$  est l'énergie cinétique moyenne des électrons en eV ;

-  $E$  est l'énergie cinétique des électrons en eV.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'utiliser la méthode OML pour déterminer le courant ionique  $I_i$ , le soustraire au courant total  $I_s$  pour obtenir le courant électronique  $I_e$ . La méthode de Druyvesteyn est ensuite appliquée au courant électronique pour obtenir la FDEE. Pour le calcul des dérivées première et seconde, les méthodes de filtrage passe bas et Savitzky-Golay sont utilisées. Lorsque la FDEE est obtenue, la densité électronique  $n_e$  et l'énergie cinétique moyenne des électrons  $\langle E \rangle$  sont calculées à partir des équations (10) et (11).

Parallèlement au programme que nous avons développé pour résoudre ces équations, le logiciel ALP System™ peut également être utilisé. Le logiciel ALP System™ gère la mesure, le calcul et l'affichage des données. Après avoir rentré les conditions expérimentales (masse ionique, température et pression du gaz, etc. ) et sélectionné les paramètres de l'utilisateur (gamme de tension, calibre du courant, etc. ), il utilise de nombreux algorithmes (OML, ABR, BRL, Druyvesteyn, filtrage, etc.) pour déterminer la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons du plasma.

La Figure 25 présente une comparaison entre le logiciel ALP System™ et notre programme OML+Druyvesteyn sur les distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP sans FOUP à 500 W, 0,5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min. Pour toutes les mesures effectuées lors de cette étude, les deux techniques donnent des résultats équivalents. Dans la suite de ce manuscrit en particulier dans le Chapitre 3 où la caractérisation du plasma est exposée, nous montrerons uniquement les résultats obtenus avec le logiciel ALP System™.

## II.2.4. Caractérisation spatiale

Un point important dans cette étude est l'homogénéité du traitement des FOUPs par plasma. Pour caractériser l'homogénéité d'une grandeur comme la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons, nous définissons l'uniformité radiale par l'équation suivante :

$$U_x^r = 1 - \frac{\sigma_x}{\bar{x}} \quad (12)$$

avec :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (x(r) - \bar{x})^2 dr} \quad (13)$$

et :

$$\bar{x} = \frac{1}{L} \int_0^L x(r) dr \quad (14)$$

où : -  $x = n_e$  ou  $x = \langle E \rangle$  ;

-  $U_x^r$  est l'uniformité de la distribution radiale de la grandeur  $x$  ;

-  $\sigma_x$  est l'écart type de la distribution radiale de la grandeur  $x$  en m<sup>-3</sup> ;

-  $\bar{x}$  est la valeur moyenne arithmétique de la distribution radiale de la grandeur  $x$  en m<sup>-3</sup> ;

-  $L$  est la distance radiale sur laquelle les grandeurs sont calculées soit 0,12 m ;

-  $\sigma_x < \bar{x}$ .



D'après les équations ci-dessus, si la grandeur  $x$  est homogène radialement alors  $\sigma_x = 0$  et  $U_x^r = 1$ . Par contre, nous devons définir deux critères d'uniformité différents : un pour la densité électronique et un autre pour l'énergie cinétique moyenne des électrons. Pour la densité électronique, nous définissons le critère d'uniformité de la manière suivante :

- $U_{n_e}^r < 0,5$  : inhomogène, croissance ou décroissance radiale linéaire d'un facteur supérieur à 14 ;
- $0,5 \leq U_{n_e}^r \leq 0,7$  : moyennement homogène, facteur compris entre 3,1 et 14 ;
- $0,7 < U_{n_e}^r$  : homogène, facteur inférieur à 3,1.

Pour l'énergie cinétique moyenne des électrons, nous définissons le critère d'uniformité suivant :

- $U_{\langle E \rangle}^r < 0,8$  : inhomogène, facteur supérieur à 2,1 ;
- $0,8 \leq U_{\langle E \rangle}^r \leq 0,92$  : moyennement homogène, facteur compris entre 1,3 et 2,1 ;
- $0,92 < U_{\langle E \rangle}^r$  : homogène, facteur inférieur à 1,3.

Une représentation graphique de la distance radiale  $L$  sur laquelle les grandeurs sont calculées est donnée sur la Figure 25.

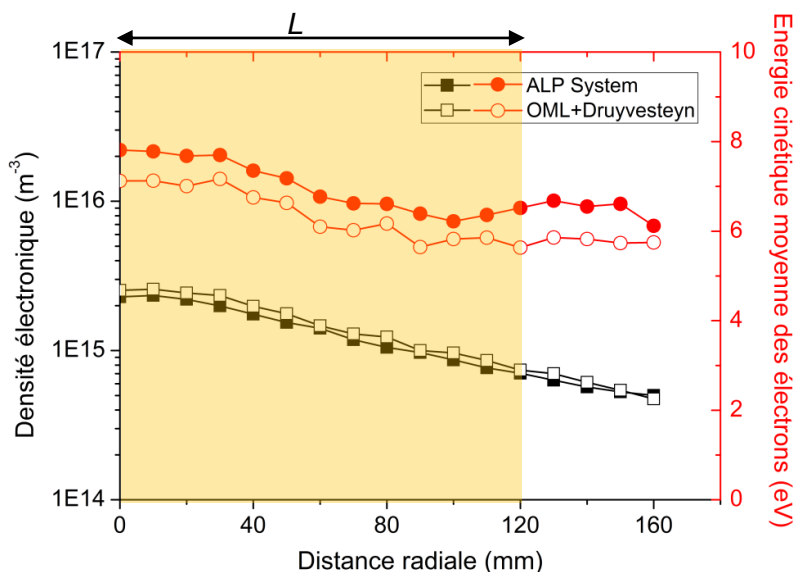


Figure 25 : Comparaison entre le logiciel ALP System™ et notre programme OML+Druyvesteyn sur les distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP sans FOUP à 500 W, 0,5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm

Toutes les mesures qui seront exposées dans ce manuscrit ont été effectuées à une hauteur fixe de  $z = 50$  mm sur le prototype PAUD. Pour chaque position radiale, la caractéristique  $I_s(V_s)$  est mesurée afin d'extraire la FDEE, la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons. Les résultats seront présentés sous la forme de distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons à partir desquelles l'uniformité radiale sera évaluée.



## II.3. Spectromètre optique

### II.3.1. Principe de fonctionnement

Présente sur Terre naturellement avec les arcs-en-ciel, la diffraction de la lumière est une méthode de diagnostic largement répandue dans les sciences pour obtenir des données sur la composition et les caractéristiques d'un milieu. En physique des plasmas, elle constitue un outil essentiel et souvent non-intrusif pour étudier le rayonnement. La spectroscopie optique consiste à diffracter la lumière de manière à observer les longueurs d'onde qui la constitue (Figure 26). Cette diffraction de la lumière, qui s'obtient généralement avec une fente associée à un réseau, peut être utilisée de deux façons : la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie d'émission. En spectroscopie d'absorption, une source lumineuse, dont le rayonnement est connu, est placée devant le milieu afin d'étudier les longueurs d'onde absorbées tandis qu'en spectroscopie d'émission, c'est le rayonnement directement émis par le milieu qui est étudié. Dans cette thèse, nous nous sommes uniquement intéressés à la spectroscopie d'émission. Le rayonnement émis par un corps peut être continu et/ou discret en longueurs d'onde, cela dépend de la composition et de la température du corps. Comme le montre la Figure 26 avec un plasma d'argon, les plasmas hors-équilibre à basse pression de gaz atomiques émettent des émissions optiques discrètes. Les longueurs d'ondes émises sont directement liées aux orbites électroniques de l'atome en l'occurrence, sur la Figure 26, les émissions observées appartiennent à l'argon. À partir de ces émissions, il est possible d'extraire les grandeurs du plasma comme la densité électronique  $n_e$ , la température électronique  $T_e$  et des densités d'espèces neutres (radicaux libres, états radiatifs, états métastables). Pour cela, il est nécessaire de coupler les mesures expérimentales à des méthodes théoriques.

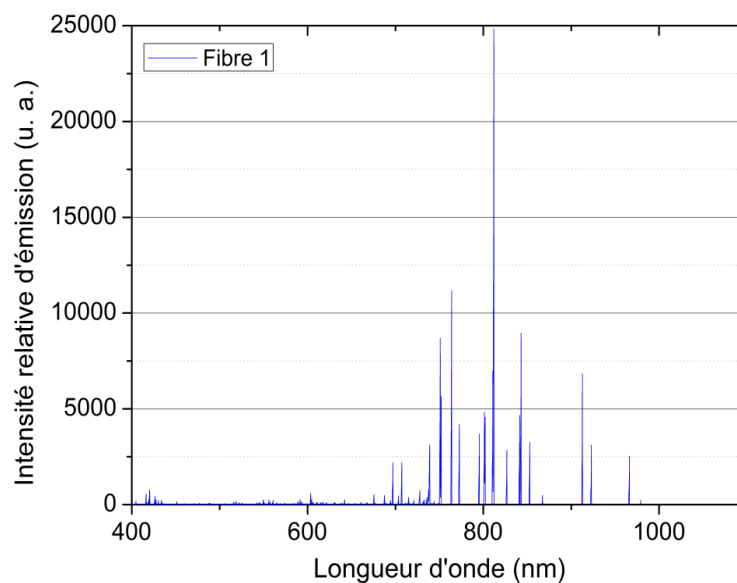


Figure 26 : Spectre d'émission fibre 1 CSSF 2 en MW à 500 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min

### II.3.2. Matériel

L'émission du plasma hors-équilibre généré dans le prototype est mesurée avec un spectromètre optique HORIBA Jobin Yvon iHR320 (Figure 27) de distance focale 320 mm. Il est équipé de deux réseaux, d'une fibre optique 6 brins et d'un capteur CCD. Les faisceaux lumineux sont envoyés sur la fente d'entrée verticale, arrivent sur le miroir de collimation pour se diriger parallèlement sur le réseau utilisé. Les réseaux sont placés sur une tourelle qui peut en accueillir jusqu'à trois et dont le choix se fait grâce au logiciel LabSpec5. Ici, un réseau de 600 et 1200 tr/mm donnent respectivement une résolution de 0,124 et 0,053 nm.

Les faisceaux lumineux diffractés sont orientés vers le miroir de focalisation qui va focaliser les faisceaux sur le capteur. Le capteur CCD utilisé est une matrice de 1024 x 256 pixels de 26,6 x 6,7 mm, chaque pixels mesurant 26 x 26  $\mu\text{m}$ . Un refroidissement thermoélectrique à quatre étages assure une température du capteur de -30 °C. La réponse spectrale typique du capteur CCD donnée par le constructeur est présentée sur la Figure 28a.

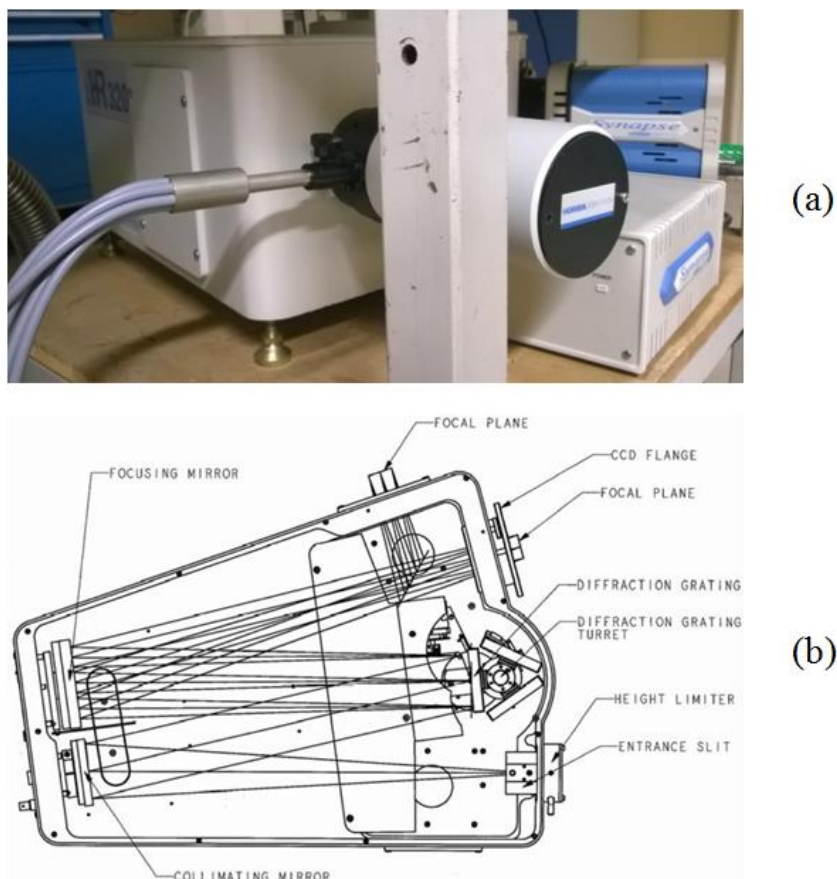


Figure 27 : (a) Photographie et (b) représentation du spectromètre optique HORIBA Jobin Yvon iHR320

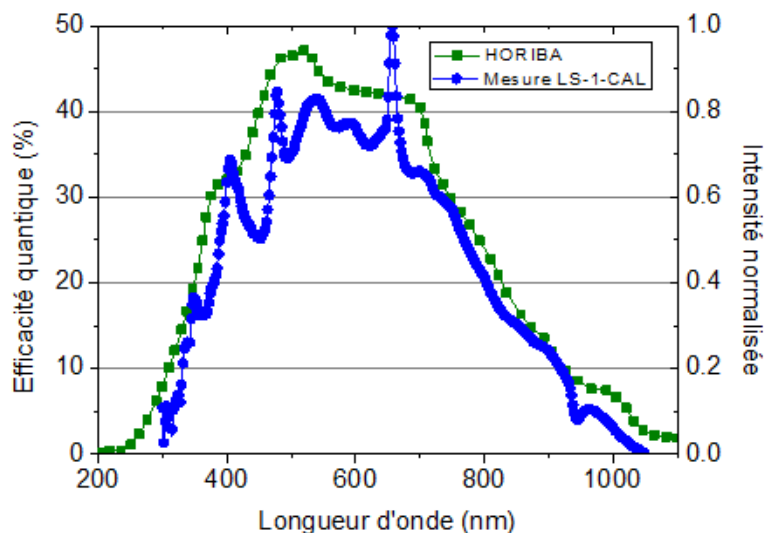


Figure 28 : Réponses spectrales constructeur et mesurées (source halogène tungstène Ocean Optics, Inc. LS-1-CAL)

La particularité du spectromètre optique est la fibre optique (Figure 27a). En effet, les 6 brins multimodes de diamètre 200  $\mu\text{m}$  et de 2 m de long se rassemblent dans un embout cylindrique où ils sont alignés verticalement. Le capteur CCD reçoit alors les six faisceaux lumineux sur ses 256 pixels de hauteur et le logiciel LabSpec5 permet de définir la zone d'acquisition de chaque fibre.

### II.3.3. Les configurations de mesure

Pour mesurer l'émission du plasma, plusieurs accessoires optiques sont utilisés. Six passages à vide permettent de transmettre l'émission les informations requises. Ceux-ci sont placés au niveau des raccords KF sur la face avant du prototype (Figure 29a-29b). Pour éviter une atténuation du signal optique lorsque les mesures sont effectuées avec un FOUP, des fibres optiques de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre et 25 cm de long vont des passages à vide à l'intérieur du FOUP. Ces fibres sont disposées sur le FOUP selon la Figure 29c-29d. Le diamètre des trous dans le FOUP pour les fibres optiques correspond à leur diamètre extérieur ne laissant pas d'espace.

Des collimateurs sont utilisés pour mesurer l'émission dans un diamètre de 5 mm sur toute la longueur du plasma que ce soit avec ou sans FOUP. L'écart d'intensité entre chaque fibre et l'atténuation des accessoires sont pris en compte. Toutes les intensités sont normalisées par rapport à une ouverture de fente de 48  $\mu\text{m}$ , un temps d'exposition de 2 s avec le réseau de 1200 tr/mm. Une incertitude relative de 10 % est considérée sur l'intensité mesurée. Cette incertitude est basée sur la répétition de mesures pour des mêmes conditions expérimentales. Enfin, la réponse spectrale du système optique a été évaluée entre 350 et 1050 nm avec une source halogène tungstène Ocean Optics, Inc. LS-1-CAL (Figure 28b).

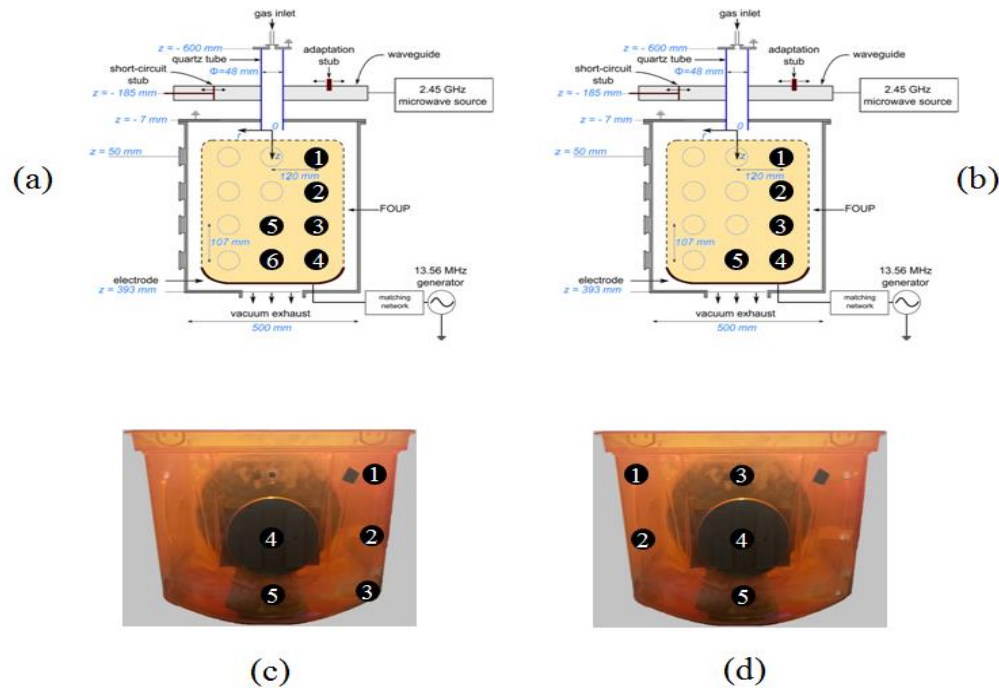


Figure 29 : Emplacements des fibres optiques (a-b) sans FOUF et (c-d) avec FOUF : (a) Configuration Spectroscopique Sans FOUF 1 (CSSF 1), (b) Configuration Spectroscopique Sans FOUF 2 (CSSF 2), (c) Configuration Spectroscopique Avec FOUF 1 (CSAF 1) et (d) Configuration Spectroscopique Avec FOUF 2 (CSAF 2)

### II.3.4. Extraction des grandeurs du plasma

Comme nous l'avons dit précédemment, il est possible d'extraire les grandeurs du plasma à partir d'un spectre d'émission mais pour cela il est nécessaire de coupler les mesures expérimentales à des méthodes théoriques. Parmi les méthodes existantes, citons l'élargissement des raies d'émission [9], le modèle Équilibre Thermodynamique Local (LTE) [10], le modèle Couronne (Corona) [10, 11, 14-18] le modèle Collisionnel-Radiatif (CR ou CRM) [9-11, 19], l'actinométrie (actinometry) [20-22], les Traces de Gaz Rares (TRG) [23-25] et le rapport de raie (line ratio) [17, 26, 27]. L'élargissement des raies demande un système optique de très bonne résolution ( $< 0,05$  nm) et une lourde procédure théorique (causes de l'élargissement, fonction d'appareil, déconvolution, etc.). Comme son nom l'indique, le modèle LTE est adapté pour les plasmas thermiques et il ne convient pas pour les plasmas hors-équilibre. Le modèle CR est très puissant car il prend en compte de nombreuses réactions mais par conséquent il est long à mettre en œuvre. L'actinométrie consiste à ajouter une faible fraction de gaz nobles afin de déduire généralement une densité de radicaux libres dans le plasma. De manière similaire, les Traces de Gaz Rares reviennent à ajouter de faibles fractions de plusieurs gaz nobles mais pour en déduire cette fois la température électronique  $T_e$  voire la FDEE.

Utilisant principalement de l'argon pur dans cette étude, notre choix s'est porté sur le modèle Couronne appelé aussi rapport de raie. Apparu dans les années 50 [12-13], le modèle Couronne a d'abord permis d'étudier la température électronique de la couronne solaire puis cette utilisation a été

transposée, dans les années 70, aux plasmas hors-équilibre à basse pression [26]. L'extension du modèle Couronne permet aussi la détermination de densités de particules comme les électrons et les états atomiques métastables de l'argon [11, 14, 28]. Pour obtenir ces grandeurs du plasma, il y a deux parties : une partie expérimentale et une partie modélisation. La partie expérimentale consiste à mesurer l'intensité de deux émissions et d'en faire le quotient. Dans la partie modélisation, les deux émissions sélectionnées sont modélisées chacune par une équation et le quotient est simulé [11, 14]. La mise en relation du quotient mesuré et du quotient simulé permet finalement d'en déduire une grandeur du plasma. Comme le souligne Heroux et McWhirter [10, 15], l'utilisation d'un quotient de deux émissions sélectionnées permet de s'affranchir d'une calibration photométrique absolue et d'une estimation des densités. Par contre, il faut deux états radiatifs assez espacés en énergie pour déterminer la température électronique du plasma [11, 14] et il faut des états radiatifs atomiques principalement peuplés depuis les états atomiques résonants ou métastables pour obtenir leur densité. Les derniers inconvénients du modèle Couronne étendu sont qu'il est nécessaire d'avoir le bon schéma cinétique pour chaque état utilisé ainsi que les données de bases associées aux schémas cinétiques.

Nous avons développé un modèle Couronne étendu à zéro dimension appelé MOD0D et considéré à l'état d'équilibre entre excitations et désexcitations radiatives [10, 14]. Le plasma est aussi considéré optiquement mince c'est-à-dire que le rayonnement émis n'interagit pas avec le plasma, il n'est pas réabsorbé. MOD0D a été développé afin de déterminer l'énergie cinétique moyenne des électrons et les densités des états métastables  $1s_3$  et  $1s_5$ . MOD0D nous permet aussi d'étudier l'état radiatif atomique  $2p_1$  qui se désexcite en émettant un photon à 750,39 nm, émission utilisée pour déterminer la densité des métastables [28] et pour étudier les plasmas à basse pression [29-32]. Basé sur la littérature, MOD0D utilise les cinq émissions du Tableau 5 de la manière suivante :

- le quotient 454,51 nm / 425,94 nm pour déterminer l'énergie cinétique moyenne des électrons  $\langle E \rangle$ . Boffard *et al.* [14] mentionnent en effet les émissions ioniques  $\text{Ar}^+$  480,6, 454,5, 457,9 et 465,8 nm associées à l'émission atomique 451,1 nm pour, d'une part, avoir un écart en énergie suffisant et, d'autre part, limiter la variation de la sensibilité du détecteur. Boffard *et al.* [14] soulignent aussi que la contribution par cascade des états 3p est généralement plus faible que celle des états 2p et que, à l'exception des états  $3p_5$  (419,8 et 451,1 nm) et  $3p_7$  (427,2 et 459,6 nm), la dépendance en pression du maximum des sections efficaces est négligeable. Nous avons donc choisi l'émission ionique à 454,51 nm car c'est la plus observable dans notre cas et l'émission atomique à 425,94 nm pour les raisons citées ;
- le quotient 794,82 nm / 750,39 nm pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_3$   $n_{1s_3}$ . Ce quotient a été choisi par transposition au quotient 811,53 nm / 750,39 nm ci-dessous en partant des observations de Boffard *et al.* [14, 33] qui montrent que l'état radiatif atomique  $2p_4$  est principalement peuplé par l'état métastable atomique  $1s_3$ . Toujours d'après ces travaux, l'état  $2p_4$  est aussi l'état radiatif atomique 2p le plus peuplé par l'état métastable atomique  $1s_3$  ;

- le quotient  $811,53 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$  pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$   $n_{1s_5}$ . Malgré la critique de Schulze *et al.* [34] sur ce quotient, Daltrini *et al.* [28] ont déterminé la densité de l'état métastable  $1s_5$  avec celui-ci. En effet, l'état radiatif atomique  $2p_9$  (811,5 nm) est connu pour son peuplement depuis l'état métastable atomique  $1s_5$  [14, 33]. En modélisant cette émission à partir de l'équation (15) et en effectuant un quotient avec une autre émission pour simplifier le terme de densité électronique  $n_e$ , il est possible d'exprimer la densité de l'état métastable  $1s_5$ . Cette méthode, qui correspond à celle que Daltrini *et al.* [28] ont utilisé, peut être assimilée à l'actinométrie [20-22] mais sur un même gaz ;
- l'état radiatif atomique  $2p_1$ , qui émet à 750,39 nm, a été choisi comme dénominateur pour déterminer les densités des états métastables ainsi que pour étudier globalement le plasma. Choisir cet état radiatif comme dénominateur pour déterminer les densités des métastables se justifie par un écart en énergie plus faible que celui avec l'état radiatif  $3p_1$  (425,94 nm) et par une faible influence des états résonants et métastables [14, 16, 33]. L'émission à 750,39 nm est également utilisée pour caractériser globalement le plasma [29-32] car, d'après les résultats de Colgan *et al.* [35], elle peut être reliée au taux d'ionisation par exemple.

Notons que pour simplifier la notation de Racah du Tableau 5, nous utilisons la notation de Paschen présentée dans le Tableau 6 à l'exception des états ioniques.

Niveau haut		Niveau bas		Émission observée	Rapport signal/bruit
$5p' \left[ \frac{1}{2} \right]_0$	14,74 eV	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	11,83 eV	425,94 nm	> 30
$4p \ ^2P_{3/2}^0$	19,87 eV	$4s \ ^2P_{3/2}$	17,14 eV	454,51 nm	> 1,5
$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_0$	13,48 eV	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	11,83 eV	750,39 nm	> 100
$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	13,28 eV	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_0^0$	11,72 eV	794,82 nm	> 45
$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_3$	13,08 eV	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$	11,55 eV	811,53 nm	> 200

Tableau 5 : Émissions sélectionnées de l'argon

Notation Racah	$5p' \left[ \frac{1}{2} \right]_0$	$4p' \left[ \frac{1}{2} \right]_0$	$4p' \left[ \frac{3}{2} \right]_1$	$4p \left[ \frac{5}{2} \right]_3$	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_1^0$	$4s' \left[ \frac{1}{2} \right]_0^0$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_1^0$	$4s \left[ \frac{3}{2} \right]_2^0$
Notation Paschen	$3p_1$	$2p_1$	$2p_4$	$2p_9$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_4$	$1s_5$

Tableau 6 : Correspondance entre les notations de Racah et de Paschen

Comme dans les modèles Couronnes [14], l'équilibre entre excitations et désexcitations radiatives dans MOD0D est obtenu par l'équation suivante :

$$\frac{d\phi_{jk}}{dt} = \frac{A_{jk}}{\sum_{l<j} A_{jl}} n_e n_0 \int_0^{\infty} \sigma_{i \rightarrow j}^{App}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE \quad (15)$$

avec :

$$\sigma_{i \rightarrow j}^{Opt}(E) = \frac{A_{jk}}{\sum_{l<j} A_{jl}} \sigma_{i \rightarrow j}^{App}(E) \quad (16)$$

- où :
- $j$  est un état radiatif peuplé par l'état  $i$  et se désexcitant sur l'état  $k$  en générant un photon de longueur d'onde  $\lambda_{jk}$  ;
  - $l$  est un autre état sur lequel  $j$  se désexcite en générant un photon de longueur d'onde  $\lambda_{jl}$  ;
  - $\frac{d\phi_{jk}}{dt}$  est le flux de photons de longueur d'onde  $\lambda_{jk}$  par unité de temps en photon/s ;
  - $\frac{A_{jk}}{\sum_{l<j} A_{jl}}$  est le rapport de ramification (branching ratio) qui correspond au quotient de la probabilité de transition observée par l'ensemble des probabilités de transitions de l'état radiatif  $j$ . Dans cet exemple, le rapport est égal à  $\frac{A_{jk}}{A_{jk}+A_{jl}}$ . Le rapport de ramification est sans unité ;
  - $\sigma_{i \rightarrow j}^{App}(E)$  est la section efficace apparente d'excitation par impact électronique de l'état  $i$  à l'état radiatif  $j$  en  $m^2$ . Elle prend en compte le peuplement direct et par cascade [14] ;
  - $\sigma_{i \rightarrow j}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état  $i$  à l'état radiatif  $j$  en  $m^2$ . Elle prend en compte le peuplement direct et par cascade ainsi que l'ensemble des désexcitations de l'état radiatif  $j$  [14].

Si l'état radiatif  $j$  possède d'autres états sur lesquels il se désexcite alors ceux-ci sont pris en compte avec le rapport de ramification. D'autre part, si d'autres états peuplent l'état radiatif  $j$  alors l'équation (15) devient une somme de termes équivalents où l'état de départ (ici l'état  $i$ ) est remplacé. La densité d'atomes neutre à l'état fondamental atomique  $n_0$  est déterminée à partir de la loi des gaz parfaits en considérant une température du gaz  $T_g$  égale à 293 K.

Enfin, la Figure 30 présente la cinétique d'excitation et de désexcitation des cinq états radiatifs que MOD0D prend en compte. Pour des raisons de lisibilité, le peuplement par cascade n'est pas représenté. Rappelons pour éviter toute confusion que le peuplement se fait par impact électronique et non par réabsorption des photons. Notons que l'ionisation en deux étapes, c'est-à-dire l'ionisation depuis les états 1s et 2p, n'a pas été étudiée alors qu'elle peut être un phénomène important lorsque la pression augmente [36].



Nous allons maintenant étudier l'influence sur les résultats obtenus des différents termes des équations modélisant les émissions lumineuses. Les résultats présentés sont théoriques et non expérimentaux. Une FDEE de Maxwell-Boltzmann est utilisée sauf quand l'influence de la FDEE est étudiée. Ainsi nous discuterons de la pertinence de ces calculs pour remonter aux grandeurs macroscopiques avant d'utiliser MOD0D pour les résultats du Chapitre 3.

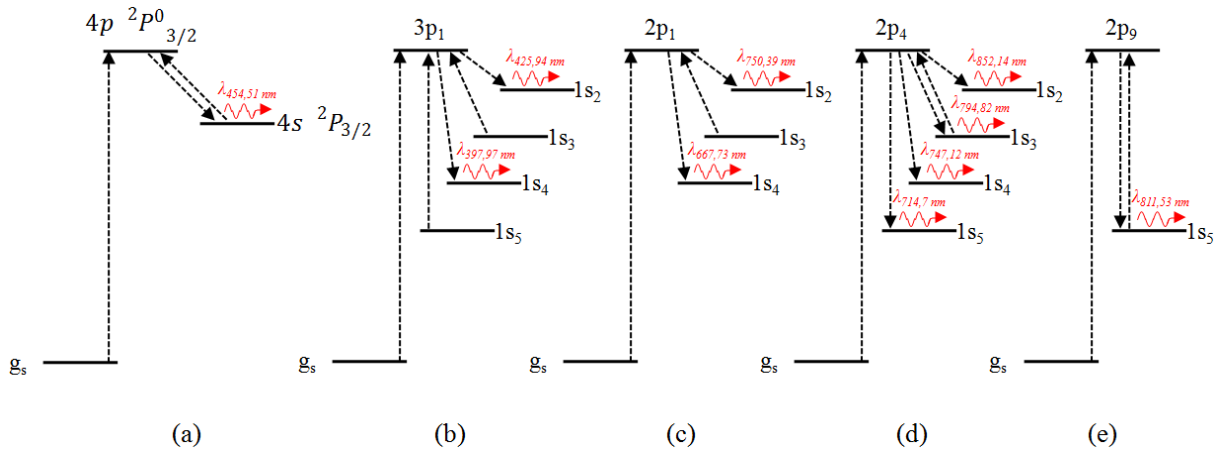


Figure 30 : Cinétique d'excitation et de désexcitation des cinq états radiatifs de MOD0D : (a) état  $4p \ 2P^0_{3/2}$ , (b) état  $3p_1$ , (c) état  $2p_1$ , (d) état  $2p_4$  et (e) état  $2p_9$

### II.3.4.1. Quotient 454,51 nm / 425,94 nm

Ce quotient nous permet de remonter à l'énergie cinétique moyenne des électrons. L'équation complète de ce quotient est donnée par l'équation (17) ci-dessous. Celle-ci présente cinq termes de peuplement : deux pour le peuplement depuis l'état fondamental atomique pour chaque émission, un pour le peuplement depuis l'état radiatif ionique  $4s \ 2P_{3/2}$  pour l'émission à 454,51 nm et deux pour le peuplement depuis les états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  pour l'émission à 425,94 nm.

$$\frac{d\phi_{454,51}}{d\phi_{425,94}} = \frac{\overbrace{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}^C + \overbrace{n_e n_i \int_0^\infty \sigma_{4s2p \rightarrow 4p2p}^{opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}^D}{\underbrace{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}_C + \underbrace{n_e n_{1s_3} \int_0^\infty \sigma_{1s_3 \rightarrow 3p_1}^{opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE + n_e n_{1s_5} \int_0^\infty \sigma_{1s_5 \rightarrow 3p_1}^{opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}_A} \quad (17)$$

- où :  $- d\phi_{454,51}$  est le flux de photons de longueur d'onde 454,51 nm en photon ;
- $- d\phi_{425,94}$  est le flux de photons de longueur d'onde 425,94 nm en photon ;
- $- \sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état fondamental atomique à l'état radiatif ionique  $4p \ 2P^0_{3/2}$  en  $m^2$  [37-40] ;



- $\sigma_{4s^2p \rightarrow 4p^2p}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état radiatif ionique  $4s^2P_{3/2}$  à l'état radiatif ionique  $4p^2P^0_{3/2}$  en  $m^2$  [40-41] ;
- $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état fondamental atomique à l'état radiatif atomique  $3p_1$  en  $m^2$  [39, 42, 43] ;
- $n_{1s_3}$  est la densité d'atomes à l'état métastable atomique  $1s_3$  en  $m^{-3}$  ;
- $\sigma_{1s_3 \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état métastable atomique  $1s_3$  à l'état radiatif atomique  $3p_1$  en  $m^2$  [43-44] ;
- $n_{1s_5}$  est la densité d'atomes à l'état métastable atomique  $1s_5$  en  $m^{-3}$  ;
- $\sigma_{1s_5 \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état métastable atomique  $1s_5$  à l'état radiatif atomique  $3p_1$  en  $m^2$  [43-44].

Nous allons étudier les influences des termes **A**, **B**, **C** et **D** (équation (17)) sur le quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  c'est à dire les influences du peuplement depuis les états métastables atomique, du peuplement depuis l'état radiatif ionique de désexcitation, des sections efficaces et de la FDEE.

#### a. Influence du peuplement depuis les états métastables atomiques $1s_3$ et $1s_5$ : terme A

Pour étudier l'influence du peuplement depuis les états métastables atomiques, la Figure 31 présente l'évolution du quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  en fonction de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs densités des états métastables  $1s_3$  et  $1s_5$ .

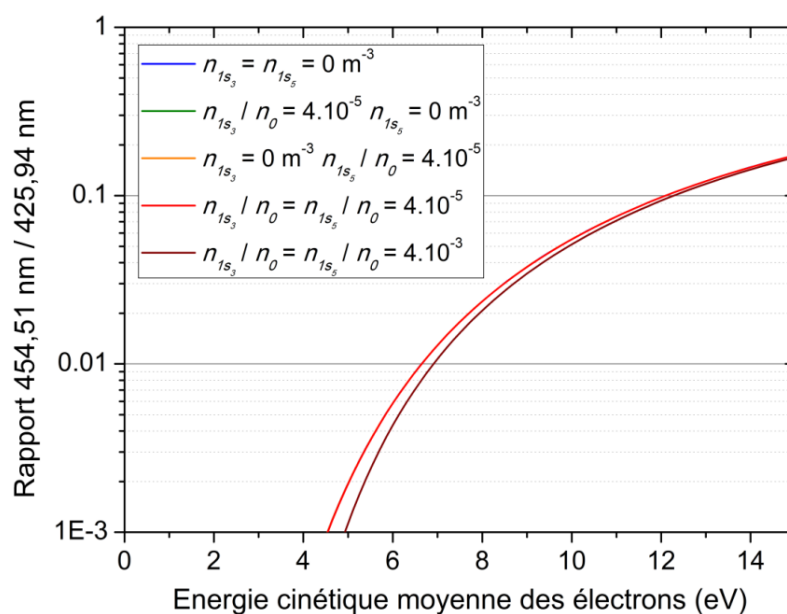


Figure 31 : Influence des densités des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  sur le quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$

Toutes les courbes sont confondues à l'exception du cas où  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} = \frac{n_{1s_5}}{n_0} \geq 4 \cdot 10^{-3}$  indiquant que ces deux états métastables atomiques influent uniquement lorsque leurs densités sont élevées. En effet, pour une pression de 1 Pa, cette limite correspond à une densité des états métastables supérieure ou égale à  $9,9 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}$ . Aussi, plus l'énergie cinétique moyenne des électrons est importante, plus leur influence sur le quotient des émissions est faible. Ces observations s'expliquent, d'une part, par la différence de densité entre les atomes à l'état fondamental et ceux aux états métastables car  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E) < \sigma_{1s_5 \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E) < \sigma_{1s_3 \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  entre 2 et 18 eV (Figure 32). D'autre part, comme nous pouvons l'observer dans la Figure 32, les sections efficaces d'excitation des états métastables atomiques ont une énergie de seuil faible ( $\approx 2 \text{ eV}$ ) et une gamme d'énergie restreinte ( $\approx 30 \text{ eV}$ ).

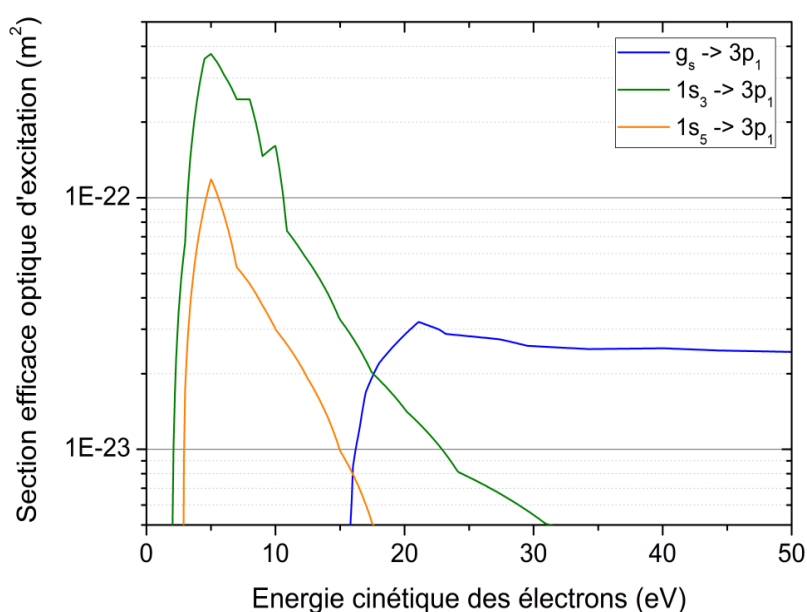


Figure 32 : Sections efficaces optiques d'excitations par impact électronique de l'état fondamental atomique [39, 42, 43], l'état métastable atomique  $1s_3$  [43-44] et l'état métastable atomique  $1s_5$  [43-44] à l'état radiatif atomique  $3p_1$

Pour un quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  mesuré expérimentalement à 0,01, l'écart sur l'énergie cinétique moyenne des électrons déduite serait de 4,5 %. Le Chapitre 3 montre que, généralement,  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} < \frac{n_{1s_5}}{n_0} < 10^{-3}$ . Par conséquent, nous négligerons le terme  $\Delta$  dans l'équation (17) soit l'influence des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  sur le quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$ .

### b. Influence du peuplement depuis l'état radiatif ionique $4s \ ^2P_{3/2}$ : terme B

La Figure 33 illustre l'évolution du quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  en fonction de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs degrés d'ionisation  $\alpha$ . Ici encore, les courbes sont confondues tant que  $\alpha \leq 1,2 \cdot 10^{-4}$ .

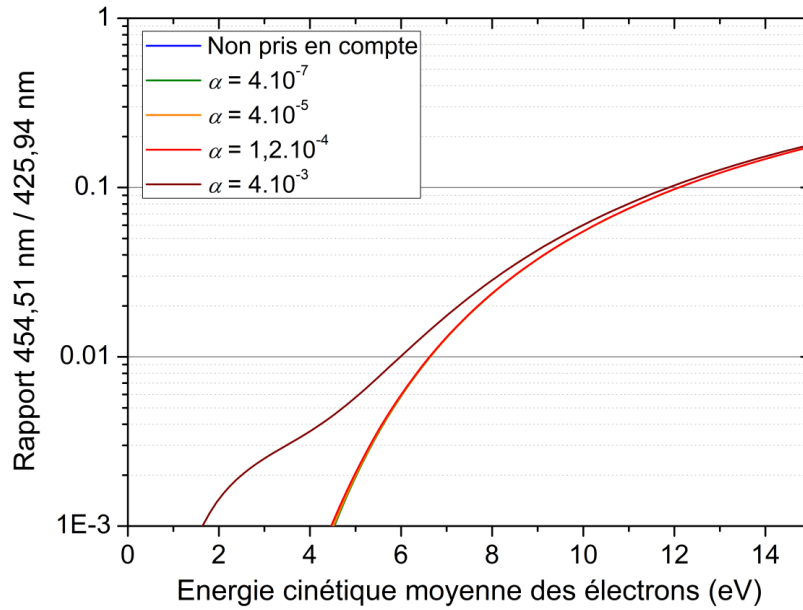


Figure 33 : Influence du degré d'ionisation  $\alpha$  sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm

Pour  $\alpha = 4.10^{-3}$ , l'évolution du quotient des deux émissions en fonction de l'énergie cinétique moyenne est très différente entre 2 et 7 eV puis devient similaire aux autres au-delà. Comme pour l'influence des états métastables atomiques (élément **A**), cette différence s'explique par la différence de densité ( $n_0$  et  $n_i$ ) et par l'évolution des sections efficaces d'excitation en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident.

Pour un quotient des intensités des émissions 454,51 nm / 425,94 nm mesuré expérimentalement à 0,01, l'écart sur l'énergie cinétique moyenne des électrons déduite serait environ égal à 9,5 % ce qui est acceptable. Dans le Chapitre 3, nous montrerons que  $\alpha \leq 4.10^{-5}$ . Par conséquent, nous négligerons le terme **B** dans l'équation (17) soit l'influence de l'état radiatif ionique  $4s \ ^2P_{3/2}$  sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm. Notons que le fait de négliger les termes **A** et **B** simplifie l'équation (17) par l'équation (18) ci-dessous.

$$\frac{d\phi_{454,51}}{d\phi_{425,94}} = \frac{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 3p1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} = \frac{\int_0^\infty \overbrace{\sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E)}^C \overbrace{f_e(E, T_e)}^D \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{\int_0^\infty \underbrace{\sigma_{g_s \rightarrow 3p1}^{Opt}(E)}_C \underbrace{f_e(E, T_e)}_D \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \quad (18)$$

### c. Influence des sections efficaces : termes C

Les sections efficaces sont des données de base en physique qui peuvent être obtenues numériquement ou expérimentalement [39, 45]. Les sections efficaces sont relativement difficiles à se procurer pour l'ensemble des transitions recherchées et elles dépendent de la pression.

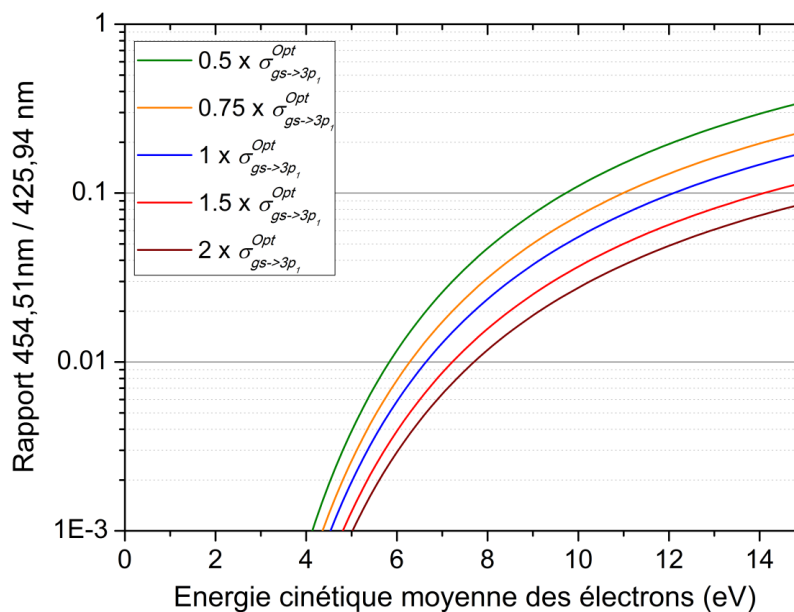


Figure 34 : Influence de la valeur de  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm

Boffard *et al.* [39] ont montré que lorsque la pression passe de 0,01 à 1,33 Pa, la section efficace  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  varie en moyenne d'un facteur 1,7. La Figure 34 montre cette influence sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm en faisant varier la section efficace optique d'excitation  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  d'un facteur compris entre 0,5 et 2. Les courbes sont distinctes les unes des autres indiquant une influence dès une faible variation de la section efficace optique d'excitation.

En considérant un facteur 1,7 et un quotient des intensités des émissions 454,51 nm / 425,94 nm mesuré expérimentalement à 0,01, l'écart sur l'énergie cinétique moyenne des électrons déduite serait égal à 12 % ce qui n'est pas négligeable. Notons que la section efficace  $\sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E)$  peut évoluer d'un même facteur ce qui annulerait la variation de la section efficace  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$ .

La difficulté pour prendre en compte ces facteurs se trouve dans la disponibilité des sections efficaces en fonction de la pression. La variation des sections efficaces optiques d'excitation avec la pression est donc un paramètre non-négligeable mais il est difficile à prendre en compte.

#### d. Influence de la FDEE : terme D

Le dernier paramètre étudié dans ce manuscrit sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm est la FDEE. La Figure 35 montre l'évolution de ce quotient en fonction de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour les distributions suivantes :

-  $f_M(E, T_e)$  est la distribution en énergie des électrons de Maxwell-Boltzmann :

$$f_M(E, T_e) = 2 \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e}\right) \quad (19)$$

-  $f_D(E, T_e)$  est la distribution en énergie des électrons de Druyvesteyn :

$$f_D(E, T_e) = 1,04 \left( \frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \sqrt{E} \exp\left(-0,55 \left( \frac{E}{k_B T_e} \right)^2\right) \quad (20)$$

-  $f_{MM}(E, T_e)$  est la distribution en énergie des électrons de Maxwell-Boltzmann à deux températures :

$$f_{MM}(E, T_e) = (2 - 2A) \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e}\right) + A \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left( \frac{1}{B k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{B k_B T_e}\right) \quad (21)$$

-  $f_{DD}(E, T_e)$  est la distribution en énergie des électrons de Druyvesteyn à deux températures :

$$f_{DD}(E, T_e) = (1,04 - 1,04A) \left( \frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \sqrt{E} \exp\left(-0,55 \left( \frac{E}{k_B T_e} \right)^2\right) + 1,04A \left( \frac{1}{B k_B T_e} \right)^{3/2} \sqrt{E} \exp\left(-0,55 \left( \frac{E}{B k_B T_e} \right)^2\right) \quad (22)$$

-  $f_{MD}(E, T_e)$  est le mélange des distributions en énergie des électrons de Maxwell-Boltzmann et de Druyvesteyn :

$$f_{MD}(E, T_e) = (2 - 2A) \sqrt{\frac{E}{\pi}} \left( \frac{1}{k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e}\right) + 1,04A \left( \frac{1}{B k_B T_e} \right)^{3/2} \sqrt{E} \exp\left(-0,55 \left( \frac{E}{B k_B T_e} \right)^2\right) \quad (23)$$

où  $A \in [0,1]$  et  $\in [1, +\infty[$ .

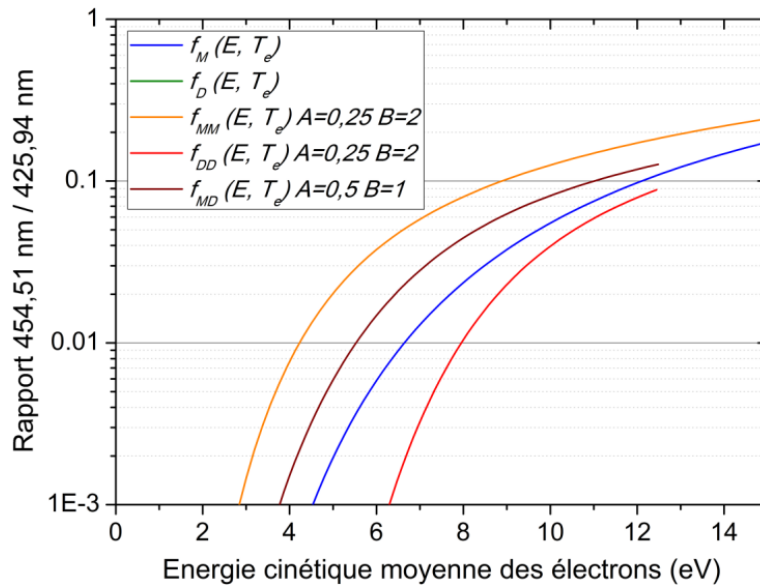


Figure 35 : Influence de la FDEE sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm

Les courbes sont bien distinctes et présentent des écarts importants. Pour une énergie cinétique moyenne des électrons, le quotient des deux émissions est très différent selon la FDEE. Ces observations sont cohérentes et liées directement à la forme des FDEE : pour une même énergie cinétique moyenne des électrons, la FDEE comporte plus ou moins d'électrons à basse et haute énergie cinétique. Étant donné que les énergies de seuil des deux états radiatifs sont espacées de 5 eV, une FDEE ayant plus d'électrons à haute énergie qu'une autre générerait un quotient 454,51 nm / 425,94 nm plus grand. Ainsi, à même énergie cinétique moyenne, la FDEE de Maxwell-Boltzmann à une température montre un quotient plus faible que celui obtenu à deux températures. Aussi, dû à un faible recouvrement entre la FDEE de Druyvesteyn et la section efficace  $\sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E)$ , l'évolution du quotient pour une FDEE Druyvesteyn est inférieure à 0,001 et n'apparaît pas dans la Figure 35. Ces éléments sont illustrées Figure 36 par les sections efficaces  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  et  $\sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E)$  et les FDEE.

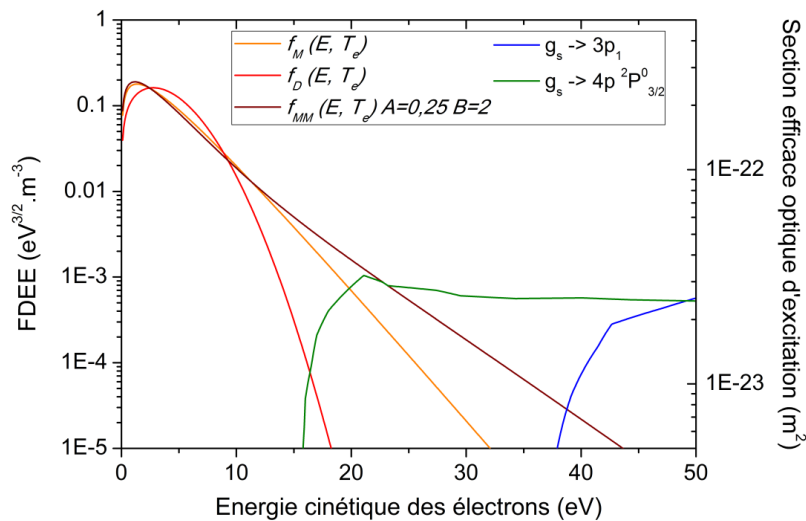


Figure 36 : Comparaison des sections efficaces  $\sigma_{g_s \rightarrow 3p_1}^{Opt}(E)$  et  $\sigma_{g_s \rightarrow 4p2p}^{Opt}(E)$  et des FDEE de Maxwell-Boltzmann ( $T_e = 2,7$  eV et  $\langle E \rangle = 4,05$  eV), de Druyvesteyn ( $T_e = 4,1$  eV et  $\langle E \rangle = 4,08$  eV) et Maxwell-Boltzmann à deux températures ( $T_e = 2,2$  eV et  $\langle E \rangle = 4,13$  eV)

Pour un quotient des intensités des émissions 454,51 nm / 425,94 nm mesuré expérimentalement à 0,01, il est difficile d'évaluer un écart sur l'énergie cinétique moyenne des électrons car il dépend fortement de la FDEE.

### e. Synthèse sur le rapport 454,51 nm / 425,94 nm

Dans nos conditions expérimentales, les influences de l'excitation depuis les états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  et depuis l'état radiatif ionique  $4s^2P_{3/2}$  sur le quotient 454,51 nm / 425,94 nm sont négligeables. L'influence de la variation des sections efficaces optiques d'excitation lors d'un changement de pression du gaz est non-négligeable mais elle est difficile à prendre en compte. De la même manière, la FDEE influe beaucoup sur l'évolution du quotient en fonction de l'énergie cinétique moyenne des électrons et il est nécessaire de la connaître pour la prendre en compte. Nous pouvons donc affirmer que pour une même FDEE et à pression égale, plus le quotient des intensités des émissions 454,51 nm / 425,94 nm est élevé, plus l'énergie cinétique moyenne des électrons l'est aussi.

#### II.3.4.2. Émission à 750,39 nm

À l'aide du schéma cinétique précédent, l'émission à 750,39 nm générée par l'état radiatif atomique  $2p_1$  est modélisable par l'équation (24) ci-dessous. Cette émission est ainsi composée de deux termes : un pour le peuplement depuis l'état fondamental atomique et un pour le peuplement depuis l'état métastable atomique  $1s_3$ .

$$\frac{d\phi_{750,39}}{dt} = n_e n_0 \int_0^\infty \overbrace{\sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E)}^{\text{B}} f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE + n_e n_{1s_3} \int_0^\infty \overbrace{\sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E)}^{\text{A}} f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE \quad (24)$$

- où :
- $\frac{d\phi_{750,39}}{dt}$  est le flux de photons de longueur d'onde 750,39 nm par unité de temps en photon/s ;
  - $\sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état fondamental atomique à l'état radiatif atomique  $2p_1$  [14, 39, 43, 46] ;
  - $\sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état métastable atomique  $1s_3$  à l'état radiatif atomique  $2p_1$  [14, 33, 43].

L'intérêt de cette émission à 750,39 nm est que si le terme **A** est négligeable alors elle dépend de la pression ( $n_0$ ), de la densité électronique, de la FDEE et de son énergie cinétique moyenne. Par conséquent, nous allons étudier l'influence de l'état métastable atomique  $1s_3$  ainsi que l'influence de la

FDEE sur l'émission à 750,39 nm. Cela nous permettra, si possible, de simplifier l'équation (24) et d'observer l'information que transmet cette émission.

### a. Influence de l'état métastable atomique $1s_3$ : terme A

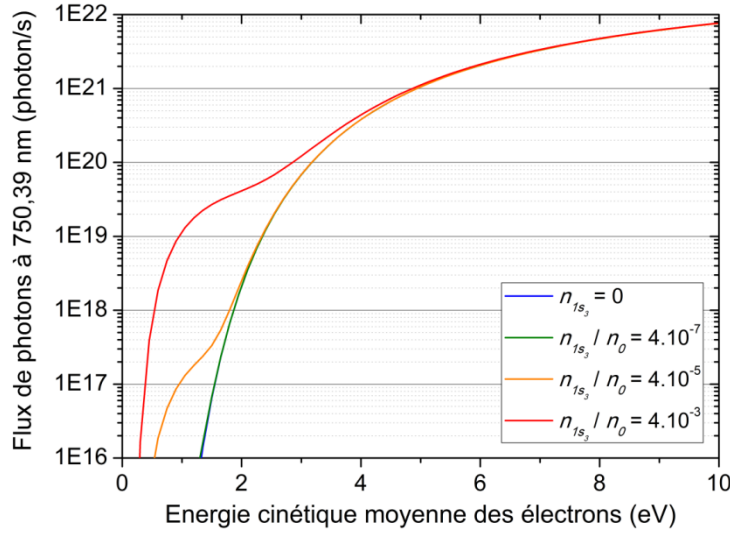


Figure 37 : Influence de la densité de l'état métastable atomique  $1s_3$  sur le flux de photons à 750,39 nm

La Figure 37 montre l'évolution du flux de photons à 750,39 nm en fonction de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs densités d'atomes à l'état métastable  $1s_3$ . Lorsque celle-ci est nulle ou très faible ( $n_{1s_3} = 0$  et  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} = 4 \cdot 10^{-7}$ ), son influence sur le flux de photons à 750,39 nm est négligeable. À  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} = 4 \cdot 10^{-5}$  et  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} = 4 \cdot 10^{-3}$ , le flux de photons présente une distorsion respectivement jusqu'à 1,5 et 3 eV comparés aux deux autres cas. Dans ces gammes d'énergie, le flux de photons est plus important que lorsque l'excitation depuis l'état métastable atomique est négligeable. Ces observations s'expliquent par la disparité de densités entre  $n_0$  et  $n_{1s_3}$  associée aux différences d'évolutions des sections efficaces d'excitation :  $\sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) > \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) \approx 0$  entre 0 et 14,5 eV puis  $\sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) > \sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E)$  au-delà de 14,5 eV. D'après le Chapitre 3,  $\langle E \rangle \geq 2,5$  eV et  $\frac{n_{1s_3}}{n_0} < 1 \cdot 10^{-4}$ . Par conséquent, nous négligerons l'influence de l'état métastable atomique  $1s_3$  sur le flux de photons à 750,39 nm soit le terme **A** dans l'équation (24). L'équation (24) peut alors être simplifiée par l'équation (25) ci-dessous.

$$\frac{d\phi_{750,39}}{dt} = n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) \overbrace{f_e(E, T_e)}^{\mathbf{B}} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE \quad (25)$$



### b. Influence de la FDEE : terme B

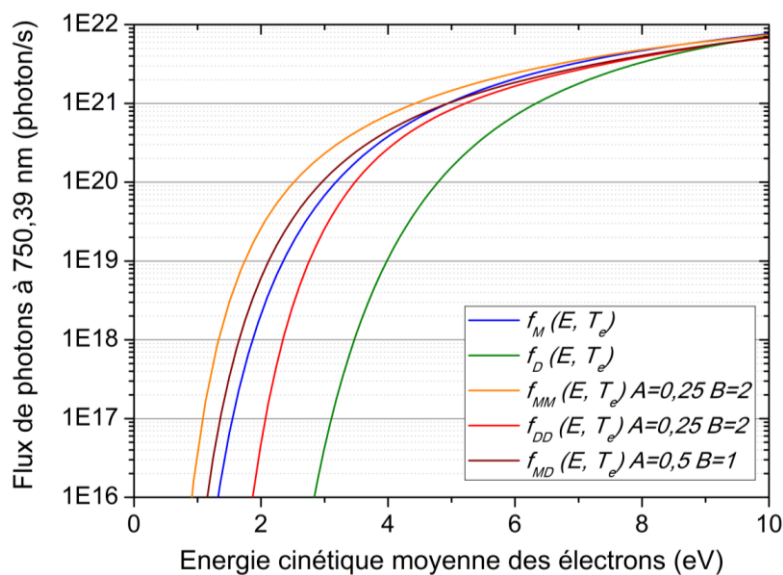


Figure 38 : Influence de la FDEE sur le flux de photons à 750,39 nm

Pour évaluer l'influence de la FDEE sur le flux de photons à 750,39 nm, nous avons utilisé les mêmes FDEE que précédemment avec le quotient 454,51 nm / 425,94 nm. La Figure 38 présente l'évolution du flux de photons à 750,39 nm en fonction de l'énergie cinétique moyenne pour ces FDEE. L'évolution du flux de photons à 750,39 nm est différente pour chaque FDEE ce qui signifie que la FDEE a une influence importante sur l'émission à 750,39 nm.

### c. Synthèse sur l'émission à 750,39 nm

En résumé, l'influence de l'excitation depuis l'état métastable  $1s_3$  sur le flux de photons à 750,39 nm est négligeable dans nos conditions expérimentales. Ainsi le flux de photons dépend de la pression du gaz ( $n_0$ ), de la densité électronique, de la FDEE et de son énergie cinétique moyenne. À même pression, l'émission à 750,39 nm est uniquement proportionnelle aux propriétés des électrons. D'un point de vue qualitatif, cette émission nous permet donc de suivre la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons lorsque la pression et la FDEE sont constantes.

#### II.3.4.3. Quotients 794,82 nm / 750,39 nm et 811,53 nm / 750,39 nm

Les états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  de l'argon sont intéressants par leur durée de vie ( $> 1,3$  et  $38$  s) et leur énergie (11,72 et 11,55 eV) élevées [33]. Il est difficile de les observer en spectroscopie d'émission optique étant donné qu'ils ne peuvent pas se désexciter en émettant un photon. Cependant, les deux parties précédentes mettent en avant que ces niveaux interviennent dans

les équations des émissions à 425,94 et 750,39 nm. Boffard *et al.* [14, 33] ont montré que les émissions à 794,82 et 811,53 nm sont principalement dues à la présence de ces deux états métastables atomiques. Nous nous intéressons aux quotients 794,82 nm / 750,39 nm et 811,53 nm / 750,39 nm formulées respectivement dans les équations (26) et (27) ci-dessous.

$$\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} = \frac{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE + n_e n_{1s_3} \int_0^\infty \sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \quad (26)$$

$$\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} = \frac{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE + n_e n_{1s_5} \int_0^\infty \sigma_{1s_5 \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{n_e n_0 \int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \quad (27)$$

où : -  $d\phi_{794,82}$  est le flux de photons de longueur d'onde 794,82 nm en photon ;

-  $\sigma_{g_s \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état fondamental atomique à l'état radiatif atomique  $2p_4$  [39, 43, 46] ;

-  $\sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état métastable atomique  $1s_3$  à l'état radiatif atomique  $2p_4$  [33, 43] ;

-  $d\phi_{811,53}$  est le flux de photons de longueur d'onde 811,53 nm en photon ;

-  $\sigma_{g_s \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état fondamental atomique à l'état radiatif atomique  $2p_9$  [14, 39, 43, 46] ;

-  $\sigma_{1s_5 \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E)$  est la section efficace optique d'excitation par impact électronique de l'état métastable atomique  $1s_5$  à l'état radiatif atomique  $2p_9$  [14, 33, 43].

En utilisant ces quotients, il est possible d'évaluer la densité de ces états métastables atomiques :

$$\frac{n_{1s_3}}{n_0} = \frac{\overbrace{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}^A}{\int_0^\infty \sigma_{1s_3 \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \left( \frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} - \frac{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_4}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \right) \quad (28)$$

$$\frac{n_{1s_5}}{n_0} = \frac{\overbrace{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}^A}{\int_0^\infty \sigma_{1s_5 \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \left( \frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} - \frac{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_9}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE}{\int_0^\infty \sigma_{g_s \rightarrow 2p_1}^{Opt}(E) f_e(E, T_e) \sqrt{\frac{2E}{m_e}} dE} \right) \quad (29)$$

où  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,8, +\infty[$  et  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} \in [2,2, +\infty[$ .

Nous allons étudier les influences des termes **A** et **B** sur la détermination de la densité des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  autrement dit les influences du peuplement depuis l'état fondamental atomique et de la FDEE.

**a. Influence du peuplement depuis l'état fondamental atomique  $g_s$  : terme A**

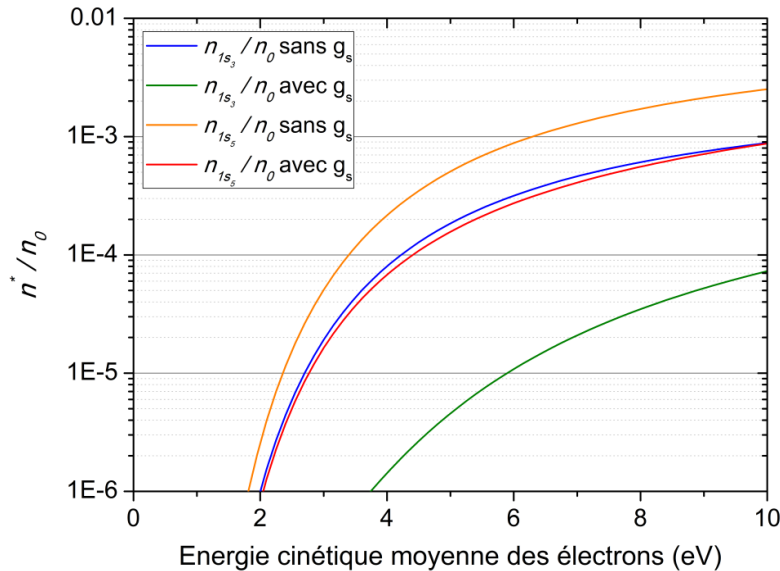


Figure 39 : Influence du peuplement depuis l'état fondamental atomique sur la détermination de la densité des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  avec  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} = 0,8$  et  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} = 3$

La Figure 39 montre l'évolution de la densité des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  en fonction de l'énergie cinétique moyenne avec ou sans la prise en compte de leur peuplement depuis l'état fondamental atomique. Quand le peuplement depuis l'état fondamental atomique est négligé, les densités des états métastables  $1s_3$  et  $1s_5$  sont très surestimées. En effet, l'écart présent à 4 eV sur la densité de l'état  $1s_3$  est de 5430 % et de 219 % pour la densité de l'état  $1s_5$ .

Sur une gamme d'énergie cinétique moyenne de 4 à 10 eV, nous obtenons  $\frac{n_{1s_5}}{n_{1s_3}} \approx 3$  quand le peuplement depuis l'état fondamental atomique est négligé et  $10 < \frac{n_{1s_5}}{n_{1s_3}} < 50$  quand il ne l'est pas. D'après les résultats expérimentaux de la littérature [16, 47],  $5 < \frac{n_{1s_5}}{n_{1s_3}} < 9$ . En notant que sur la Figure 39 nous avons choisi  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{794,82}} = 3$  alors qu'expérimentalement nous obtenons globalement  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{794,82}} \approx 10$ , le quotient  $\frac{n_{1s_5}}{n_{1s_3}}$  serait plus cohérent avec la littérature si le peuplement depuis l'état fondamental atomique était négligé.

Cela nous ramène à un point important indiqué en-dessous des équations (28) et (29) :  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,8, +\infty[$  et  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} \in [2,2, +\infty[$ . Le problème est qu'expérimentalement, nous obtenons

globalement  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,3,1]$  et  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} \in [2,10]$ . Ainsi nous pouvons difficilement déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_3$  lorsque le peuplement depuis l'état fondamental atomique est pris en compte. Par conséquent, nous continuerons cette étude seulement avec la détermination de l'état métastable atomique  $1s_5$  en prenant en compte le peuplement depuis l'état fondamental atomique. Dans ce cas, l'équation (29) n'est pas simplifiée et reste l'équation (29).

### b. Influence de la FDEE : terme B

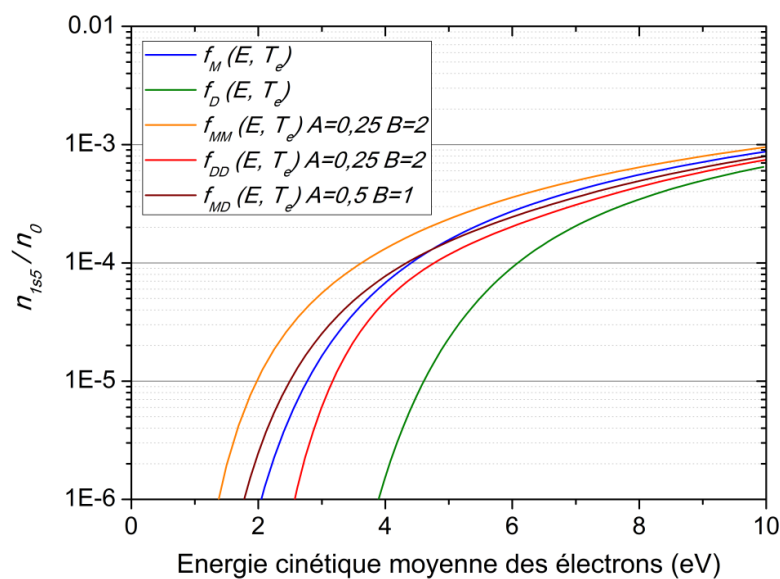


Figure 40 : Influence de la FDEE sur la détermination de la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  avec  $\frac{d\phi_{811,53}}{d\phi_{750,39}} = 3$

Pour étudier l'influence de la FDEE sur la détermination de la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ , nous avons utilisé les mêmes FDEE que précédemment. La Figure 40 présente l'évolution de la densité de l'état métastable  $1s_5$  fonction de l'énergie cinétique moyenne pour ces FDEE. L'évolution du quotient  $\frac{n_{1s_5}}{n_0}$  est différente pour chaque FDEE ce qui signifie que la FDEE a une influence importante sur la détermination de la densité de l'état métastable  $1s_5$  avec le quotient  $811,53 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$ .

### c. Synthèse sur les états métastables

L'influence du peuplement depuis l'état fondamental atomique n'est pas négligeable pour la détermination des densités des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$  avec les quotients respectivement  $794,82 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$  et  $811,53 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$ . Le problème rencontré dans la prise en compte du peuplement depuis l'état fondamental est que  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,8, +\infty[$  alors qu'expérimentalement

$\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,3,1]$ . Par conséquent, nous n'étudierons pas la détermination de la densité de l'état métastable  $1s_3$  mais la détermination de l'état métastable  $1s_5$  en prenant en compte le peuplement depuis l'état fondamental atomique. Nous avons observé que la détermination de l'état métastable  $1s_5$  dépend aussi fortement de la FDEE et de son énergie cinétique moyenne.

Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons la FDEE et l'énergie cinétique moyenne extraites par la sonde de Langmuir pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . De cette manière et en prenant en compte le peuplement depuis l'état fondamental atomique, nous limiterons les problèmes présentés dans cette partie.

### II.3.5. Caractérisation spatiale

Un point important dans cette étude est l'homogénéité du traitement des FOUPs par plasma. Avec la sonde de Langmuir, nous avons défini l'uniformité radiale qui permet d'estimer l'homogénéité radiale d'une grandeur. Avec le spectromètre optique, nous disposons de plusieurs fibres optiques. Comme le montre la Figure 41, la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm est mesurée. Pour caractériser l'homogénéité spatiale de cette grandeur, nous définissons l'uniformité spatiale par l'équation suivante :

$$U_{750,39}^s = 1 - \frac{\sigma'}{\bar{I}_n} \quad (30)$$

avec :

$$\sigma' = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I}_n)^2} \quad (31)$$

et :

$$\bar{I}_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i \quad (32)$$

où : -  $U_{750,39}^s$  est l'uniformité de la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée ;

-  $\sigma'$  est l'écart type de la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée ;

-  $\bar{I}_n$  est la valeur moyenne arithmétique de la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée ;

-  $n$  est le nombre de fibres optiques ;

-  $i$  est le numéro de la fibre optique ;

-  $I_i$  est l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée de la fibre optique  $i$  ;

-  $\sigma' < \bar{I}_n$ .

D'après les équations ci-dessus, si l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée est homogène spatialement alors  $\sigma' = 0$  et  $U_{750,39}^s = 1$ . Notre critère d'uniformité est équivalent à celui de l'uniformité radiale de la densité électronique c'est-à-dire :

- $U_{750,39}^s < 0,5$  : pas homogène ;
- $0,5 \leq U_{750,39}^s \leq 0,7$  : moyennement homogène ;
- $0,7 < U_{750,39}^s$  : homogène.

Dans l'exemple de la Figure 41, l'uniformité spatiale est égale à 0,61. L'intensité d'émission à 750,39 nm est donc moyennement homogène dans l'enceinte.

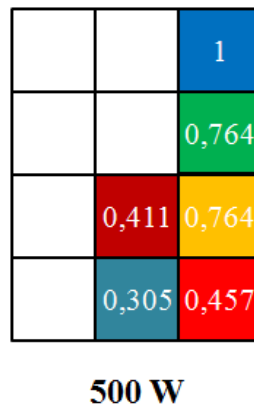


Figure 41 : Distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 500 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

## II.4. Modélisation multi-fluide 2D

Le code Magma, qui a été utilisé pour simuler les sources plasma RF-ICP et RF-CCP, a été développé par Gerjan Hagelaar au laboratoire LAPLACE à Toulouse. Ce code est présenté en détail par Hagelaar *et al.* dans [48]. Les résultats du modèle présentés dans cette thèse ont été obtenus par Diana Mihailova et Philippe Belenguer au laboratoire LAPLACE, partenaire du projet PAUD. Le modèle consiste en une description auto-cohérente du couplage entre le champ électrique et le transport des particules chargées, il s'agit d'un modèle multi-fluide bidimensionnel à géométrie cylindrique. Nous allons présenter brièvement ce modèle.

### II.4.1. Modèle

Ce type de modèle ne résout pas l'équation de Boltzmann. La cinétique des particules chargées est représentée par un ensemble de grandeurs moyennes alors que leurs fonctions de distribution des vitesses sont inconnues. Ces grandeurs sont la densité, la vitesse moyenne ou encore

l'énergie moyenne. Elles sont calculées en remplaçant l'équation de Boltzmann dans l'espace des phases par ses moments et en intégrant dans l'espace des vitesses. Pour limiter le nombre de moments et fermer le système, il faut avoir recours à des hypothèses simplificatrices sur les moments d'ordres supérieurs. La représentation fluide est alors directement limitée par le degré de simplification de la fonction de distribution. En général, les grandeurs moyennes sont déterminées à partir de la résolution des deux ou trois premiers moments de l'équation de Boltzmann.

#### II.4.1.1. Équation de continuité (premier moment)

L'évolution temporelle et spatiale de chaque espèce  $p$  est décrite par le premier moment qui correspond à l'équation de continuité :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + \nabla \cdot (n_p u_p) = S_p \quad (33)$$

où  $n_p$  est la densité des espèces et  $u_p$  est la vitesse moyenne. Le terme source  $S_p$  est déterminé par les réactions (ionisation, recombinaison) qui se produisent dans la décharge :

$$S_p = \sum_r c_{p,r} R_r \quad (34)$$

où  $c_{p,r}$  est le nombre stœchiométrique de particules d'espèces  $p$  créées dans une réaction  $r$ . La valeur  $c_{p,r}$  est positive si la réaction conduit à une production d'espèces  $p$ , négatif si la particule  $p$  est détruite et égale à zéro si la réaction ne modifie pas la densité d'espèces  $p$ . La vitesse de réaction  $R_r$  est proportionnelle à la densité de particules qui réagissent : pour deux collisions de corps  $R_r = k^{(2)} n_p n_q$ , pour trois collisions de corps  $R_r = k^{(3)} n_p n_q n_l$  et de même pour la désintégration radiative  $R_r = k^{(1)} n_p$ . La constante de proportionnalité  $k$  est le coefficient du taux de réaction.

#### II.4.1.2. Équation de transfert de la quantité de mouvement (deuxième moment)

La densité de flux  $(n_p u_p)$  dans l'équation (35) est résolue à partir de l'équation de transfert de la quantité de mouvement, en considérant que l'accélération des particules est seulement sous l'influence du champ électrique  $E$  :

$$n_p m_p \frac{\partial u}{\partial t} + n_p m_p (u_p \cdot \nabla) u_p = n_p q_p E - \nabla \cdot \mathcal{P} + R_p \quad (35)$$

où  $m_p$  est la masse des particules,  $\mathcal{P}$  le tenseur de pression cinétique qui correspond à la densité d'énergie d'agitation thermique et  $R_p$  représente le taux de transfert par des collisions, incluant les collisions conduisant à la production ou à la perte de particules. Pour les électrons, nous supposons qu'ils ont une fonction de distribution de vitesse quasi-isotrope et quasi-maxwellienne. Par conséquent, en supposant une pression isotrope et en négligeant les termes de viscosité, nous pouvons remplacer le tenseur de pression par son scalaire. De plus, en négligeant les termes d'inertie (à gauche dans l'équation (35)), l'équation de transfert de quantité de mouvement peut s'écrire sous la forme d'un terme de dérive proportionnel au champ électrique et de termes de mobilité et de diffusion :

$$n_e u_e = \mu_e n_e E - D_e \nabla n_e + \frac{\mu_e}{q_e} n_e F_{RF} \quad (36)$$

où  $F_{RF}$  est la force issue du champ radiofréquence,  $\mu_e$  et  $D_e$  sont respectivement les coefficients de mobilité électronique et de diffusion :

$$\mu_e = \frac{q_e}{m_e \nu_e^*} \quad D_e = \frac{k_B T_e}{m_e \nu_e^*} \quad (37)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\nu_e^*$  est la fréquence de transfert du moment macroscopique donnée par :

$$\nu_e^* = \sum_{e \neq p} \frac{m_p}{m_e + m_p} n_p k_{e,p}^m + \frac{S_e}{n_e} \quad (38)$$

Le premier terme est la fréquence de transfert. Le deuxième terme correspond à la fréquence de création.

Pour les particules neutres, nous utilisons l'équation de diffusion (37) pour les électrons mais avec comme indice  $e = p$  et  $\mu_p = 0$ . Concernant les ions, la fonction de distribution des vitesses peut être très anisotrope, étant donné que les ions sont accélérés généralement aux parois par le champ électrique ambipolaire. Nous utilisons l'approximation de la force de pression anisotrope, en supposant que les ions peuvent être caractérisés par une température scalaire  $T_i$ . Nous supposons que  $T_i$  est constante et égale à la température du gaz. De plus, nous négligeons les termes de viscosité et donc le tenseur de pression peut être remplacé par la pression scalaire  $P_i$ . La vitesse des ions est aussi affectée par les effets d'inertie, importants pour de fort libres parcours moyens.

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + (u_i \cdot \nabla) u_i + \nu_i^* u_i = \frac{q_i}{m_i} E - \frac{k_B T_i}{m_i n_i} \nabla n_i \quad (39)$$

où  $q_i$  est la charge et  $m_i$  la masse de l'ion. Les deux premiers termes sont les inerties temporelle et spatiale. Le troisième décrit les pertes en raison des collisions ion-neutre et de l'ionisation des neutres.



### II.4.1.3. Équation d'énergie

Pour améliorer la représentation des processus d'ionisation, un troisième moment de l'équation de Boltzmann correspondant à l'équation de transport de l'énergie pour les électrons peut être ajouté au système. L'énergie des électrons est déterminée en résolvant l'équation du bilan d'énergie des électrons, exprimée en termes de la température électronique :

$$\frac{3q_e}{2} \frac{\partial n_e T_e}{\partial t} + \frac{5q_e}{2} \nabla \cdot (n_e T_e u_p - n_e T_e \mu_e \nabla T_e) = S_t \quad (40)$$

Le terme source de la température des électrons est donné par :

$$S_t = q_e n_e u_e \cdot E + n_e P_{RF} - n_e \sum_r \varepsilon_r k_r n_r - L_m \quad (41)$$

Le premier terme représente le travail du champ électrique et  $P_{RF}$  est la puissance absorbé par le champ RF. Le troisième terme est la perte d'énergie dans les collisions inélastiques. La sommation fonctionne sur toutes les réactions d'impact d'électrons avec  $n_r$  la densité de la particule cible,  $\varepsilon_r$  l'énergie de seuil et  $k_r$  est le coefficient de vitesse de la réaction correspondante. Le dernier terme  $L_m$  représente la perte d'énergie due à des collisions élastiques.

### II.4.1.4. Champs électromagnétiques

Nous décrivons ici les champs électromagnétiques agissant sur les particules chargées en utilisant la formulation potentielle des équations de Maxwell, fonction du potentiel scalaire  $\Phi$  et du potentiel vecteur  $A$ . Le potentiel scalaire  $\Phi$ , qui correspond à un champ électrique ( $-\nabla\Phi$ ), décrit le champ de plasma ambipolaire, couplant ainsi le transport de particules chargées à un champ électrostatique appliqué (tension). Le potentiel vecteur  $A$  correspond à un champ électrique oscillant ( $-\partial A/\partial t$ ) et à un champ magnétique ( $\nabla \times A$ ). Il permet de décrire le champ RF induit par le courant de la bobine et modifié par les courants résultant du plasma.

En posant la jauge de Lorentz, nous obtenons :

$$\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \varepsilon_0 c^2 \nabla^2 \Phi = c^2 \rho \quad (42)$$

$$\varepsilon_0 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} - \varepsilon_0 c^2 \nabla^2 A = J_t \quad (43)$$

Dans un cas quasi-électrostatique (longueur d'onde  $\gg$  taille du domaine), les dérivées temporelles dans l'équation de Maxwell (42) sont négligeables et la différence entre la jauge de Lorentz et la jauge de Coulomb disparaît.

L'équation du potentiel scalaire (42) se réduit à l'équation de Poisson :

$$\varepsilon_0 \nabla^2 \Phi = \rho \quad (44)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité en espace libre et  $\rho$  la densité de charge d'espace donnée par l'équation de conservation du courant (équation de continuité).

L'équation (43) pour le potentiel vecteur devient :

$$\varepsilon_0 c^2 \nabla^2 A = -J_{d,\phi} + q_e n_e u_{e,\phi} \quad (45)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $J_{d,\phi}$  est la densité de courant d'alimentation et le dernier terme est la densité de courant du plasma. En raison de la symétrie de la décharge et en négligeant les forces magnétiques, les champs d'alimentation sont décrits par la composante azimutale du potentiel vecteur  $A$ . Seule cette composante azimutale de l'équation (45) doit être résolue :

$$\varepsilon_0 c^2 \left( \nabla^2 A_\phi - \frac{A_\phi}{r^2} \right) = -J_{d,\phi} + q_e n_e u_{e,\phi} \quad (46)$$

La vitesse moyenne des électrons  $u_{e,\phi}$  est donnée par l'équation de mouvement azimutal. En négligeant tous les gradients dans l'équation (35) et en supposant que la distance parcourue sur une période de champ est faible, l'équation de mouvement devient :

$$\frac{\partial u_{e,\phi}}{\partial t} + \nu_m^* u_{e,\phi} = \frac{q_e}{m_e} E_\phi \quad (47)$$

L'amplitude du courant  $J_{d,\phi}$  est ajustée pour obtenir une puissance d'entrée absorbée constante. La puissance absorbée par électrons à partir du champ RF est donnée par :

$$P_{RF} = q_e E_\phi u_\phi \quad (48)$$

Cette expression est directement injectée dans l'équation d'énergie des électrons (41). La puissance absorbée (48) est également utilisé pour trouver l'amplitude du courant de commande de la bobine  $J_{coil,\phi}$ . Cette amplitude est ajustée (de façon itérative) de telle sorte que la puissance moyenne absorbée (intégrée temporellement et spatialement) soit égale à la puissance d'entrée  $P_{input}$ . Nous imposons donc que :

$$\frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \left[ \int n_e P_{RF} dV \right] dt = P_{input} \quad (49)$$

Dans l'état d'équilibre, la valeur moyenne de  $P_{RF}$  compense la perte totale de puissance par paire électron-ion. En plus du chauffage des électrons par le champ RF, cela engendre également des forces magnétiques et d'inertie sur les électrons dans les directions axiales et radiales :

$$F_{RF,z} = -q_e E_\phi u_\phi \quad F_{RF,r} = -\frac{q_e}{r} \frac{\partial r A_\phi}{\partial r} u_\phi + \frac{m_e u_\phi^2}{r} \quad (50)$$

Ces forces oscillent à deux fois la fréquence RF mais présentent également une composante continue orienté à l'opposé de la bobine, appelée force pondéromotrice. Nous utilisons la méthode des volumes de contrôle et une méthode temporelle implicite pour résoudre les équations impliquant les volumes finis pour les divergences et les différences centrales pour les gradients. L'intégration dans le temps est effectuée en utilisant un schéma de Gummel dans lequel les variables sont résolues de façon consécutive.

## II.4.2. Données d'entrée du modèle

La géométrie du réacteur est représentée ici sans et avec FOUP dans sa configuration RF-ICP (Figure 42). Les dimensions sont en mètre sur les schémas. Le modèle étant bidimensionnel cylindrique, nous avons une symétrie de révolution autour de l'axe central horizontal. Le réacteur a pour rayon 25 cm. Le tube de quartz a un rayon de 3 cm et une longueur de 18 cm, il est entouré de trois spires pour l'excitation RF. Le FOUP a un rayon 15 cm sur une hauteur de 30 cm.

Étant donné la taille importante du système à modéliser nous avons utilisé un maillage non uniforme, en concentrant les mailles principalement dans les régions de création du plasma et ensuite dans la zone de diffusion. La zone à l'extérieur du FOUP est traitée de manière plus grossière. Nous avons utilisé 90 points en  $x$  et 70 points en  $y$ .

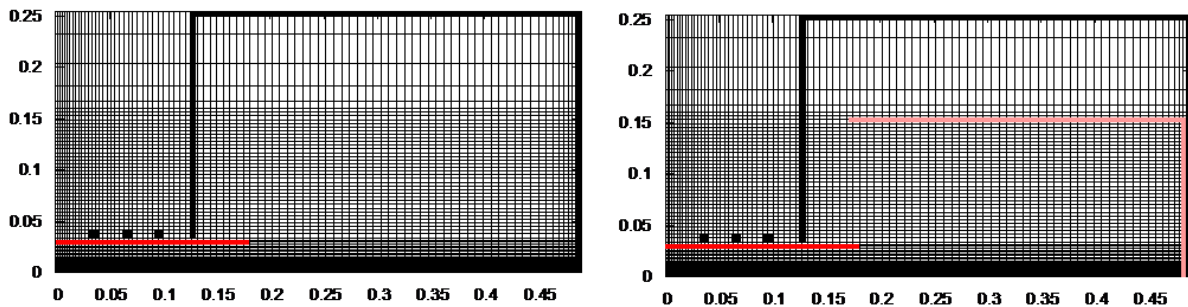


Figure 42 : Modélisation du réacteur dans sa version RF-ICP en absence du FOUP (à gauche) et en présence du FOUP (à droite)

Les constantes diélectriques utilisées sont 3,75 pour le tube considéré en quartz et 2,8 pour la boîte en polycarbonate. Une puissance RF fixe peut être imposée et la puissance RF absorbée par électrons dans le volume de la source est supposée être uniforme. Les parois du réacteur sont mises à la masse.

Le gaz est l'argon pur avec une pression dans la gamme de 0,5 à 1 Pa. La température est de 300 K. Les atomes de gaz sont supposés répartis uniformément dans le temps et dans l'espace, par conséquent la température du gaz, la pression du gaz et de la densité sont indépendantes de la position et constantes dans le temps.

Les espèces prises en compte sont les électrons, les ions et l'argon excité. Le coefficient de mobilité pour les électrons est fonction de l'énergie moyenne, pour les ions il est fonction du champ électrique réduit. Les coefficients de diffusion sont déduits de la relation d'Einstein. Les ions moléculaires ne sont pas inclus dans le modèle, leur rôle est négligeable dans le comportement du plasma étant donné les faibles pressions de travail. Les états métastables d'argon sont combinés en un seul état efficace se trouvant à 11,55 eV au-dessus de l'état fondamental de l'argon. Les réactions prises en compte sont les suivantes [49] :

Nr.	Reaction
1	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$
2	$e + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^* + e$
3	$e + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e$
4	$e + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^{**} + e$
5	$e + \text{Ar}^* \rightarrow e + \text{Ar}_T^* \rightarrow \text{Ar} + e + h\nu$
6	$\text{Ar}^* + \text{Ar}^* \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{Ar} + e$

Figure 43 : Réactions prises en compte dans le modèle multi-fluide 2D [49]

Les atomes à l'état fondamental peuvent être ionisés (réaction 1) ou excités à l'état métastable atomique  $\text{Ar}^*$  (réaction 2) par impact électronique. Cet état métastable peut être ionisé par impact électronique (réaction 3) ou par ionisation Penning (réaction 6). Les processus de perte de l'état métastable atomique  $\text{Ar}^*$  comprennent également l'excitation vers des états supérieurs qu'ils soient métastables (réaction 4) ou radiatifs (réaction 5).

### II.4.3. Résultats du modèle

Deux types de sources plasma isolées ont été modélisées, une en configuration RF-ICP et l'autre en configuration RF-CCP (Figure 44).

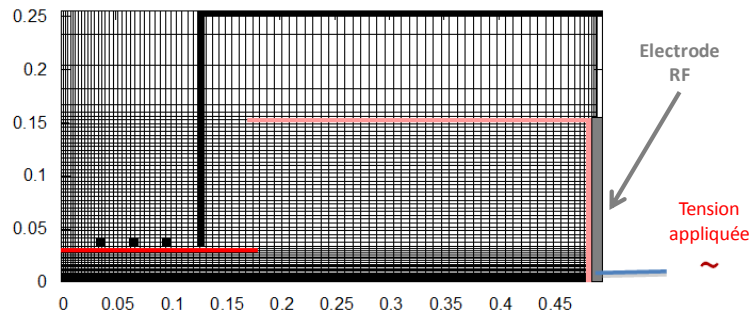


Figure 44 : Modélisation du réacteur dans sa version combinée RF-ICP et RF-CCP en présence du FOUP

Grace à cette modélisation, il est donc possible d'associer les deux sources (Figure 44) pour obtenir un effet combiné (RF-ICP+RF-CCP) en les alimentant simultanément ou bien de les étudier séparément en les alimentant de manière isolée.

Le modèle fournit la distribution spatiale et temporelle des grandeurs moyennes caractérisant le plasma dans le réacteur et dans le FOUP. Les données les plus importantes du modèle sont :

- le potentiel et le champ électrique ;
- les termes de créations des particules ;
- les densités électronique, ionique et des espèces excitées ;
- le flux et l'énergie des particules.

### III. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été dédié à la présentation du matériel et des méthodes que nous avons envisagé pour la décontamination moléculaire par plasma. Dans une première partie, nous avons décrit le prototype développé dans le cadre du projet pour le traitement des FOUPs : le prototype PAUD. Ce prototype est capable d'accueillir un FOUP ouvert ou fermé et avec ou sans substrats. Pour cela, les dimensions de l'enceinte en acier inoxydable sont assez importantes : 50 cm de diamètre et 40 cm de haut pour un volume total environ égal à  $80000 \text{ cm}^3$ . L'enceinte possède plusieurs ouvertures pour l'observation et la caractérisation du plasma. Le prototype est un système à basse pression, l'enceinte est étanche, elle est pompée par une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire pour atteindre  $10^{-3} \text{ Pa}$  et des gaz peuvent être injectés grâce à trois débitmètres. La pression, dans l'enceinte et dans le FOUP lorsqu'il est fermé, est mesurée par trois jauges de pression. Deux générateurs (RF et MW) ont été utilisés pour trois sources différentes : RF-ICP, RF-CCP et MW. Tandis que les sources RF-ICP et MW sont placées en haut de l'enceinte et transmettent leur énergie à travers le tube de quartz, la source RF-CCP applique son énergie en bas de l'enceinte avec une électrode qui épouse la forme du FOUP. Avec cette configuration, il est possible de coupler les sources RF-CCP et MW ensemble. Le prototype PAUD dispose aussi de deux lampes infrarouges pour chauffer le FOUP et ainsi pouvoir traiter de façon similaire aux systèmes de décontamination actuels. L'ensemble du prototype PAUD et de son équipement sont contrôlés par des interfaces homme-machine. Cette étude a été réalisée principalement avec de l'argon 4.5 dans des gammes de puissance de 10 à 1000 W, de flux de 10 à  $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  et de pression de 0,5 à 50 Pa.

Une sonde de Langmuir cylindrique Impedans Ltd. est utilisée pour mesurer la caractéristique  $I_s(V_s)$  du plasma. À partir de cette caractéristique, la méthode OML est employée pour déterminer le courant ionique et le soustraire au courant mesuré. Ensuite, la méthode dite de Druyvesteyn permet d'extraire la FDEE à partir du courant électronique obtenu par la soustraction des deux courants. Ainsi la densité électronique  $n_e$  et l'énergie cinétique moyenne des électrons  $\langle E \rangle$  sont déduites à partir de la FDEE. Cette méthode a finalement donné des résultats équivalents à ceux du logiciel ALP System™ et nous avons choisi d'utiliser le logiciel ALP System™ pour la suite de cette étude. Mesurant les distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne, nous avons défini une grandeur appelée uniformité radiale qui caractérise l'homogénéité radiale des grandeurs.

Un spectromètre optique est également utilisé pour caractériser le plasma. Ce spectromètre a la particularité d'être équipé de six fibres optiques lesquelles mesurent l'émission du plasma. Parmi les méthodes existantes en spectroscopie d'émission optique, nous avons choisi de développer un modèle Couronne étendu. Ce modèle, appelé MOD0D, est à zéro dimension. Il est considéré à l'équilibre entre

excitations et désexcitations radiatives et le plasma est considéré optiquement mince. Cinq émissions de l'argon ont été choisies et modélisées en utilisant une équation généralisée de l'équilibre et un schéma de la cinétique des états radiatifs considérés. Ainsi le quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  est utilisé pour déterminer l'énergie cinétique moyenne des électrons, les quotients  $794,82 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$  et  $811,53 \text{ nm} / 750,39 \text{ nm}$  pour déterminer respectivement les densités des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$ . L'émission à  $750,39 \text{ nm}$  a aussi été choisie pour étudier globalement le plasma. Nous avons étudié les influences des termes qui composent les équations des émissions sur les résultats fournis par MOD0D. Pour le quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$ , nous pouvons affirmer que pour une même FDEE et à pression égale, plus il est élevé, plus l'énergie cinétique moyenne des électrons l'est aussi. D'un point de vue qualitatif, l'émission à  $750,39 \text{ nm}$  nous permet de suivre la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons lorsque la pression et la FDEE sont constantes. Nous n'étudierons pas la détermination de la densité de l'état métastable atomique  $1s_3$  car MOD0D rencontre un problème lorsque le peuplement depuis l'état fondamental atomique est pris en compte. Par contre, nous pouvons déterminer la densité de l'état métastable  $1s_5$  en prenant en compte le peuplement depuis l'état fondamental. Pour cela, nous devons utiliser la FDEE et l'énergie cinétique moyenne extraites par la sonde de Langmuir. Mesurant les distributions spatiales de l'intensité d'émission à  $750,39 \text{ nm}$  par la suite, nous avons défini une grandeur appelée uniformité spatiale qui caractérise l'homogénéité spatiale de l'émission à  $750,39 \text{ nm}$ .

Nous avons présenté un modèle multi-fluide bidimensionnel à géométrie cylindrique, le code Magma, qui a été développé au laboratoire LAPLACE à Toulouse, partenaire du projet PAUD. Ce modèle a été utilisé pour simuler les sources plasma RF-ICP et RF-CCP ainsi que l'association des deux. Il consiste en une description auto-cohérente du couplage entre le champ électrique et le transport des particules chargées. Magma permet ainsi d'obtenir le potentiel, le champ électrique, les termes de créations des particules, les densités (électronique, ionique et espèces excitées), le flux et l'énergie des particules.

Finalement, le prototype PAUD va nous permettre d'étudier un plasma à basse pression pour la décontamination moléculaire des FOUPs avec trois sources différentes et sous une large gamme de conditions expérimentales. La sonde de Langmuir sera utilisée pour extraire la FDEE afin d'obtenir la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons. Concernant la spectroscopie d'émission, nous observerons principalement l'émission à  $750,39 \text{ nm}$ . MOD0D sera employé pour comparer avec et sans FOUP l'énergie cinétique moyenne des électrons ainsi que pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . Enfin, le modèle multi-fluide sera comparé aux résultats expérimentaux et viendra les appuyer sur des grandeurs non-déterminées expérimentalement.

---

# Bibliographie

---

- [1] STARK J., RETSCHINSKY T., SCHAPOSCHNIKOFF A. Untersuchungen über den Lichtbogen. *Annalen der Physik*, 1905 ; vol. 323, p. 213-251.
- [2] MOTT-SMITH H. M., LANGMUIR I. The Theory of Collectors in Gaseous Discharges. *Physical Review*, 1926 ; vol. 28, p. 727-763.
- [3] PULPYTEL J., AREFI-KHONSARI F. *Mesures de sonde réalisées en plasmas RFcapacitifs basse pression et en conditions de dépôts*. [en ligne]. Analyse de plasmas par sondes électrostatiques, Atelier du Réseau des Plasmas Froids du CNRS, du 14 au 16/06/2006, Sarcenas. Disponible sur : <http://plasmasfroids.cnrs.fr/IMG/pdf/JPulpytel.pdf> (Consulté le 27/08/2015)
- [4] Impedans. *ALP System™ Langmuir Probe: Installation & User Guide*. [CD-ROM]. Dublin : Impedans Ltd, 2011.
- [5] BÉCHU S., BÈS A., BONNY L. *et al. Mesures des paramètres électrostatiques d'un plasma par sondes de Langmuir*. [en ligne]. Méthodes de détermination des propriétés électroniques et ioniques, Atelier Diagnostics Plasma du CNRS, du 01 au 03/12/2014, Orléans. Disponible sur : [http://plasmasfroids.cnrs.fr/IMG/pdf/Sondes\\_electrostatiques\\_Bechu.pdf](http://plasmasfroids.cnrs.fr/IMG/pdf/Sondes_electrostatiques_Bechu.pdf) (Consulté le 27/08/2015)
- [6] CHEN F. F., EVANS J. D., ZAWALSKI W. Calibration of Langmuir probes against microwaves and plasma oscillation probes. *Plasma Sources Science and Technology*, 2012 ; vol. 21, 055002.
- [7] CHEN F. F. Langmuir probes in RF plasma: surprising validity of OML theory. *Plasma Sources Science and Technology*, 2009 ; vol. 18, p. 035012.
- [8] DRUYVESTYEN M. J. Der Niedervoltbogen. *Zeitschrift für Physik*, 1930 ; vol. 64, n°11-12, p. 781-798.
- [9] ZHU X.-M., CHEN W.-C., PU Y.-K. Gas temperature, electron density and electron temperature measurement in a microwave excited microplasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008 ; vol. 41, p. 105212.
- [10] MC WHIRTER R. W. P. *Plasma Diagnostic Techniques*. ed R H Huddlestone and S L Leonard. New York, NY : Academic Press, 1965, p. 201-264, 627 p.
- [11] ZHU X.-M., PU Y.-K. Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010 ; vol. 43, 403001.
- [12] ELWERT G. Über die Ionisations-und Rekombinationsprozesse in einem Plasma und die Ionisationsformel der Sonnenkorona. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1952 ; vol. 7a, p. 432-439.
- [13] WOOLLEY R. R., STIBBS D. W. N. *The outer layers of a star*. Oxford: Clarendon Press, 1953, p. 231-233, 319 p.



- [14] BOFFARD J. B., LIN C. C., DEJOSEPH JR C. A. Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004 ; vol. 37, n°12, R143.
- [15] HEROUX L. A spectroscopic determination of electron temperature in a high temperature plasma. *Proceedings of the Physical Society*, 1964 ; vol. 83, 121.
- [16] BOFFARD J. B., JUNG R. O., LIN C. C., WENDT A. E. Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010 ; vol. 19, p. 65001.
- [17] BOFFARD J. B., JUNG R. O., LIN C. C., ANESKAVICH L. E., WENDT A. E. Argon 420.1–419.8nm emission line ratio for measuring plasma effective electron temperatures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012 ; vol. 45, p. 045201.
- [18] CROLLY G., OECHSNER H. Comparative determination of the electron temperature in Ar- and N<sub>2</sub>-plasmas with electrostatic probes, optical emission spectroscopy OES and energy dispersive mass spectrometry EDMS. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2001 ; vol. 15, p. 49-56.
- [19] FUJIMOTO T. A collisional-radiative model for helium and its application to a discharge plasma. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1979 ; vol. 21, p. 439-455.
- [20] COBURN J. W, CHEN M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas - A method for correlating emission intensities to reactive particle density. *Journal of Applied Physics*, 1980 ; vol. 51, p. 3134-3136.
- [21] BOOTH J. P., SADEGHI N. Oxygen and fluorine atom kinetics in electron cyclotron resonance plasmas by time-resolved actinometry. *Journal of Applied Physics*, 1991 ; vol. 70, n°2, p. 611-620.
- [22] GRANIER A., NICOLAZO F., VALLÉE C., *et al.* Diagnostics in O<sub>2</sub> helicon plasmas for SiO<sub>2</sub> deposition. *Plasma Sources Science and Technology*, 1997 ; vol. 6, n°2, p. 147-156.
- [23] MALYSHEV M. V., DONNELLY V. M. Determination of electron temperatures in plasmas by multiple rare-gas optical-emission, and implications for advanced actinometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1997 ; vol. 15, n°3, p. 550-558.
- [24] MALYSHEV M. V., DONNELLY V. M. Trace rare gases optical emission spectroscopy: Nonintrusive method for measuring electron temperatures in low-pressure, low-temperature plasmas. *Physical Review E*, 1999 ; vol. 60, p. 6016-6029.
- [25] DONNELLY V. M. Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004 ; vol. 37, p. R217-R236.
- [26] EASTLUND B. J., SPERO D., JOHNSON M. *et al.* Optical diagnostics of an ECRH plasma. *Journal of Applied Physics*, 1973 ; vol. 44, n°11, p. 4930-4935.
- [27] LATIMER I. D., MILLS J. I., DAY R. A. Refinements in the helium line ratio technique for electron temperature measurement and its application to the precursor. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1970 ; vol. 10, p. 629-635.

- [28] DALTRINI A. M., MOSHKALEV S. A., MONTEIRO M. J. R., BESSELER E., KOSTRYUKOV A., MACHIDA M. Mode transitions and hysteresis in inductively coupled plasmas. *Journal of Applied Physics*, 2007 ; vol. 101, p. 073309.
- [29] KAWASAKI H., MATSUDA Y., FUJIYAMA H. Two-Dimensional Profile of Emissive Species in a Magnetized SiH<sub>4</sub>/Ar Glow Discharge For the Scanning-Plasma CVD Method. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1991 ; vol. 19, p. 445-451.
- [30] SHIRAI H., SAKUMA Y., YOSHINO K., UEYAMA H. Spatial distribution of high-density microwave plasma for fast deposition of microcrystalline silicon film. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2001 ; vol. 66, p. 137-145.
- [31] ZHAO G., XU Y., SHANG J., ZHU A., LU W., WANG Y. Experimental Study of Spatial Non-Uniformities in a Dual Frequency Capacitively Coupled Plasma. *Modern Physics Letters B*, 2009 ; vol. 23, p. 3409-3417.
- [32] ZHAO G., XU Y., SHANG J., LIU W., ZHU A., WANG Y. Plasma Uniformity in a Dual Frequency Capacitively Coupled Plasma Reactor Measured by Optical Emission Spectroscopy. *Plasma Science and Technology*, 2011 ; vol. 13, p. 61-67.
- [33] BOFFARD J. B., PIECH G. A., GEHRKE M. F., *et al.* Measurement of electron-impact excitation cross sections out of metastable levels of argon and comparison with ground-state excitation. *Physical Review A*, 1999 ; vol. 59, n°4, p. 2749-2763.
- [34] SCHULZE M., YANGUAS-GIL A., VON KEUDELL A., AWAKOWICZ P. A robust method to measure metastable and resonant state densities from emission spectra in argon and argon-diluted low pressure plasmas. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008 ; vol. 41, p. 065206.
- [35] COLGAN M. J., MEYYAPPAN M., MURNICK D. E. Very high-frequency capacitively coupled argon discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 1994 ; vol. 3, p. 181-189.
- [36] CARBONE E. *Laser diagnostics and modelling of microwave plasmas*. [en ligne] Thèse de doctorat. Université de technologie d'Eindhoven, 2013, 257 p.. Disponible sur : <https://pure.tue.nl/ws/files/3392027/751132.pdf> (Consulté le 06/05/2016).
- [37] LATIMER I. D., JOHN R. S. Simultaneous Excitation and Ionization of Argon by Electrons to the Upper Laser States of Ar<sup>+</sup>. *Physical Review A*, 1970 ; vol. 1, p. 1612-1615.
- [38] SANCHEZ J. A., BLANCO F., GARCIA G., *et al.* Simultaneous excitation and ionization of Ar by electron impact. *Physica Scripta*, 1989 ; vol. 39, p. 243-245.
- [39] BOFFARD J. B., CHIARO B., WEBER T., *et al.* Electron-impact excitation of argon: Optical emission cross sections in the range of 300–2500 nm. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 2007 ; vol. 93, n°6, p. 831-863.
- [40] VUJNOVIC V., WIESE W. L. A Critical Compilation of Atomic Transition Probabilities for Singly Ionized Argon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1992 ; vol. 21, n°5, p. 919-939.

- [41] ZAPESOCHNYI I. P., IMRE A. I., DASCHENKO A. I., *et al.* Experimental investigation of the excitation of Ar II and Kr II in electron-ion collisions. *Soviet Physics—JETP*, 1973 ; vol. 36, n°6, p. 1056-1060.
- [42] WEBER T., BOFFARD J. B., LIN C. C. Electron-impact excitation cross sections of the higher argon  $3p^5np$  ( $n=5,6,7$ ) levels. *Physical Review A*, 2003 ; vol. 68, 032719.
- [43] WIESE W. L., BRAULT J. W., DANZMANN K., *et al.* Unified set of atomic transition probabilities for neutral argon. *Physical Review A*, 1989 ; vol. 39, 2461.
- [44] JUNG R. O., BOFFARD J. B., ANDERSON L. W., *et al.* Excitation into  $3p^55p$  levels from the metastable levels of Ar. *Physical Review A*, 2007 ; vol. 75, 052707.
- [45] PITCHFORD L. C., ALVES L. L., BARTSCHAT K., *et al.* Comparisons of sets of electron–neutral scattering cross sections and swarm parameters in noble gases: I. Argon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013 ; vol. 46, 334001.
- [46] CHILTON J. E., BOFFARD J. B., SCHAPPE R. S., *et al.* Measurement of electron-impact excitation into the  $3p^54p$  levels of argon using Fourier-transform spectroscopy. *Physical Review A*, 1998 ; vol. 57, n°1, p. 267-277.
- [47] MUNOZ J., MARGOT J., CHAKER M. Argon metastable and resonant densities in a low-pressure Ar–N<sub>2</sub> inductively coupled plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013 ; vol. 46, p. 455205.
- [48] HAGELAAR G. J. M., FUBIANI G., BOEUF J.-P. Model of an inductively coupled negative ion source: I. General model description. *Plasma Sources Science and Technology*, 2011 ; vol. 20, p. 015001.
- [49] MORGAN W. L. Morgan database. [www.lxcat.net](http://www.lxcat.net), 2012.

# Chapitre 3 : Résultats

---

Lors du Chapitre 1, nous avons introduit la problématique de l'utilisation des FOUPs avec la contamination moléculaire croisée. Nous faisons le lien avec l'utilisation de procédés plasmas pour le traitement de surfaces, technologie actuellement non-utilisée pour la décontamination des FOUPs. Dans ce contexte, le Chapitre 2 présentait le prototype PAUD qui a été conçu pour étudier la décontamination des FOUPs par plasmas à basse pression. Il exposait aussi les méthodes de diagnostic qui ont été développées pour caractériser les plasmas générés par les différentes sources.

Le but du Chapitre 3 est la caractérisation complète des plasmas dans le prototype PAUD afin de retenir la solution technique la plus adaptée pour décontaminer les FOUPs. En effet, nous disposons des sources RF-ICP, MW, RF-CCP et du couplage MW+RF-CCP que nous pouvons utiliser avec plusieurs puissances, flux de gaz et pression.

La première partie est consacrée à la caractérisation du plasma sans FOUP. Elle est axée sur la compréhension du plasma généré par les sources RF-ICP, MW et RF-CCP. Cette compréhension s'effectuera au travers des influences de la puissance, du flux de gaz et de la pression sur cinq grandeurs : la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons, l'intensité d'émission à 750,39 nm et la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . Cela permettra aussi d'avoir les gammes de fonctionnement des sources et leurs conditions expérimentales les plus favorables sans FOUP. Nous synthétiserons les ordres de grandeur obtenus dans un tableau ainsi que les évolutions des grandeurs avec les conditions expérimentales. Nous concluons cette partie et introduisons le couplage de sources MW+RF-CCP qui est caractérisé avec FOUP.

La seconde partie est destinée à la caractérisation du plasma avec FOUP. Elle est davantage orientée sur la solution technique à retenir pour la décontamination des FOUPs. Nous commencerons par discuter de la perturbation du plasma causée par le trou rectangulaire qui a été usiné pour effectuer des mesures de sonde de Langmuir. Nous comparerons aussi les résultats obtenus avec FOUP à ceux sans FOUP pour pouvoir transposer la compréhension faite précédemment. L'influence des conditions expérimentales sur les sources RF-ICP, MW, RF-CCP et sur le couplage de sources MW+RF-CCP sera étudiée afin de retenir une solution technique pour chaque configuration. Enfin, les quatre solutions techniques seront comparées entre elles pour retenir la solution la plus avantageuse. Ces choix s'effectueront sur la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons car le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP sont proportionnels à elles. Ils se feront aussi à partir de l'intensité d'émission à 750,39 nm pour sa répartition spatiale et de la modélisation fournissant directement le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions aux parois.

Nous concluons sur l'ensemble des résultats obtenus.

# I. Caractérisation du plasma sans FOUP

## I.1. Introduction

Nous allons étudier le plasma généré par les sources RF-ICP, MW et RF-CCP sans FOUP. Pour cela, nous utiliserons les méthodes de diagnostic présentées dans le Chapitre 2 pour extraire la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons, l'intensité d'émission à 750,39 nm et la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . Nous observerons les influences de la puissance, du flux de gaz et de la puissance sur ces grandeurs. En plus de comprendre la phénoménologie du plasma généré par chaque source, cette étude soulignera leurs gammes de fonctionnement avec les conditions expérimentales les plus favorables sans FOUP. Les ordres de grandeurs et les évolutions trouvés s'appuieront aussi sur ceux de la littérature.

Après une synthèse des résultats obtenus, nous conclurons dessus et nous introduirons une configuration caractérisée avec FOUP : le couplage MW+RF-CCP.

## I.2. Caractérisation en RF-ICP

### I.2.1. Introduction

La Figure 45 expose les distributions radiales de la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP à 500 W, 0,5 Pa et 15 cm<sup>3</sup>/min.

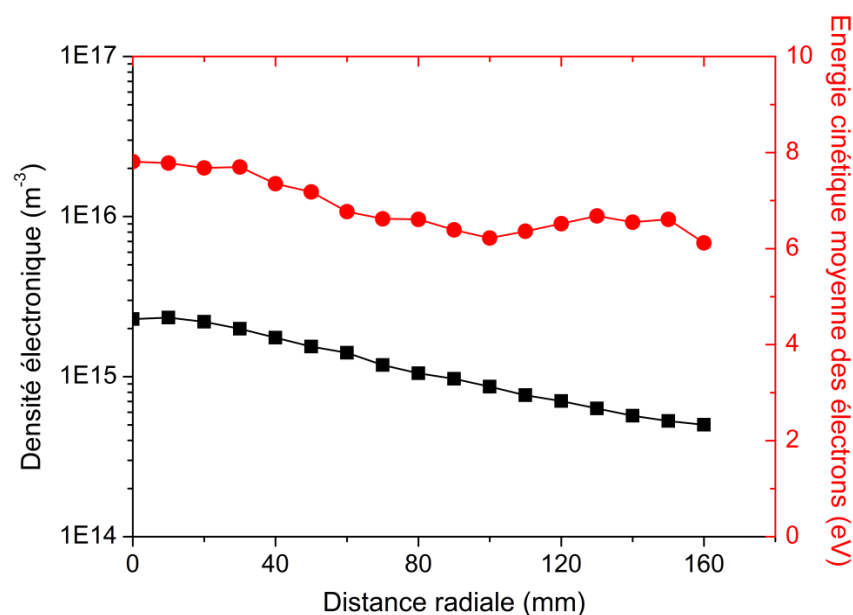


Figure 45 : Distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP à 500 W, 0,5 Pa et 15 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Les deux distributions présentent une décroissance radiale du centre vers la paroi du réacteur. Cette décroissance est typique des plasmas contrôlés par diffusion ambipolaire. Pour confirmer cette hypothèse, regardons maintenant les distributions spatiales du champ électrique, de la densité et de la température électroniques obtenus par la modélisation.

La Figure 46 montre la distribution spatiale du champ électrique induit en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Le champ électrique est localisé dans le tube de quartz, il est atténué axialement et radialement des bords vers le centre du tube. Les atténuations résultent de l'absorption du champ par les électrons sur une distance nommée épaisseur de peau. Ce phénomène est représenté par la permittivité relative du plasma qui, selon sa valeur, mène à une atténuation plus ou moins importante du champ électrique. Au vu de la distribution spatiale du champ électrique, nous pouvons affirmer que les particules chargées sont en régime de diffusion à la sortie du tube de quartz. En nous appuyant sur la longueur caractéristique de l'enceinte ( $\approx 0,1$  m) et les distributions spatiales de la densité et de la température électroniques pour le calcul de la longueur de Debye (Figure 47 et Figure 48, p. 94), nous pouvons aussi avancer que la diffusion ambipolaire l'emporte sur la diffusion libre. Le coefficient de diffusion dépend alors de la mobilité des ions et de la température électronique.

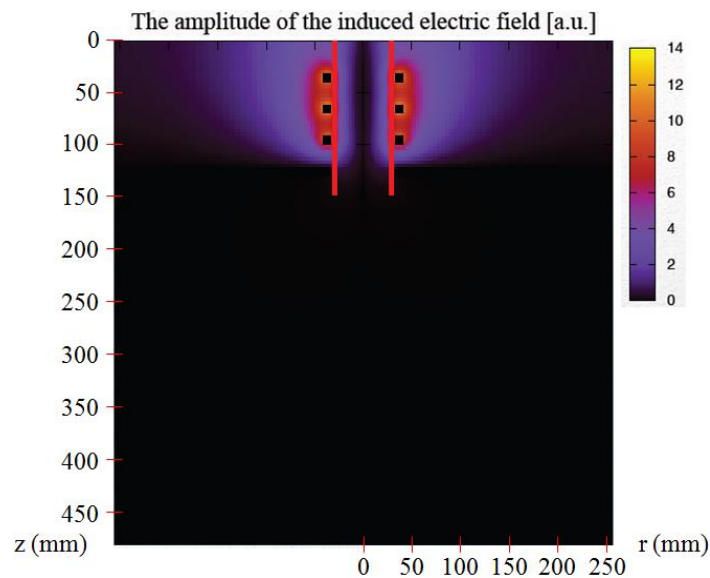


Figure 46 : Distribution spatiale du champ électrique induit (u. a.) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

Les Figure 47 et Figure 48 présentent les distributions spatiales de la densité et de la température électroniques en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Comme les mesures expérimentales le montrent, les deux grandeurs décroissent radialement du centre vers les parois mais uniquement dans l'enceinte. Elles diminuent aussi axialement, du tube de quartz au fond de l'enceinte.

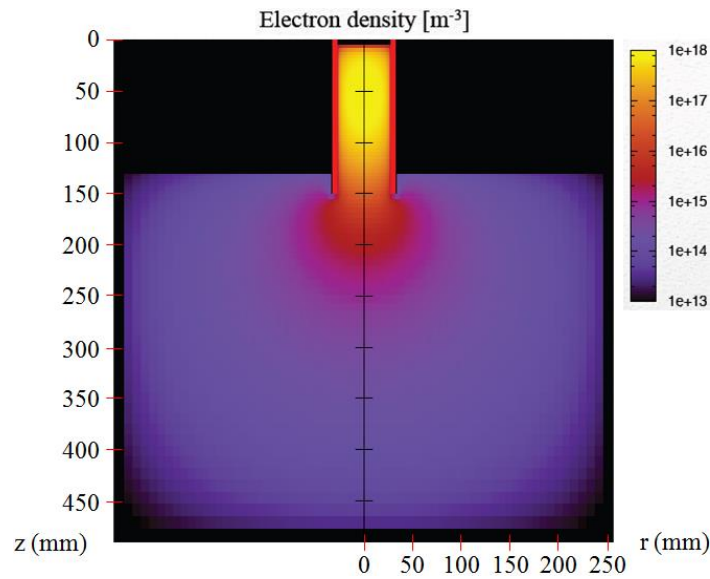


Figure 47 : Distribution spatiale de la densité électronique ( $\text{m}^{-3}$ ) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

Dans le tube de quartz, les particules chargées sont accélérées par le champ électrique et l'ionisation est importante. La densité électronique ( $\approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$ ), le degré d'ionisation ( $\approx 4.10^{-3}$ ) et la température électronique ( $\approx 6 \text{ eV}$ ) sont élevés. À la sortie du tube de quartz, les particules chargées ne sont plus accélérées par le champ électrique, elles sont en régime de diffusion ambipolaire. Les décroissances axiales et radiales de la température électronique s'expliquent alors par le transfert de l'énergie cinétique des électrons dans des collisions, en particulier avec des atomes neutres. Cette interprétation est visible sur la distribution spatiale de la densité électronique où les décroissances axiales et radiales sont similaires : la température électronique diminue avec les collisions donc les électrons produits par impact électronique depuis l'état fondamental s'amenuisent.

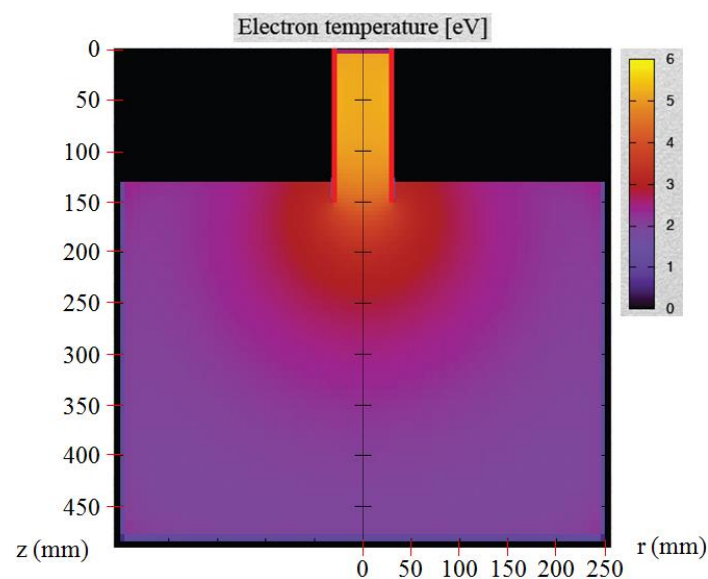


Figure 48 : Distribution spatiale de la température électronique (eV) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)



La Figure 49 expose la distribution spatiale de l'état métastable  $1s_5$  en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Elle montre des décroissances axiales et radiales légèrement supérieures à celles de la densité électronique. Étant donné que la densité et la température électroniques décroissent axialement et radialement, les décroissances de cet état métastable sont principalement dues à la diminution de sa création, par impact électronique depuis l'état fondamental atomique comme par désexcitation des états radiatifs atomiques  $2p$ . D'après nous, les décroissances supérieures de l'état métastable  $1s_5$  comparées à celles de la densité électronique viennent de ses mécanismes de perte en volume qui peuvent mener à l'ionisation des atomes neutres.

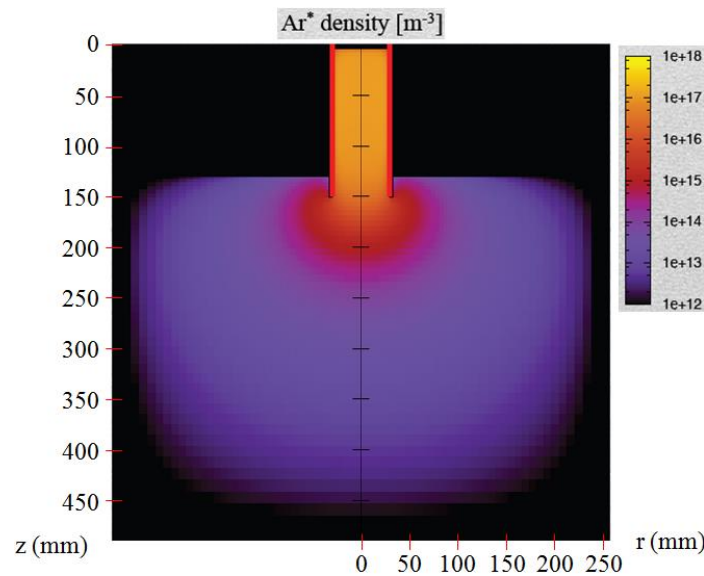


Figure 49 : Distribution spatiale de la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  ( $m^{-3}$ ) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des conditions expérimentales, c'est-à-dire la puissance, le flux de gaz et la pression, sur la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons et l'intensité d'émission à 750,39 nm. Malheureusement, en RF-ICP sans FOUP, nous ne disposons pas de mesures de sonde de Langmuir pour les influences du flux de gaz et de la pression.

### I.2.2. Influence de la puissance

La Figure 50 présente la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en RF-ICP à 0,5 Pa et 15  $cm^3/min$ . Lorsque la puissance augmente, la densité électronique croît puis tend à saturer. Comprise entre 1 et  $4.10^{15}$   $m^{-3}$  au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 2,1 de 100 à 500 W et par 1,6 de 500 à 1000 W. Cette croissance de la densité électronique suivie d'une saturation, lorsque la puissance augmente, est observée dans plusieurs travaux en RF-ICP [1-3].



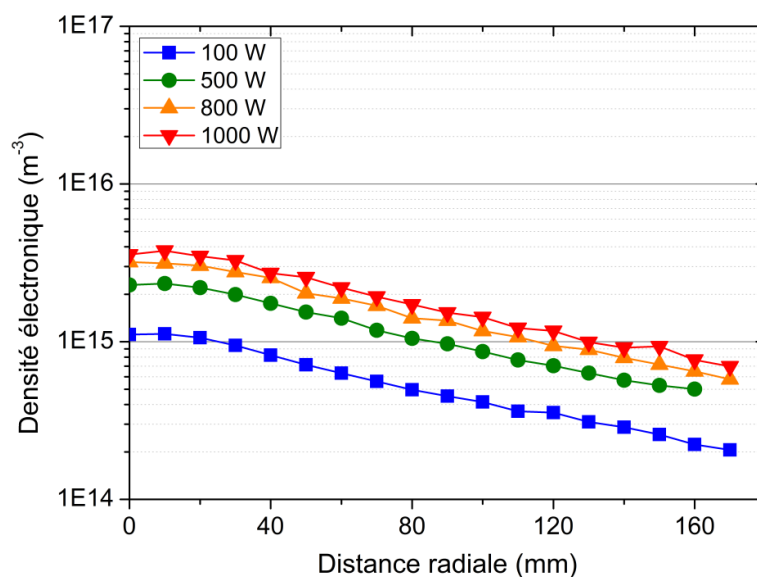


Figure 50 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-ICP à 0,5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min avec z = 50 mm (expérimentation)

D'après Godyak *et al.* [3, 4], la densité électronique dans ces plasmas est régie par l'équilibre en énergie des électrons donc elle est presque proportionnelle à la puissance et la saturation est due au chauffage du gaz. Seo *et al.* [1] ont mesuré expérimentalement, en RF-ICP (19 MHz) dans l'argon à 1,33 Pa, une densité électronique comprise entre 1,7 et 14.10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup> de 100 à 500 W soit un accroissement d'un facteur 8,2. Boffard *et al.* [2] ont trouvé des résultats similaires, en RF-ICP (13,56 MHz) dans l'argon à 0,33 Pa, avec une densité électronique de 0,8-5,4.10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup> et 0,8-8,2.10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup> respectivement de 100 à 400 W et de 100 à 600 W, soit une hausse d'un facteur 6,8 et 10,3. Godyak *et al.* [3] ont déterminé, en RF-ICP (6,78 MHz) dans l'argon à 1,33 Pa, une densité électronique comprise entre 2,2 et 8,2.10<sup>17</sup> m<sup>-3</sup> de 100 à 400 W, soit une multiplication par 3,5. Par contre, dans cet article, la puissance qu'ils utilisent est celle dissipée dans le plasma. Inférieure à la puissance transmise par le générateur, le quotient puissance dissipée par puissance transmise augmente avec la puissance transmise. Par conséquent, la variation de la puissance transmise par le générateur est plus faible que 100 à 400 W.

Les écarts observés entre les travaux cités et nos mesures sont dus, d'une part, à une différence de configuration (ICP planaire dans les références, ICP cylindrique dans notre cas) et, d'autre part, à la distance entre la sonde de Langmuir et la source (50 mm pour Seo *et al.*, 75 mm pour Boffard *et al.*, 52 mm pour Godyak *et al.* et 250 mm dans notre cas). Notons que Baude [6] a obtenu, en RF-ICP (13,56 MHz) non magnétisé à 200 W dans 0,7 Pa d'argon, une densité électronique égale à 1,25 et 2,25.10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup> respectivement à 250 et 200 mm. Cela indique que la distance entre la sonde de Langmuir et la source n'est pas le facteur déterminant dans la différence en valeur de la densité électronique. Pour valider cette hypothèse, la Figure 51 présente la distribution spatiale de la densité électronique en RF-ICP planaire avec FOUP.

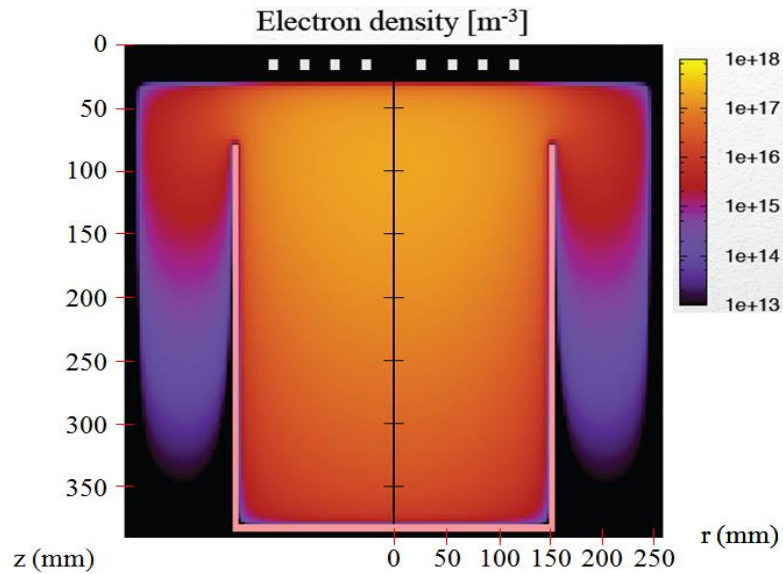


Figure 51 : Distribution spatiale de la densité électronique ( $\text{m}^{-3}$ ) en RF-ICP planaire avec FOUP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

Elle montre une densité électronique plus homogène spatialement que celle en RF-ICP cylindrique (Figure 47) et donc plus importante pour une même position dans l'enceinte. Cette disparité s'explique par une différence dans l'application du champ électromagnétique.

Les distributions radiales de la densité électronique exposées sur la Figure 50 montrent une décroissance du centre vers la paroi du réacteur. Cette décroissance est due aux électrons qui, en régime de diffusion ambipolaire à la sortie du tube de quartz, voient leur énergie cinétique moyenne baisser avec les collisions diminuant les probabilités d'ioniser les atomes neutres. Cette interprétation est soulignée par la distribution spatiale et radiale de la température électronique (Figure 48 et Figure 52). Pour caractériser l'homogénéité des distributions radiales dans l'enceinte, nous utilisons l'uniformité radiale, grandeur définie dans le Chapitre 2 (équation (12)). Ici, elle est égale à 0,62 pour chaque puissance. Cela indique que la puissance ne modifie pas la distribution radiale de la densité électronique et qu'elle est moyennement homogène radialement en RF-ICP.

La Figure 52 présente la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs puissances en RF-ICP à 0,5 Pa et 15  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Lorsque la puissance augmente, l'énergie cinétique moyenne des électrons est peu modifiée. Comprise entre 7 et 9 eV au centre du réacteur, elle est divisée par 1,14 de 100 à 500 W puis reste inchangée pour les puissances supérieures.

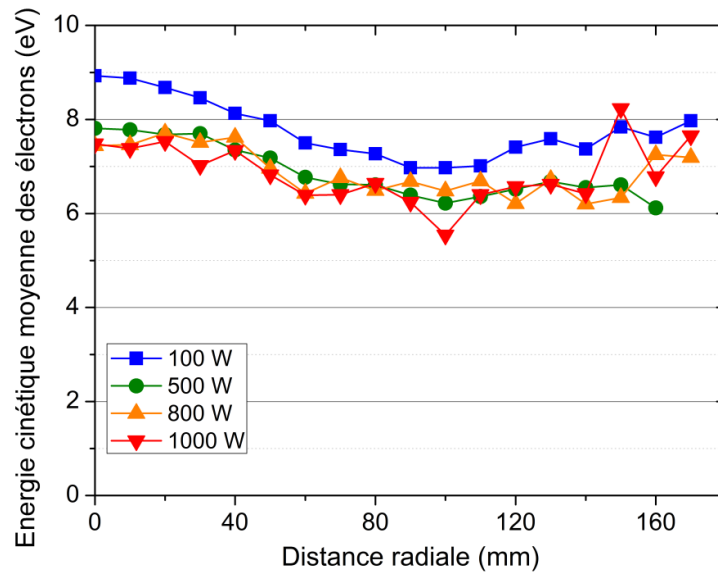


Figure 52 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP à 0,5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Cette constance de l'énergie cinétique moyenne des électrons avec la puissance est observée dans les mêmes travaux que précédemment [1-3]. D'après Godyak [4], la température électronique dans ce type de plasma est gouvernée par l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées. Elle est alors dépendante de la pression et des dimensions du système et presque indépendante de la densité électronique et de la puissance. Godyak *et al.* [3] expliquent aussi que la faible décroissance de la température électronique, observée dans notre cas de 100 à 500 W, est due à l'ionisation en deux étapes. Ce processus mène à une température électronique plus faible pour maintenir l'équilibre.

Pour des pressions (1,33 Pa pour Seo *et al.*, 2 Pa pour Boffard *et al.*, 1,33 Pa pour Godyak *et al.* et 0,93 Pa pour Muñoz *et al.*) et des longueurs d'enceintes similaires (150 mm pour Seo *et al.*, 150 mm pour Boffard *et al.*, 105 mm pour Godyak *et al.* et 150 mm pour Muñoz *et al.*) [1-3, 5], ces auteurs trouvent des températures électroniques équivalentes, environ égales à 3 eV soit une énergie cinétique moyenne des électrons de 4,5 eV. À des pressions plus faibles (0,33 Pa pour Boffard *et al.*, 0,13 Pa pour Godyak *et al.* et 0,13 Pa pour Muñoz *et al.*) [2, 3, 5], ils obtiennent également des températures électroniques semblables, comprises entre 4 et 5 eV soit une énergie cinétique moyenne des électrons de 6 à 7,5 eV. Baude [6], avec une pression de 0,7 Pa et une longueur d'enceinte de 300 mm, mesure une température électronique égale à 3 eV soit une énergie cinétique moyenne de 4,5 eV. D'après ces observations, la température électronique dépend principalement de la pression. Nos mesures étant effectuées à 0,5 Pa, les valeurs au centre sont similaires à celles observées à des pressions plus faibles.

Les distributions radiales de l'énergie cinétique moyenne des électrons exposées sur la Figure 52 montrent une décroissance du centre vers la paroi du réacteur. Cela s'explique par les électrons qui sont en régime de diffusion ambipolaire dès la sortie du tube de quartz et transfèrent leur énergie dans des collisions, en particulier avec des atomes neutres. Ces distributions radiales sont caractérisées par leur uniformité radiale, comprises ici entre 0,91 et 0,94. Cela indique que l'énergie cinétique moyenne des électrons est globalement homogène radialement en RF-ICP et que la puissance ne modifie pas sa distribution radiale.

La Figure 53 illustre l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction de la puissance pour chaque fibre optique en RF-ICP à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Lorsque la puissance augmente, cette intensité d'émission s'accroît. Elle est multipliée, en moyenne sur les six fibres optiques, par 3 de 100 à 500 W et par 1,5 de 500 à 1000 W.

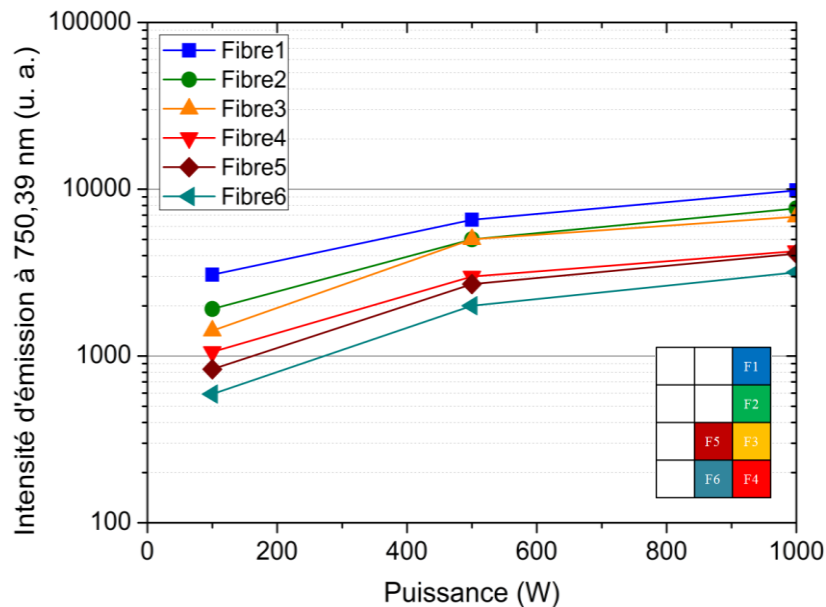


Figure 53 : Influence de la puissance sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

D'après les mesures de la sonde de Langmuir effectuées sous des conditions expérimentales légèrement différentes (0,5 Pa et 15 cm<sup>3</sup>/min), cette augmentation de l'intensité d'émission à 750,39 nm avec la puissance est induite par l'amplification de la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons variant peu. Rappelons que cette dernière est multipliée par 2,1 de 100 à 500 W et par 1,6 de 500 à 1000 W soit des facteurs similaires à ceux obtenus pour l'intensité d'émission. Cela concorde aussi avec l'expression théorique de l'intensité d'émission à 750,39 nm que nous avons formulé dans le Chapitre 2 (équation (25)).

La Figure 54 montre la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour plusieurs puissances en RF-ICP à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Les distributions spatiales présentent une décroissance axiale de haut en bas et une décroissance radiale de la paroi vers le centre.

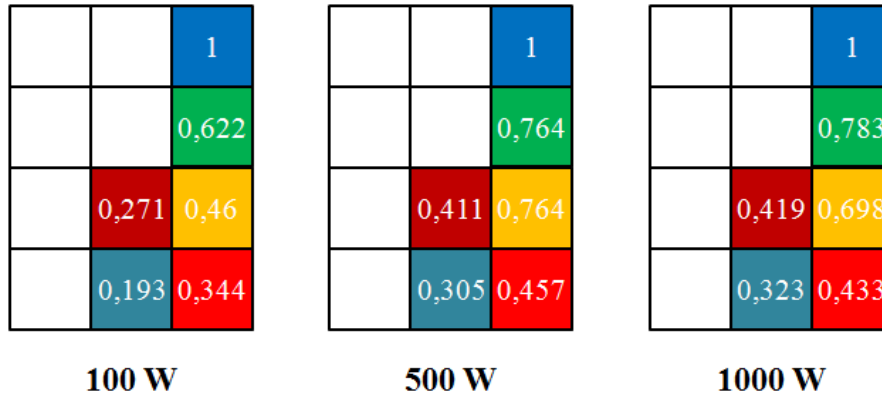


Figure 54 : Influence de la puissance sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

D'après les distributions spatiales de la densité électronique et de la température électronique obtenues avec le modèle multi-fluide 2D (Figure 47 et Figure 48), la décroissance axiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm est due à la décroissance axiale de ces deux grandeurs. En effet, les électrons sont en régime de diffusion ambipolaire à la sortie du tube de quartz, ils transfèrent leur énergie cinétique dans des collisions donc la température électronique baisse diminuant les probabilités d'ioniser les atomes neutres et menant à l'affaiblissement de la densité électronique. D'après l'équation (25), la décroissance de ces grandeurs induit un flux de photons à 750,39 nm plus faible. Avec ce raisonnement, la décroissance radiale de la paroi vers le centre de l'intensité d'émission à 750,39 nm n'est pas cohérente car la densité électronique et la température électronique montrent une décroissance radiale du centre vers la paroi du réacteur. Il serait préférable de refaire des mesures optiques pour vérifier cette tendance. Pour caractériser l'homogénéité de l'intensité d'émission à 750,39 nm dans l'enceinte, nous utilisons l'uniformité spatiale qui a été définie dans le Chapitre 2 (équation (30)). À 100 W, elle est égale à 0,44 et augmente à 0,61 à 500 et 1000 W. L'intensité d'émission à 750,39 nm est donc moyennement homogène dans l'enceinte à partir de 500 W et n'est pas homogène à 100 W.

La Figure 55 présente la densité de l'état métastable atomique 1s<sub>5</sub> en fonction de la puissance appliquée en RF-ICP à 0,5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min. Comprise entre 1,7 et 2.10<sup>16</sup> m<sup>-3</sup>, cette densité est constante avec la puissance.

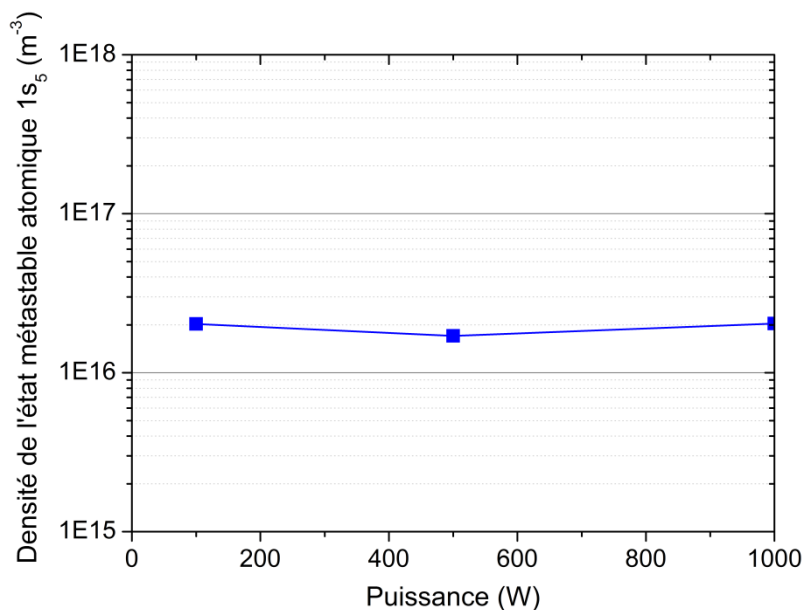


Figure 55 : Influence de la puissance sur la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  en RF-ICP à 0,5 Pa d'argon et  $15 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  et  $r = 120 \text{ mm}$  (expérimentation)

Boffard *et al.* [2], qui ont mesuré la densité de ces états métastables par spectroscopie d'absorption, remarquent aussi une faible variation avec la puissance. Pour la densité de l'état  $1s_5$ , qui est comprise entre 3 et  $5.10^{16} \text{ m}^{-3}$ , elle est multipliée par 1,2 de 100 à 400 W et par 1,03 de 400 à 1000 W. Ils retrouvent des valeurs équivalentes pour cette densité en utilisant la spectroscopie d'émission et la méthode de la fraction de ramification (branching fraction method). En RF-ICP (2 MHz) à 1000 W et 0,4 Pa d'argon, Muñoz *et al.* [5] ont obtenu  $3,3.10^{16} \text{ m}^{-3}$  pour la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  par spectroscopie d'absorption. Pour une même position axiale (190 mm) et radiale (120 mm), le modèle multi-fluide montre une densité de l'état  $1s_5$  environ égale à  $10^{14} \text{ m}^{-3}$  à 200 W et 1 Pa (Figure 49).

Malgré les similitudes de nos résultats expérimentaux avec ceux de la littérature [2, 5], les dimensions des systèmes et la distance entre la source et la mesure ne sont pas les mêmes entre nos expériences et ces articles. De plus, si nous calculons le quotient  $\frac{n_{1s_5}}{n_e}$ , il est beaucoup trop élevé dans notre cas expérimental. Nous trouvons un quotient décroissant avec la puissance (100 à 1000 W), de 57 à 17. Boffard *et al.* [2] ont obtenu un quotient  $\frac{n_{1s_5}}{n_e}$  décroissant avec la puissance (100 à 1000 W), de 4,5 à 0,3. À 1000 W et 0,93 Pa, Muñoz *et al.* [5] ont mesuré un quotient égal à 0,66 pour l'état  $1s_5$ . Le modèle multi-fluide donne, pour l'état  $1s_5$ , un quotient environ égal à 0,4 et 1,25 respectivement à 120 mm et au centre de l'enceinte. Cette importante différence d'ordre de grandeur signifie que MOD0D n'est pas fiable pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . Nous pensons que cela peut provenir de simplifications effectuées dans MOD0D comme négliger la réabsorption des photons et l'ionisation en deux étapes des états atomiques  $1s$  et  $2p$  [2, 11]. Il serait également intéressant d'étudier l'influence des états résonants atomiques  $1s_2$  et  $1s_4$  sur l'émission à 750,39 nm [2].

### I.2.3. Influence du flux de gaz

La Figure 56 présente l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction du flux de gaz pour chaque fibre optique en RF-ICP à 500 W et 1 Pa. L'augmentation du flux de gaz provoque la décroissance de l'intensité d'émission. Elle est divisée, en moyenne sur les six fibres optiques, par 1,5 de 10 à 300 cm<sup>3</sup>/min.

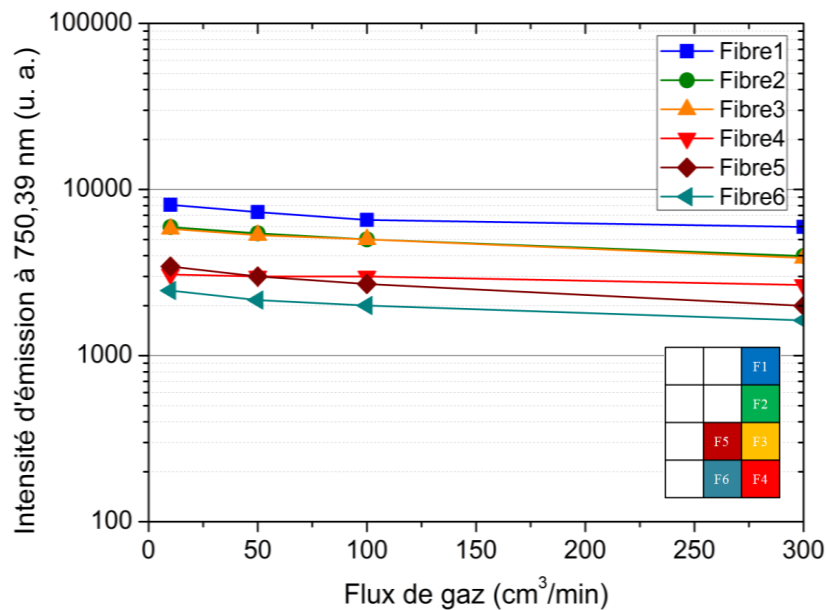


Figure 56 : Influence du flux de gaz sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 500 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

D'après nous, cette décroissance de l'intensité d'émission à 750,39 nm avec le flux de gaz est due à une baisse de l'énergie cinétique moyenne des électrons et à la modification de la cinétique de l'état radiatif atomique  $2p_1$  en particulier l'ionisation en deux étapes.

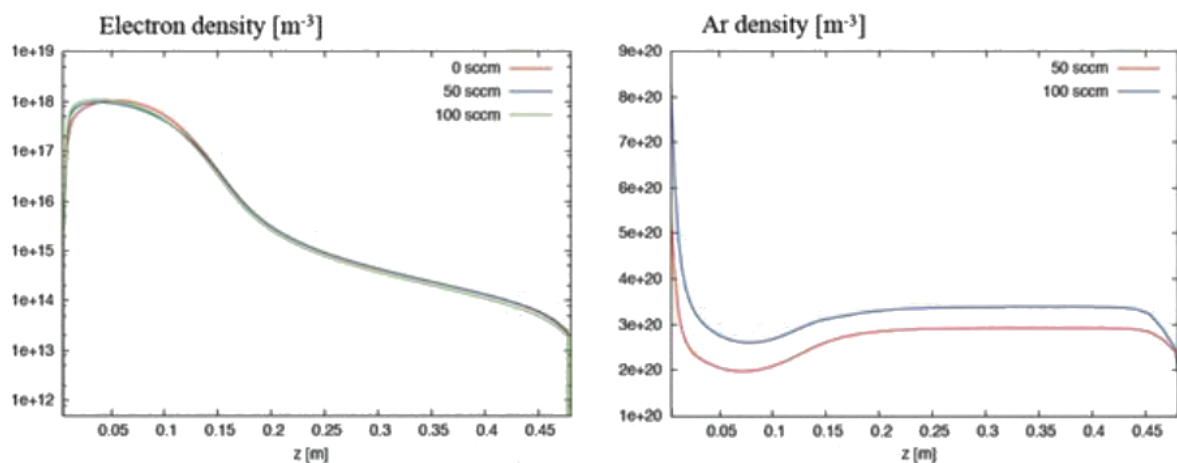


Figure 57 : Influence du flux de gaz sur la distribution axiale de la densité électronique (à gauche) et de la densité d'atomes d'argon à l'état fondamental (à droite) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon avec  $r = 0$  mm (modélisation)

Cette hypothèse s'appuie sur des mesures de la FDEE sans FOUP par sonde de Langmuir au centre de l'enceinte, sur les distributions axiales obtenues par la modélisation (Figure 57) et sur l'influence de la pression présentée après (I.2.4). En effet, la densité électronique varie peu de 0 à 100 cm<sup>3</sup>/min tandis que la densité d'atomes neutres croît. Cette croissance avec l'augmentation du flux de gaz signifie une pression plus élevée dans l'enceinte que celle fixée initialement (1,4 Pa à 100 cm<sup>3</sup>/min).

La Figure 58 expose la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour plusieurs flux de gaz en RF-ICP à 500 W et 1 Pa. Les distributions spatiales présentent une décroissance axiale de haut en bas et une décroissance radiale de la paroi vers le centre, comme celle pour l'influence de la puissance (Figure 54). Étant donné que les observations sont les mêmes, les interprétations le sont aussi. L'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm est comprise entre 0,57 et 0,61, respectivement à 300 et 100 cm<sup>3</sup>/min. Cela indique que le flux de gaz modifie peu la distribution spatiale de l'intensité d'émission et qu'elle est moyennement homogène en RF-ICP.

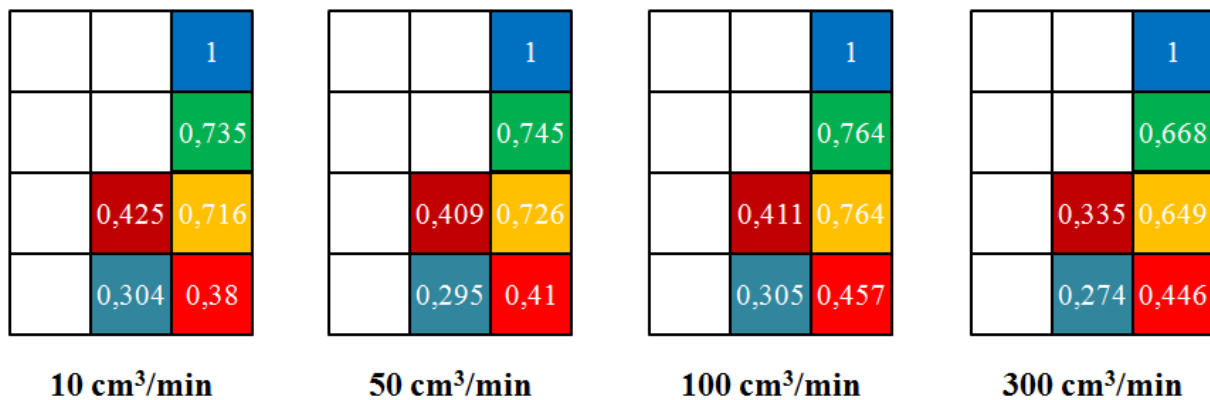


Figure 58 : Influence du flux de gaz sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 500 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

#### I.2.4. Influence de la pression

La Figure 59 illustre l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction de la pression pour chaque fibre optique en RF-ICP à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'intensité d'émission s'affaiblit lorsque la pression augmente. Elle est divisée, en moyenne sur les six fibres optiques, par 1,9 et 3,5 respectivement de 0,5 à 5 Pa et de 5 à 50 Pa.

De 0,33 à 2 Pa, Boffard *et al.* [2] ont noté, en moyenne, une augmentation de la densité électronique d'un facteur 4,3 et parallèlement une diminution de la température électronique d'un facteur 1,7. De 0,13 à 1,33 Pa et de 1,33 à 13,3 Pa, Godyak *et al.* [3] ont obtenu une multiplication de la densité électronique respectivement par 2,8 et 10. Sur ces mêmes gammes de pression, la température électronique est divisée par 1,5 et par 2.



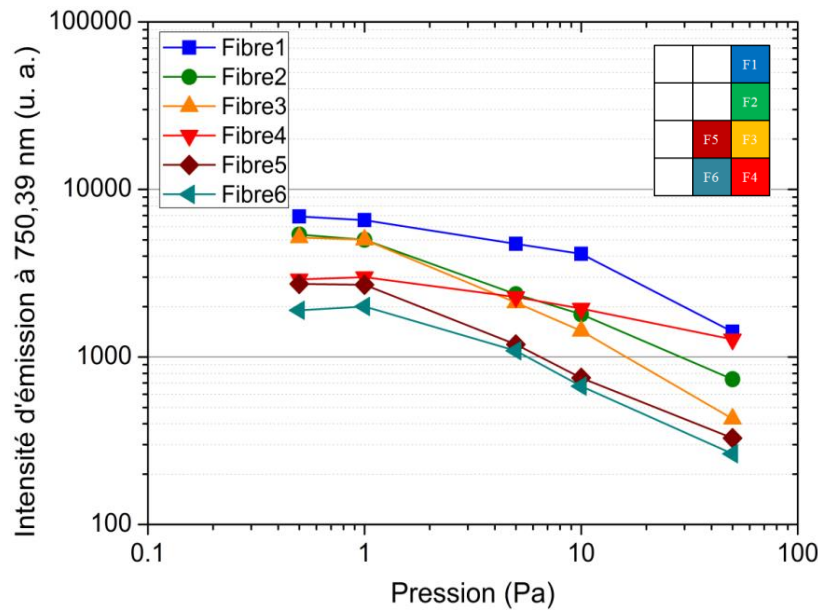


Figure 59 : Influence de la pression sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min d'argon (expérimentation)

De 0,13 à 0,93 Pa et de 0,93 à 2,67 Pa, Muñoz *et al.* [5] ont observé un accroissement de la densité électronique d'un facteur 3,3 et 1,8 ainsi qu'une décroissance de la température électronique de 1,4 et 1,1. En résumé lorsque la pression augmente en RF-ICP, la densité électronique s'accroît mais la température électronique diminue.

D'après nous, ce comportement avec la pression s'explique par l'augmentation de l'ionisation en deux étapes depuis les états excités atomiques  $1s$  de l'argon. Boffard *et al.* [2] soulignent qu'à des densités suffisamment élevées, les états radiatifs atomiques  $1s_2$  et  $1s_4$  voient leur durée de vie (1,96 ns et 8,4 ns) augmenter significativement due à la réabsorption des photons qu'ils génèrent. En raison de leur longue durée de vie, les plasmas peuvent contenir d'importantes populations d'atomes à la fois dans les états métastables et résonants. En mesurant par spectroscopie d'absorption les densités des états excités  $1s_3$ ,  $1s_4$  et  $1s_5$ , ils montrent qu'elles sont multipliées respectivement par 1,4, 1,5 et 17 de 0,33 à 2 Pa. L'ionisation en deux étapes devient alors prépondérante étant donné que les états excités atomiques  $1s$  ne nécessite qu'en moyenne de 4 eV. Augmentant la densité électronique, elle demande une température électronique plus faible pour maintenir l'équilibre entre production et perte des particules chargées [3]. De plus, la température électronique diminue car les fréquences de collisions électron-atome augmentent avec la pression alors les électrons transmettent plus rapidement leur énergie cinétique. La décroissance de l'intensité d'émission à 750,39 nm avec la pression provient donc de la diminution de la température électronique, de la contribution de l'état radiatif atomique  $2p_1$  dans l'ionisation en deux étapes et de l'importante densité des états résonants ( $1s_2$  et  $1s_4$ ) qui mène à la redistribution des désexcitations radiatives [2]. Cette interprétation corrobore aussi avec les distributions axiales des densités électronique et de l'état métastable atomique  $1s_5$  obtenues avec le modèle multi-fluide 2D de la Figure 60.

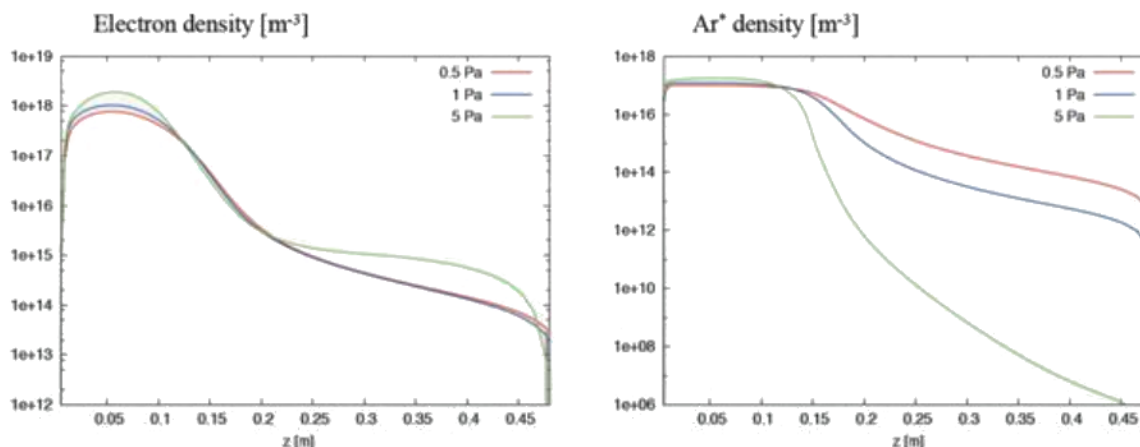


Figure 60 : Influence de la pression sur la distribution axiale de la densité électronique (à gauche) et de la densité de l'état métastable atomique 1s<sub>5</sub> en RF-ICP à 200 W avec r = 0 mm (modélisation)

Nous pouvons voir qu'entre 0,2 et 0,45 m, la décroissance axiale de la densité électronique est moins importante à 5 Pa comparé à 0,5 Pa et inversement pour la densité de l'état métastable atomique 1s<sub>5</sub>. En sachant qu'on se situe au centre de l'enceinte et que les principales voies de désintégration de cet état métastable sont la collision avec un électron menant à un état radiatif 2p, à l'ionisation ou au transfert d'énergie (quenching), cela montre sa contribution à l'ionisation des atomes neutres.

La Figure 61 expose la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour plusieurs pressions en RF-ICP à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. Contrairement à l'influence de la puissance et du flux de gaz, les distributions spatiales au-dessus de 1 Pa ne présentent pas forcément une décroissance axiale de haut en bas et montrent une décroissance radiale de la paroi vers le centre. La divergence de ces observations avec les précédentes est peut-être due aux phénomènes cités ci-dessus. Il serait préférable de refaire des mesures optiques pour vérifier cette tendance. De 1 à 50 Pa, l'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm chute de 0,61 à 0,4 en passant par 0,5 à 5 Pa ce qui montre que l'intensité d'émission est plus homogène dans l'enceinte à basse pression.

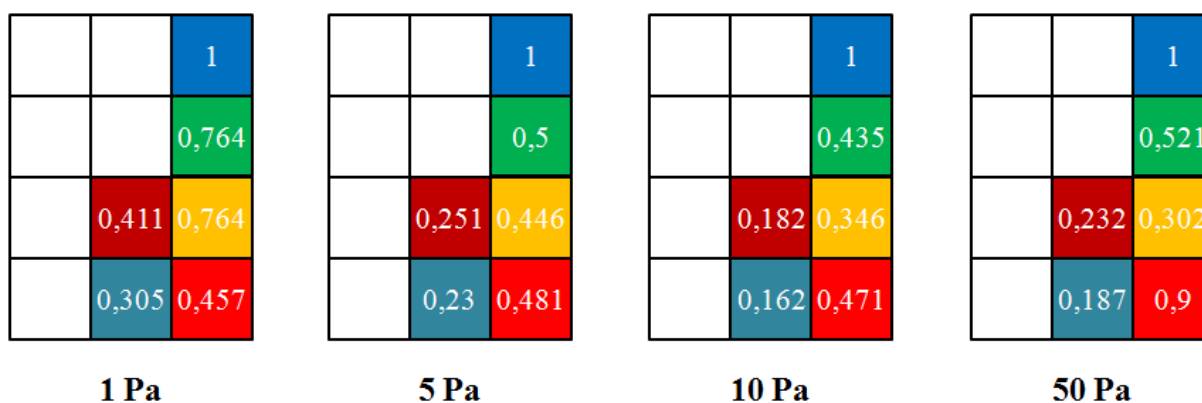


Figure 61 : Influence de la pression sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 1) en RF-ICP à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min d'argon (expérimentation)

### I.2.5. Synthèse de la caractérisation en RF-ICP

Cette partie présentait l'étude de la source RF-ICP et ses gammes de fonctionnement sur notre dispositif expérimental. À travers les résultats, nous avons pu voir que la source RF-ICP génère un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire dans l'enceinte. La densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons et la densité de l'état métastable  $1s_5$  montrent alors une décroissance axiale de haut en bas et radiale du centre vers les parois. Les distributions spatiales de l'intensité d'émission à 750,39 nm tendent à confirmer la décroissance axiale mais plusieurs d'entre elles restent à vérifier par de nouvelles mesures optiques.

D'après la variation des conditions expérimentales, nous avons observé que l'augmentation de la puissance mène à un accroissement de la densité électronique et de l'intensité d'émission à 750,39 nm tout en conservant l'énergie cinétique moyenne des électrons et la densité de l'état métastable  $1s_5$  constante. L'intensité d'émission montre aussi une meilleure homogénéité spatiale à partir de 500 W. Nous avons examiné que l'élévation du flux de gaz induit une surpression dans l'enceinte causant une diminution de l'intensité d'émission. Cette dernière serait due à une légère baisse de l'énergie cinétique moyenne des électrons et une modification de la cinétique de l'état radiatif atomique  $2p_1$ . La pression a une forte influence sur le plasma et sa cinétique. Lorsqu'elle croît, l'ionisation en deux étapes depuis les états métastables et résonants est favorisée. Cela engendre une densité électronique plus élevée et mieux distribuée axialement dans l'enceinte. À l'inverse, l'énergie cinétique moyenne des électrons, l'intensité d'émission à 750,39 nm et la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  chutent.

Avec une densité électronique et une énergie cinétique moyenne des électrons au centre de l'enceinte comprises respectivement entre  $1-4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  et 7,5-9 eV, les gammes de fonctionnement préférables de la source RF-ICP sont entre 500 et 1000 W, à une pression inférieure à 5 Pa et à un flux de gaz inférieur ou égal à  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## I.3. Caractérisation en MW

### I.3.1. Introduction

La Figure 62 montre les distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW à 500 W, 1 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Les deux distributions présentent une décroissance radiale due au régime de diffusion. En effet, à la sortie du tube de quartz, les particules chargées ne sont plus accélérées par le champ électrique. Lorsqu'un électron effectue une collision avec un atome neutre dans l'enceinte et qu'il lui transfère son énergie cinétique, il n'en regagne pas après. C'est ce qui cause la décroissance de leur énergie cinétique moyenne.

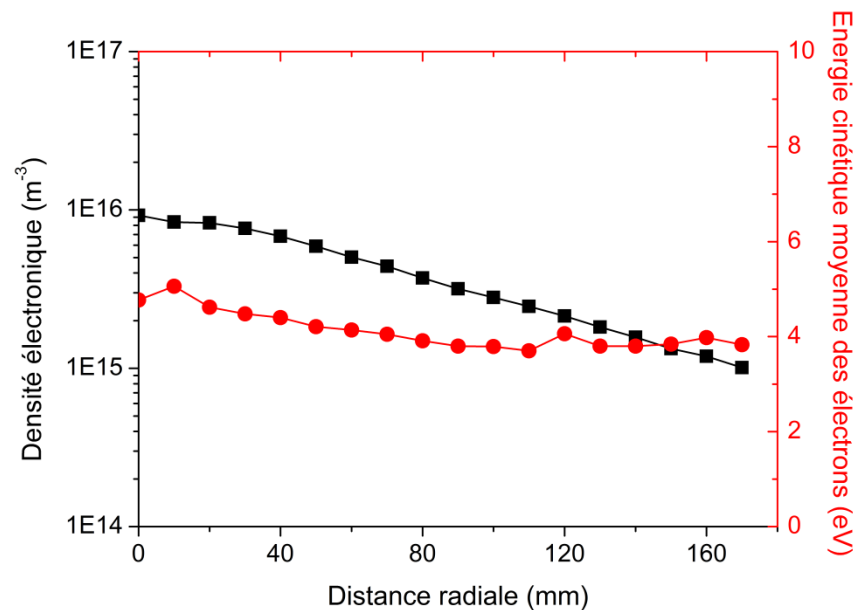


Figure 62 : Distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW à 500 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Cette décroissance induit à son tour une baisse de la densité électronique car les électrons ont, en moyenne, moins d'énergie cinétique pour ioniser les atomes neutres. Ces observations, faites aussi en RF-ICP, sont communes pour les plasmas de diffusion. Malheureusement, nous ne disposons pas en MW des distributions axiales de la densité et de la température électroniques. En nous appuyant sur celles obtenues par Brockhaus *et al.* [7], nous pouvons considérer que nous avons une décroissance axiale de ces deux grandeurs.

La Figure 63 illustre la distribution spatiale du champ électrique induit en MW. Le champ électrique reste principalement localisé au niveau du guide d'ondes, il est atténué axialement et radialement des bords vers le centre du tube de quartz. Dépendant de la densité électronique et de la pulsation de l'onde électromagnétique, les atténuations résultent de l'absorption du champ par les électrons.

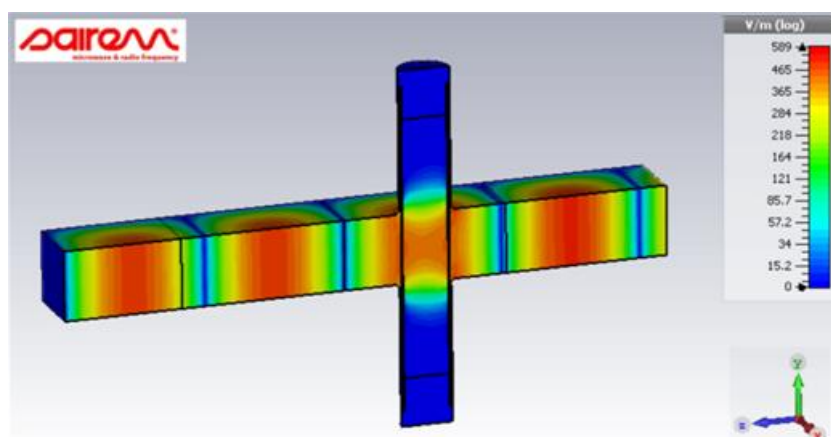


Figure 63 : Distribution spatiale du champ électrique induit (V/m) en MW (modélisation)

Au vu de la distribution spatiale du champ électrique, nous pouvons affirmer que les particules chargées sont en régime de diffusion à la sortie du tube de quartz. En revanche, nous ne pouvons pas confirmer un régime de diffusion ambipolaire dans toute l'enceinte étant donné que nous n'avons pas les distributions spatiales de la densité et de la température électroniques.

Nous allons maintenant nous intéresser aux influences de la puissance, du flux de gaz et de la pression, sur la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons et l'intensité d'émission à 750,39 nm.

### I.3.2. Influence de la puissance

La Figure 64 présente la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en MW à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Lorsque la puissance augmente, la densité électronique s'intensifie puis tend à saturer. Comprise entre  $2 \cdot 10^{14}$  et  $1 \cdot 10^{16}$  m<sup>-3</sup> au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 17 de 200 à 400 W, par 1,6 de 400 à 500 W et par 1,3 de 500 à 800 W.

Cette évolution de la densité électronique avec la puissance est assimilable à celle observée en RF-ICP où elle est gouvernée par l'équilibre en énergie des électrons. Elle est alors quasi proportionnelle à la puissance puis sature due au chauffage du gaz.

En couplage MW, plusieurs auteurs ont mis en avant une évolution équivalente de la densité électronique avec la puissance [8, 9]. À 27 et 400 Pa (27 Pa pour Brassem et Maessen et 400 Pa pour Busch et Vickers), Brassem et Maessen [8] ont trouvé une croissance de la densité électronique d'un facteur 4 de 10 à 50 W et 1,3 de 50 à 100 W. La densité électronique était égale à  $2 \cdot 10^{18}$  et  $10^{19}$  m<sup>-3</sup> respectivement à 10 et 100 W. À 3 Pa, Schwabedissen *et al.* [9] ont déterminé un accroissement de la densité électronique d'un facteur 2 de 260 à 500 W et de 1,7 de 500 à 800 W. La densité électronique était égale à  $1,5 \cdot 10^{16}$  et  $5 \cdot 10^{16}$  m<sup>-3</sup> respectivement à 200 et 800 W.

Les disparités de variation et d'ordre de grandeur de la densité électronique entre nos mesures et ces travaux s'expliquent par des différences de conditions expérimentales (couplage des ondes électromagnétiques, produit pression par rayon du plasma) et d'écart entre la source et la mesure (inconnu pour Brassem et Maessen, 180 mm pour Schwabedissen *et al.* et 200 mm dans notre cas). Brockhaus *et al.* [7], qui ont disposé du même système expérimental et obtenu des valeurs similaires à Schwabedissen *et al.* [9], ont montré une densité électronique plus faible à 2 Pa ( $2 \cdot 10^{16}$  m<sup>-3</sup>) qu'à 4 Pa ( $10^{17}$  m<sup>-3</sup>) à 1000 W et 90 mm de la source. Ils ont également montré une décroissance axiale de la densité électronique de 90 mm ( $10^{17}$  m<sup>-3</sup>) à 200 mm ( $2 \cdot 10^{16}$  m<sup>-3</sup>) à 1000 W et 4 Pa. En utilisant ces deux informations, nous pouvons en déduire qu'ils ont obtenu une densité électronique équivalente à la nôtre dans des conditions expérimentales semblables.

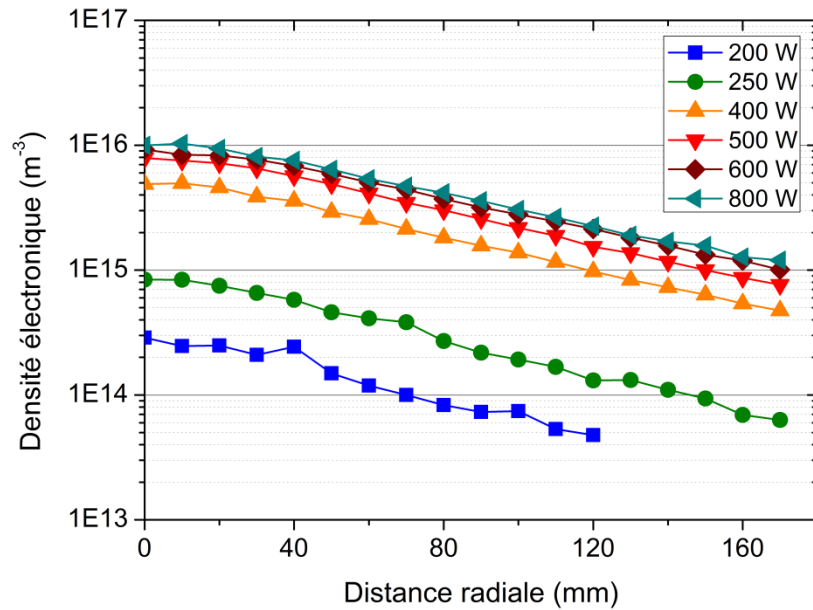


Figure 64 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en MW à 1 Pa d'argon et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  (expérimentation)

Les distributions radiales de la densité électronique exposées sur la Figure 64 montrent une décroissance du centre vers la paroi du réacteur. Comme nous avons pu l'observer dans l'introduction (I.3.1), le champ électrique est rapidement absorbé spatialement dans le tube de quartz. Dès la sortie du tube, les électrons sont en régime de diffusion et ne sont pas réaccélérés après des collisions avec les atomes neutres. Cela provoque une décroissance spatiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons et donc de la densité électronique car l'ionisation des atomes neutres par impact électronique devient moins probable. Cette interprétation est soulignée par les distributions radiales de l'énergie cinétique moyenne des électrons (Figure 65) qui présentent une décroissance. Elle est aussi appuyée par les distributions axiales de la densité et de la température électroniques obtenues par Brockhaus *et al.* [7].

Les distributions radiales de la densité électronique sont caractérisées par leur uniformité radiale. Elle s'accroît avec la puissance de 0,47 à 0,56 de 200 à 800 W, en passant par 0,58 à 600 W et 0,54 à 500 W. Cela indique que l'augmentation de la puissance améliore l'homogénéité radiale de la densité électronique et qu'elle est moyennement homogène en MW.

La Figure 65 expose la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs puissances en MW à 1 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Toutefois, nous n'avons pas montré les distributions radiales complètes à 200 et 250 W car elles présentent un accroissement anormal du centre vers la paroi de l'enceinte. D'après nous, c'est l'erreur de mesure de la sonde de Langmuir qui, à cette température électronique, augmente significativement lorsque la densité électronique devient inférieure à  $10^{15} \text{ m}^{-3}$ . En effet, le constructeur donne une densité électronique limite de  $10^{12} \text{ m}^{-3}$ .

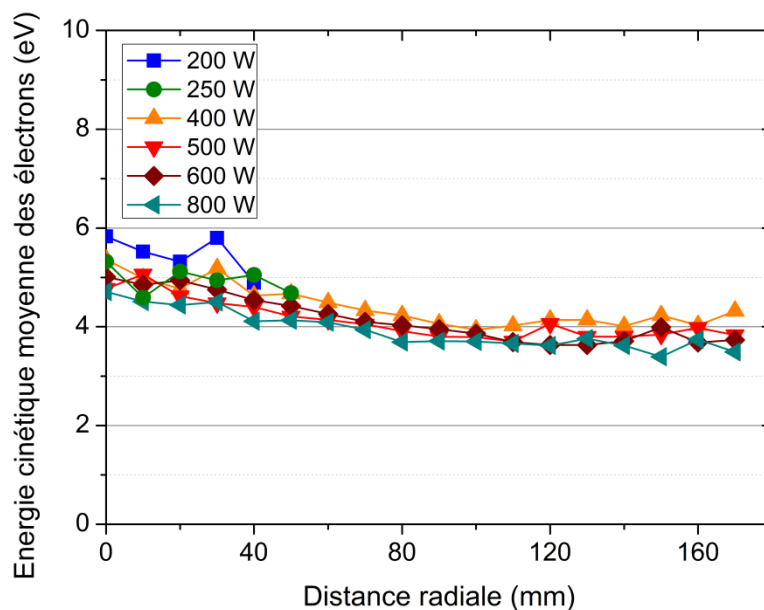


Figure 65 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec z = 50 mm (expérimentation)

Si nous prenons la FDEE obtenue en MW (Figure 68), où la densité électronique est égale à  $4,6 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$ , nous pouvons voir que la limite est obtenue autour de 18 eV. Par conséquent, selon la densité et la température électroniques, la limite est atteinte à une énergie plus ou moins importante. Cette limite induit une erreur de mesure sur la FDEE. Mis à part cela, quand la puissance augmente, l'énergie cinétique moyenne des électrons diminue légèrement puis se stabilise. Comprise entre 4,5 et 6 eV au centre de l'enceinte, elle est divisée par 1,1 de 200 à 400 W, par 1,1 de 400 à 500 W et par 1 de 500 à 800 W.

L'évolution de l'énergie cinétique moyenne des électrons avec la puissance est équivalente à celle obtenue en RF-ICP où elle est régie par l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées. Elle est donc presque indépendante de la puissance et de la densité électronique. Sa légère décroissance de 200 à 500 W s'explique par l'accroissement de l'ionisation en deux étapes qui, en augmentant la production de paires électron-ion, demande une énergie cinétique moyenne des électrons moins élevée pour maintenir l'équilibre.

Brassem et Maessen [8], qui couplent leurs mesures avec Busch et Vickers, ont aussi constaté une invariabilité de la température électronique avec la puissance. Elle était environ égale à 2,3 eV soit une énergie cinétique moyenne des électrons de 3,5 eV. L'écart entre leurs mesures et les notre s'expliquent par la différence de pression. Effectivement, Brassem et Maessen [8] ont mesuré une décroissance linéaire de la température électronique de 5,4 à 2,3 eV de 8 à 30 Pa ce qui correspond à une énergie cinétique moyenne égale à 8 eV à 8 Pa.

Les distributions radiales de l'énergie cinétique moyenne présentées sur la Figure 65 montrent une décroissance du centre vers la paroi du réacteur. Elle s'explique par les électrons qui sont en régime de diffusion et transfèrent leur énergie cinétique aux atomes neutres.



Ces distributions radiales de l'énergie cinétique moyenne des électrons sont caractérisées par leur uniformité radiale. Sur la gamme de puissance 400 à 800 W, elle est comprise entre 0,9 et 0,92 indiquant que l'énergie cinétique moyenne des électrons est moyennement homogène radialement dans l'enceinte et que la puissance n'influe pas sur la distribution radiale.

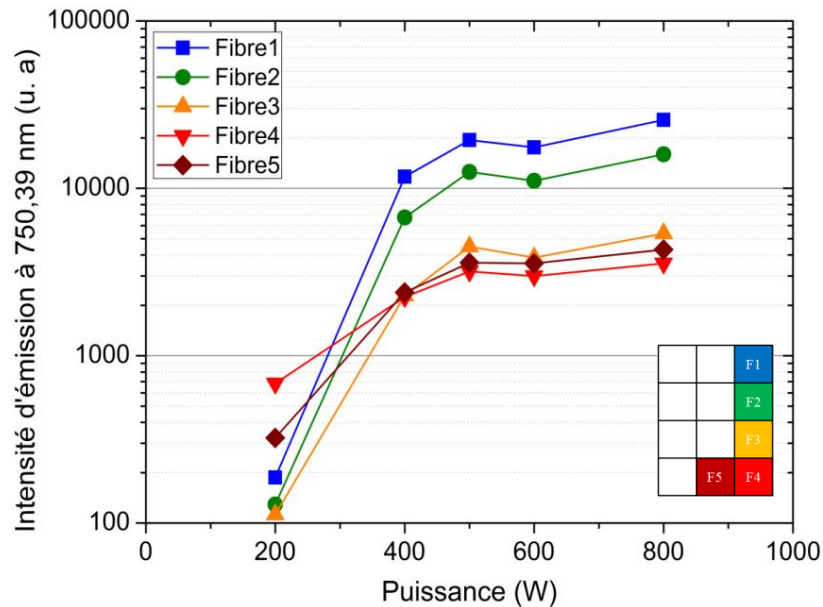


Figure 66 : Influence de la puissance sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en MW à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

La Figure 66 présente l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction de la puissance en MW à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Cette intensité s'accroît lorsque la puissance augmente. De 200 à 400 W, la croissance est différente selon la fibre optique. Elle est multipliée par 63 sur la fibre 1, par 52 sur la fibre 2, par 20 sur la fibre 3, par 3,3 sur la fibre 4 et par 7,4 sur la fibre 5. De 400 à 500 W et de 500 à 800 W, l'augmentation de l'intensité d'émission est équivalente sur chaque fibre. Ainsi elle est multipliée en moyenne par 1,7 de 400 à 500 W et par 1,2 de 500 à 800 W.

Rappelons que l'énergie cinétique moyenne des électrons est constante avec la puissance et que d'après l'équation (25), l'intensité d'émission à 750,39 nm devrait pratiquement suivre la variation de la densité électronique. Avec un accroissement d'un facteur 1,6 de 400 à 500 W et 1,3 de 500 à 800 W, l'intensité d'émission suit une variation similaire à la densité électronique sur cette gamme de puissance. Par contre, de 200 à 400 W, la variation de l'intensité d'émission est différente selon la fibre optique et seule celle de la fibre 3 (multipliée par 20) montre une concordance avec celle de la densité électronique (multipliée par 17). Plus on s'éloigne de la source MW, plus l'intensification de l'émission de 200 à 400 W est faible. D'après nous, cela est lié à la cinétique de peuplement et de dépeuplement des états 1s et 2p (ionisation en deux étapes, excitation des états 1s et désexcitation des états 2p).



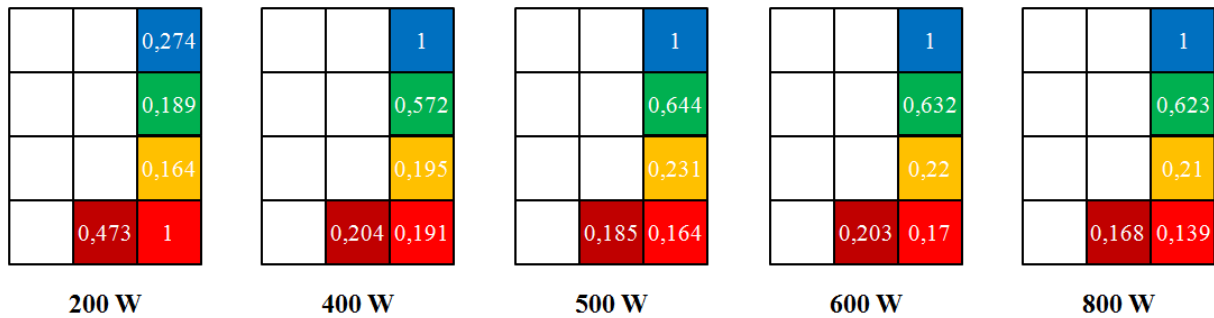


Figure 67 : Influence de la puissance sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (CSSF2) en MW à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

La Figure 67 montre la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour plusieurs puissances en MW à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Les distributions spatiales présentent une décroissance axiale de haut en bas et une décroissance radiale du centre vers la paroi. Seul le cas à 200 W présente des tendances inverses où, comme nous venons de le dire, ce serait dû à la cinétique des états 1s et 2p. De façon similaire au couplage RF-ICP, ces décroissances sont provoquées par les diminutions de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons. Les diminutions de ces deux grandeurs, induites par le régime de diffusion ambipolaire, sont appuyées par les distributions radiales des Figure 64 et Figure 65 ainsi que par les distributions axiales obtenues par Brockhaus *et al.* [7]. L'homogénéité de l'intensité d'émission à 750,39 nm dans l'enceinte est caractérisée à l'aide de l'uniformité spatiale. Comprise entre 0,22 et 0,27, elle est minimale à 800 W, maximale à 600 W et égale à 0,26 de 200 à 500 W. Ces observations indiquent que la puissance influe peu sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission et qu'elle n'est pas homogène dans l'enceinte.

### I.3.3. Influence du flux de gaz

La Figure 68 expose la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs flux de gaz en MW à 500 W et 1 Pa. Quand le flux de gaz augmente, la densité électronique est peu modifiée. Comprise entre  $4 \cdot 10^{15}$  et  $9 \cdot 10^{15}$  m<sup>-3</sup> au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 1,7 de 25 à 50 cm<sup>3</sup>/min puis reste constante à des flux de gaz supérieurs.

La variation de la densité électronique avec le flux de gaz est différente de celle obtenue en RF-ICP. Rappelons qu'en RF-ICP, à partir du modèle multi-fluide, nous avons déterminé que l'augmentation du flux de gaz provoque une surpression dans l'enceinte. Cela provoque une décroissance de l'intensité d'émission à 750,39 nm qui serait due à une légère diminution de l'énergie cinétique moyenne des électrons et à la modification de la cinétique de l'état 2p<sub>1</sub>. Ici, la surpression a toujours lieu mais elle n'a pas le même effet.

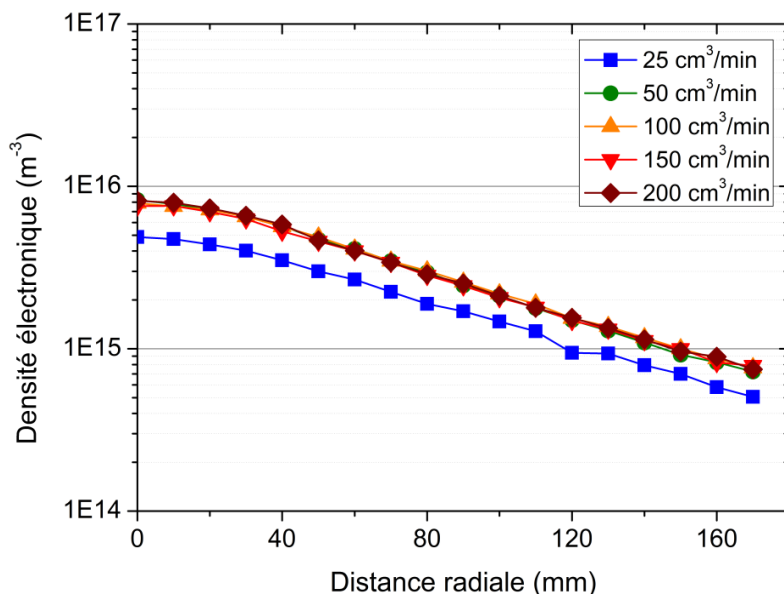


Figure 68 : Influence du flux de gaz sur la distribution radiale de la densité électronique en MW à 500 W et 1 Pa d'argon avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Notre hypothèse est la suivante :

- en RF-ICP, la FDEE présente plus d'électrons chauds ( $> 15$  eV) que celle en MW (Figure 69) et l'ionisation est principalement causée par impact électronique depuis l'état fondamental atomique. Lorsque le flux de gaz augmente et que la légère surpression apparaît, l'accroissement des collisions mène à une diminution des électrons chauds et donc du mécanisme d'ionisation ;
- en MW, la FDEE montre plus d'électrons froids ( $< 5$  eV) que celle en RF-ICP (Figure 69) et l'ionisation est principalement causée par impact électronique depuis les états résonants, métastables et radiatifs atomiques. Lorsque le flux de gaz augmente et que la légère surpression apparaît, l'accroissement des collisions affecte peu la FDEE et le mécanisme d'ionisation.

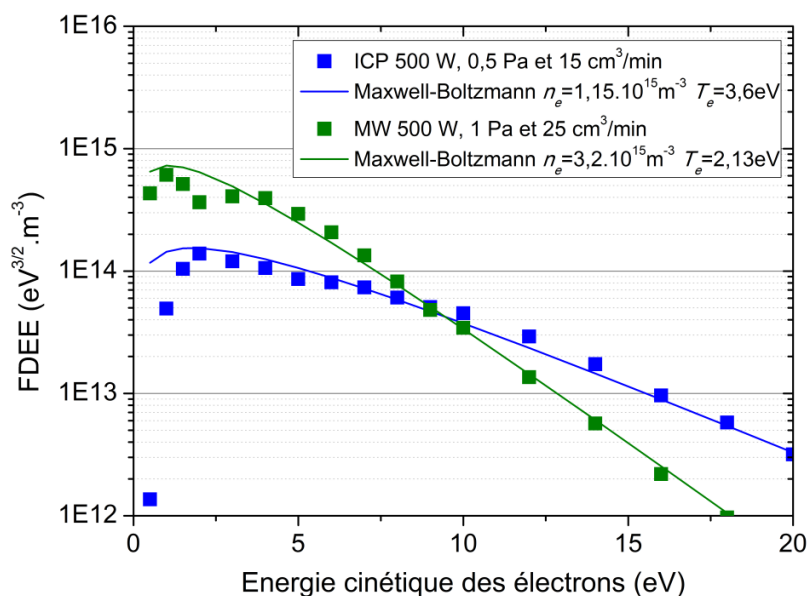


Figure 69 : FDEE en RF-ICP à 500 W, 0,5 Pa, 15  $cm^3/min$  et en MW à 500 W, 1 Pa, 25  $cm^3/min$  avec  $z = 50$  mm et  $r = 0$  mm (expérimentation)

En suivant cette hypothèse, la légère augmentation de la densité électronique de 25 à 50 cm<sup>3</sup>/min est induite par les états résonants, métastables et radiatifs atomiques produits dans le tube de quartz qui sont accélérés vers l'enceinte.

À 133 Pa, Brassem et Maessen [10] ont obtenu une variation de la densité électronique avec le flux de gaz similaire à la nôtre. Comprise entre 5 et 6.10<sup>18</sup> m<sup>-3</sup>, elle est multipliée par 1,2 de 17 à 130 cm<sup>3</sup>/min puis reste constante jusqu'à 470 cm<sup>3</sup>/min. Ils ont aussi mesuré, à 27 Pa, un accroissement de la densité électronique d'un facteur 1,4 de 8,5 à 85 cm<sup>3</sup>/min. Rappelons que l'écart de densité électronique entre nos travaux et cet article est dû aux différences de sources, de pression et de distance entre la source et la mesure.

Les distributions radiales de la Figure 68 montrent une décroissance du centre vers la paroi de l'enceinte. Cette décroissance, que nous avons expliqué lors de l'influence de la puissance (I.3.2), est intrinsèque au régime de diffusion ambipolaire des particules chargées. Nous qualifions les distributions radiales de la densité électronique par leur uniformité radiale. Celle-ci ne varie pas beaucoup avec le flux de gaz. Comprise entre 0,51 et 0,56, elle est minimale à 200 cm<sup>3</sup>/min, maximale à 25 cm<sup>3</sup>/min en passant par 0,54 à 100 cm<sup>3</sup>/min. Autrement dit, la densité électronique est moyennement homogène radialement en MW et le flux de gaz ne modifie pas cela.

La Figure 70 illustre la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs flux de gaz en MW à 500 W et 1 Pa. Restant égale à 4,7 eV en moyenne au centre de l'enceinte, l'énergie cinétique moyenne demeure inchangée avec le flux de gaz.

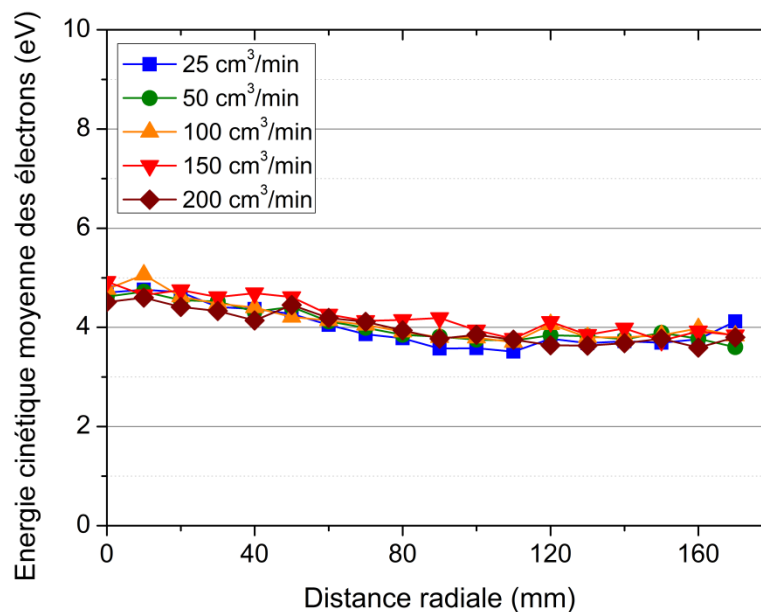


Figure 70 : Influence du flux de gaz sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW à 500 W et 1 Pa d'argon avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Comme la densité électronique, l'énergie cinétique moyenne des électrons ne suit pas la même variation qu'en RF-ICP avec le flux de gaz. Sa constance s'explique par une FDEE avec peu d'électrons à haute énergie (Figure 69) et qui, par conséquent, n'est pas influencée par la légère surpression causée par l'augmentation du flux de gaz.

Brassem et Maessen [10] ont déterminé une variation légèrement différente de la température électronique avec le flux de gaz. À 27 Pa, ils ont mesuré une décroissance de 3,9 à 3 eV respectivement de 12 à 34 cm<sup>3</sup>/min puis une invariabilité jusqu'à 85 cm<sup>3</sup>/min. Cette gamme de température électronique correspondant à une énergie cinétique moyenne des électrons de 4,5 à 6 eV, leurs mesures sont sensiblement équivalentes aux notre.

Les distributions radiales de la Figure 70 présentent une faible décroissance du centre vers la paroi de l'enceinte. Celle-ci est due aux électrons qui, en régime de diffusion, ne recouvrent pas leur énergie cinétique après une collision. Comme précédemment, nous la caractérisons par l'uniformité radiale. Égale en moyenne à 0,91 (0,89-0,93), l'uniformité radiale est constante avec le flux de gaz. Elle montre que l'énergie cinétique moyenne des électrons est pratiquement homogène radialement dans l'enceinte et que le flux de gaz n'influe pas sur la distribution radiale.

La Figure 71 présente l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction du flux de gaz en MW à 500 W et 1 Pa pour chaque fibre optique. L'intensité d'émission augmente en moyenne d'un facteur 4,1 de 25 à 100 cm<sup>3</sup>/min, reste constante de 100 à 150 cm<sup>3</sup>/min puis est divisée par 2,5 de 150 à 200 cm<sup>3</sup>/min. Notons que l'augmentation (5,4 pour les fibres 1, 2, 3 et 2,3 pour les fibres 4, 5) et la décroissance (3 pour les fibres 1, 2, 3 et 1,8 pour les fibres 4, 5) de l'intensité ne sont pas équivalentes en haut et en bas de l'enceinte.

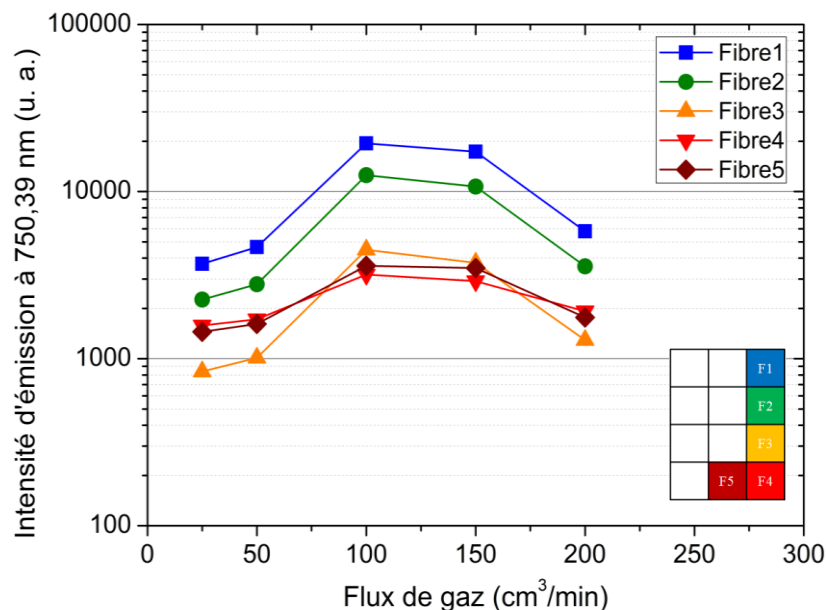


Figure 71 : Influence du flux de gaz sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en MW à 500 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

Les mesures de sonde de Langmuir obtenues dans les mêmes conditions expérimentales montrent que seule la densité électronique est modifiée avec le flux de gaz. Elle est multipliée par 1,7 de 25 à 50 cm<sup>3</sup>/min ce qui est légèrement supérieure à la multiplication par 1,2 de l'intensité d'émission à 750,39 nm sur la même gamme de flux. D'après nous, la variation de l'intensité d'émission s'explique surtout par la sensibilité au flux de gaz des états atomiques menant à l'état 2p<sub>1</sub> (résonants, métastables et radiatifs). En effet, l'augmentation du flux accélère les états atomiques produits dans le tube de quartz vers l'enceinte (Figure 72). D'autre part, il est important de signaler que la pression était égale à 1,2 Pa à 200 cm<sup>3</sup>/min ce qui peut être la cause de la décroissance de l'intensité de 150 à 200 cm<sup>3</sup>/min.

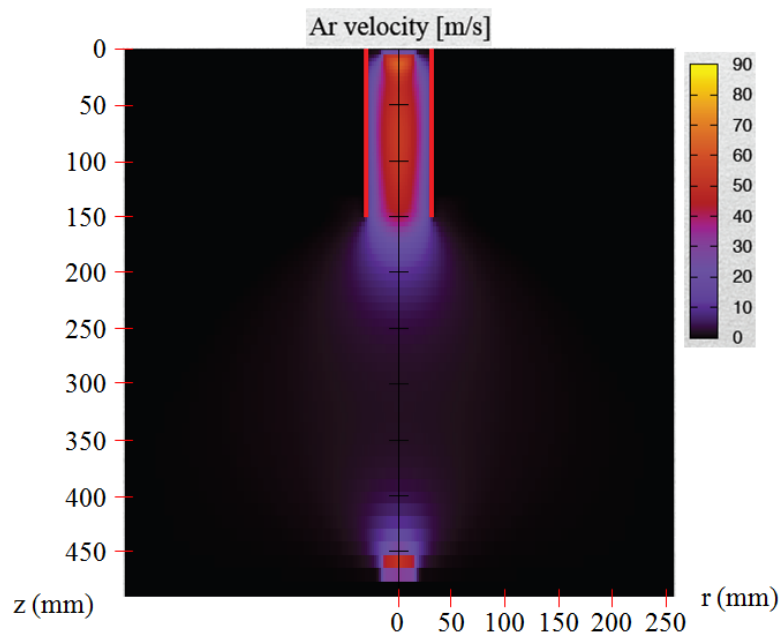


Figure 72 : Distribution spatiale de la vitesse des atomes d'argon (m/s) en RF-ICP à 200 W, 1 Pa d'argon et 50 cm<sup>3</sup>/min (modélisation)

La Figure 73 montre la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour plusieurs flux de gaz en MW à 500 W et 1 Pa. Les distributions spatiales ne présentent pas forcément une décroissance axiale de haut en bas et une décroissance radiale du centre vers la paroi. Ce serait également dû à l'accélération des états atomiques. Autrement, les décroissances sont induites par le régime de diffusion comme nous l'avons expliqué lors de l'influence de la puissance (I.3.2). Nous utilisons l'uniformité spatiale pour caractériser l'homogénéité de l'intensité d'émission à 750,39 nm dans l'enceinte. Elle est égale à 0,5 à 25 cm<sup>3</sup>/min, à 0,46 à 50 cm<sup>3</sup>/min, à 0,42 à 200 cm<sup>3</sup>/min et à 0,26 à 100 et 150 cm<sup>3</sup>/min. Ces observations indiquent que le flux de gaz a une importance considérable sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission et qu'elle est plus ou moins homogène selon sa valeur.

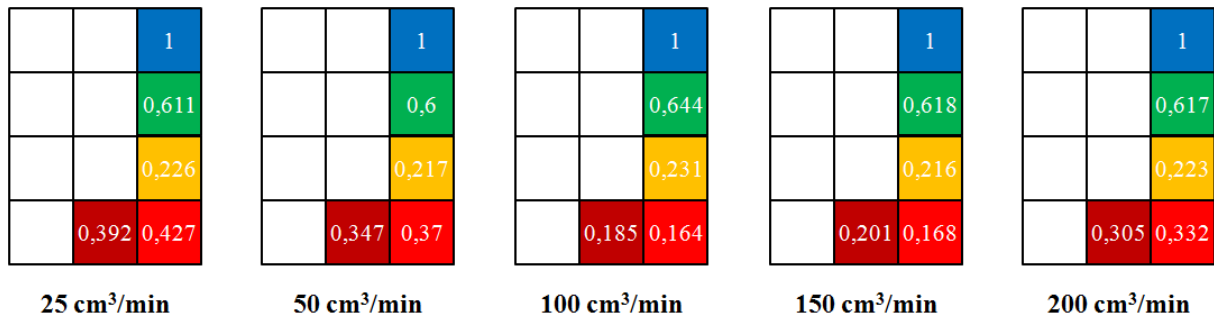


Figure 73 : Influence du flux de gaz sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 2) en MW à 500 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

### I.3.4. Influence de la pression

La Figure 74 expose la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs pressions en MW à 500 W et 100 cm³/min. La densité électronique augmente de 0,6 à 2,5 Pa, diminue de 2,5 à 7,5 Pa et se stabilise jusqu'à 10 Pa. Comprise entre 5 et 14.10<sup>15</sup> m<sup>-3</sup> au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 1,6 de 0,6 à 1 Pa et par 1,8 de 1 à 2,5 Pa puis elle est divisée par 1,4 de 2,5 à 5 Pa et par 1,5 de 5 à 7,5 Pa.

L'accroissement de la densité électronique avec la pression est assimilable à celle obtenue en RF-ICP (I.2.4). En MW, nous pensons aussi qu'elle est due à l'augmentation avec la pression de l'ionisation en deux étapes depuis les états résonants, métastables et radiatifs atomiques. Lors de la description de la cinétique de son modèle fluide, Carbone [11] souligne que plus la pression croît, plus les processus d'ionisation en deux étapes deviennent importants.

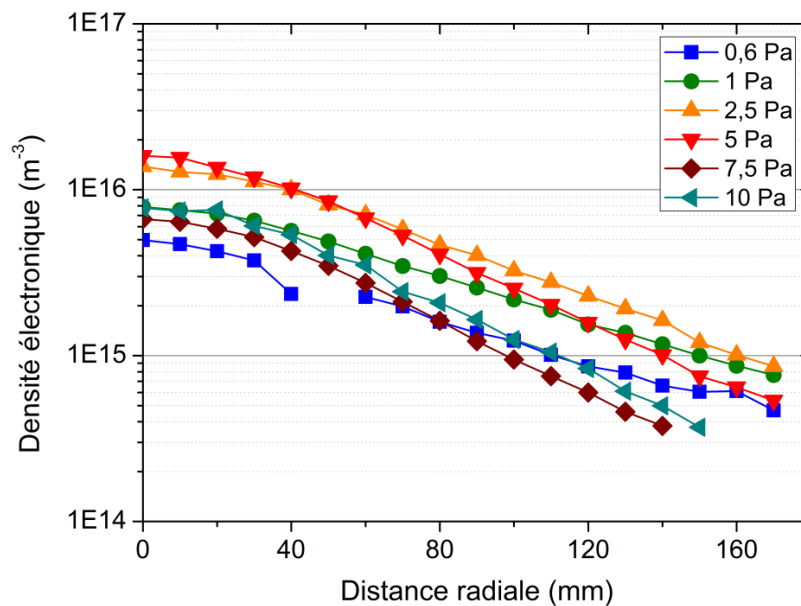


Figure 74 : Influence de la pression sur la distribution radiale de la densité électronique en MW à 500 W et 100 cm³/min d'argon avec z = 50 mm (expérimentation)

Parmi ces processus, l'ionisation depuis les états moléculaires ioniques peut également intervenir. En ce qui concerne la diminution de la densité électronique pour des pressions supérieures, elle est induite par la décroissance de la mobilité de ces états atomiques menant à l'ionisation en deux étapes.

Plusieurs travaux montrent une variation de la densité électronique avec la pression similaire à la nôtre [7-9]. À 50 W, Brassem et Maessen [8] ont observé une augmentation d'un facteur 2,2 de 7 à 30 Pa puis une légère décroissance au-delà. À 1000 W et 90 mm de la source, Brockhaus *et al.* [7] ont déterminé une hausse d'un facteur 5 de 2 à 4 Pa et une baisse d'un facteur 3,3 de 4 à 10 Pa. Au-delà de 10 Pa, la densité électronique continue de décroître. Sur la gamme de pression de 2 à 10 Pa, ils ont obtenu une densité comprise entre 2 et  $10 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Toujours avec le même système expérimental et des mesures de sonde de Langmuir mais à 800 W et 180 mm de la source, Schwabedissen *et al.* [9] ont mesuré un accroissement de 5 à  $8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  de 2 à 6 Pa puis un retour à  $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  à 10 Pa. Nos résultats sont cohérents avec ceux de la littérature.

Les distributions radiales de la Figure 74 présentent une décroissance du centre vers la paroi de l'enceinte. Cette décroissance est due au régime de diffusion ambipolaire des particules chargées comme nous l'avons vu précédemment. Il est intéressant de remarquer qu'avec l'augmentation de la pression, la décroissance radiale est de plus en plus importante. Cela s'explique par les diminutions, d'une part, du coefficient de diffusion ambipolaire (baisse de la mobilité ionique et de la température électronique) et, d'autre part, de la mobilité des états atomiques menant à l'ionisation en deux étapes. Cette intensification de la décroissance radiale s'observe aussi sur l'uniformité radiale que nous utilisons pour l'étudier. De 0,6 à 2,5 Pa, elle égale en moyenne à 0,51 avec un maximum de 0,54 à 1 Pa. À 5 Pa, elle diminue à 0,42 puis à 0,37 pour les pressions supérieures. Lorsque la pression augmente, la densité électronique est de moins en moins homogène radialement.

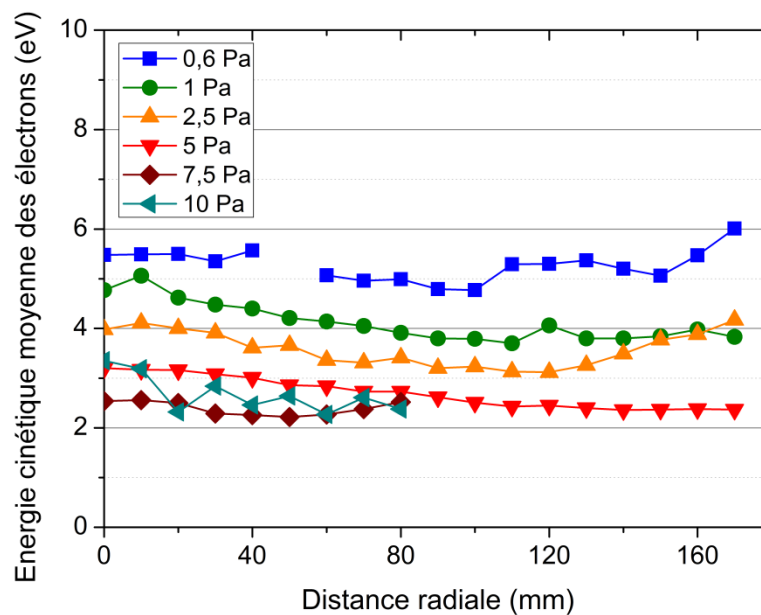


Figure 75 : Influence de la pression sur la distribution radiale de la densité électronique en MW à 500 W et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  d'argon avec  $z = 50 \text{ mm}$  (expérimentation)

La Figure 75 illustre la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs pressions en MW à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. Cependant, nous n'avons pas montré les distributions radiales complètes à 7,5 et 10 Pa car elles présentent un accroissement anormal du centre vers la paroi de l'enceinte. Comme pour l'influence de la puissance, où nous avons déjà rencontré ce problème, c'est l'erreur de mesure de la sonde de Langmuir qui augmente beaucoup sauf qu'ici, c'est aussi parce que l'énergie cinétique moyenne devient très faible. En effet, quand la pression augmente, l'énergie cinétique moyenne diminue puis reste constante. Comprise entre 2,5 et 5,5 eV au centre de l'enceinte, elle est divisée par 1,4 de 0,6 à 2,5 Pa et de 2,5 à 5 Pa.

La baisse de l'énergie cinétique moyenne des électrons avec la pression a également été soulignée en RF-ICP (I.2.4) et concorde avec l'évolution de la densité électronique. En effet, l'ionisation en deux étapes à partir d'états atomiques (résonants, métastables et radiatifs) ou moléculaires demande une énergie moins élevée que l'ionisation depuis l'état fondamental atomique. Pour garder l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées, l'énergie cinétique moyenne des électrons est alors plus faible. Parallèlement, l'accroissement de la densité d'atomes neutres avec la pression génère des fréquences de collisions électron-neutre plus grandes ce qui tend à baisser l'énergie cinétique moyenne des électrons.

À 50 W, Brassem et Maessen [8] ont observé une évolution similaire de la température électronique avec la pression. Ils ont constaté une baisse de 5,4 à 2,3 eV de 7 à 28 Pa puis une quasi-constance au-delà. À 1000 W et 90 mm de la source, Brockhaus *et al.* [7] ont mesuré une variation sensiblement différente puisqu'ils ont obtenu une décroissance quasi linéaire de la température électronique de 2 à 500 Pa. Elle diminue de 3,3 à 2,8 eV de 2 à 5 Pa puis à 2,5 eV à 10 Pa. Là encore, nos résultats semblent cohérents avec la littérature.

Les distributions radiales de la Figure 75 montrent plus ou moins une décroissance du centre vers la paroi de l'enceinte. Avec trois distributions radiales incomplètes sur six, nous ne déterminerons pas l'uniformité radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons.

Les Figure 76 et Figure 77 présentent l'intensité mesurée à 750,39 nm respectivement en fonction de la pression et de la répartition spatiale des cinq fibres optiques en MW à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'intensité augmente légèrement de 0,6 à 1 Pa, baisse fortement à 2,5 Pa puis remonte de 2,5 à 10 Pa et diminue peu à 25 Pa. Chaque fibre optique montre cette variation mais elle est accentuée sur les fibres optiques 1, 2 et 3. À certaines pressions, cette différence d'évolution mène à une intensité d'émission équivalente ou supérieure en bas à celle en haut de l'enceinte.



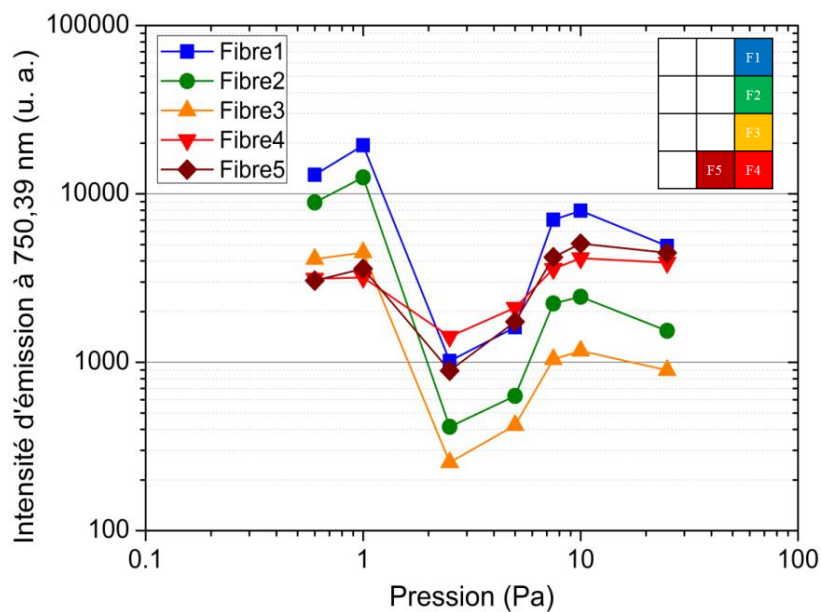


Figure 76 : Influence de la pression sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en MW à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

Il est difficile d'interpréter ces observations pour plusieurs raisons :

- la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons présentent d'importantes variations ;
- l'état radiatif atomique 2p<sub>1</sub> contribue à l'ionisation en deux étapes ;
- le peuplement de l'état 2p<sub>1</sub> par cascade et depuis les états 1s s'intensifie [2, 12] ;
- les densités des états radiatifs atomiques 1s<sub>2</sub> et 1s<sub>4</sub> s'accroît due à la réabsorption ce qui provoque une redistribution des désexcitations radiatives [2].

Selon nous, ces raisons provoquent une intensité parfois supérieure en bas de l'enceinte, ce ne sont pas des erreurs de mesure. Étant donné les distributions spatiales particulières obtenues, nous ne déterminons pas l'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm.

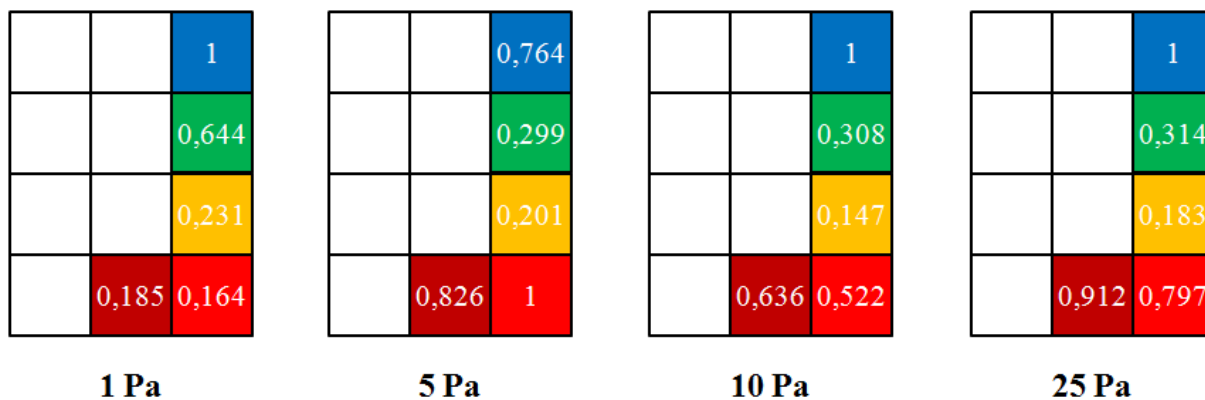


Figure 77 : Influence de la pression sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 2) en MW à 500 W et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

### I.3.5. Synthèse de la caractérisation en MW

Cette partie présentait l'étude de la source MW et ses gammes de fonctionnement sur notre dispositif expérimental. Comme en RF-ICP, la source MW engendre un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire dans l'enceinte. La densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons montrent alors une décroissance axiale de haut en bas et radiale du centre vers les parois. Tandis que l'énergie cinétique moyenne présente une décroissance radiale similaire à celle en RF-ICP, la décroissance radiale de la densité électronique est plus importante. D'après nous, cela s'explique par une énergie cinétique moyenne des électrons plus faible en MW menant à un coefficient de diffusion ambipolaire inférieur. À partir des FDEE, nous avons souligné que cette disparité d'énergie cinétique moyenne proviendrait d'une différence de mécanisme d'ionisation par impact électronique : en RF-ICP, l'ionisation prédominante s'effectue depuis l'état fondamental atomique alors qu'en MW, l'ionisation principale se fait depuis des états excités atomiques (résonants, métastables et radiatifs). Les distributions spatiales de l'intensité d'émission à 750,39 nm tendent à confirmer la décroissance axiale de haut en bas et radiale du centre vers les parois. Cependant, certaines distributions spatiales montrent que l'état radiatif atomique  $2p_1$  est influencé par la cinétique du plasma (ionisation en deux étapes, peuplement depuis les états  $1s$  et redistribution des désexcitations radiatives). Il est donc difficile d'affirmer si la décroissance axiale, qui est supérieure à celle en RF-ICP, est induite par la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons.

D'après la variation des conditions expérimentales, nous avons observés que l'augmentation de la puissance mène à un accroissement puis à une saturation de la densité électronique et de l'intensité d'émission à 750,39 nm tout en conservant l'énergie cinétique moyenne des électrons relativement constante. Excepté de 25 à 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  où la densité électronique augmente, nous avons déterminé que l'élévation du flux de gaz avait peu d'influence sur celle-ci ainsi que sur l'énergie cinétique moyenne des électrons. L'intensité d'émission augmente jusqu'à 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  et diminue au-delà. Avec la pression, la densité électronique augmente jusqu'à 2,5 Pa puis baisse et l'énergie cinétique moyenne décroît jusqu'à 5 Pa. L'intensité d'émission est maximale de 0,6 à 1 Pa, chute à 2,5 Pa puis remonte.

Avec une densité électronique et une énergie cinétique moyenne des électrons au centre de l'enceinte comprises respectivement entre  $2 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  et 2,5-6 eV, les gammes de fonctionnement préférables de la source MW sont à 500 W, à une pression inférieure ou égale à 2,5 Pa et à 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

## I.4. Caractérisation en RF-CCP

### I.4.1. Introduction

En RF-CCP, l'antenne qui transmet le champ électrique aux particules chargées est une électrode. Cette électrode est située en bas de l'enceinte, elle est en contact avec le gaz. Lorsque le plasma est à l'état d'équilibre, le potentiel appliqué par l'électrode est absorbé majoritairement dans la gaine. Deux modes de dissipation de la puissance dans le plasma, nommés chauffage, sont en compétition : le chauffage ohmique (dans la gaine et en volume) et stochastique. Le chauffage ohmique représente les pertes par collisions avec les atomes neutres. Le chauffage stochastique est induit par l'oscillation des gaines qui suit la fréquence du potentiel. À basse pression, le chauffage stochastique est prépondérant et l'ohmique négligeable puis inversement à haute pression. D'après Godyak *et al.* [13], la transition entre les deux modes de chauffage s'effectue quand le quotient stochastique par collisionnel est égal à 1. À partir de leur loi d'échelle, cela correspond à un produit de la pression par la distance inter-électrodes de 0,6-0,7 Torr.cm. Quand cette transition survient, la FDEE est fortement modifiée menant à un brusque changement de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne comme nous le verrons postérieurement (I.4.4).

La Figure 78 illustre les distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-CCP à 100 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Les deux distributions présentent une décroissance radiale mais inverse. En effet, la densité électronique décroît du centre vers la paroi de l'enceinte et l'énergie cinétique moyenne de la paroi vers le centre.

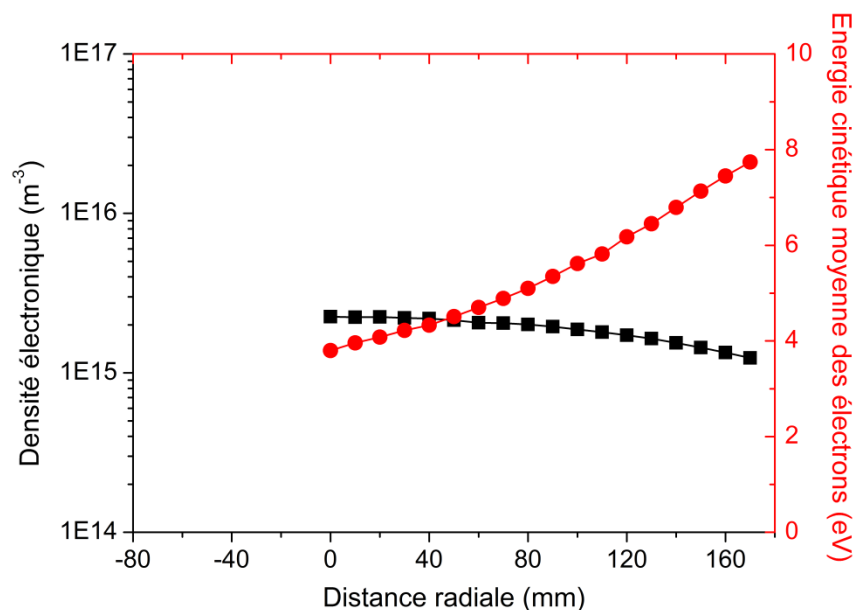


Figure 78 : Distributions radiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-CCP à 100 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

D'après nous, la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne se justifie par un champ électrique non-uniforme dû à l'électrode qui est courbée (Figure 17) et à la paroi plus proche du bord de l'électrode que du centre. En ce qui concerne la densité électronique, sa diminution radiale est faible, elle est homogène radialement. Cela provient justement de la valeur et de la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne. Rappelons qu'en MW, la décroissance radiale de la densité électronique est plus importante qu'en RF-ICP car l'énergie cinétique moyenne est inférieure. En RF-CCP, l'énergie cinétique moyenne au centre est équivalente à celle au centre en MW et au bord elle s'assimile à celle au centre en RF-ICP. Par conséquent la décroissance radiale de la densité électronique est limitée. Sans FOUP, nous n'avons pas de résultats du modèle multi-fluide. Cependant, la légère baisse axiale de la densité électronique obtenue avec FOUP (Figure 116) est transposable au cas sans FOUP.

### I.4.2. Influence de la puissance

La Figure 79 expose la distribution radiale de la densité électronique pour trois puissances en RF-CCP à 50 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Rappelons qu'à haute pression avec notre distance inter-électrodes (15 Torr.cm à 50 Pa), le plasma est collisionnel, sa distribution spatiale est contrôlée par diffusion ambipolaire et le chauffage ohmique est prépondérant face au stochastique (I.4.1) [13]. La densité électronique augmente avec la puissance. Comprise entre  $6.10^{14}$  et  $1,5.10^{15}$  m<sup>-3</sup> au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 1,3 de 50 à 100 W et par 1,9 de 100 à 150 W.

Étant en régime de diffusion ambipolaire et à l'opposé de la source, l'accroissement de la densité électronique avec la puissance s'assimile à ceux obtenus en RF-ICP et en MW. Cet accroissement est dû à la modification de l'équilibre en énergie des électrons, c'est-à-dire des composants de la dissipation de la puissance totale [14], principalement ici du chauffage ohmique.

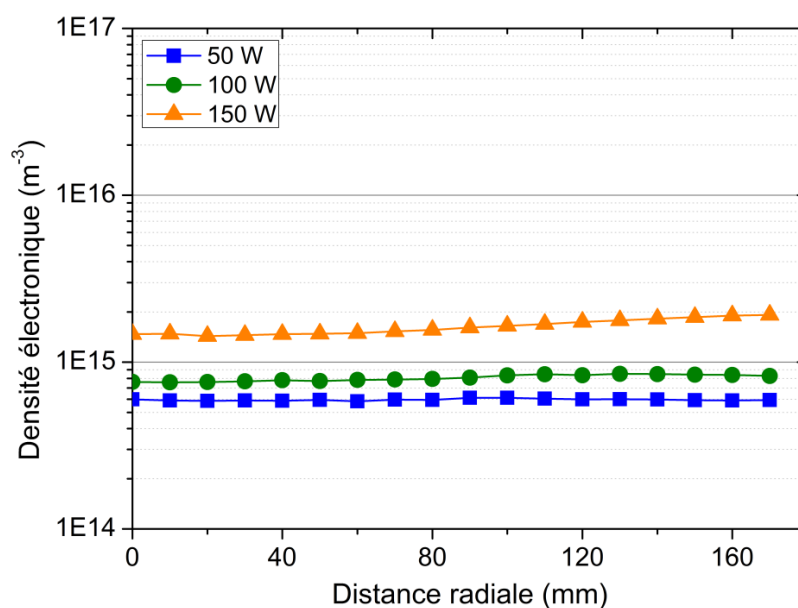


Figure 79 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP à 50 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Lors de leur étude de la transition de mode  $\alpha$  à  $\gamma$ , Godyak *et al.* [13] ont mesuré l'évolution de la FDEE, de la densité et de la température électroniques (effective) en fonction de la densité de courant soit indirectement de la puissance. Avant la transition de mode, de 0,3 à 2 mA/cm<sup>2</sup>, ils ont observé une hausse de la densité électronique de  $6.10^{14}$  à  $8.10^{15}$  m<sup>-3</sup> sans changements ni de la température électronique, ni de la forme de la FDEE. Cela concorde avec ce que nous observons.

Les distributions radiales de la Figure 79 présentent plus ou moins une légère décroissance de la paroi vers le centre de l'enceinte. Cette homogénéité radiale s'explique par plusieurs raisons :

- la source RF-CCP génère le plasma directement dans l'enceinte ;
- l'énergie cinétique moyenne des électrons est élevée (Figure 80) induisant un fort coefficient de diffusion ambipolaire ;
- l'électrode courbée et la paroi plus proche du bord de l'électrode que du centre engendrent un champ électrique et une énergie cinétique moyenne des électrons non-uniforme radialement ( Figure 80).

L'homogénéité radiale s'observe aussi sur l'uniformité radiale que nous utilisons pour l'étudier. De 50 à 150 W, elle égale en moyenne à 0,96 avec un maximum de 0,99 à 50 W et un minimum de 0,94 à 150 W.

La Figure 80 illustre la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour trois puissances en RF-CCP à 50 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'énergie cinétique moyenne varie peu avec la puissance appliquée. Au centre de l'enceinte, elle est multipliée par 1,1 de 50 à 150 W restant comprise entre 6 et 7 eV.

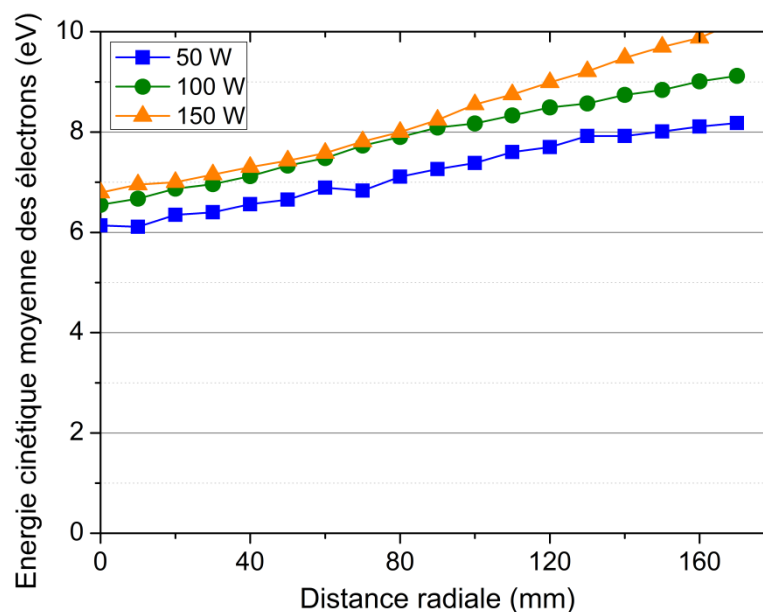


Figure 80 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-CCP à 50 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Là encore, l'invariabilité de l'énergie cinétique moyenne avec la puissance s'identifie à celles en RF-ICP et en MW. L'énergie cinétique moyenne est régie par l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées et cet équilibre est peu modifié avec la puissance. D'après Chabert et Braithwaite [14], sa légère variation vient de l'élargissement de la gaine qui provoque le rétrécissement du plasma donc une production de particules chargées plus faible pour la même perte. Ce déséquilibre est comblé par un léger accroissement de l'énergie cinétique moyenne visible, dans notre cas, de 50 à 100 W.

À 40 Pa, Godyak *et al.* [13] ont observé une constance de la température électronique effective de 0,3 à 2 mA/cm<sup>2</sup> ce qui coïncide avec nos résultats. N'ayant pas une baisse brutale de l'énergie cinétique moyenne avec la puissance, nous pensons ne pas avoir de transition de mode  $\alpha$  à  $\gamma$ . Il faudrait éventuellement augmenter la puissance pour l'observer. Égale à 4,5 eV, leur énergie cinétique moyenne des électrons est inférieure à la nôtre. D'après nous, cela est principalement dû à la différence du produit de la pression par la distance inter-électrodes (2 Torr.cm pour Godyak *et al.* et 15 Torr.cm dans notre cas). Nous verrons lors de l'influence de la pression (I.4.4) que pour un même produit, nous obtenons une énergie cinétique moyenne équivalente.

Les distributions radiales de la Figure 80 montrent une décroissance relativement importante de la paroi vers le centre de l'enceinte. Cela s'explique par un champ électrique non-uniforme radialement engendré par l'électrode courbée et par la paroi plus proche du bord de l'électrode que du centre. L'uniformité radiale de ces distributions sont comprises entre 0,92 et 0,93 indiquant que la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne n'est pas modifiée avec la puissance et qu'elle est globalement homogène.

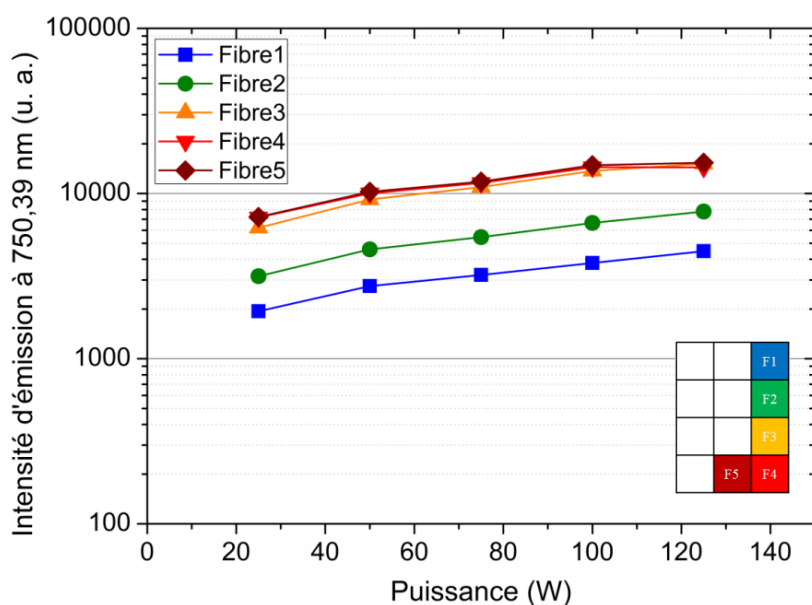


Figure 81 : Influence de la puissance sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

La Figure 81 présente l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction de la puissance en RF-CCP à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'intensité d'émission s'accroît avec la puissance quasiment de la même manière sur chaque fibre. Elle est multipliée en moyenne par 2,3 (2-2,5) de 25 à 125 W et par 1,45 (1,4-1,5) de 50 à 100 W.

L'augmentation de l'intensité d'émission à 750,39 nm est principalement induite par la densité électronique et secondairement par l'énergie cinétique moyenne des électrons. Même si son augmentation de 50 à 100 W (1,45) est équivalente à celle de la densité électronique sur la même gamme de puissance (1,3), les mesures ne sont pas comparables à celles de la sonde de Langmuir à cause de la pression. À 1 Pa avec notre distance inter-électrodes (0,3 Torr.cm), le plasma est faiblement collisionnel et le chauffage stochastique est dominant face au ohmique (I.4.1) [13]. Malgré cela, Chabert et Braithwaite [14] montrent à 0,44 Torr.cm que l'augmentation de la puissance mène à l'accroissement de la densité électronique et peu de la température électronique.

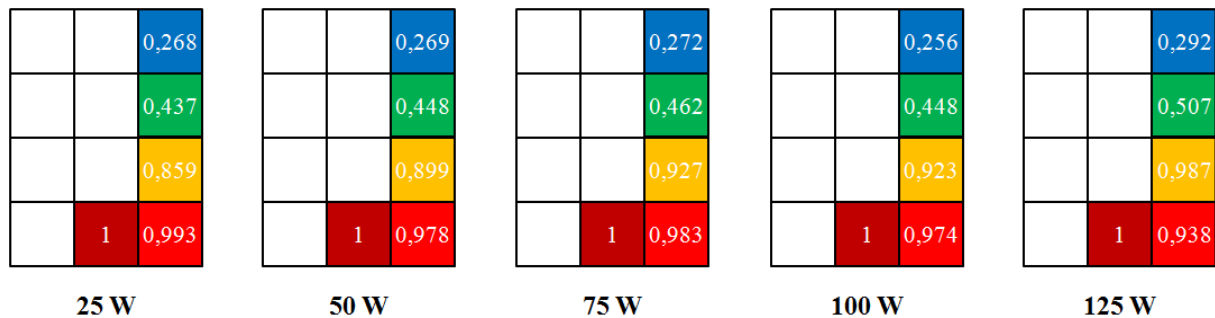


Figure 82 : Influence de la puissance sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

La Figure 82 expose la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée pour chaque puissance en RF-CCP à 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'intensité d'émission montre une décroissance axiale de bas en haut. Cette décroissance est due à l'affaiblissement de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons lorsqu'on s'éloigne de l'électrode. L'homogénéité de l'intensité d'émission dans l'enceinte est caractérisée à l'aide de l'uniformité spatiale. Comprise entre 0,57 et 0,61, elle n'évolue quasiment pas avec la puissance appliquée. Cela indique que la puissance influe peu sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission et qu'elle est moyennement homogène dans l'enceinte.

### I.4.3. Influence du flux de gaz

Les Figure 83 et Figure 84 illustrent la distribution radiale respectivement de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour trois flux de gaz en RF-CCP à 100 W et 0,5 Pa.

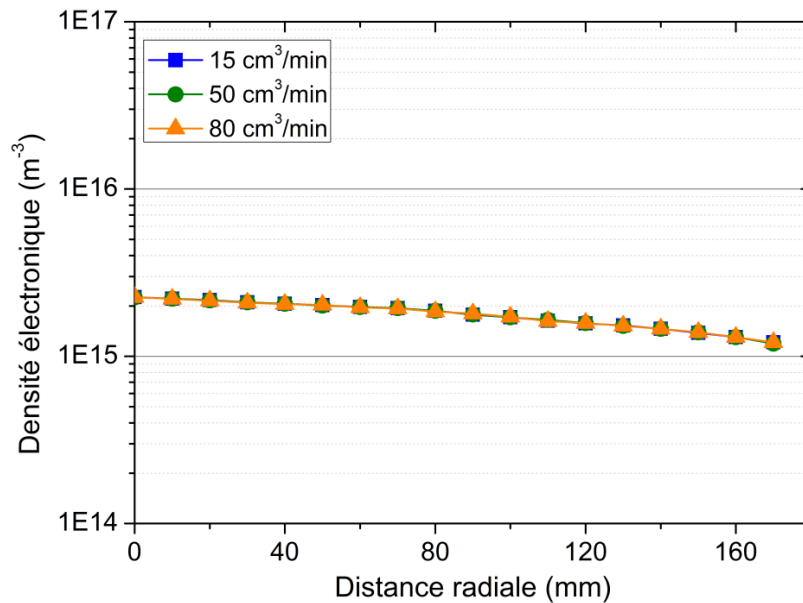


Figure 83 : Influence du flux de gaz sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP à 100 W et 0,5 Pa d'argon avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Le flux de gaz n'a aucune influence sur les valeurs et les distributions radiales de ces deux grandeurs. Au centre de l'enceinte, la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne restent respectivement égales à  $2,3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  et 3,8 eV.

Comme nous avons pu le voir en RF-ICP et en MW (I.2.3 et I.3.3), l'augmentation du flux de gaz mène à une légère surpression dans l'enceinte (inférieure à 1,5 Pa pour 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  à 1 Pa). D'après l'influence de la pression (I.4.4), cette surpression est trop faible pour modifier la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons.

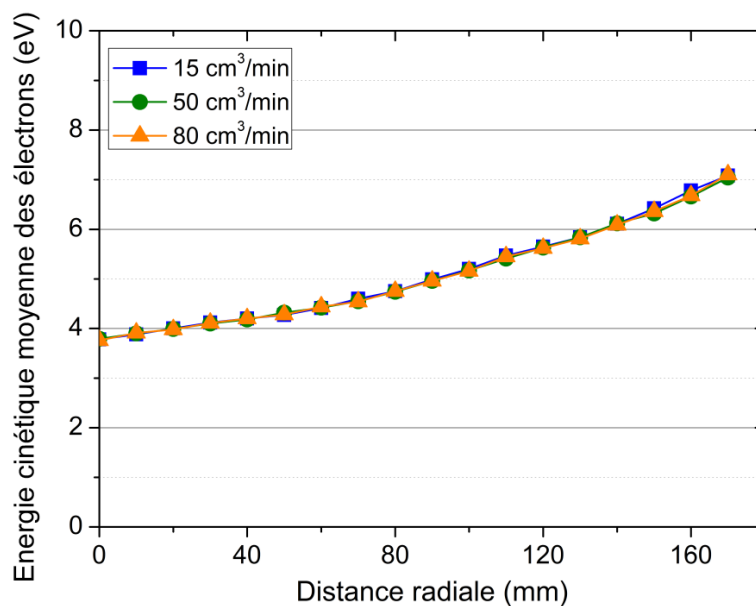


Figure 84 : Influence du flux de gaz sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-CCP à 100 W et 0,5 Pa d'argon avec  $z = 50$  mm (expérimentation)



Les distributions radiales des Figure 83 et Figure 84 présentent respectivement une décroissance du centre vers la paroi et vice versa. Nous pensons que la décroissance radiale de la densité électronique s'explique par un régime de diffusion ambipolaire où le coefficient de diffusion est proportionnel à l'énergie cinétique moyenne des électrons. Ainsi, la faible énergie cinétique moyenne au centre de l'enceinte conduirait à une importante décroissance radiale de la densité électronique mais cette première augmente radialement limitant fortement la chute de la densité. L'accroissement radial de l'énergie cinétique moyenne est dû au champ électrique non-uniforme radialement comme nous avons pu le dire précédemment. En appliquant l'uniformité radiale sur les distributions des Figure 83 et Figure 84, nous obtenons 0,9 pour la densité électronique et 0,88 pour l'énergie cinétique moyenne des électrons. Cela montre, d'une part, que le flux de gaz n'a pas d'influence sur les distributions radiales et, d'autre part, que la distribution radiale de la densité électronique est homogène mais que celle de l'énergie cinétique moyenne est moyennement homogène dans l'enceinte.

La Figure 85 expose l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction du flux de gaz en RF-CCP à 100 W et 1 Pa. En tenant compte de l'incertitude de mesure moyenne de 10 %, l'intensité d'émission mesurée par toutes les fibres optiques est constante avec le flux de gaz.

Sur la gamme de flux de gaz étudiée, cela tend à confirmer deux choses : d'une part, la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons ne varient pas et, d'autre part, la cinétique de l'état radiatif atomique  $2p_1$  n'est pas modifiée (peuplements par cascade et depuis les états 1s).

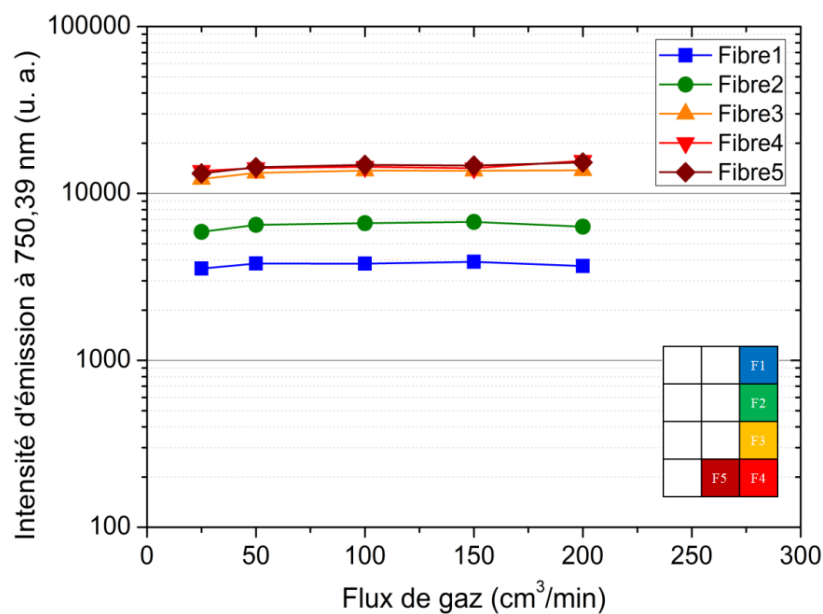


Figure 85 : Influence du flux de gaz sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 100 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

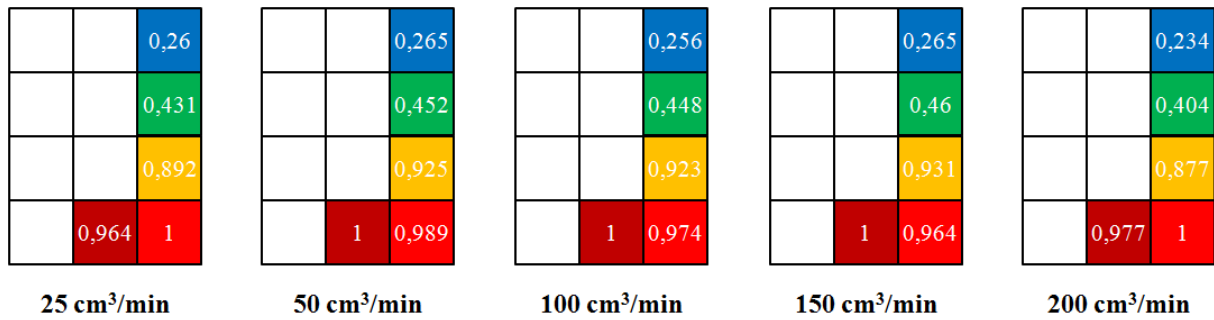


Figure 86 : Influence du flux de gaz sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 100 W et 1 Pa d'argon (expérimentation)

D'après la Figure 86, le flux de gaz semble également ne pas changer la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm. Elle présente une décroissance axiale de bas en haut qui est due à l'affaiblissement de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons lorsqu'on s'éloigne de l'électrode. L'uniformité spatiale de ces distributions sont comprises entre 0,55 et 0,58 ce qui montre que la distribution spatiale de l'intensité est peu modifiée avec le flux de gaz et qu'elle est moyennement homogène dans l'enceinte en RF-CCP.

### I.4.4. Influence de la pression

La Figure 87 présente la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs pressions en RF-CCP à 100 W et 100 cm³/min. Au centre de l'enceinte, la densité électronique augmente d'un facteur 1,35 de 1 à 5 Pa puis elle est divisée par 1,6 de 5 à 10 Pa et par 2,5 de 10 à 50 Pa. Sur la gamme de 1 à 50 Pa, elle est comprise entre  $7.10^{14}$  et  $3.10^{15}$  m<sup>-3</sup>.

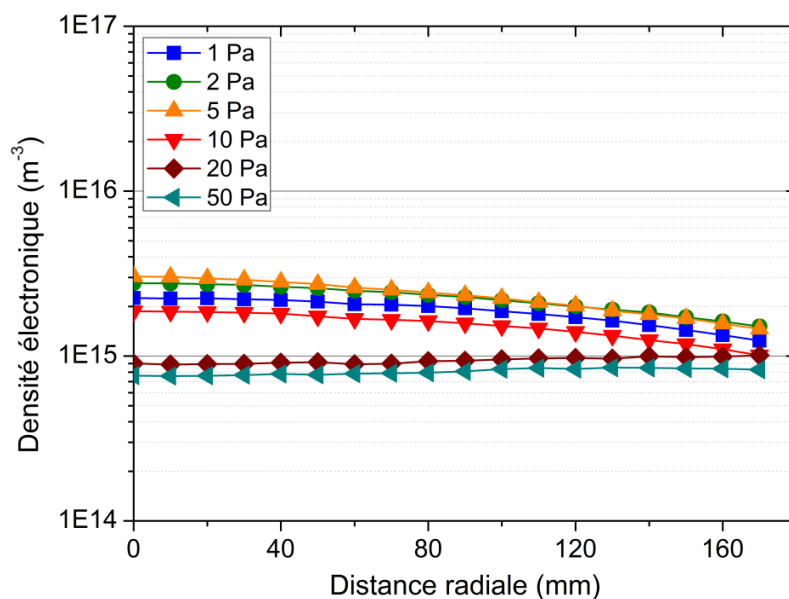


Figure 87 : Influence de la pression sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP à 100 W et 100 cm³/min avec z = 50 mm (expérimentation)

La variation de la densité électronique avec la pression s'explique par une transition de mode de chauffage. Lorsque la pression augmente, le mode de chauffage passe de stochastique à ohmique avec une évolution de la FDEE de Maxwell-Boltzmann à deux températures à Druyvesteyn.

Godyak *et al.* [13], qui ont clairement étudié cette transition de mode de chauffage, ont obtenu une diminution de la densité électronique d'un facteur 3,5 de 0,14 à 0,8 Torr.cm. Cela correspond quasiment à la décroissance que nous observons de 1,5 à 15 Torr.cm.

La distribution radiale de la densité électronique montre une décroissance radiale du centre vers la paroi de l'enceinte de 1 à 10 Pa qui disparaît au-delà. D'après nous, cette évolution s'explique par l'accroissement de l'énergie cinétique moyenne des électrons avec la pression (Figure 88) qui mène à un coefficient de diffusion ambipolaire supérieur. La variation des distributions avec la pression est visible sur leur uniformité radiale que nous utilisons pour les caractériser. De 1 à 10 Pa, elle est comprise entre 0,88 et 0,92 alors qu'au-dessus de 10 Pa, elle est autour de 0,97. Cela indique que la densité électronique est homogène radialement et qu'elle l'est encore plus quand la pression croît.

La Figure 88 expose la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons pour plusieurs pressions en RF-CCP à 100 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. Quand la pression augmente, l'énergie cinétique moyenne des électrons s'intensifie puis se stabilise. Au centre de l'enceinte, elle est multipliée en moyenne par 1,15 de 1 à 5 Pa et de 5 à 10 Pa puis par 1,3 de 10 à 20 Pa. De 20 à 50 Pa, elle est peu modifiée. Sur la gamme de pression étudiée, l'énergie cinétique moyenne des électrons est multipliée par 1,7 passant de 3,8 à 6,7 eV.

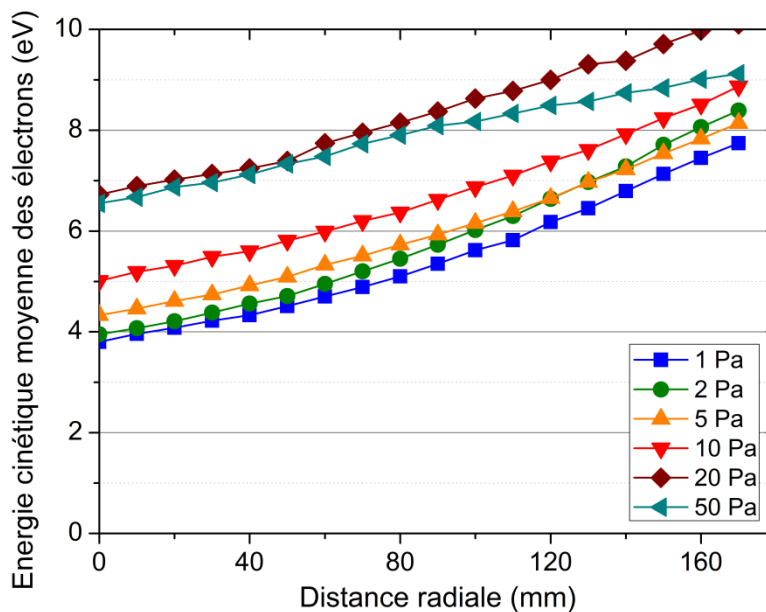


Figure 88 : Influence de la pression sur la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-CCP à 100 W et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

L'accroissement de l'énergie cinétique moyenne se justifie également par la transition de mode de chauffage qui modifie la FDEE [13]. À basse pression ( $< 5$  Pa), le plasma est faiblement collisionnel, le chauffage stochastique provoqué par l'oscillation des gaines crée des électrons chauds et les électrons à basse énergie oscillent avec le champ électrique sans effectuer de collisions. Ainsi, la FDEE est de Maxwell-Boltzmann à deux températures. À pression intermédiaire ( $\approx 5$  Pa), il y a plus de collisions, le chauffage ohmique prend de l'ampleur tandis que le stochastique en perd et la FDEE est de Maxwell-Boltzmann. À plus haute pression ( $> 5$  Pa), le plasma est collisionnel, le chauffage ohmique est prédominant et il y a peu d'interactions électron-électron donc il n'y a pas beaucoup d'électrons chauds et les électrons froids subissent l'effet Ramsauer-Townsend. La FDEE est alors de Druyvesteyn.

Pour deux distances inter-électrodes, Godyak *et al.* [13] ont observé la même variation de la FDEE lors de la transition de mode de chauffage. Ils ont mesuré une multiplication de l'énergie cinétique moyenne des électrons par 4,5 de 0,2 à 2 Torr.cm. Obtenant leur transition autour de 0,6-0,7 Torr.cm pour les deux distances inter-électrodes, ils ont suggéré une loi d'échelle sur celle-ci. Avec une transition entre 1,3 et 1,5 Torr.cm, nos résultats tendent à concorder avec leur loi d'échelle en notant que notre géométrie est particulière (configuration non-plan-plan et électrode courbée).

La distribution radiale de la Figure 88 montre une décroissance du bord vers le centre de l'enceinte. Cette décroissance est due à un champ électrique non-uniforme généré par l'électrode courbée et les dimensions du système. D'après l'uniformité radiale, qui sont comprises entre 0,86 et 0,91, les distributions radiales de l'énergie cinétique moyenne n'évoluent pas beaucoup et sont moyennement homogènes.

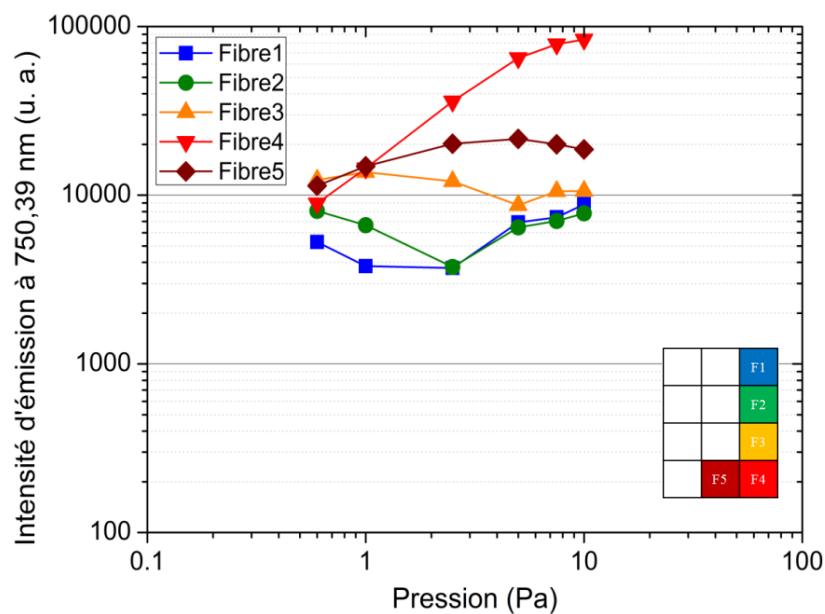


Figure 89 : Influence de la pression sur l'intensité d'émission à 750,39 nm (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 100 W et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (expérimentation)

La Figure 89 illustre, pour les cinq fibres optiques, l'intensité d'émission à 750,39 nm en fonction de la pression en RF-CCP à 100 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. L'évolution de l'intensité d'émission est différente pour chaque fibre. Sur les fibres 4 et 5, elle augmente respectivement d'un facteur 10 et 2 de 0,6 à 10 Pa. Sur la fibre 3, elle reste globalement constante et sur les fibres 1 et 2, elle décroît de 0,6 à 2,5 Pa puis s'accroît au-delà.

Il est difficile d'interpréter les variations de l'intensité d'émission avec la pression pour plusieurs raisons :

- la transition de mode de chauffage soulignée ci-dessus change considérablement les paramètres internes du plasma dont la FDEE ;
- les fibres optiques 4 et 5 sont proches de la gaine de l'électrode ;
- la cinétique de l'état radiatif atomique  $2p_1$  est modifiée (ionisation en deux étapes, peuplements par cascade et depuis les états  $1s$ ) ;
- les densités des états radiatifs atomiques  $1s_2$  et  $1s_4$  s'accroît due à la réabsorption de leurs photons ce qui provoque une redistribution des désexcitations radiatives [2].

La Figure 90 montre la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm pour plusieurs pressions en RF-CCP à 100 W et 100 cm<sup>3</sup>/min. Toutes les distributions présentent une décroissance axiale du bas vers le haut. Elles montrent aussi une décroissance radiale du centre vers la paroi de l'enceinte à 0,6 Pa et inversement à partir de 2,5 Pa. De manière générale, l'intensité d'émission est concentrée en bas de l'enceinte en particulier à haute pression. Cela se justifie, d'une part, par les diminutions axiales de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons et, d'autre part, par les raisons citées ci-dessus. À haute pression, il est également possible qu'il y ait un effet de pointe dû à la géométrie de l'électrode. L'uniformité spatiale baisse avec la pression de 0,73 à moins de 0,3. L'intensité d'émission est donc homogène spatialement dans l'enceinte à 0,6 Pa mais elle l'est de moins en moins lorsque la pression augmente.

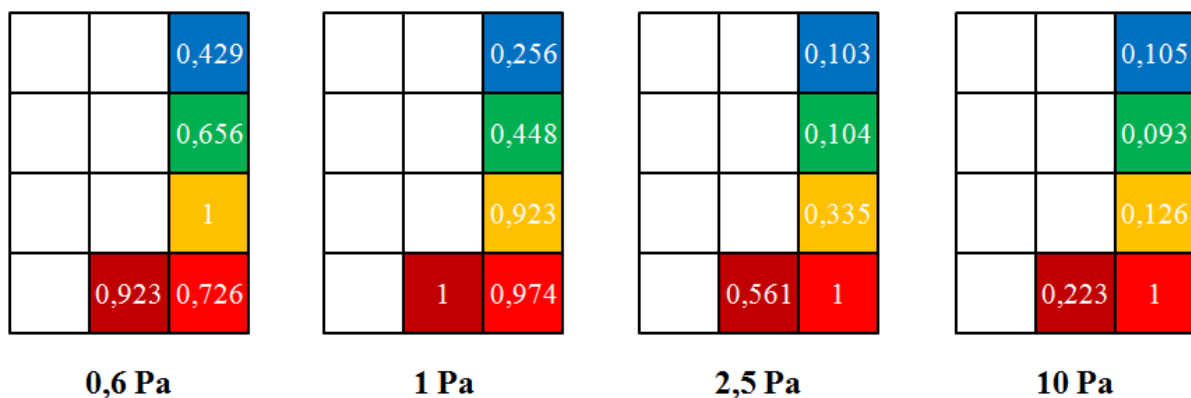


Figure 90 : Influence de la pression sur la distribution spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm normalisée (configuration CSSF 2) en RF-CCP à 100 W et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

La Figure 91 expose la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  en fonction de la pression en RF-CCP à 100 W et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La densité de l'état  $1s_5$  s'accroît avec la pression. Comprise entre  $1.10^{16}$  et  $7.10^{17} \text{ m}^{-3}$ , elle est multipliée par 14,5 de 1 à 5 Pa et par 3 de 5 à 10 Pa.

Comme en RF-ICP lors de l'influence de la puissance (I.2.2), les valeurs de la densité de l'état  $1s_5$  et du quotient  $\frac{n_{1s_5}}{n_e}$  sont beaucoup trop importantes. Ces valeurs importantes signifient que MOD0D n'est pas fiable pour déterminer la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$ . Nous pensons que cela peut provenir de simplifications effectuées dans MOD0D comme négliger la réabsorption des photons et l'ionisation en deux étapes des états atomiques  $1s$  et  $2p$  [2, 11]. Il serait également intéressant d'étudier l'influence des états résonants atomiques  $1s_2$  et  $1s_4$  sur l'émission à  $750,39 \text{ nm}$  [2].

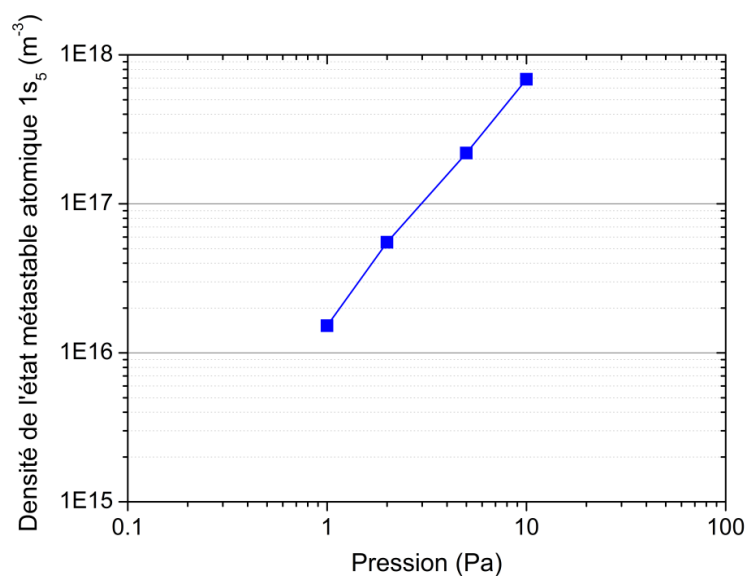


Figure 91 : Influence de la pression sur la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  en RF-CCP à 100 W et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  et  $r = 120 \text{ mm}$  (expérimentation)

#### I.4.5. Synthèse de la caractérisation en RF-CCP

Cette partie présentait l'étude de la source RF-CCP et ses gammes de fonctionnement sur notre dispositif expérimental. Cette source se distingue des sources RF-ICP et MW par le comportement du plasma qu'elle génère. Durant cette étude, nous pensons n'avoir identifié ni une transition de mode E à H, ni une transition de mode  $\alpha$  à  $\gamma$ . Par contre, selon la pression, le mode de chauffage est plutôt stochastique ou ohmique, le plasma est plus ou moins contrôlée par diffusion ambipolaire et la FDEE de Maxwell-Boltzmann à deux températures à Druyvesteyn. La source RF-CCP se distingue aussi par une bonne homogénéité radiale de la densité électronique qui est induite par une augmentation de l'énergie cinétique moyenne des électrons du centre vers les parois de l'enceinte. Cette augmentation est due à un champ électrique non-uniforme engendré par l'électrode courbée et par la paroi plus proche du bord de l'électrode que du centre. La distribution spatiale de l'intensité d'émission à

750,39 nm présente une décroissance axiale de bas en haut. Cela tend à montrer une diminution axiale de la densité électronique comme nous observerons avec FOUP (Figure 116) et, peut-être aussi, de l'énergie cinétique moyenne des électrons.

D'après la variation des conditions expérimentales, nous avons observés que l'augmentation de la puissance mène à un accroissement de la densité électronique et de l'intensité d'émission à 750,39 nm tout en conservant l'énergie cinétique moyenne des électrons relativement constante. Le flux de gaz n'a pas d'influence sur ces trois grandeurs. Avec la pression, la densité électronique augmente jusqu'à 5 Pa puis chute et l'énergie cinétique moyenne s'intensifie jusqu'à 20 Pa. L'intensité d'émission, qui présente une évolution différente sur chaque fibre, est plus homogène à basse pression.

Avec une densité électronique et une énergie cinétique moyenne des électrons au centre de l'enceinte comprises respectivement entre  $6.10^{14}$ - $3.10^{15} \text{ m}^{-3}$  et 3,8-7 eV, les gammes de fonctionnement préférables de la source RF-CCP sont à 150 W, à une pression inférieure ou égale à 5 Pa et maximum à  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

## I.5. Synthèse des gammes de fonctionnement des sources

	RF-ICP	RF-CCP	MW
$n_e$ à 0 mm ( $\text{m}^{-3}$ )	$1.10^{15}$ - $4.10^{15}$	$6.10^{14}$ - $3.10^{15}$	$2.10^{14}$ - $2.10^{16}$
$U_{n_e}^r$	0,62	0,88-0,99	0,37-0,58
$\langle E \rangle$ à 0 mm (eV)	7,5-9	3,8-7	2,5-6
$U_{\langle E \rangle}^r$	0,91-0,94	0,86-0,93	0,89-0,93
Intensité 750,39 nm	300-10000	1900-85000	200-30000
$U_{750,39}^a$	0,4-0,61	0,2-0,73	0,22-0,5
$n_{1s_5}$ à 120 mm ( $\text{m}^{-3}$ )	$2.10^{16}$	$1,5.10^{16}$ - $7.10^{17}$	-

Tableau 7 : Synthèse des résultats obtenus sans FOUP

Le Tableau 7 synthétise les résultats obtenues sans FOUP avec la sonde de Langmuir et la spectroscopie d'émission pour les trois sources que nous venons d'examiner. Rappelons que la sonde de Langmuir est espacée axialement de la source de 250 mm en RF-ICP, de 200 mm en MW et de 330 mm en RF-CCP. Chaque source a été étudiée dans les conditions expérimentales suivantes :

- RF-ICP : 100-1000 W, 0,5-50 Pa et  $10$ - $300 \text{ cm}^3/\text{min}$  ;
- MW : 200-800 W, 0,6-10 Pa et  $25$ - $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  ;
- RF-CCP : 50-150 W, 1-50 Pa et  $15$ - $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Lorsque la puissance augmente, les sources RF-ICP et MW ont un comportement similaire. La densité électronique s'accroît et sature ensuite, l'énergie cinétique moyenne des électrons diminue légèrement puis reste constante. En RF-CCP, la densité électronique s'intensifie aussi et l'énergie

cinétique moyenne augmente modérément. À l'exception de la source MW de 200 à 400 W, la variation de l'intensité d'émission à 750,39 nm est liée à celle de la densité électronique étant donné que l'énergie cinétique moyenne est relativement constante.

Avec le flux de gaz, les trois sources se comportent différemment. En RF-ICP, il cause une décroissance des trois grandeurs étudiées. En MW, la densité électronique augmente de 25 à 50 cm<sup>3</sup>/min puis reste inchangée comme l'énergie cinétique moyenne des électrons. L'intensité d'émission à 750,39 nm croît puis décroît. En RF-CCP, le flux de gaz n'a aucune influence sur les mesures effectuées.

La pression a une influence importante sur les trois sources et les sources RF-ICP et MW ont encore un comportement similaire. La densité électronique augmente puis diminue légèrement avant d'être constante. Parallèlement l'énergie cinétique moyenne des électrons chute puis reste constante. À l'inverse, en RF-CCP, la densité électronique baisse avec la pression et se stabilise tandis que l'énergie cinétique moyenne s'intensifie puis sature. L'intensité d'émission à 750,39 nm présente des évolutions différentes selon la fibre optique et la source car la cinétique de l'état 2p<sub>1</sub> est fortement influencée par la pression.

D'après cette synthèse, les conditions expérimentales les plus favorables sont :

- de 500 à 1000 W, à une pression inférieure à 5 Pa et à un flux de gaz inférieur ou égal à 100 cm<sup>3</sup>/min en RF-ICP ;
- à 500 W, à une pression inférieure ou égale à 2,5 Pa et à 100 cm<sup>3</sup>/min en MW ;
- à 150 W, à une pression inférieure ou égale à 5 Pa et à un flux de gaz inférieur ou égal à 200 cm<sup>3</sup>/min en RF-CCP.

## **I.6. Synthèse de la caractérisation sans FOUP et introduction au MW+RF-CCP**

Dans cette partie, les sources RF-ICP, MW et RF-CCP ont été étudiées sans FOUP sous plusieurs conditions expérimentales. Cette étude avait pour but d'évaluer leur gamme de fonctionnement et de caractériser le plasma généré par chacune d'elles.

D'après les mesures effectuées, la source MW montre une densité électronique supérieure aux deux autres sources. Cependant, la décroissance radiale de sa densité est aussi plus grande que celle des autres sources. La source RF-CCP est la seule des trois à avoir une densité électronique homogène radialement. De plus, sa densité électronique est similaire à celle en RF-ICP alors qu'elle est la source la plus éloignée de la mesure de sonde de Langmuir.

Principalement dépendante de la pression, l'énergie cinétique moyenne des électrons est globalement équivalente pour les trois sources d'après le Tableau 7. Par contre, pour les mêmes conditions expérimentales, les sources présentent des énergies cinétiques moyennes différentes. Ainsi la source RF-ICP engendre une énergie cinétique moyenne supérieure à celle en MW. Dû à un



comportement différent avec la pression, l'énergie cinétique moyenne en RF-CCP est inférieure aux autres sources à basse pression et inversement à haute pression. Tandis que les sources RF-ICP et MW montrent une décroissance radiale de l'énergie cinétique moyenne du centre vers les parois, la source RF-CCP expose la tendance inverse. Cela s'explique par l'électrode courbée qui applique le potentiel et crée un champ électrique non-uniforme ainsi que par la paroi plus proche du bord de l'électrode que du centre.

Globalement, l'intensité d'émission à 750,39 nm a permis de valider l'évolution de la densité électronique lorsque l'énergie cinétique moyenne varie peu. Particulièrement intéressante pour sa distribution spatiale, elle montre une décroissance axiale de bas en haut en RF-CCP et de haut en bas en RF-ICP et en MW ce qui est cohérent. Son homogénéité étant supérieure en RF-CCP puis en RF-ICP, cela pourrait signifier que la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons sont aussi plus homogènes dans l'enceinte. Malheureusement, nous avons souligné que la cinétique de l'état atomique radiatif  $2p_1$  (ionisation en deux étapes, peuplement par cascade et depuis les états  $1s$ , redistribution des désexcitations radiatives) peut parfois jouer un rôle important sur l'intensité d'émission à 750,39 nm.

Les sources RF-ICP et MW génèrent un plasma dans le tube de quartz qui diffuse de manière ambipolaire dans l'enceinte. Leur mode de chauffage ohmique, collisionnel, donne une FDEE de Maxwell-Boltzmann même à basse pression. Cependant, nous avons remarqué que l'énergie cinétique moyenne des électrons est, dans les mêmes conditions expérimentales, plus faible en MW qu'en RF-ICP. En MW, il y a plus d'électrons à basse énergie qu'en RF-ICP mais il y a moins d'électrons à haute énergie. Cela s'expliquerait par une ionisation en deux étapes (depuis les états  $1s$  et  $2p$ ) prédominante en MW contre une ionisation depuis l'état fondamental en RF-ICP. Le coefficient de diffusion ambipolaire étant proportionnel à la température électronique, il est possible que le plasma soit moins homogène spatialement en MW comme nous venons de l'évoquer avec l'intensité d'émission. En RF-CCP, la source fonctionne dans le mode E et la transition de mode  $\alpha$  à  $\gamma$  n'a pas été observée. Avec la pression, le mode de chauffage montre une transition de stochastique à ohmique à 5 Pa. Cela se traduit par un changement de FDEE, de Maxwell-Boltzmann à deux températures à Druyvesteyn en passant par Maxwell-Boltzmann.

La densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  obtenue par spectroscopie d'émission est globalement trop importante. Il faudrait améliorer MODOD en étudiant l'influence de la réabsorption des photons et l'ionisation en deux étapes des états atomiques  $1s$  et  $2p$ . Il faudrait aussi examiner l'influence des états résonants atomiques sur l'émission à 750,39 nm. Ces analyses doivent être effectuées en tenant compte des évolutions avec la pression.

Dans l'ensemble nous notons un bon accord avec la littérature sur la variation de la densité et de la température électroniques en fonction des conditions expérimentales. Les ordres de grandeur sont plus ou moins concordants étant donné qu'ils dépendent de plusieurs paramètres comme l'écart entre la source et la mesure, les dimensions du système et les spécificités de la source.

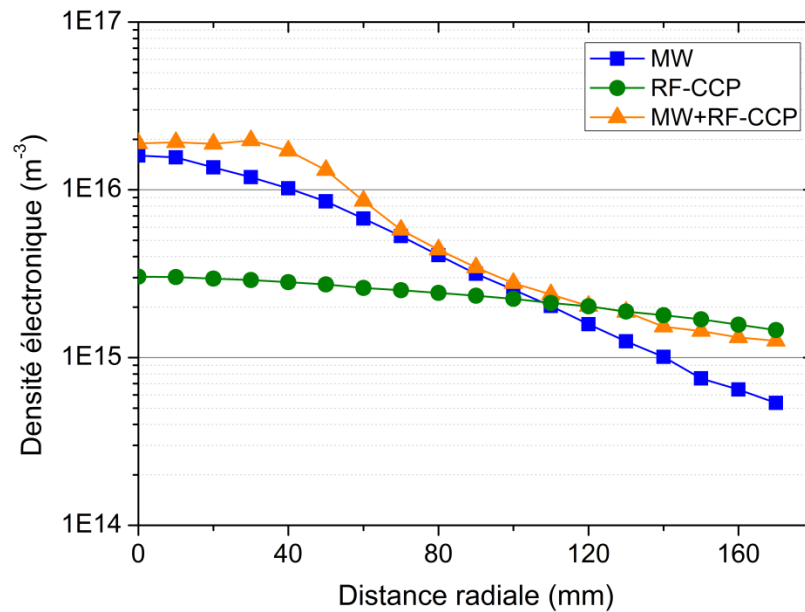


Figure 92 : Comparaison de la distribution radiale de la densité électronique en MW, RF-CCP et MW+RF-CCP à 500 W, 100 W et 500 W+100 W, 5 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Durant cette caractérisation sans FOUP, nous avons pu voir un point commun pour les trois sources : elles semblent toutes montrer, plus ou moins, un plasma inhomogène axialement. Par la suite, cela mènerait probablement à un traitement de FOUP inhomogène. Nous allons donc introduire ici la configuration MW+RF-CCP qui est étudiée avec FOUP. Rappelons que ce couplage de source est utilisé en traitement de surface par plasma (Chapitre 1) car il a l'avantage de découpler le flux d'ions de l'énergie des ions sur les parois. Ainsi le flux d'ions est contrôlé par la source MW et l'énergie des ions est maîtrisée par la source RF-CCP.

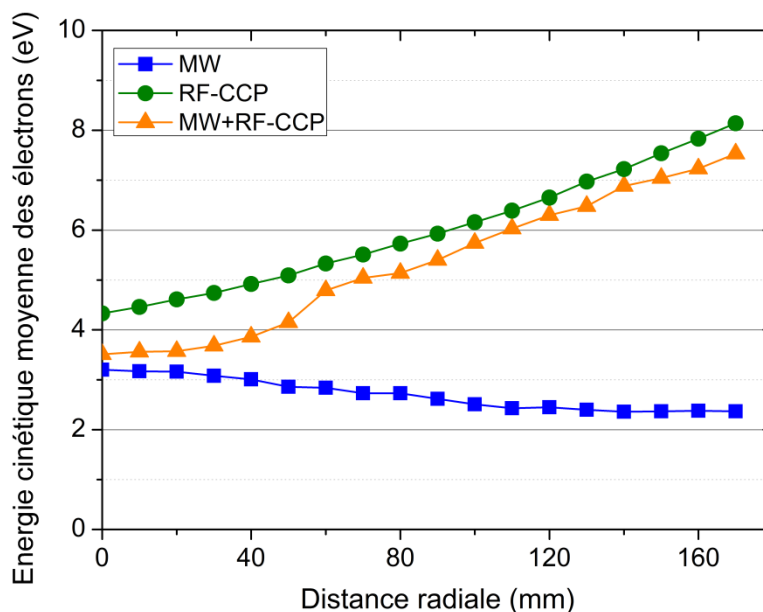


Figure 93 : Comparaison de la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW, RF-CCP et MW+RF-CCP à 500 W, 100 W et 500 W+100 W, 5 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

Les Figure 92 et Figure 93 exposent une comparaison respectivement de la densité électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons obtenues sans FOUP en MW, RF-CCP et MW+RF-CCP. En MW+RF-CCP, les deux grandeurs sont équivalentes à celles en MW au centre de l'enceinte puis suivent celles en RF-CCP lorsqu'on s'éloigne vers les parois. Il semblerait alors que l'association des deux sources mène au gain de leurs avantages.

## **II. Caractérisation du plasma avec FOUP**

### **II.1. Introduction**

La caractérisation du plasma avec FOUP a pour but d'évaluer la solution technique la plus appropriée pour la décontamination moléculaire des FOUPs. Cette solution technique signifie le choix d'une source (RF-ICP, MW ou RF-CCP) ou d'un couplage de sources (MW+RF-CCP) ainsi que des conditions expérimentales c'est-à-dire la puissance, le flux de gaz et la pression.

D'abord, nous verrons qu'un trou rectangulaire a été usiné pour effectuer les mesures de sonde de Langmuir et qu'il perturbe le plasma. Cette perturbation se traduit principalement par une énergie cinétique moyenne des électrons anormale en RF-ICP, RF-CCP et MW+RF-CCP. Nous expliquerons la perturbation et nous confronterons les résultats de la sonde à ceux de la spectroscopie d'émission optique (MOD0D) et de la modélisation fluide pour deux sources.

Nous comparerons ensuite les résultats obtenus avec FOUP à ceux sans FOUP. En complément de la partie précédente, cela permettra d'appuyer si l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte modifie ou non les paramètres internes du plasma.

Enfin, nous étudierons les influences de la puissance, du flux de gaz et de la pression sur les sources (RF-ICP, MW ou RF-CCP) et le couplage de sources (MW+RF-CCP) avec FOUP. Cela va principalement nous permettre de retenir les conditions expérimentales les plus favorables menant à quatre solutions techniques. Les quatre solutions vont être comparées entre elles sur leur densité électronique et leur homogénéité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm. Le choix de la solution technique sera aussi soutenu par la modélisation fluide avec la densité de flux d'ions et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP.

### **II.2. Difficulté dans la détermination de l'énergie cinétique moyenne des électrons par sonde de Langmuir**

La présence d'un FOUP dans la chambre de traitement rend plus difficile le diagnostic du plasma qui est créé à l'intérieur de celui-ci. La sonde de Langmuir, qui effectue une mesure électrique locale, doit pouvoir se déplacer dans le FOUP. Un trou rectangulaire de 2 cm de haut et 3 cm de large a été usiné sur le côté gauche du FOUP dans ce but (Figure 94a). La taille importante de ce trou perturbe le plasma généré en RF-ICP, en RF-CCP et en MW+RF-CCP (Figure 94b-94c).

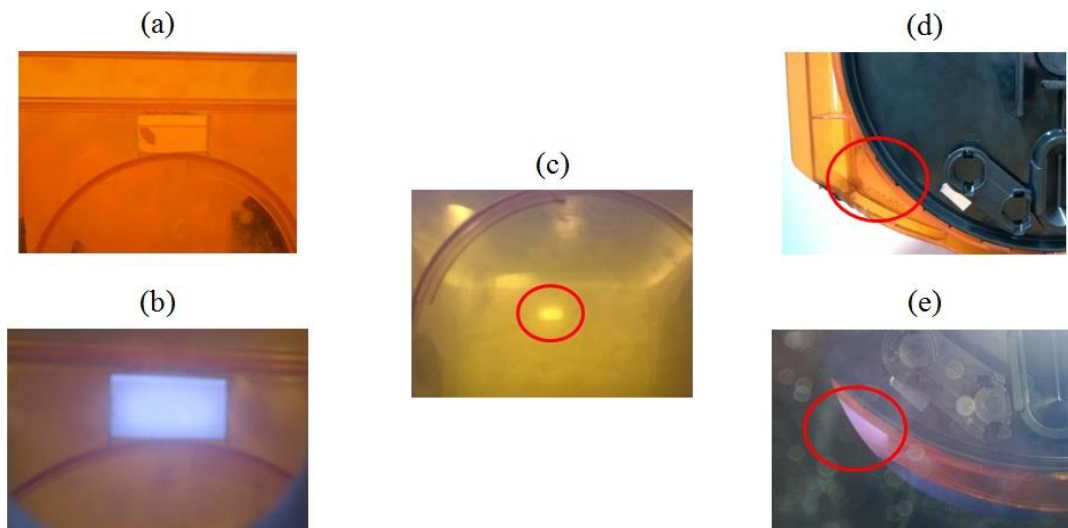


Figure 94 : Perturbations causées par (a-c) le trou rectangulaire et (d-e) le dessous du FOUP

D'après la Figure 95, la distribution de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP et en RF-CCP est très différente avec et sans FOUP pour des conditions expérimentales équivalentes. Avec FOUP, elles montrent d'une part des valeurs anormalement élevées et d'autre part une forte similitude entre RF-ICP et RF-CCP qu'il n'y a pas sans FOUP. Parallèlement, l'énergie cinétique moyenne en MW (Figure 96) est cohérente et elle est semblable avec et sans FOUP. Notre hypothèse est que le trou rectangulaire provoque une perte importante de particules chargées. L'énergie cinétique moyenne des électrons, qui est gouvernée par l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées, se voit augmenter pour combler la perte significative engendrée par le trou rectangulaire. En MW, ce phénomène ne se produirait pas car la diffusion ambipolaire est plus faible d'après les résultats obtenus sans FOUP (I.6).

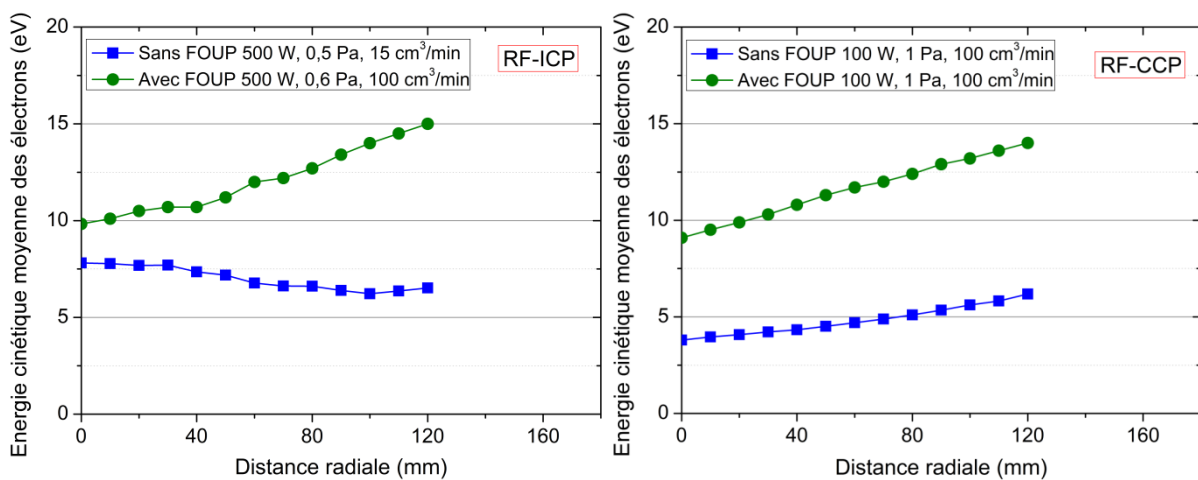


Figure 95 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en RF-ICP (à gauche) et en RF-CCP (à droite) avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

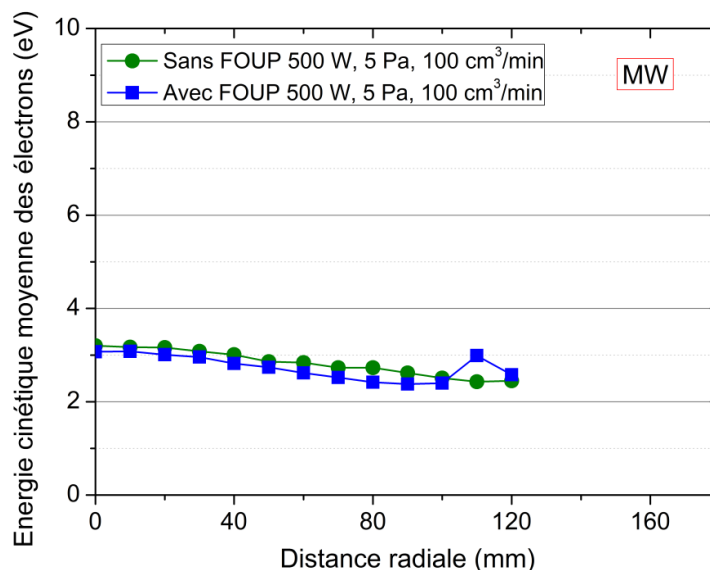


Figure 96 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de l'énergie cinétique moyenne des électrons en MW avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

La Figure 97 présente la comparaison avec et sans FOUP du quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  en RF-CCP à 100 W, 0,6 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Lorsque nous avons effectué ces mesures de spectroscopie d'émission optique, le trou rectangulaire était bouché pour s'affranchir de la perturbation qu'il cause. D'après les résultats obtenus précédemment dans le Chapitre 2 (II.3.4), ce quotient est proportionnel à l'énergie cinétique moyenne des électrons mais il est aussi influencé par la pression (au travers des sections efficaces) et par la FDEE. Ici, les conditions expérimentales sont les mêmes donc nous considérons que ces deux paramètres n'influencent pas les mesures. Pour chaque position, les mesures optiques sont très similaires avec et sans FOUP. Cela tend à montrer qu'en RF-CCP pour de mêmes conditions expérimentales, l'énergie cinétique moyenne des électrons est équivalente avec et sans FOUP.

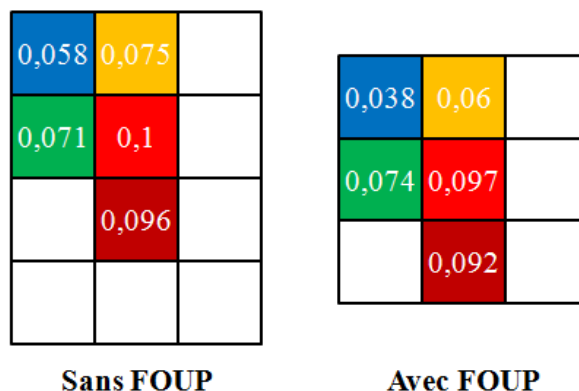


Figure 97 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale du quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  en RF-CCP à 100 W, 0,6 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min (expérimentation)

De la même manière, la Figure 98 expose la comparaison avec et sans FOUP de la distribution axiale de la température électronique au centre de l'enceinte en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Les deux températures électroniques sont égales dans le tube de quartz puis, dans l'enceinte, celle avec FOUP est supérieure à celle sans FOUP avec un écart d'environ 1 eV au fond de l'enceinte. Comprises entre 4 et 5 eV, la température électronique avec FOUP est donc cohérente et proche de celle sans FOUP.

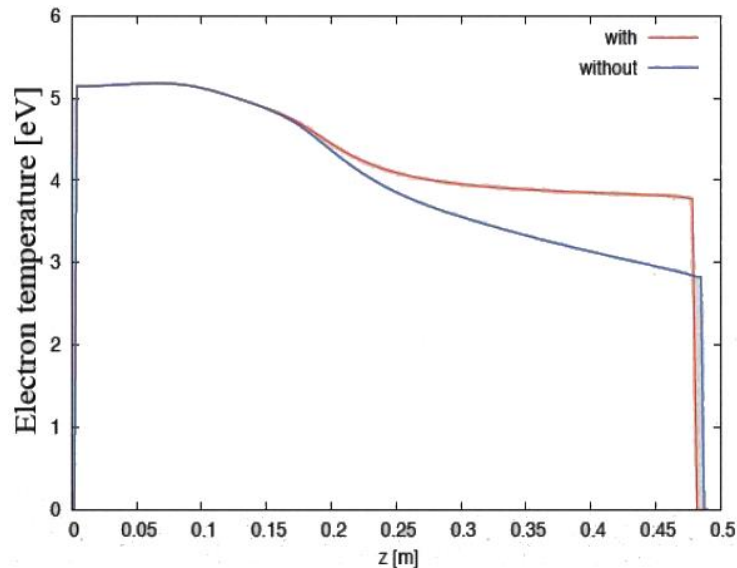


Figure 98 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution axiale de la température électronique en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon avec  $r = 0$  mm (modélisation)

En résumé, nous venons de montrer que le trou rectangulaire effectué pour les mesures de sonde de Langmuir perturbe fortement le plasma. Cette perturbation mène à une énergie cinétique moyenne des électrons qui n'est pas représentative de celle qu'on aurait avec un FOUP non-percé. En effet, la spectroscopie d'émission et la modélisation montrent qu'elle n'est pas très différente avec et sans FOUP. Par conséquent nous n'utiliserons pas l'énergie cinétique moyenne des électrons déterminée avec la sonde de Langmuir.

Le dessous du FOUP (Figure 94d-e), qui se situe en face arrière de l'enceinte (Figure 13c), provoque un plasma de décharge annexe lorsque la source RF-CCP fonctionne. Ce problème se rencontre en RF-CCP et en MW+RF-CCP. Sa conséquence principale sur les méthodes de diagnostic est la surévaluation des intensités d'émission pour la fibre optique 3 dans la configuration CSAF 1 (Figure 29c).

## II.3. Comparaison avec et sans FOUP

### II.3.1. Comparaison de la densité électronique (sonde de Langmuir)

La Figure 99 expose la comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en RF-ICP pour des conditions expérimentales similaires. Les conditions expérimentales ne sont pas tout à fait les mêmes c'est pourquoi il est difficile de faire une comparaison quantitative entre les deux courbes. Malgré cela, nous pouvons constater un ordre de grandeur et une décroissance radiale similaires. La modélisation montre après (II.3.2) que, dans les mêmes conditions expérimentales, l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte a peu d'influence sur la densité électronique.

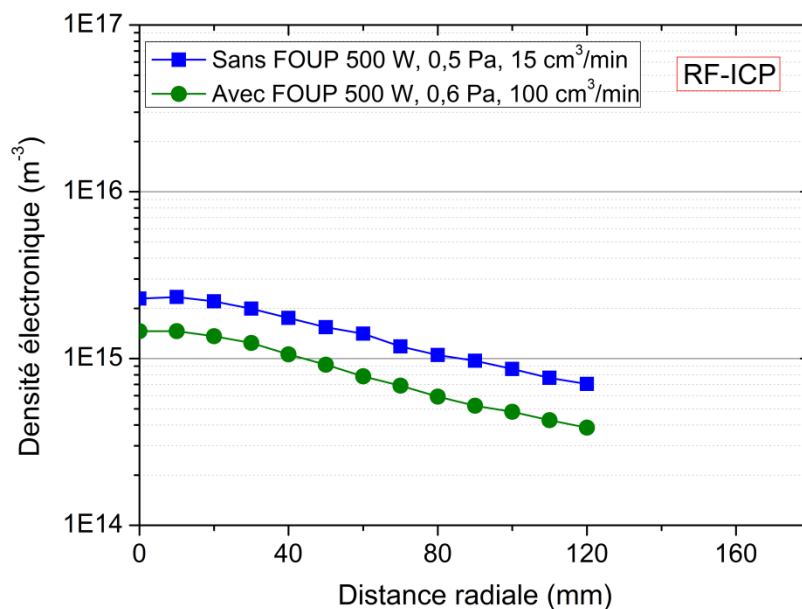


Figure 99 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en RF-ICP avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

La Figure 100 illustre la comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en MW à 500 W, 5 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. La densité électronique montre des valeurs et une décroissance radiale équivalentes. En d'autres termes, la distribution radiale de la densité électronique est quasiment identique avec et sans FOUP. Ces observations signifient que l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte a peu d'influence sur la densité électronique générée avec notre source MW.



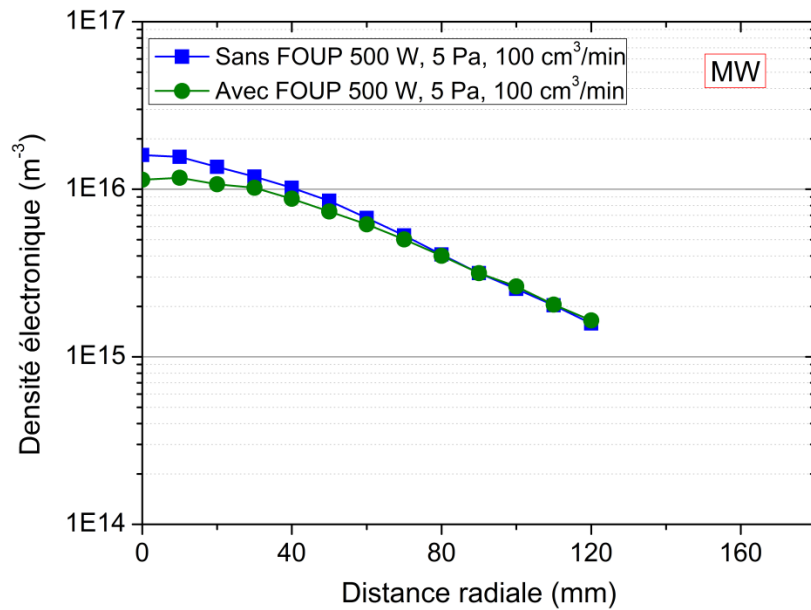


Figure 100 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en MW avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

La Figure 101 présente la comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP à 100 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. La densité électronique montre des valeurs similaires avec et sans FOUP et la décroissance radiale du centre vers la paroi est un peu plus importante sans FOUP. Cela s'expliquerait par la modification du champ électrique en présence d'un matériau diélectrique. La distribution radiale de la densité électronique est très similaire avec et sans FOUP. Nous pouvons en conclure que l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte a une faible incidence sur la densité électronique générée avec la source RF-CCP.

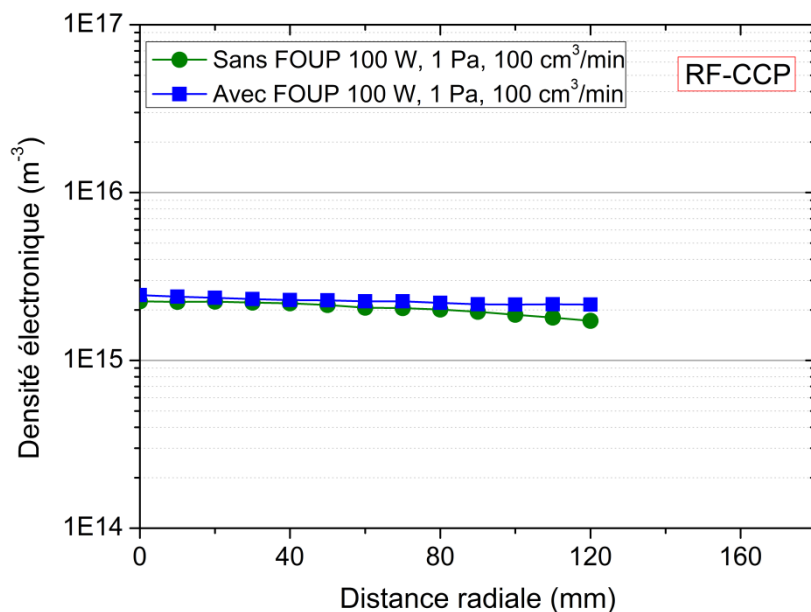


Figure 101 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

En résumé, nous avons pu remarquer que l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte avec les sources MW et RF-CCP influence peu la distribution radiale de la densité électronique. En RF-ICP, la différence de conditions expérimentales ne nous a pas permis de faire une comparaison quantitative mais les deux distributions montrent un ordre de grandeur et une décroissance radiale semblables. Nous avons aussi observé implicitement que le trou rectangulaire ne perturbe pas la densité électronique avec FOUP contrairement à l'énergie cinétique moyenne des électrons. Notons tout de même que les comparaisons sont réalisées pour certaines conditions expérimentales et que, selon celles-ci, la densité électronique avec FOUP peut être différente de celle sans FOUP.

### II.3.2. Comparaison de la densité et de la température électroniques (modèle multi-fluide 2D)

La Figure 102 présente la comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la densité électronique en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Les deux distributions sont quasiment identiques, en valeurs comme dans les décroissances axiale et radiale. La densité électronique est légèrement supérieure avec FOUP car la température électronique l'est aussi (Figure 103), l'équilibre en énergie des électrons est un peu modifié. L'introduction d'un FOUP dans l'enceinte n'a pas beaucoup d'influence sur la densité électronique générée en RF-ICP.

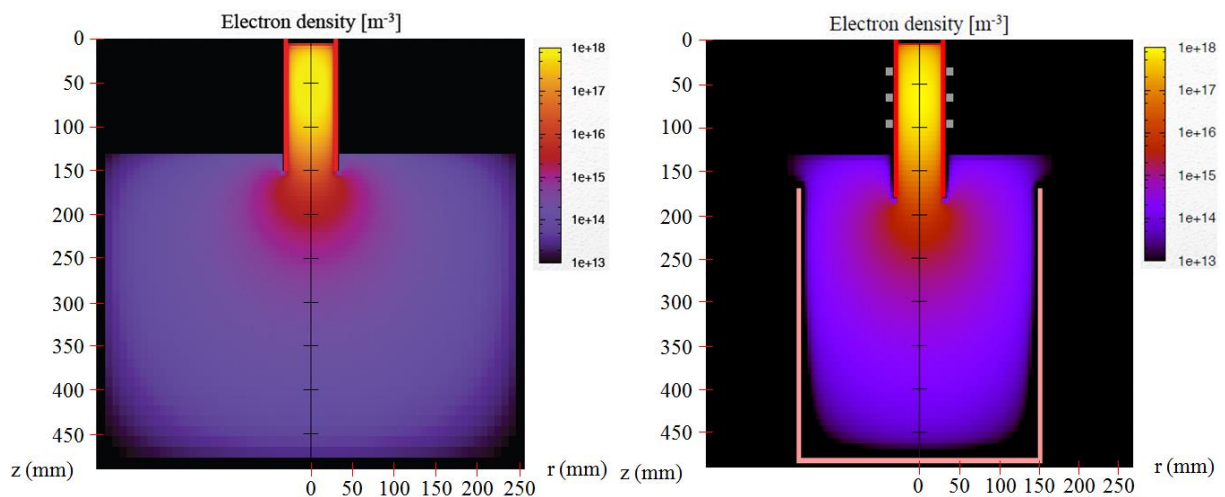


Figure 102 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la densité électronique ( $m^{-3}$ ) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

La Figure 103 expose la comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la température électronique en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Les échelles de couleur étant différentes, nous pouvons aussi nous appuyer sur leur distribution axiale au centre respectivement de l'enceinte et du FOUP (Figure 98). La température électronique est égale avec et sans FOUP dans le tube de quartz. À la sortie du tube, la température électronique avec FOUP est supérieure à celle sans FOUP.

D'après nous, cela vient de la différence dans l'équilibre entre la production et la perte des particules chargées : avec FOUP, le volume de production est plus faible et la perte est équivalente à celle sans FOUP donc pour maintenir l'équilibre, la température électronique est supérieure. La température électronique en RF-ICP avec FOUP est légèrement supérieure à celle sans FOUP, ses décroissances axiale et radiale sont plus faibles.

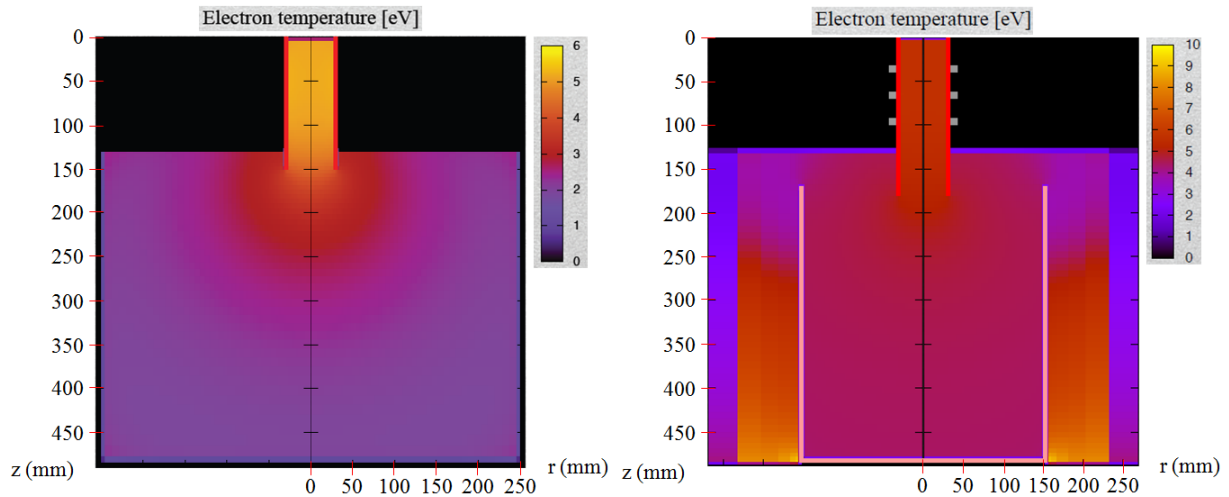


Figure 103 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la température électronique (eV) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

La Figure 104 illustre la comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  en RF-ICP à 200 W et 1 Pa. Malgré la légère différence de l'échelle de couleur, il est flagrant que la densité de métastable  $1s_5$  avec FOUP est supérieure à celle sans FOUP, qu'elle est mieux distribuée spatialement. Cela s'explique par une température électronique supérieure avec FOUP qui favorise la production de l'état  $1s_5$ , par impact électronique depuis l'état fondamental comme par désexcitation depuis les états  $2p$ .

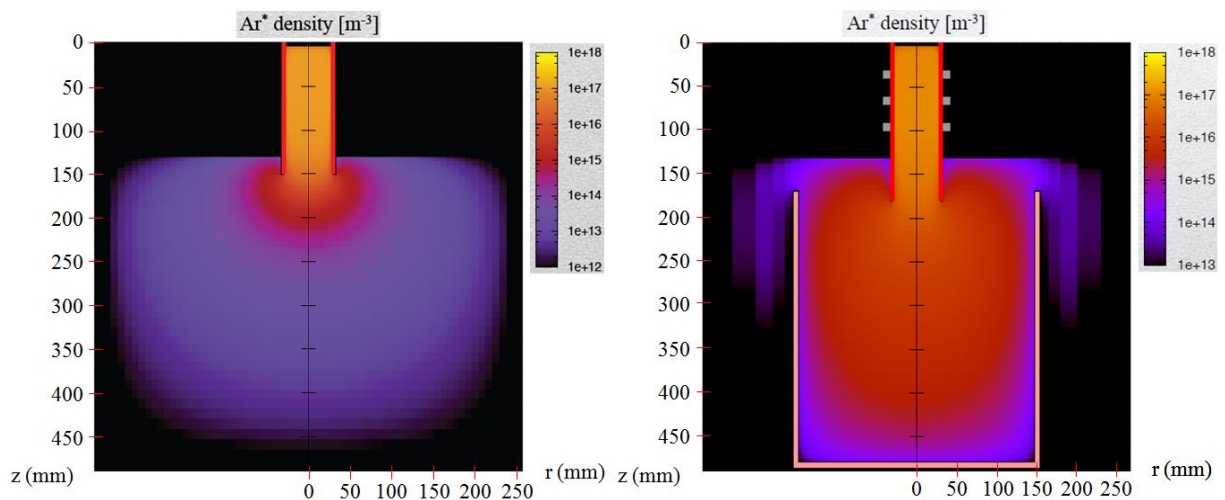


Figure 104 : Comparaison avec et sans FOUP de la distribution spatiale de la densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  ( $m^{-3}$ ) en RF-ICP à 200 W et 1 Pa d'argon (modélisation)

### II.3.3. Synthèse de la comparaison avec et sans FOUP

D'après les mesures de sonde de Langmuir, l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte modifie peu la densité électronique en MW et en RF-CCP. Cette tendance est confirmée pour la source RF-ICP par la modélisation. Contrairement en MW où l'énergie cinétique moyenne des électrons avec FOUP s'est révélée équivalente à celle sans FOUP (Figure 96), la modélisation montre une température électronique avec FOUP supérieure à celle sans FOUP en RF-ICP. Cette température électronique plus élevée induit une densité de l'état métastable atomique  $1s_5$  avec FOUP plus homogène spatialement que celle sans FOUP.

En résumé, la présence d'un FOUP dans l'enceinte ne modifie pas ou peu les caractéristiques du plasma si nous le comparons au cas sans FOUP. Nous pouvons donc transposer la caractérisation effectuée sans FOUP au début du Chapitre 3 à celle avec FOUP.

## II.4. Comparaison des sources sur les gammes de fonctionnement

### II.4.1. Introduction

Dans cette thèse, nous cherchons la configuration (source, puissance, flux de gaz et pression) la plus favorable pour la décontamination des FOUPs. Le traitement doit être efficace et homogène. Dans un gaz non-réactif comme l'argon, cette configuration est d'après nous celle qui engendre un flux d'ions important avec une énergie cinétique moyenne des ions modérée. En effet, si l'énergie cinétique moyenne des ions est trop élevée, le traitement risquerait de dégrader les polymères du FOUP.

Nous faisons l'hypothèse du critère de Bohm où, en RF-ICP et en MW, la densité de flux d'ions sur les parois du FOUP est proportionnelle à la densité électronique et à la racine carrée de la température électronique, toutes les deux prises en lisière de gaine [14]. Parallèlement, l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP est proportionnelle à la température électronique en lisière de gaine [14]. En RF-CCP, la densité de flux d'ions sur les parois est proportionnelle à la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des ions au potentiel appliqué [15]. Expérimentalement avec FOUP, nous disposons uniquement de la densité électronique informant sur la densité de flux d'ions sur les parois du FOUP. Cependant, d'après la caractérisation effectuée sans FOUP, nous pouvons estimer que l'énergie cinétique moyenne des électrons baisse avec la pression et reste relativement constante avec la puissance et le flux de gaz. Pour la caractérisation sur les gammes de fonctionnement, nous allons alors nous intéresser à la densité électronique et nous appuyer sur les résultats sans FOUP pour l'énergie cinétique moyenne des électrons. Pour éviter de faire

l'approximation du facteur 0,6 ( $\exp\left(-\frac{1}{2}\right)$ ) entre la densité électronique au centre et celle en lisière de gaine, nous nous intéresserons à la valeur à 120 mm du centre soit à environ 30 mm de la surface du FOUP. Nous tracerons ensuite, pour chaque source, les valeurs en fonction du paramètre étudié (puissance, flux de gaz et pression).

Enfin, la modélisation viendra appuyer les résultats obtenus par la détermination directe du flux et de l'énergie cinétique moyenne des ions à la surface du FOUP.

## II.4.2. Influence de la puissance

La Figure 105 présente la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en RF-ICP à 5 Pa et 15 cm<sup>3</sup>/min. Lorsque la puissance augmente, la densité s'accroît puis sature à partir de 400 W. Comprise entre 1 et 5.10<sup>14</sup> m<sup>-3</sup> à 120 mm du centre, elle est multipliée par 2 de 100 à 500 W et par 1,2 de 500 à 1000 W.

Malgré la différence de pression (5 Pa contre 0,5 Pa sans FOUP), l'évolution avec la puissance est identique à celle sans FOUP. En effet, l'augmentation de 100 à 500 W et le point de saturation sont les mêmes. Par contre, une comparaison quantitative ne peut être faite étant donné la différence de pression.

Les distributions de la densité électronique montrent une décroissance du centre vers la paroi du FOUP. Comme lors des mesures sans FOUP, nous caractérisons cette décroissance avec l'uniformité radiale (équation (12)). Ici, elle diminue avec la puissance passant de 0,65 à 50 W à 0,55 à partir de 200 W. Cela indique que la densité électronique est moyennement homogène radialement et qu'elle l'est moins à partir de 200 W.

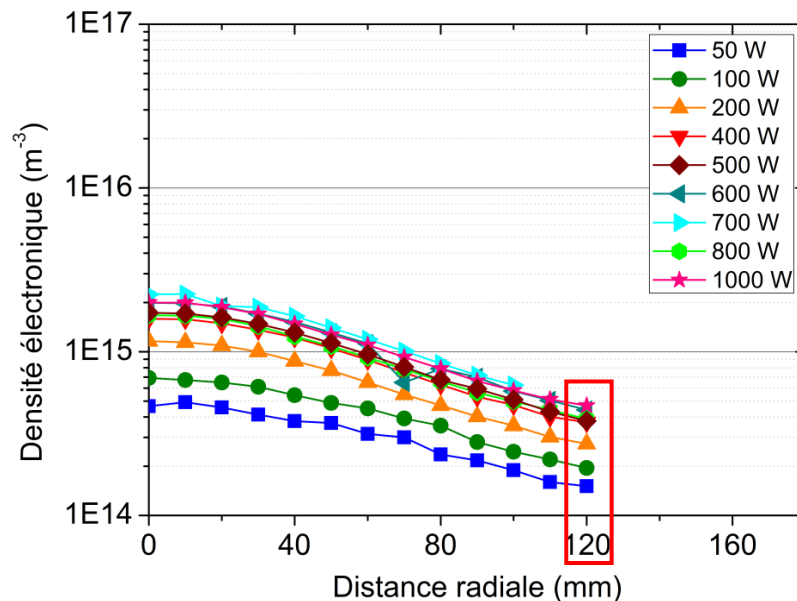


Figure 105 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-ICP à 5 Pa d'argon et 15 cm<sup>3</sup>/min avec  $z = 50$  mm (expérimentation)

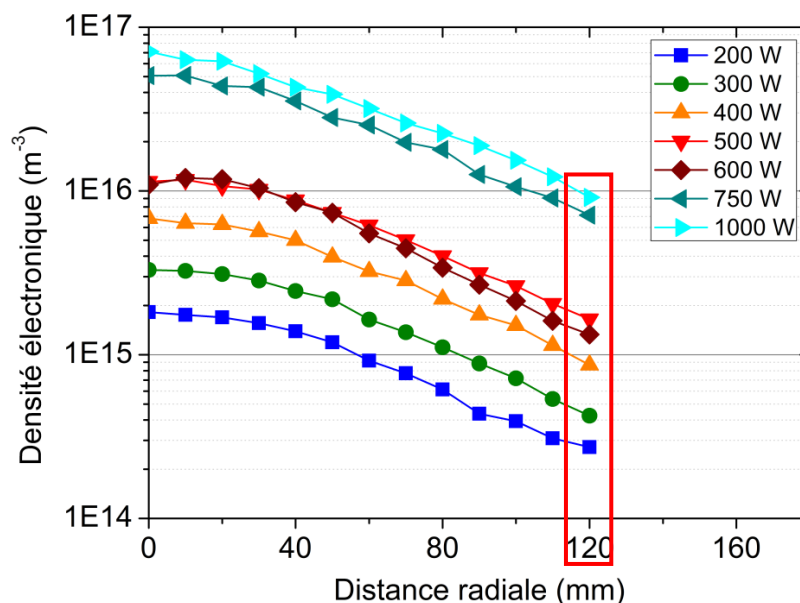


Figure 106 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en MW à 5 Pa d'argon et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  (expérimentation)

La Figure 106 expose la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en MW à 5 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La densité électronique croît avec la puissance. Comprise entre  $2.10^{14}$  et  $9.10^{15} \text{ m}^{-3}$  à 120 mm du centre, elle est multipliée par 6 de 200 à 500 W et par 5,5 de 500 à 1000 W.

Avec une hausse d'un facteur 27 de 200 à 500 W et une saturation à partir de 500 W sans FOUP, la variation obtenue avec la puissance est différente de celle sans FOUP. Cela s'explique par la pression plus importante (5 Pa contre 1 Pa sans FOUP) qui, par la même occasion, ne nous permet pas de faire une comparaison des valeurs. Les distributions de la Figure 106 présentent une décroissance radiale du centre vers la paroi du FOUP que nous caractérisons avec l'uniformité radiale. Égale à 0,46 et constante avec la puissance, elle montre que la densité électronique n'est pas homogène radialement et que la puissance n'influe pas dessus.

La Figure 107 illustre la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en RF-CCP à 5 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Quand la puissance augmente, la densité électronique s'intensifie. Comprise entre 3 et  $9.10^{14} \text{ m}^{-3}$  à 120 mm du centre, elle est multipliée par 1,9 de 10 à 50 W et par 1,4 de 50 à 100 W. Sans FOUP, la densité électronique est multipliée par 1,3 de 50 à 100 W. L'évolution de la densité électronique avec la puissance est donc similaire à celle obtenue sans FOUP. Étant donné la différence de pression (5 Pa contre 50 Pa sans FOUP), nous ne pouvons pas comparer les valeurs avec FOUP à celle sans FOUP. Les distributions de la Figure 107 montrent une faible décroissance radiale du centre vers la paroi du FOUP. L'homogénéité radiale de la densité électronique s'observe sur la figure comme sur l'uniformité radiale. Excepté la distribution à 25 W où l'uniformité est égale à 0,82, elle est comprise entre 0,86 et 0,91 indiquant une faible influence de la puissance sur l'homogénéité de la densité.

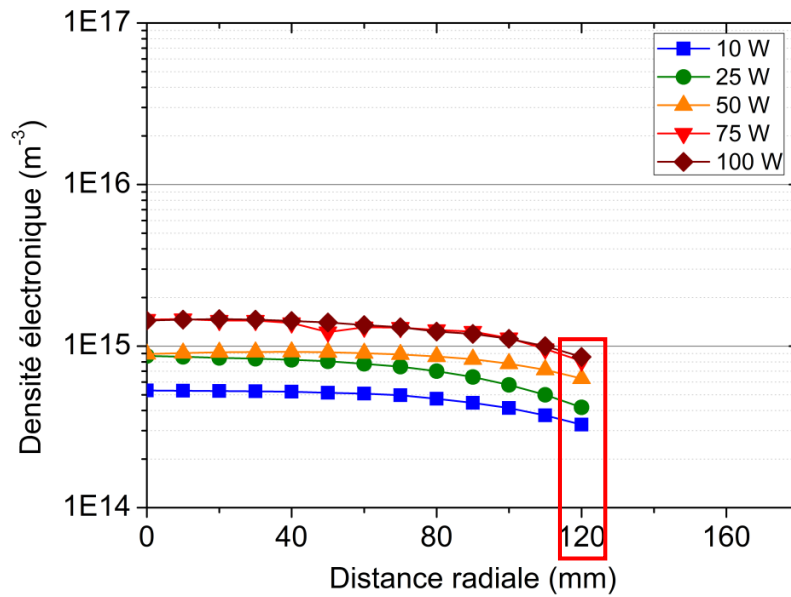


Figure 107 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en RF-CCP à 5 Pa d'argon et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  (expérimentation)

La Figure 108 montre la distribution radiale de la densité électronique pour plusieurs puissances en MW+RF-CCP à 5 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La variation des puissances MW et RF-CCP influent peu sur la densité électronique. Comprise entre  $1$  et  $2.10^{15} \text{ m}^{-3}$  à 120 mm du centre, elle est multipliée par 1,15 de 250 W+100 W à 500 W+100 W et par 1,4 de 500 W+25 W à 500 W+100 W.

Les distributions radiales de la densité électronique présentent une décroissance du centre la paroi du FOUP. Comme précédemment, nous caractérisons cette décroissance avec l'uniformité radiale. Comprise entre 0,36 et 0,54, elle est égale à 0,52 à 500 W+100 W, elle est minimale à 250 W+25 W et maximale à 250 W+100 W. Selon la puissance, la densité électronique passe de non-homogène à moyennement homogène radialement. Il aurait été intéressant d'effectuer des mesures avec une puissance MW de 750 ou 1000 W pour pouvoir plus étudier l'influence de la puissance.

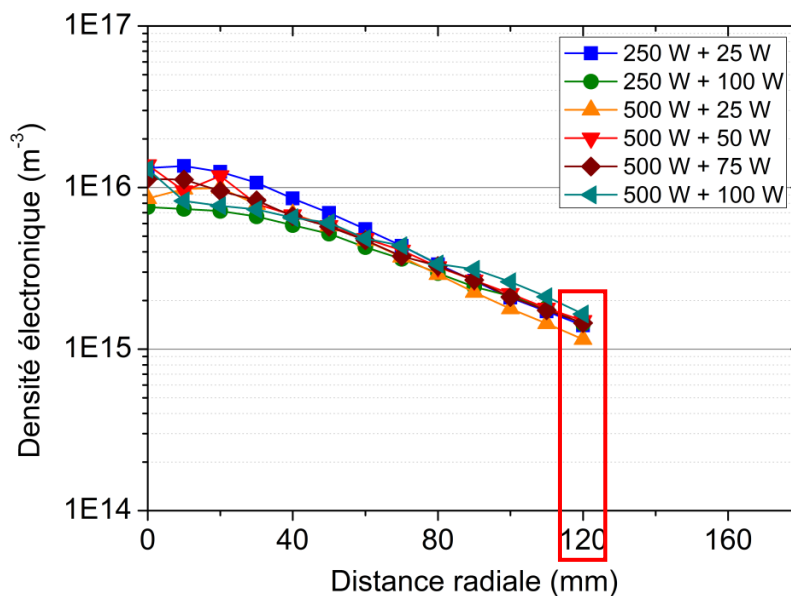


Figure 108 : Influence de la puissance sur la distribution radiale de la densité électronique en MW+RF-CCP à 5 Pa d'argon et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  avec  $z = 50 \text{ mm}$  (expérimentation)



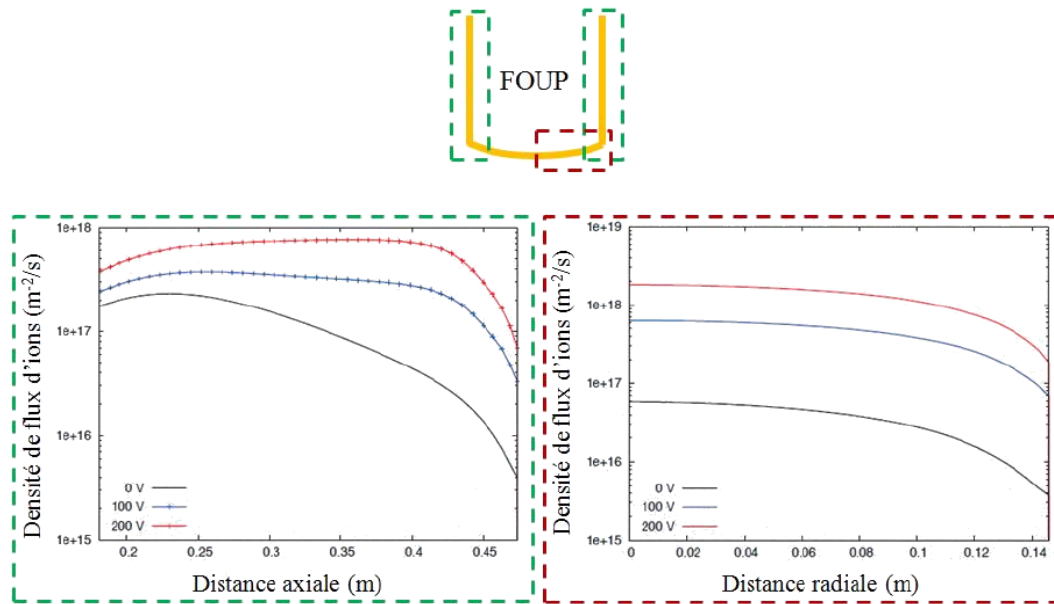


Figure 109 : Influence du potentiel appliqué sur la densité de flux d'ions sur les parois latérales (à gauche) et au fond (à droite) du FOUP en RF-ICP+RF-CCP à 200 W (RF-ICP) et 1 Pa d'argon (modélisation)

La Figure 109 expose l'influence du potentiel appliqué par la source RF-CCP, en RF-ICP+RF-CCP, sur la densité de flux d'ions sur les parois latérales et au fond du FOUP. Lorsque le potentiel appliqué sur l'électrode augmente, la densité de flux d'ions s'accroît. Cet accroissement avec le potentiel est plus important au fond du FOUP que sur les parois latérales. Au fond, la densité de flux est multipliée par 33 de 0 à 200 V contre maximum 25 sur les parois latérales. Cela entraîne une densité de flux sur les parois latérales du FOUP supérieure à celle au fond à 0 V tandis qu'à partir de 100 V, c'est l'inverse.

L'augmentation de la densité de flux d'ions aux parois avec le potentiel appliqué est due à l'accroissement de la densité électronique qui vient d'être observé (Figure 107). La disparité de densité de flux entre les parois latérales et le fond s'explique par l'électrode qui épouse le fond du FOUP mais ne remonte pas sur les bords.

Les deux distributions de la Figure 109 montrent une décroissance respectivement axiale et radiale. Ces décroissances sont moins importantes lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 0 V. Ces observations indiquent que la densité de flux d'ions est plus faible dans les coins du FOUP et qu'elle est plus homogène spatialement quand le potentiel appliqué est non-nul.

La Figure 110 expose l'influence du potentiel appliqué par la source RF-CCP, en RF-ICP+RF-CCP, sur l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois latérales et au fond du FOUP. L'énergie moyenne des ions s'accroît avec le potentiel appliqué. Comme pour la densité de flux d'ions, cette hausse est supérieure au fond du FOUP à celle sur les parois latérales. Au fond, l'énergie cinétique moyenne des ions est multipliée par 10 de 0 à 200 V contre 1,3 sur les parois latérales. Cela entraîne une énergie moyenne des ions sur les parois latérales du FOUP supérieure à celle au fond à 0 V alors qu'à partir de 100 V, c'est le contraire.



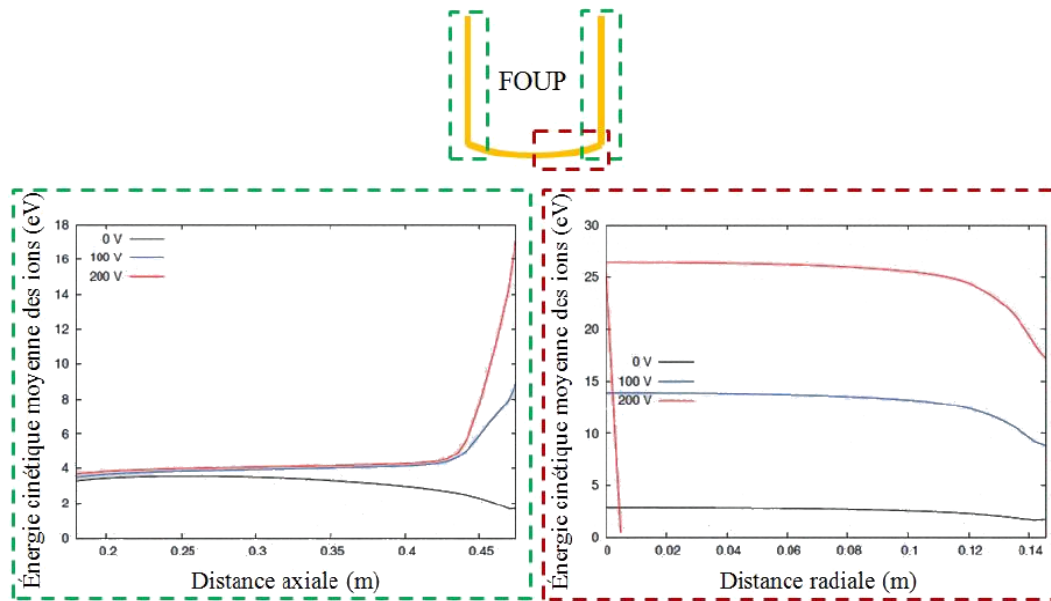


Figure 110 : Influence du potentiel appliqué sur l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois latérales (à gauche) et au fond (à droite) du FOUP en RF-ICP+RF-CCP à 200 W (RF-ICP) et 1 Pa d'argon (modélisation)

L'accroissement de l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP avec le potentiel appliqué s'explique par leur dépendance mutuelle. La disparité d'énergie cinétique moyenne des ions entre les parois latérales et le fond s'explique par l'électrode qui épouse le fond du FOUP mais ne remonte pas sur les bords.

La distribution radiale au fond du FOUP de la Figure 110 est relativement homogène quel que soit le potentiel appliqué. La distribution axiale des parois latérales par contre est plus homogène lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 0 V, la forte croissance au fond du FOUP étant due à la gaine.

Dans cette partie, nous avons vu que la densité électronique augmente avec la puissance sauf pour le couplage MW+RF-CCP où elle varie peu. Dans cette configuration, il est important de noter que deux puissances MW seulement ont été testées et qu'il serait nécessaire d'effectuer d'autres mesures pour confirmer cette tendance. Les évolutions de la densité électronique avec la puissance concordent globalement avec celles obtenues sans FOUP.

Avec l'étude en RF-ICP+RF-CCP, qui est assimilable au MW+RF-CCP, la modélisation montre que l'augmentation du potentiel appliqué avec la source RF-CCP accroît la densité de flux d'ions et l'énergie cinétique moyenne des ions aux parois. Plus homogènes spatialement, l'accroissement des deux grandeurs avec le potentiel est plus important au fond du FOUP que sur les parois latérales. Cette étude souligne aussi un fait marquant : avec 14 eV à 100 V, l'énergie cinétique moyenne des ions au fond du FOUP devient rapidement dommageable avec le potentiel appliqué.

Dans les gammes de puissance étudiées, c'est la source MW qui engendre la densité électronique la plus élevée sur les parois du FOUP à partir de 750 W. À l'inverse, la source RF-ICP est celle qui génère la plus faible densité. La puissance la plus favorable pour chaque source est la suivante :

- à 600 W en RF-ICP ;
- à 1000 W en MW ;
- à 100 W en RF-CCP ;
- à 500 W+100 W en MW+RF-CCP.

Rappelons que les mesures de sonde de Langmuir qui nous intéressent sont celles situées à 120 mm du centre. Afin d'être plus synthétique sur les résultats, seule la valeur à 120 mm pour chaque source va être exposée en fonction des paramètres expérimentaux qu'il nous reste à étudier c'est-à-dire le flux de gaz et la pression. La Figure 111 montre sous cette forme l'influence de la puissance sur la densité électronique que nous venons d'analyser.

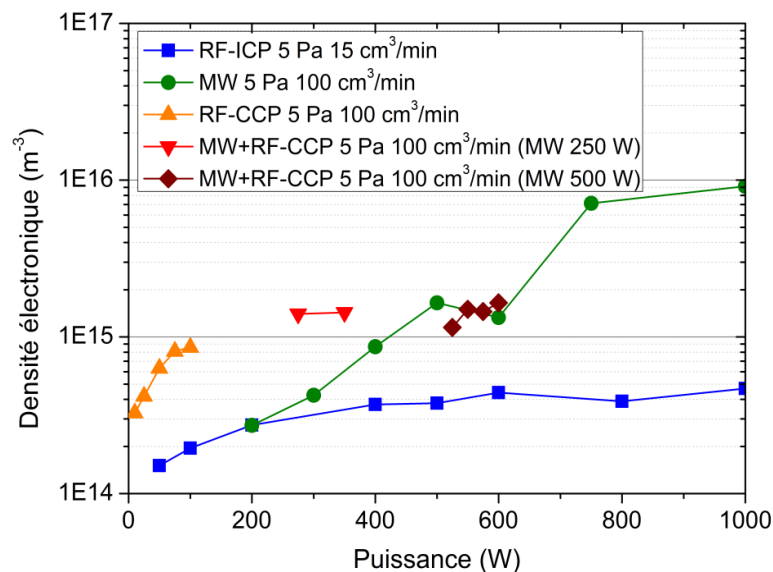


Figure 111 : Influence de la puissance sur la densité électronique avec  $z = 50$  mm et  $r = 120$  mm (expérimentation)

### II.4.3. Influence du flux de gaz

La Figure 112 montre l'évolution de la densité électronique en fonction du flux de gaz pour trois sources. Notons que sur cet essai, il manque donc la caractérisation en MW+RF-CCP. La densité électronique s'accroît d'un facteur 1,5 en RF-ICP, 3,6 en MW et 2 en RF-CCP de 15 à 200 cm³/min.

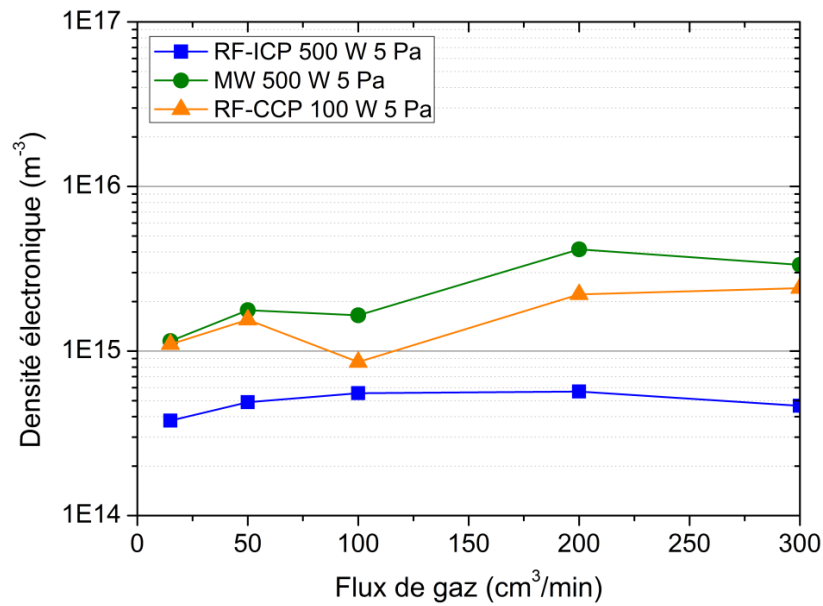


Figure 112 : Influence du flux de gaz sur la densité électronique avec  $z = 50$  mm et  $r = 120$  mm (expérimentation)

Excepté en MW, l'évolution avec le flux de gaz est semblable à celle obtenue sans FOUP. En effet, le flux de gaz a peu d'influence sur la densité électronique de 0 à 100 cm<sup>3</sup>/min en RF-ICP, de 50 à 200 cm<sup>3</sup>/min en MW et de 15 à 80 cm<sup>3</sup>/min en RF-CCP. Avec FOUP, sur les mêmes gammes de flux, la densité électronique en RF-ICP et RF-CCP varie peu surtout si nous prenons en compte l'incertitude de mesure. En MW avec FOUP par contre, elle est multipliée par 2,4 de 50 à 200 cm<sup>3</sup>/min. Cette différence s'explique soit par une pression supérieure avec FOUP (5 Pa contre 1 Pa sans FOUP), soit par l'écoulement du flux de gaz qui est modifié en présence d'un FOUP dans l'enceinte.

Dans cette étude sur l'influence du flux de gaz, c'est encore la source MW qui crée la densité électronique la plus grande sur les parois du FOUP et la source RF-ICP qui génère la plus faible. Cette étude montre que le flux de gaz le plus favorable est le suivant :

- 200 cm<sup>3</sup>/min en RF-ICP ;
- 200 cm<sup>3</sup>/min en MW ;
- 300 cm<sup>3</sup>/min en RF-CCP.

Notons que les flux de gaz ont été choisis à 5 Pa et qu'à une autre pression il est possible de ne pas obtenir les mêmes résultats.

#### II.4.4. Influence de la pression

La Figure 113 présente l'évolution de la densité électronique en fonction de la pression pour toutes les sources. Chaque source montre une variation différente. En RF-ICP, la densité électronique

augmente puis diminue passant par un maximum à 5 Pa, la variation est comprise dans un facteur 2. À l'inverse, en RF-CCP la densité électronique diminue puis augmente passant par un minimum à 5 Pa, la variation est comprise dans un facteur 2,5. En MW, la densité électronique baisse de 1 à 2,5 Pa, remonte à une valeur équivalente à 10 Pa puis décroît à 50 Pa. En MW+RF-CCP, la densité électronique chute quand la pression augmente.

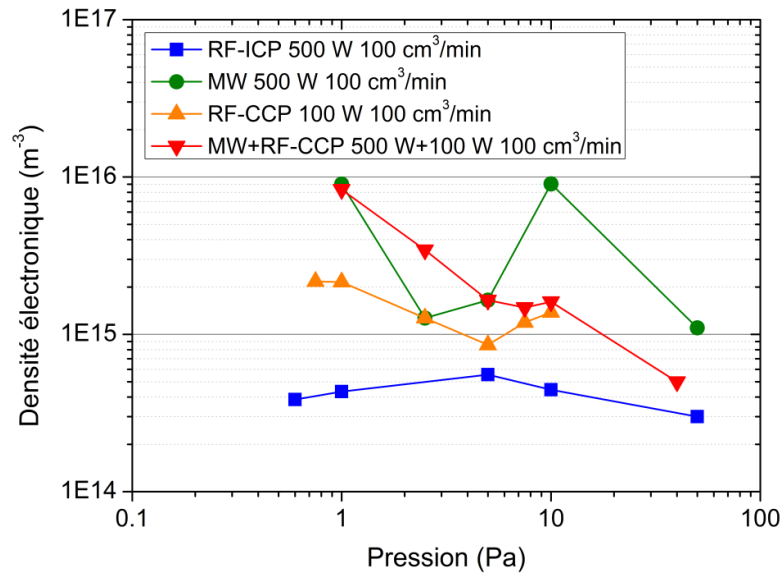


Figure 113 : Influence de la pression sur la densité électronique avec  $z = 50$  mm et  $r = 120$  mm (expérimentation)

Sur ces variations, celle en RF-ICP peut être assimilée à celle sans FOUP. En effet, sans FOUP la modélisation montre à 200 W que la densité électronique s'accroît de 0,5 à 5 Pa. Par contre, il n'est pas possible d'effectuer une comparaison quantitative étant donné que les conditions expérimentales ne sont pas les mêmes. En RF-CCP, l'évolution avec la pression et les valeurs comparables (1, 5 et 10 Pa) concordent à l'exception de celle à 5 Pa qui est deux fois plus élevée sans FOUP. En MW, sur quatre conditions comparables à celle sans FOUP (1, 2,5, 5 et 10 Pa), deux valeurs sont similaires et les deux autres présentent une densité électronique dix fois plus grande avec FOUP. Comme nous l'avons évoqué lors de la comparaison avec et sans FOUP, la densité électronique avec FOUP peut être plus ou moins différente de celle sans FOUP selon les conditions expérimentales.

Dans cette étude sur la variation de la pression, la source MW présente la densité électronique la plus importante à égalité avec le couplage MW+RF-CCP. La source RF-ICP est encore celle qui montre la densité électronique la plus faible. D'après les résultats obtenus, la pression la plus favorable pour chaque source est la suivante :

- 5 Pa en RF-ICP ;
- 1 ou 10 Pa en MW ;
- 1 Pa en RF-CCP ;
- 1 Pa en MW+RF-CCP.

### II.4.5. Comparaison des sources et configuration retenue

Durant les trois dernières parties, nous avons étudié l'influence des conditions expérimentales sur la densité électronique. Pour chaque source, cela nous a permis de retenir la puissance, le flux de gaz et la pression les plus favorables à cette grandeur. Nous avons dû effectuer un compromis entre les conditions expérimentales retenues, les mesures que nous possédons et celle qui montre les meilleurs résultats ce qui mène aux solutions techniques suivantes :

- solution technique 1 : RF-ICP à 500 W, 5 Pa et 200 cm<sup>3</sup>/min ;
- solution technique 2 : MW à 500 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min ;
- solution technique 3 : RF-CCP à 100 W, 1 Pa et 200 cm<sup>3</sup>/min ;
- solution technique 4 : MW+RF-CCP à 500 W+100 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min.

Nous allons procéder à la comparaison de ces solutions sur deux critères : la densité électronique et l'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm. Ainsi la première grandeur nous renseigne sur la densité de flux d'ions aux parois quand la seconde nous informe approximativement sur la répartition spatiale du plasma. Nous viendrons confirmer cette méthode avec des résultats de modélisation pour enfin retenir l'une de ces solutions.

La Figure 114 présente la comparaison de la densité électronique des quatre solutions techniques. Cette densité électronique est mesurée en haut de l'enceinte et proche de la paroi du FOUP, à 30 mm environ. Elle est maximale pour la source MW et minimale pour la source RF-ICP. En MW+RF-CCP, elle est équivalente à celle en MW et en RF-CCP, elle est située entre les sources RF-ICP et MW. Ces résultats concordent avec ceux obtenues sans FOUP.

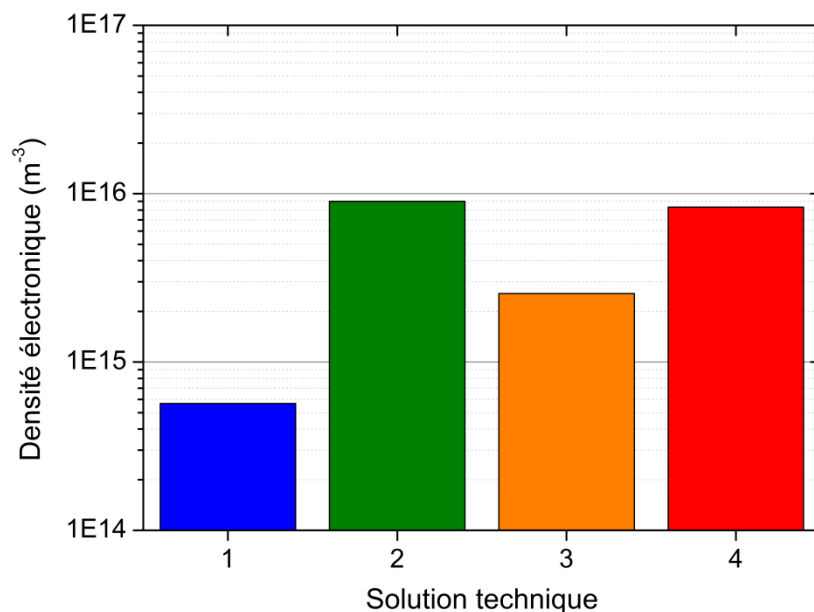


Figure 114 : Comparaison de la densité électronique de chaque solution technique avec  $z = 50$  mm et  $r = 120$  mm (expérimentation)

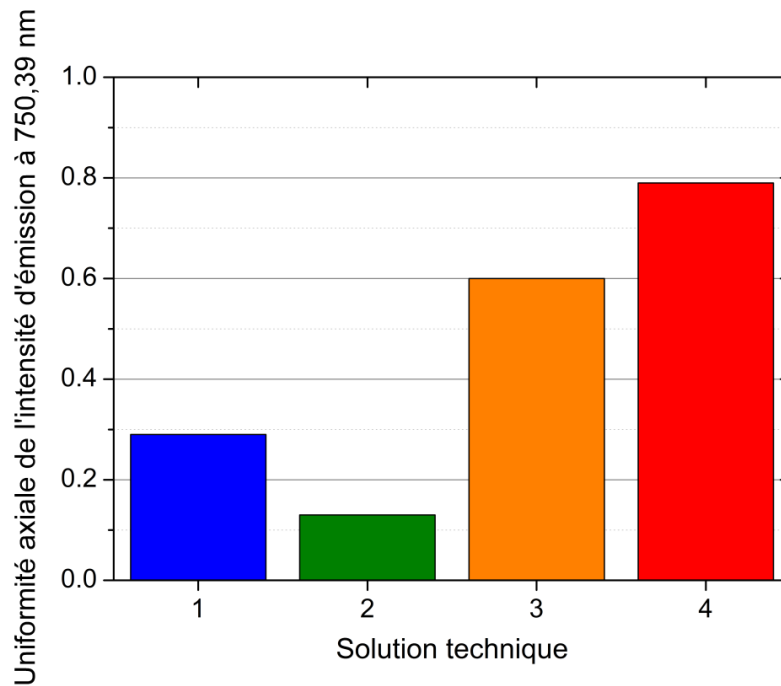


Figure 115 : Comparaison de l'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm pour chaque solution technique (configuration CSAF 1) (expérimentation)

La Figure 115 illustre la comparaison de l'uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm des quatre solutions techniques. Elle est maximale pour le couplage MW+RF-CCP et minimale en MW. En RF-CCP, l'intensité d'émission est moyennement homogène et en RF-ICP, elle n'est pas homogène comme en MW. Même si l'uniformité spatiale est inférieure à celle du cas sans FOUP pour les sources RF-ICP (0,4-0,61) et MW (0,22-0,5), le classement de sa valeur entre ces deux sources et le RF-CCP est conservé (RF-CCP > RF-ICP > MW). Ces résultats indiquent, si nous considérons une cinétique de l'état radiatif atomique  $2p_1$  équivalente pour chaque source, que la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons sont plus homogènes en MW+RF-CCP. Cet aspect capital de l'homogénéité du traitement du FOUP est vérifié par la modélisation ci-dessous.

La Figure 116 montre la comparaison de la distribution axiale de la densité électronique en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP. Rappelons qu'au centre de l'enceinte, le tube de quartz se finit à 200 mm. Par rapport à la position de la source et à ce que nous avons pu voir sans FOUP dans le Chapitre 3, nous assimilons le plasma contrôlé par diffusion ambipolaire en RF-ICP à celui en MW. De la même manière, nous identifions le couplage RF-ICP+RF-CCP au couplage MW+RF-CCP.

En RF-ICP, la densité électronique présente une décroissance importante de la sortie du tube au fond de l'enceinte, le plasma est inhomogène axialement. En RF-CCP, la décroissance axiale est plus faible qu'en RF-ICP, le plasma est presque homogène axialement.

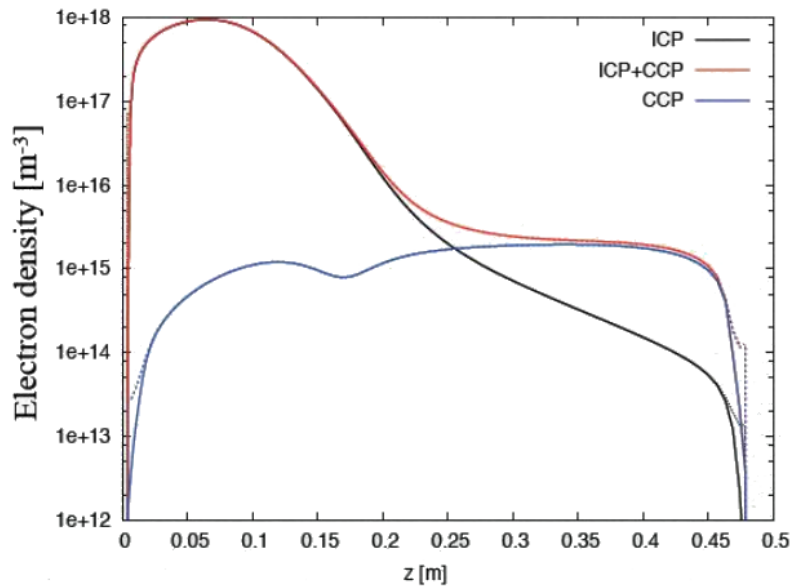


Figure 116 : Comparaison de la distribution axiale de la densité électronique en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP à 200 W, 200 V et 200 W+200 V, 1 Pa d'argon avec  $r = 0$  mm (modélisation)

D'après nous, cela s'explique par une différence dans le couplage des sources : en RF-ICP et MW, le plasma est généré dans le tube de quartz tandis qu'en RF-CCP, il est créé dans l'enceinte. Par exemple, si la source RF-CCP consistait en deux électrodes situées au niveau du tube et perpendiculaire à lui alors la distribution axiale de la densité électronique serait inhomogène. En RF-ICP+RF-CCP, la distribution axiale de la densité correspond à la contribution des deux sources : dans le tube de quartz, elle est équivalente à celle en RF-ICP puis à 250 mm elle est environ égale à la somme des deux pour enfin être semblable à celle en RF-CCP. En d'autres termes, la densité électronique est homogène axialement dans l'enceinte.

En résumé, la densité électronique produite avec la source RF-ICP est inhomogène axialement, elle est supérieure en haut de l'enceinte à en bas. À l'inverse, les sources RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP crée une densité électronique homogène axialement dans l'enceinte. Comme l'uniformité de l'intensité d'émission à 750,39 nm semblait le montrer, ces résultats seraient transposables de RF-ICP à MW ainsi que de RF-ICP+RF-CCP à MW+RF-CCP.

La Figure 117 expose la comparaison de la densité de flux d'ions sur les parois latérales et au fond du FOUP en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP. En RF-ICP, la densité de flux d'ions sur les parois latérales et au fond du FOUP présentent une décroissance respectivement axiale et radiale. En RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP, les distributions axiales et radiales sont très similaires. La densité de flux d'ions en bas du FOUP est légèrement supérieure à celle en haut et la décroissance radiale au fond du FOUP est plus faible qu'en RF-ICP. D'autre part, la densité de flux d'ions en RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP est environ dix fois supérieure à celle en RF-ICP.

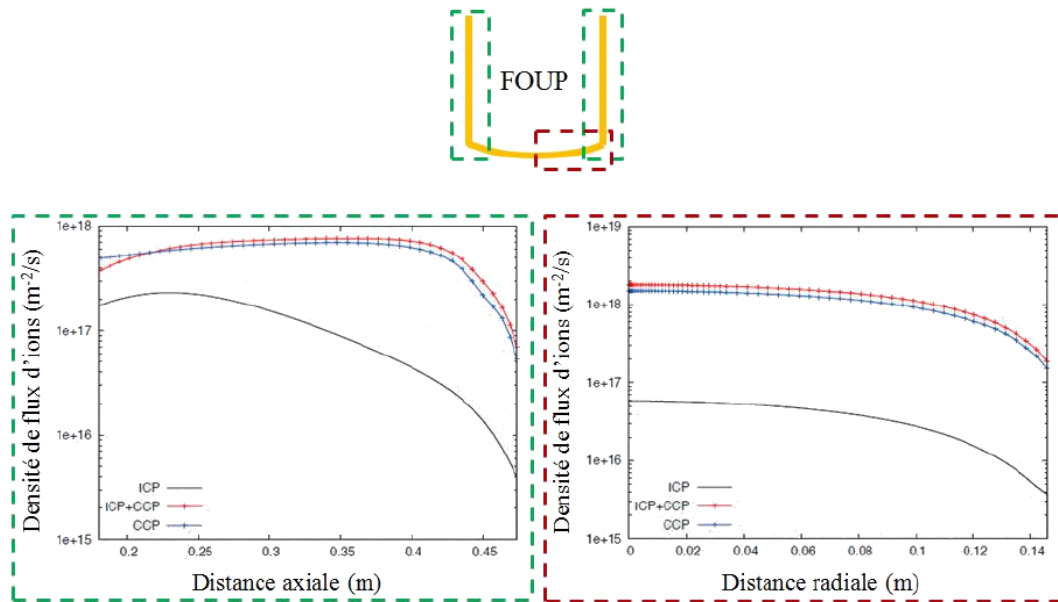


Figure 117 : Comparaison de la densité de flux d'ions sur les parois latérales (à gauche) et au fond (à droite) du FOUP en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP à 200 W, 200 V et 200 W+200 V, 1 Pa d'argon avec  $r = 0$  mm (modélisation)

Ces observations signifient que le flux d'ions sur les parois en RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP est plus important et plus homogène que celui en RF-ICP. Cela s'explique par une distribution axiale de la densité électronique plus homogène.

La Figure 118 illustre la comparaison de l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois latérales et au fond du FOUP en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP. En RF-ICP, l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP est relativement homogène. En RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP, elle est largement supérieure au fond du FOUP à celle sur les parois latérales, d'un facteur 6 environ.

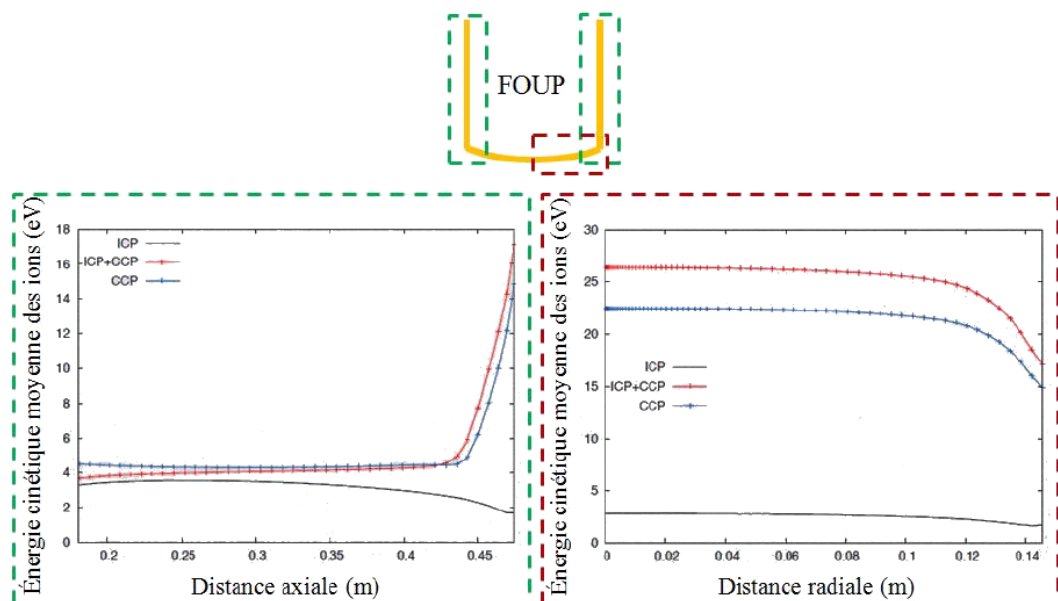


Figure 118 : Comparaison de l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois latérales (à gauche) et au fond (à droite) du FOUP en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP à 200 W, 200 V et 200 W+200 V, 1 Pa d'argon avec  $r = 0$  mm (modélisation)



Malgré cela, elle est relativement homogène axialement à l'extérieur de la gaine et radialement jusqu'à 120 mm. Par ailleurs, l'énergie cinétique moyenne des ions en RF-ICP est légèrement inférieure à celles en RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP sur les parois latérales mais elle est beaucoup plus faible au fond du FOUP.

Ces observations indiquent que l'énergie cinétique moyenne des ions en RF-ICP est plus homogène mais inférieure à celles en RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP. Cela est principalement dû à l'application d'un potentiel avec l'électrode qui se situe au fond du FOUP. Notons que l'importante énergie cinétique moyenne au fond du FOUP en RF-CCP et en RF-ICP+RF-CCP risque de le détériorer.

D'après ce que nous venons de voir dans cette partie, la source RF-ICP ne peut pas être la configuration retenue car sa densité électronique est la plus faible et elle est inhomogène axialement. Cela induit une densité de flux d'ions aux parois du FOUP inhomogène également. Malgré sa densité électronique la plus élevée, l'intensité d'émission à 750,39 nm tend à montrer en MW le même problème d'inhomogénéité qu'en RF-ICP. Les sources RF-CCP et MW+RF-CCP semblent présenter des performances équivalentes mais un point important les différencie : en RF-CCP, le flux d'ions et leur énergie cinétique moyenne aux parois du FOUP ne peuvent pas être contrôlés indépendamment. En MW+RF-CCP, la densité de flux d'ions est maîtrisée par la source MW et l'énergie cinétique moyenne des ions par la source RF-CCP. C'est la raison pour laquelle nous retenons la solution technique 4 qui correspond à MW+RF-CCP à 500 W+100 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min. Notons tout de même que d'après la modélisation, l'énergie cinétique moyenne des ions au fond du FOUP serait largement supérieure à celle sur les parois latérales atteignant des valeurs pouvant endommager le FOUP. Ceci étant dû à l'électrode ne couvrant que le fond du FOUP, il serait intéressant d'utiliser une électrode enveloppant toute la surface extérieure.

#### II.4.6. Synthèse de la comparaison des sources

Dans cette partie, nous avons examiné en présence d'un FOUP l'influence des conditions expérimentales sur la densité électronique. Elle était étudiée sur sa valeur à 120 mm du centre, soit à 30 mm de la paroi du FOUP, afin d'estimer la densité de flux sur la paroi. Nous avons observé en RF-ICP une augmentation puis une constance de la densité électronique avec la puissance et le flux de gaz. Avec la pression, elle augmente puis diminue passant par un maximum à 5 Pa. En MW et en RF-CCP, nous avons vu un accroissement de la densité électronique avec la puissance et le flux de gaz. La variation avec la pression est importante en MW avec une baisse, une hausse et à nouveau une diminution. En RF-CCP, elle chute puis augmente montrant un maximum à moins de 2,5 Pa. Avec le couplage MW+RF-CCP, les puissances MW et RF-CCP montrent peu d'influence sur la densité

électronique. Toutefois il n'y a que deux puissances MW qui ont été testées. Avec la pression, la densité électronique diminue.

À partir de ces observations et des mesures dont nous disposons, nous avons sélectionné pour chaque source les conditions expérimentales les plus favorables. Ces solutions techniques ont d'abord été comparées sur leur densité électronique et leur uniformité spatiale de l'intensité d'émission à 750,39 nm. Cette dernière grandeur tend à montrer une homogénéité du plasma induit en RF-CCP et en MW+RF-CCP et à l'inverse une inhomogénéité du plasma généré en RF-ICP et en MW. Nous avons donc ensuite utilisé les résultats de modélisation en RF-ICP, RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP où nous avons assimilé les sources RF-ICP à MW et RF-ICP+RF-CCP à MW+RF-CCP. La distribution axiale de la densité électronique a ainsi montré une inhomogénéité dans le plasma de diffusion créé en RF-ICP. Cette inhomogénéité se retrouve dans la densité de flux d'ions aux parois qui est plus importante en haut qu'en bas du FOUP. À l'inverse, les sources RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP présentent une distribution axiale de la densité électronique et une densité de flux d'ions aux parois homogènes.

Les sources RF-CCP et RF-ICP+RF-CCP présentent une énergie cinétique moyenne des ions très grande au fond du FOUP pouvant le détériorer. Cependant, nous avons montré lors de l'influence de la puissance qu'elle est proportionnelle au potentiel appliqué. Le problème en RF-CCP est que la densité de flux d'ions dépend aussi du potentiel appliqué. En RF-ICP+RF-CCP, c'est aussi le cas mais il est possible de contrôler le flux d'ions avec la source RF-ICP et de maîtriser l'énergie des ions avec la source RF-CCP. Par conséquent nous avons retenu le couplage MW+RF-CCP à 500 W+100 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min. Notons qu'il serait primordial d'étudier le couplage MW+RF-CCP avec une puissance MW supérieure ainsi que l'effet de la source RF-CCP sur les propriétés de surface du FOUP.

## II.5. Synthèse de la caractérisation avec FOUP

À la suite de l'étude des sources RF-ICP, MW et RF-CCP sans FOUP, cette partie II du Chapitre 3 consistait à les analyser avec FOUP au côté d'une configuration non-étudiée : le couplage MW+RF-CCP. Le but était, d'une part, de définir la puissance, le flux de gaz et la pression les plus favorables pour chaque source et, d'autre part, de retenir une seule et unique solution technique qui serait la plus performante pour la décontamination moléculaire.

Nous avons commencé avec un problème de mesure de l'énergie cinétique moyenne des électrons par sonde de Langmuir avec FOUP. Ce problème, rencontré en RF-ICP, RF-CCP et MW+RF-CCP, est provoqué par le trou rectangulaire que nous avons usiné pour pouvoir effectuer la mesure. Notre hypothèse est qu'il cause une importante perte de particules chargées au plasma et que, pour compenser cette perte, l'énergie cinétique moyenne des électrons augmente fortement. En effet, la température électronique dans ce type de plasma est gouvernée par l'équilibre entre la production et la

perte des particules chargées. En MW, ce problème n'intervient pas et l'énergie cinétique moyenne avec FOUP est équivalente à celle sans FOUP. D'après nous, si le problème ne survient pas c'est parce que le coefficient de diffusion ambipolaire est plus faible que celui des autres sources. De plus, nous avons montré grâce au quotient  $454,51 \text{ nm} / 425,94 \text{ nm}$  et à la modélisation que l'énergie cinétique moyenne avec FOUP est similaire à celle sans FOUP en RF-ICP et RF-CCP. En résumé, l'énergie cinétique moyenne des électrons avec FOUP semble quasiment égale à celle sans FOUP mais elle n'est pas mesurable par sonde de Langmuir.

Les comparaisons avec et sans FOUP par sonde de Langmuir ont établi, pour des conditions expérimentales fixées, que l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte ne modifie pas la distribution radiale densité électronique. Cette observation est confirmée par la modélisation qui montre en RF-ICP une distribution spatiale de la densité électronique avec FOUP équivalente à celle sans FOUP. Dans ce même cas, la température électronique avec FOUP présente une valeur légèrement supérieure à celle sans FOUP à la sortie du tube de quartz. Nous pensons que cette différence s'explique par une modification dans l'équilibre entre la production et la perte de particules chargées. Nous avons aussi remarqué que la variation de la densité électronique avec FOUP en fonction des paramètres expérimentaux peut différer de celle sans FOUP en particulier en MW. Globalement, l'introduction d'un FOUP dans l'enceinte ne semble pas modifier énormément la densité et la température électroniques. Pour vérifier cette tendance, il serait intéressant de refaire quelques mesures avec et sans FOUP notamment sur les points qui divergent.

Enfin, nous avons étudié la densité électronique des sources RF-ICP, MW, RF-CCP et MW+RF-CCP avec FOUP en fonction de la puissance, le flux de gaz et la pression. Cela nous a permis de définir les conditions expérimentales les plus favorables pour chaque source et de les comparer sous plusieurs aspects pour ne retenir qu'une solution technique. Cette solution technique est le couplage MW+RF-CCP à 500 W+100 W, 1 Pa et  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

### III. Conclusion du chapitre

L'objectif général de ce chapitre était la caractérisation des plasmas avec et sans FOUP à partir des outils et des méthodes de diagnostics abordés lors du Chapitre 2. De manière plus précise, nous avons déterminé pour chaque source (RF-ICP, MW, RF-CCP et MW+RF-CCP) les conditions expérimentales les plus favorables afin de ne retenir qu'une seule solution qui serait la plus efficace pour la décontamination moléculaire.

La caractérisation sans FOUP nous a d'abord permis d'étudier les gammes de fonctionnement en puissance, en flux de gaz et en pression des sources RF-ICP, MW et RF-CCP. Ainsi nous avons pu voir que les sources RF-ICP et MW génèrent un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire avec une décroissance axiale et radiale de ses paramètres internes (densité et température électronique, densité des états métastables atomiques, intensité d'émission à 750,39 nm). La variation de leurs paramètres internes avec les conditions expérimentales sont similaires. Le mécanisme de chauffage dominant est ohmique, collisionnel, et la FDEE est décrite par une fonction de Maxwell-Boltzmann à une température. Toutefois, nous avons noté une disparité d'énergie cinétique moyenne des électrons entre les deux sources qui, d'après nous, serait due à une cinétique d'ionisation différente. Le nombre insuffisant de mesures sur l'influence de la puissance en RF-ICP ne nous permet pas d'observer une transition de mode de E à H. De la même manière, nous n'avons pas observé de transition de mode de  $\gamma$  à  $\alpha$  en RF-CCP. Par contre, nous soulignons une transition de mode de chauffage de stochastique à ohmique avec la pression. Cette transition se traduit entre autres par une évolution de la FDEE de Maxwell-Boltzmann à deux températures à Druyvesteyn en passant par Maxwell-Boltzmann à une température. Par ailleurs, la détermination des densités des états métastables atomiques avec MOD0D n'a pas été concluante avec une surestimation des valeurs. Il faudrait l'optimiser en particulier sur la prise en compte du peuplement des états radiatifs atomiques  $2p_4$  et  $2p_9$  par impact électronique depuis l'état fondamental atomique.

La caractérisation avec FOUP n'a pas été autant axée sur la compréhension mais sur la comparaison avec et sans FOUP et surtout sur le choix d'une solution technique. Globalement, les grandeurs comparées avec et sans FOUP sont équivalentes ce qui permet de transposer la compréhension effectuée sans FOUP. Il faudrait tout de même vérifier cette affirmation par quelques nouvelles mesures en particulier sur les points qui divergent. La comparaison des sources avec FOUP sur les gammes de fonctionnement a présenté le couplage MW+RF-CCP comme étant le plus favorable. En effet, il allie une densité électronique égale à celle en MW mais avec une homogénéité axiale qu'elle n'a pas ainsi qu'un contrôle du flux et de l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP que la source RF-CCP ne possède pas.

Notons que toute cette caractérisation a été effectuée en argon pur. Nous justifions ce choix par la facilitation de l'étude et par la méconnaissance des contaminants utilisés pour évaluer l'efficacité du prototype. Quel que soit le gaz, nous pensons que le couplage MW+RF-CCP reste la solution technique la plus adaptée de par son association de source. Cependant, il serait nécessaire d'optimiser à nouveau les conditions expérimentales selon le gaz. Nous avons aussi souligné la nécessité d'étudier ce couplage à une puissance MW supérieure à 500 W associée à une puissance RF-CCP inférieure à 100 W pour ne pas dégrader le FOUP.

---

# Bibliographie

---

- [1] SEO S.-H., HONG J.-I., BAI K.-H., CHANG H.-Y. On the heating mode transition in high-frequency inductively coupled argon discharge. *Physics of Plasmas*, 1999 ; vol. 6, p. 614-618.
- [2] BOFFARD J. B., JUNG R. O., LIN C. C., WENDT A. E. Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 2010 ; vol. 19, p. 65001.
- [3] GODYAK V. A., PIEJAK R. B., ALEXANDROVICH B. M. Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 2002 ; vol. 11, p. 525-543.
- [4] GODYAK V. Plasma phenomena in inductive discharges. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2003 ; vol. 45, p. A399-A424.
- [5] MUNOZ J., MARGOT J., CHAKER M. Argon metastable and resonant densities in a low-pressure Ar-N<sub>2</sub> inductively coupled plasma. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013 ; vol. 46, p. 455205.
- [6] BAUDE R. *Étude du transport de particules chargées dans un plasma froid basse pression magnétisé*. [en ligne] Thèse de doctorat en ingénierie des plasmas. Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2014, 138 p.. Disponible sur : <http://thesesups.ups-tlse.fr/2568/1/2014TOU30231.pdf> (Consulté le 06/05/2016)
- [7] BROCKHAUS A., KORZEC D., WERNER F., YUAN Y., ENGEMANN J. Characterization of a microwave plasma by in situ diagnostics. *Surface and Coatings Technology*, 1995 ; vol. 74-75, p. 431-442.
- [8] BRASSEM P., MAESSEN F. Electron temperatures and electron concentrations at low pressure in microwave induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1974 ; vol. 29, p. 203-210.
- [9] SCHWABEDISSEN A., SOLL C., BROCKHAUS A., ENGEMANN J. Electron density measurements in a slot antenna microwave plasma source by means of the plasma oscillation method. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999 ; vol. 8, p. 440-447.
- [10] BRASSEM P., MAESSEN F. The influence of flow rate and pressure on the excitation conditions in low-pressure microwave induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1975 ; vol. 30, p. 547-556.
- [11] CARBONE E. *Laser diagnostics and modelling of microwave plasmas*. [en ligne] Thèse de doctorat. Université de technologie d'Eindhoven, 2013, 257 p.. Disponible sur : <https://pure.tue.nl/ws/files/3392027/751132.pdf> (Consulté le 06/05/2016).

- [12] CHILTON J. E., BOFFARD J. B., SCHAPPE R. S., LIN C. C. Measurement of electron-impact excitation into the  $3p^54p$  levels of argon using Fourier-transform spectroscopy. *Physical Review A*, 1998 ; vol. 57, p. 267-277.
- [13] GODYAK V. A., PIEJAK R. B., ALEXANDROVICH B. M. Measurements of electron energy distribution in low-pressure RF discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 1992 ; vol. 1, p. 36-58.
- [14] CHABERT P., BRAITHWAITE N. *Physics of Radio-Frequency Plasmas*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2011, 394 p.
- [15] LIEBERMAN M. A., LICHTENBERG A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing 2<sup>nd</sup> edition*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005, 800 p.

# Chapitre 4 : Caractérisation de la contamination et de la décontamination

---

Après la caractérisation du plasma, il était important de pouvoir évaluer l'efficacité de décontamination des différents procédés, notamment par plasma, et de les comparer. Les objectifs principaux sont la compréhension des mécanismes de décontamination d'un plasma et le positionnement de leur efficacité par rapport à celles des traitements actuels. Le problème est que la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) concerne une trentaine de molécules avec des propriétés chimiques différentes. De plus, l'AMC nécessite des équipements et des compétences spécifiques de contamination volontaire quantifiée.

Nous avons développé un protocole permettant de respecter les contraintes de l'AMC tout en étant applicable au laboratoire. Ce protocole s'applique uniquement au fluorure d'hydrogène (HF) et au dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). C'est la contamination au HF qui a été choisie dans ce travail. Le protocole sera détaillé. Nous décrirons aussi les caractéristiques techniques de l'appareil de mesure utilisé pour détecter et quantifier le HF. Le protocole sera appliqué pour caractériser l'évolution temporelle de la concentration du HF à l'intérieur de FOUPs non-traités. Cela nous permettra de vérifier la viabilité du protocole et de définir l'efficacité du traitement en tenant compte de la teneur initiale en HF de FOUPs contaminés non-traités.

Le protocole de contamination au HF sera alors appliqué à des FOUPs pour caractériser l'efficacité de plusieurs traitements, notamment par plasma. Nous commencerons par analyser et comparer les évolutions temporelles de l'efficacité de trois traitements par plasma étudiés dans le Chapitre 3, dont celui combinant deux sources (MW+RF-CCP) qui sur critères plasma semble être le plus intéressant. Nous comparerons le traitement par plasma retenu aux solutions actuelles dans le domaine de la microélectronique. Ensuite, nous étudierons successivement les influences du gaz utilisé lors du traitement par plasma, de la pression et de la température. Nous couplerons aussi les solutions de décontamination par chauffage infrarouge et par plasma. Finalement, l'ensemble des résultats obtenus nous permettra de conclure sur les mécanismes de décontamination d'un FOUP (contaminé par du HF) ainsi que sur le traitement le plus efficace parmi ceux étudiés dans le cadre de ce travail.



## **I. Contamination expérimentale au fluorure d'hydrogène**

### **I.1. Introduction**

Il est difficile de générer la Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) de manière contrôlée sur un échantillon de polycarbonate ou sur un FOUP. Les contaminants répertoriés dans le Chapitre 1 doivent être appliqués en phase gazeuse, en faible quantité (ppbv) et quantifiés. Cela nécessite des équipements et des compétences spécifiques dans ce domaine.

Adapté de la littérature [1-3], le protocole de contamination qui a été mis en place au laboratoire respecte les caractéristiques citées. Générant une contamination en proche surface [1], il est représentatif des conditions réelles du domaine de la microélectronique de par son application sur un FOUP ainsi que par la durée et la concentration de la contamination [1]. L'inconvénient de ce protocole est qu'il ne peut être utilisé que pour deux contaminants moléculaires : le fluorure d'hydrogène (HF) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). Ces contaminants ont la particularité d'avoir un point d'ébullition, à pression atmosphérique, proche de la température ambiante : 19,5 °C pour le HF et 21 °C pour le NO<sub>2</sub>. Étant donné que le HF est considéré comme très néfaste [1, 3-8], que le protocole de contamination est adapté à ce contaminant et qu'un détecteur de HF était accessible dans le cadre du projet PAUD, nous avons effectué notre étude à partir du HF.

Dans cette partie, nous décrirons d'abord le protocole développé au laboratoire pour contaminer un FOUP au HF. Les caractéristiques techniques de l'appareil de mesure du HF seront ensuite abordées. Le protocole de contamination sera appliqué sur des FOUPs pour caractériser l'évolution temporelle de la contamination générée. Cette caractérisation nous permettra finalement de vérifier la viabilité du protocole et de définir une grandeur utilisée par la suite : l'efficacité de traitement. Après contamination, les FOUPs et leur porte sont nettoyés pendant minimum trois heures par vide avec chauffage infrarouge à 70 °C, selon le procédé de référence, pour être utilisés à nouveau.

### **I.2. Protocole de contamination contrôlée d'un FOUP au fluorure d'hydrogène en phase aqueuse**

Dans le cadre de cette étude, des FOUPs vides sont contaminés avec du fluorure d'hydrogène en phase aqueuse en utilisant un protocole adapté de la littérature [1-3]. Le fluorure d'hydrogène a la particularité d'avoir un point d'ébullition, à pression atmosphérique, proche de la température ambiante, ce qui permet son utilisation en phase aqueuse pour la contamination volontaire.

Pour cela, les filtres des FOUPs (Entegris F300 AutoPod®) sont préalablement remplacés par un filtre percé et traversé par un tuyau en PTFE qui permet la communication entre l'intérieur et l'extérieur du FOUP (Figure 119). Ce tuyau est connecté au tuyau de l'appareil de mesure durant les phases de prélèvement (Figure 119c) et il est bouché durant les phases d'attentes (Figure 119d). Une quantité de 10 µl d'acide fluorhydrique 5% est déposée dans une coupelle en PTFE elle-même disposée à l'intérieur du FOUP qui reste fermé pendant 2,5 h. Durant cette période, l'acide fluorhydrique s'évapore sous forme de HF dans l'atmosphère du FOUP. D'après notre calcul et celui de Nguyen [1], cela représente une concentration théorique environ égale à 20000 ppbv après évaporation totale de l'acide fluorhydrique si l'on considère le FOUP comme un système étanche et non-absorbant de 30 litres. Après 2,5 heures, la coupelle est retirée, l'atmosphère du FOUP est renouvelée pendant 2 min puis le FOUP est de nouveau fermé pour 2,5 heures.

La première mesure de la concentration de HF est réalisée 5 heures après le début de la contamination (Figure 120) en utilisant un appareil de mesure Tiger-i 2000 HF (Tiger Optics). Fonctionnant par spectroscopie d'absorption par mesure du temps de vie des photons piégés dans une cavité optique haute-finesse, ou Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS), cet appareil est capable de mesurer des concentrations jusqu'à 1 ppmv avec une sensibilité de 0,15 ppbv ( $3\sigma$ ), une précision de  $\pm 0,75\%$  ( $1\sigma$ ) et un temps de réponse à 80 % de 2 min. Pour respecter le temps de réponse de l'appareil, la mesure est relevée cinq minutes après connexion de l'appareil à l'atmosphère du FOUP. Lors de la mesure, l'appareil prélève 6 litres d'air soit environ un cinquième du volume du FOUP. Toujours avec le Tiger-i 2000 HF, la concentration du HF à l'intérieur du FOUP est mesurée à intervalles réguliers (Figure 120) de manière à évaluer l'évolution temporelle de la concentration du HF dans l'atmosphère du FOUP.



Figure 119 : FOUP et matériel pour la contamination au HF : (a) Filtres percés et bouchons, (b) tuyau communicant, (c) phase de prélèvement tuyau branché et (d) phase d'attente tuyau bouché

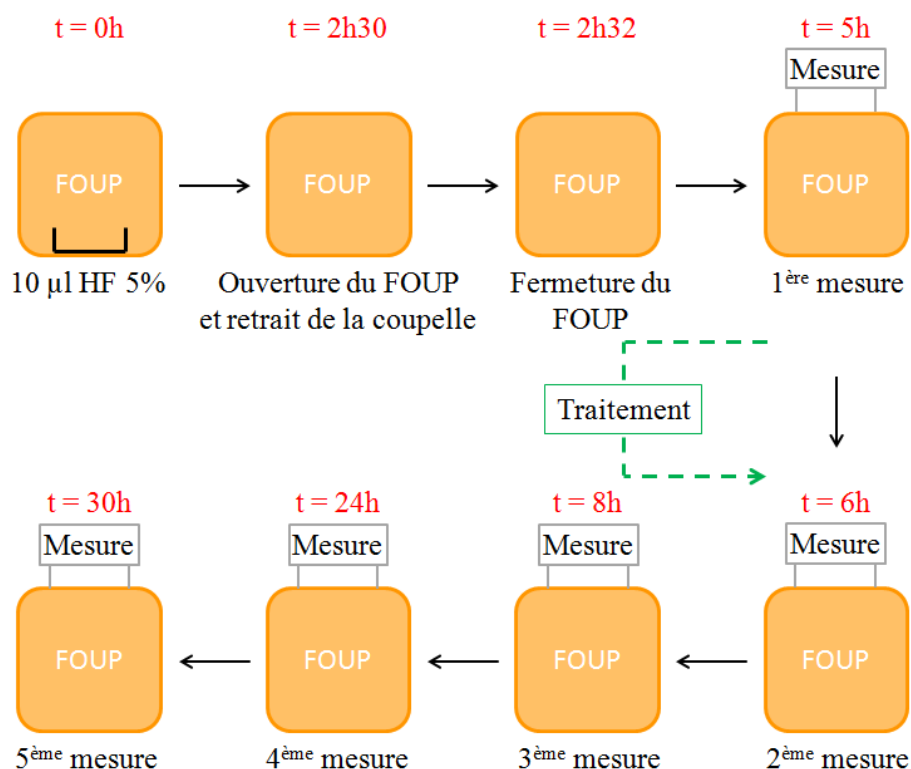


Figure 120 : Protocole de contamination au HF en phase aqueuse

### I.3. Caractérisation de la contamination contrôlée d'un FOUF au fluorure d'hydrogène en phase aqueuse

Nous avons appliqué ce protocole de contamination à des FOUPs non-traités pour vérifier sa fiabilité et sa répétabilité. Cela nous a aussi permis d'établir les valeurs de référence (contrôle positif) nécessaires pour l'évaluation de l'efficacité de décontamination des différents procédés.

La Figure 121 présente l'évolution temporelle de la concentration du HF dans l'atmosphère d'un FOUP non-traité. L'évolution et les incertitudes correspondent respectivement à la moyenne arithmétique et à l'écart-type ( $1\sigma$ ) effectués sur quatre FOUPs. Lors de la première mesure, soit 5 h après le début de la contamination, nous observons une concentration égale à  $280 \pm 50$  ppbv ce qui représente seulement  $1,4 \pm 0,25$  % de la concentration théorique calculée précédemment. Nos résultats semblent concorder avec ceux de Nguyen [1] qui n'obtient que 5 % de la concentration théorique 2 h après le début de la contamination. Cela s'explique par l'ouverture de la porte 2,5 h après le début de la contamination ainsi que par l'adsorption et la diffusion du HF dans les polymères du FOUP.

La Figure 121 montre aussi une décroissance de la concentration du HF au cours du temps. Cette décroissance est principalement due à l'adsorption et à la diffusion du HF dans les polymères du FOUP [1]. Elle est aussi provoquée par le volume de gaz prélevé à chaque mesure et aux pertes par manque d'étanchéité.

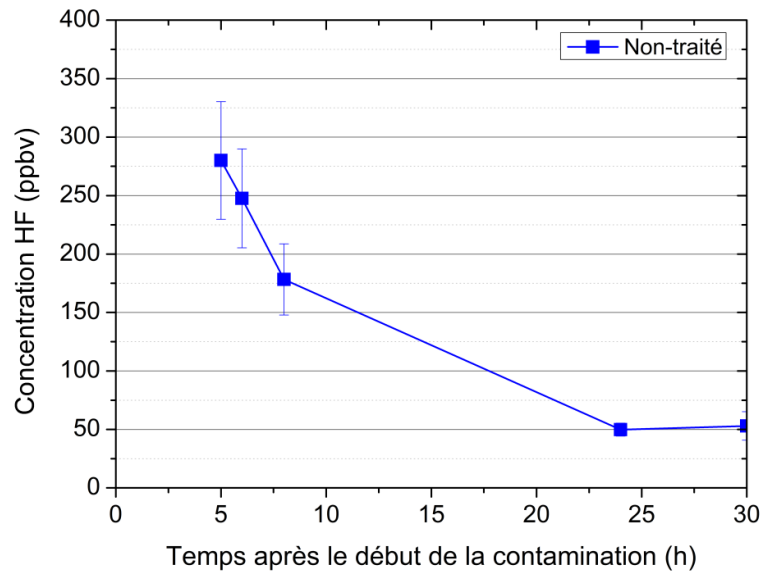


Figure 121 : Évolution temporelle de la concentration du HF dans un FOUP non-traité (moyenne  $\pm$  SD)

D'après les valeurs de référence obtenues avec le protocole sur des FOUPs non-traités (contrôle), nous pouvons définir l'évolution temporelle de la concentration normalisée suivante :

- à 5 h : 100 % de la valeur à 5 h ;
- à 6 h : 88,90 % de la valeur à 5 h ;
- à 8 h : 64,30 % de la valeur à 5 h ;
- à 24 h : 18,35 % de la valeur à 5 h ;
- à 30 h : 19,04 % de la valeur à 5 h.

À partir de cette concentration normalisée, nous définissons l'efficacité du traitement suivante :

$$Efficacité(t) = \left(1 - \frac{Concentration\ FOUP\ traité(t)}{Concentration\ FOUP\ non - traité(t)}\right) \times 100 \quad (51)$$

où :

- *Efficacité(t)* : efficacité du traitement d'un procédé pour décontaminer le HF d'un FOUP (%)
- *Concentration FOUP traité(t)* : concentration normalisée du HF d'un FOUP traité (%)
- *Concentration FOUP non-traité(t)* : concentration normalisée du HF d'un FOUP non-traité (%)
- *t* : temps après le début de la contamination soit 5 h, 6 h, 8 h, 24 h et 30 h.

D'après cette équation, si la concentration normalisée du HF d'un FOUP traité est équivalente à celle d'un FOUP non-traité (contrôle), l'efficacité du traitement est nulle. À l'inverse, si la concentration normalisée du HF d'un FOUP traité tend vers zéro, l'efficacité du traitement tend vers 100 %. Nous allons utiliser cette grandeur pour caractériser et comparer les procédés de décontamination. Le protocole de contamination présente une bonne répétabilité et les résultats obtenus sont similaires à ceux de la littérature [1-2]. De plus, les concentrations réelles mesurées sont comprises dans la gamme de mesure du Tiger-i 2000 HF et elles sont très supérieures à sa sensibilité (rapport 250 minimum).

## **II. Caractérisation de la décontamination d'un FOUP contaminé au fluorure d'hydrogène**

### **II.1. Introduction**

Dans cette partie, le protocole de contamination décrit précédemment est utilisé pour caractériser l'efficacité de décontamination du HF d'un FOUP pour plusieurs traitements. Les évolutions temporelles de l'efficacité de chaque traitement sont donc présentées et commentées.

Nous allons commencer par étudier et comparer les efficacités de trois traitements par plasma basés sur trois sources différentes étudiées dans le Chapitre 3. Ensuite, le traitement par plasma le plus efficace sera comparé aux solutions actuelles dans le domaine de la microélectronique. À partir des résultats obtenus, nous analyserons successivement les influences du gaz, de la pression et de la température. Pour finir, nous couplerons les traitements par chauffage infrarouge et par plasma.

Les traitements sont appliqués pendant 35 min. Le FOUP reste quant à lui dans le réacteur 50 min si nous tenons compte notamment du temps de pompage avant de générer le plasma et de la remontée en pression avant d'ouvrir le réacteur pour sortir le FOUP. Après évaluation de l'efficacité du traitement, le FOUP et sa porte sont traités pendant un minimum de trois heures par vide avec chauffage à 70 °C suivant le procédé industriel. À la suite de ce traitement, un FOUP peut être utilisé à nouveau pour de nouvelles expériences.

### **II.2. Comparaison des solutions par plasma**

Dans cette partie, nous allons analyser et comparer l'efficacité de traitement de trois des solutions par plasma en présence d'argon étudiées dans le Chapitre 3. Ces solutions sont la source MW seule, RF-CCP seule et le couplage des deux MW+RF-CCP. La puissance en RF-CCP est légèrement inférieure à celle du Chapitre 3 par sécurité, pour éviter d'endommager les FOUPs.

La Figure 122 présente l'évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP en MW, RF-CCP et MW+RF-CCP. L'évolution et les incertitudes en MW+RF-CCP correspondent respectivement à la moyenne arithmétique et à l'écart-type ( $1\sigma$ ) effectués sur deux FOUPs. Comprise entre 86 et 92 %, l'efficacité du traitement lors de la première mesure est similaire pour les trois solutions par plasma. Les mesures suivantes montrent une décroissance temporelle de l'efficacité pour les trois solutions. Cependant, la décroissance des sources MW et RF-CCP est plus importante que celle du couplage MW+RF-CCP qui est donc le procédé le plus efficace des trois.

La décroissance temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP est typique [1-2]. En effet, même si c'est une contamination considérée en proche surface, le HF diffuse dans les polymères constituant le FOUP. Lorsque le HF est retiré de l'atmosphère et de la surface du FOUP, la différence de concentration provoque sa diffusion du cœur vers la surface du matériau puis dans l'atmosphère du FOUP. C'est donc la présence de HF en volume des matériaux du FOUP qui cause la décroissance temporelle caractéristique de l'efficacité du traitement.

Selon cette hypothèse, le plasma d'argon généré en MW+RF-CCP permet de retirer plus de HF en volume que les plasmas créés en MW seule et RF-CCP seule. Il est plus efficace que les deux autres. Ce résultat est cohérent avec notre caractérisation des différentes sources effectuée dans le Chapitre 3. Nous avons effectivement montré que, grâce à sa densité électronique et à l'application d'un potentiel avec la source RF-CCP, le couplage MW+RF-CCP est la solution qui engendre le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois les plus élevés. De plus, le couplage MW+RF-CCP présente une bonne homogénéité spatiale.

En ce qui concerne les sources MW et RF-CCP, l'écart entre les évolutions temporelles de l'efficacité de traitement est faible surtout si nous prenons en compte les incertitudes. Cela peut s'expliquer par les raisons suivantes : la densité de flux d'ions sur les parois en MW est supérieure à celle en RF-CCP car la densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons sont supérieures mais, parallèlement, l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois (en particulier au fond du FOUP) en RF-CCP est supérieure car un potentiel y est directement appliqué. De plus, la source RF-CCP présente une bonne homogénéité spatiale. Ces éléments peuvent expliquer une efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP équivalente entre les deux sources seules. Dans la suite, nous conserverons la solution MW+RF-CCP qui s'avère être la plus efficace.

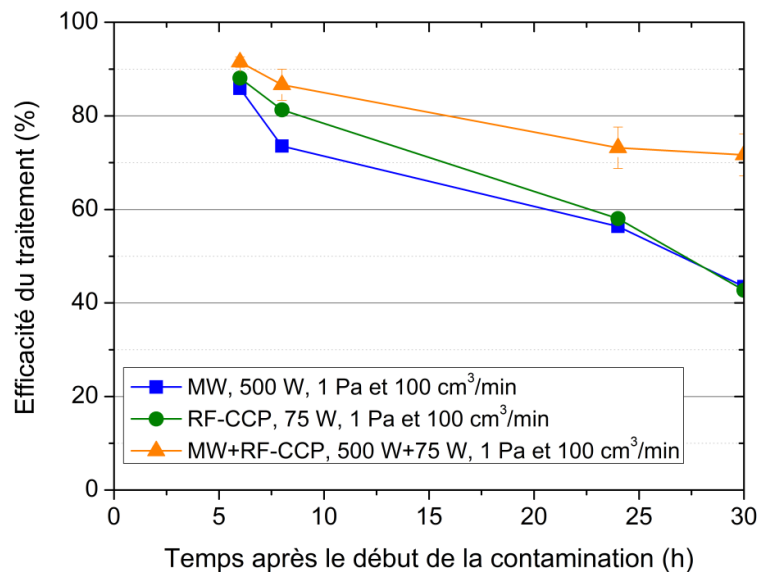


Figure 122 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP en MW, RF-CCP et MW+RF-CCP respectivement à 500 W, 75 W et 500 W+75 W à 1 Pa d'argon et 100 cm³/min

### II.3. Comparaison de la solution MW+RF-CCP avec les solutions actuelles

Dans cette partie, nous allons étudier et comparer l'efficacité du traitement de la solution par plasma dans la configuration MW+RF-CCP aux solutions actuellement utilisées dans le domaine de la microélectronique. Ces solutions actuelles sont le vide seul ou avec chauffage infrarouge à 70 °C.

La Figure 123 présente l'évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide seul, le vide associé au chauffage infrarouge à 70 °C et le couplage MW+RF-CCP. L'évolution et les incertitudes pour le vide correspondent respectivement à la moyenne arithmétique et à l'écart-type ( $1\sigma$ ) effectués sur deux FOUPs. Pour le vide avec chauffage à 70 °C, les calculs ont été réalisés sur trois FOUPs. L'efficacité du traitement lors de la première mesure est semblable pour le vide avec chauffage et la solution par plasma tandis qu'elle est inférieure pour le vide seul. En ce qui concerne la décroissance temporelle de l'efficacité, elle est importante pour le vide seul (divisée par 2,7), elle est plus faible pour la solution par plasma (divisée par 1,3) et encore plus faible pour le vide avec chauffage à 70 °C (divisée par 1,1).

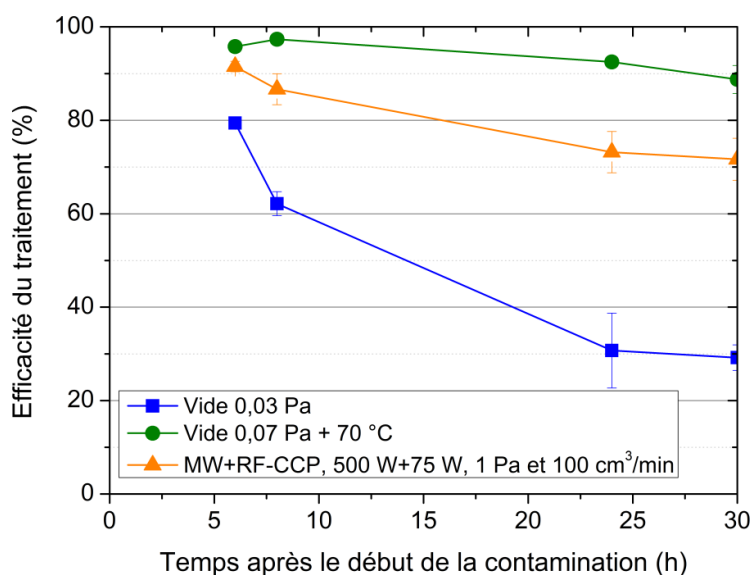


Figure 123 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C et le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min

Cette différence de décroissance montre que le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C est la solution la plus efficace pour retirer le HF dans le FOUP et les matériaux qui le composent. En effet, Nguyen [1] a montré que le coefficient de diffusion du HF dans les polymères du FOUP à 70 °C est environ cinq fois plus grand que celui à 22 °C. À l'inverse, avec sa décroissance de 20 % dès la seconde mesure, le vide seul retire uniquement le HF de l'atmosphère du FOUP mais moins de la surface et pas du tout du volume des matériaux. À partir de ces travaux, nous allons maintenant étudier



les influences du gaz, de la pression et de la température. Nous allons également coupler les solutions par plasma et par chauffage infrarouge à 70 °C. Ces orientations devraient nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de décontamination par plasma d'un FOUP contaminé au HF et pour ensuite tenter d'optimiser l'efficacité de traitement de la solution plasma.

## II.4. Influence du gaz

Le premier paramètre étudié est le gaz utilisé lors du traitement par plasma. En plus de l'argon que nous avons utilisé jusqu'à présent, nous avons employé deux mélanges pour la décontamination du HF des FOUPs : Ar + 10 % O<sub>2</sub> et He + 2 % O<sub>2</sub>. Il faut noter que les conditions expérimentales sont différentes en He + O<sub>2</sub> (pression et flux) de celles pour les deux autres gaz. La Figure 124 illustre l'évolution temporelle de l'efficacité de traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP par plasma en Ar, Ar + O<sub>2</sub> et en He + O<sub>2</sub>. L'évolution et les incertitudes en Ar + O<sub>2</sub> correspondent respectivement à la moyenne arithmétique et à l'écart-type (1 $\sigma$ ) effectués sur deux FOUPs. Lors des deux premières mesures, l'efficacité du traitement est quasiment équivalente pour les trois gaz. En effet, les valeurs de l'efficacité en Ar + O<sub>2</sub> et en He + O<sub>2</sub> sont proches et les incertitudes se chevauchent. Pour les mesures suivantes, l'efficacité en Ar + O<sub>2</sub> tend à être plus proche de celle en Ar que de celle en He + O<sub>2</sub>. Cela s'observe sur la décroissance temporelle de l'efficacité en He + O<sub>2</sub> (divisée par 1,4) qui est légèrement supérieure à celle en Ar et Ar + O<sub>2</sub> (divisée par 1,3).

La similitude entre Ar et Ar + O<sub>2</sub> s'explique par des grandeurs du plasma semblables (densité électronique, énergie cinétique moyenne des électrons et intensité d'émission à 750,39 nm). En effet, le mélange Ar + O<sub>2</sub> a été caractérisé avec les outils et les méthodes de diagnostic du Chapitre 2 même si les résultats n'ont pas été présentés.

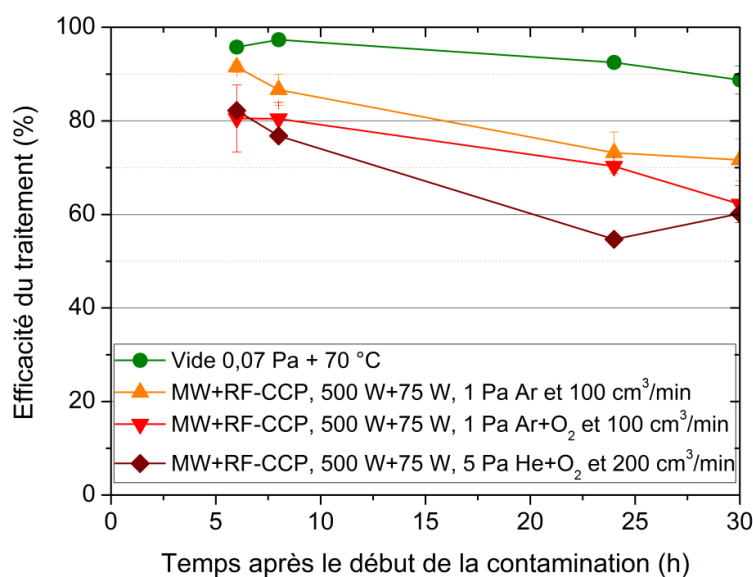


Figure 124 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP en MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa, 100 cm<sup>3</sup>/min (Ar et Ar+O<sub>2</sub>) et 5 Pa, 200 cm<sup>3</sup>/min (He+O<sub>2</sub>)



Cela signifie aussi que l'oxygène radicalaire excité observé par spectroscopie d'émission semble ne pas influencer l'efficacité du traitement. Selon nous, la raison vient de l'oxygène radicalaire qui a moins d'affinité électronique avec l'hydrogène que le fluor avec l'hydrogène. De plus, il a peu d'affinité électronique avec le fluor. Ainsi l'oxygène radicalaire ne stimule pas la création de molécules volatiles avec le HF. En ce qui concerne le mélange He + O<sub>2</sub>, il n'a pas été caractérisé. D'autre part, il est créé dans des conditions expérimentales différentes de celles des deux autres gaz. Il est donc difficile d'interpréter son efficacité légèrement plus faible. Elle peut simplement être due à une densité de flux et une énergie cinétique moyenne des ions sur les parois inférieures à celles en Ar et en Ar + O<sub>2</sub>.

En résumé, le gaz utilisé lors du traitement par plasma peut avoir une influence sur la décontamination du HF d'un FOUP. Parmi les deux mélanges testés, aucun n'a donné une meilleure efficacité de décontamination que celle de l'argon pur. En faisant référence au Chapitre 1, il serait intéressant d'essayer un gaz réducteur comme le H<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O car le HF est un composé inorganique.

## II.5. Influence de la pression

Le second paramètre étudié est la pression. La Figure 125 présente l'évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C et pour le couplage MW+RF-CCP, à plusieurs pressions. À l'exception des deux dernières mesures à 0,66 Pa lors du traitement par plasma qui sont légèrement inférieures aux autres, l'efficacité est similaire pour les trois traitements par plasma. Pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C à 0,07 et 1 Pa, les évolutions temporelles de l'efficacité du traitement sont équivalentes.

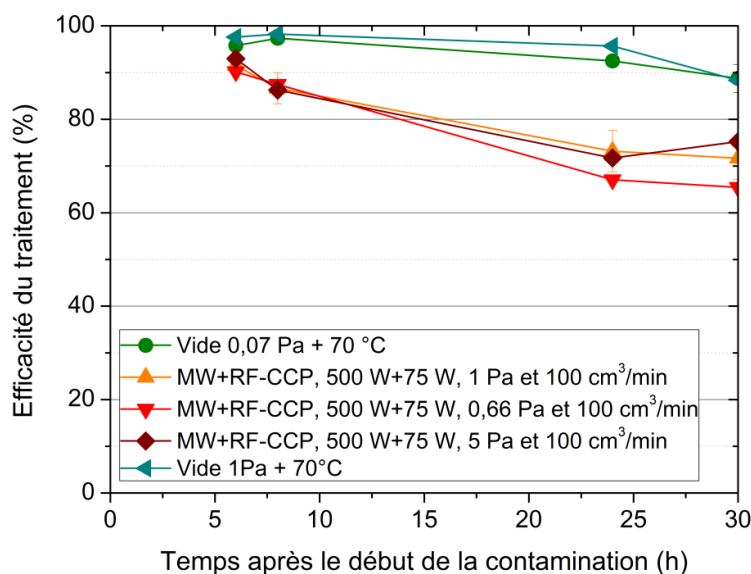


Figure 125 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C (0,07 et 1 Pa) et le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W et 100 cm<sup>3</sup>/min (1, 0,66 et 5 Pa d'argon)

D'après la caractérisation du plasma effectuée dans le Chapitre 3, l'augmentation de la pression provoque une diminution de la densité électronique (divisée par 5 de 1 à 5 Pa à 120 mm du centre du réacteur). Parallèlement, nous ne connaissons pas l'évolution de l'énergie cinétique moyenne des électrons. En considérant le même potentiel appliqué par la source RF-CCP, le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP subissent probablement une variation lorsque la pression augmente. À moins que cela ne provienne des états métastables ou du rayonnement, la variation de ces grandeurs semble relativement limitée car l'efficacité de décontamination du HF des FOUPs est équivalente à 1 et 5 Pa. En ce qui concerne le vide avec chauffage, l'évolution temporelle de l'efficacité ne montre pas d'influence dans la gamme étudiée.

En résumé, sur une gamme de 0,07 à 1 Pa pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C et de 0,66 à 5 Pa pour les traitements par plasma d'argon, la pression a peu d'influence sur la décontamination du HF d'un FOUP. En RF-ICP, Amegnonvo et Nguyen [2] ont obtenu à 1 Pa une efficacité de décontamination d'un FOUP supérieure à celle à 100 Pa pour une contamination au HF. Ainsi l'influence de la pression sur la décontamination du HF peut être négligée uniquement sur les gammes de pression étudiées.

## II.6. Influence de la température

Le troisième et dernier paramètre étudié est la température. La Figure 126 présente les évolutions temporelles de la température durant la phase de traitement pour chaque traitement.

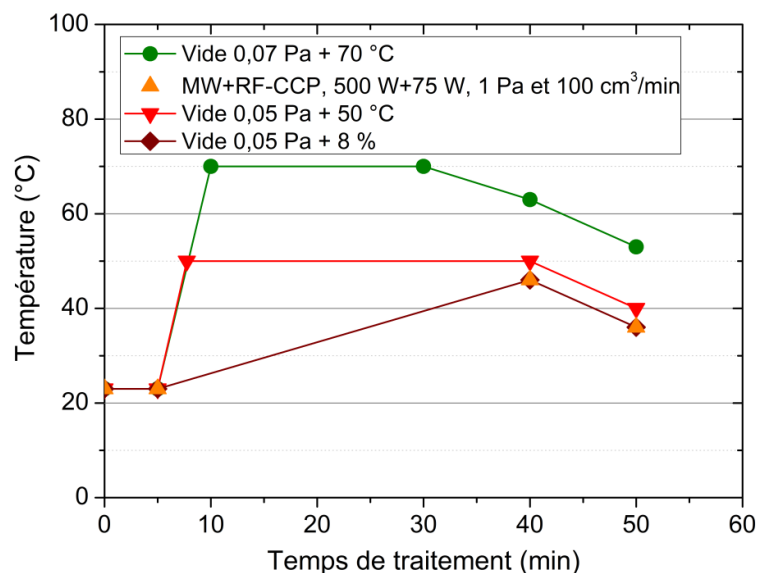


Figure 126 : Évolutions temporelles de la température durant la phase de traitement pour le vide avec chauffage infrarouge (à 70 et 50 °C et 8 % de la puissance de chauffage) et le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min

En plus du traitement à 70 °C, nous avons effectué deux traitements par vide avec chauffage infrarouge : un avec la consigne de température fixée à 50 °C et l'autre avec la puissance de chauffage limitée à 8 % de la puissance nominale des lampes. Ce dernier essai a été effectué pour retrouver, grâce à un réglage approprié du chauffage, la variation de température lors du traitement par plasma MW+RF-CCP en considérant qu'elle est linéaire. Cette correspondance est obtenue pour un réglage de 8 % de la puissance nominale des lampes.

La Figure 127 expose l'évolution temporelle de l'efficacité de traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à plusieurs températures et pour le couplage MW+RF-CCP. Lorsque la température de consigne est fixée à 50 °C, la valeur de la première mesure est équivalente à celle en MW+RF-CCP mais la décroissance temporelle de l'efficacité est légèrement moins importante (divisée par 1,2 contre 1,3 en MW+RF-CCP). Quand la puissance de chauffage est limitée à 8 % de la puissance nominale, la valeur de la première mesure est inférieure à celle en MW+RF-CCP mais les autres sont comprises dans les incertitudes. Les évolutions temporelles de l'efficacité sont considérées comme semblables entre les traitements MW+RF-CCP et vide avec chauffage à 50° C et 8 % de la puissance nominale des lampes.

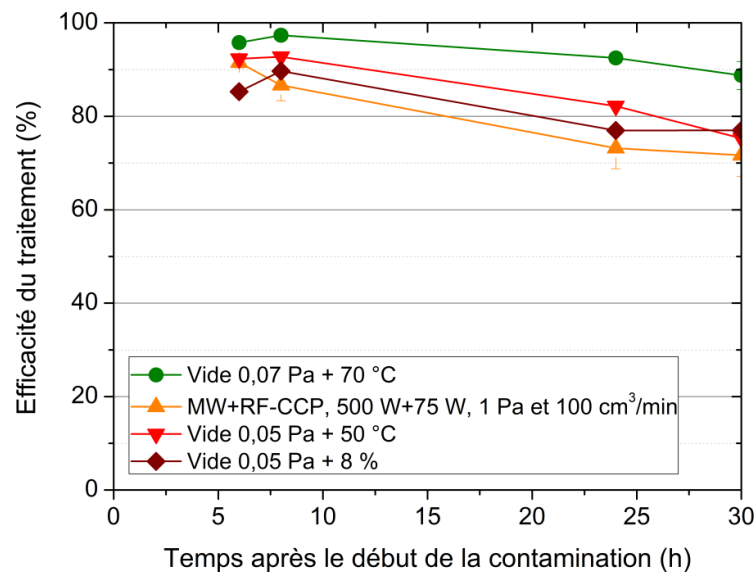


Figure 127 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge (à 70 et 50 °C et 8 % de la puissance de chauffage) et le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa d'argon et 100 cm<sup>3</sup>/min

Les résultats présentés Figure 127 tendent à montrer que la température est le facteur principal dans la décontamination du HF des FOUPs. Dans le cas du vide avec chauffage à 50 °C, la température est obtenue rapidement à la surface du FOUP (Figure 126) et elle est un peu supérieure à celle en MW+RF-CCP. L'efficacité du traitement vide avec chauffage à 50 °C est alors légèrement supérieure à celle en MW+RF-CCP (Figure 127). Dans le cas de la puissance limitée à 8 % de la

puissance nominale, l'évolution de la température est assimilable à celle en MW+RF-CCP si la croissance entre 23 et 46 °C est linéaire (Figure 126). Et l'efficacité du traitement vide avec chauffage à 8 % est équivalente à celle en MW+RF-CCP (Figure 127). Nguyen [1] a souligné que le coefficient de diffusion du HF dans les polymères est lié à la température par la loi d'Arrhenius. À 50 °C et 70 °C, le coefficient de diffusion est respectivement trois et cinq fois plus élevé que celui à 22 °C [1].

D'après ces résultats, notre hypothèse est qu'un plasma d'argon décontamine le HF au travers de son effet thermique sur le FOUP. Cet effet thermique, comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1, est provoqué par les ions positifs qui ont une énergie cinétique inférieure à 10 eV et par le rayonnement infrarouge du plasma. En considérant l'effet thermique du rayonnement infrarouge négligeable devant celui des ions positifs (rayonnement discret), c'est la densité de flux et l'énergie cinétique moyenne des ions qui déterminent la décontamination des FOUPs. Cette hypothèse explique par ailleurs les résultats obtenus précédemment.

## II.7. Couplage des solutions chauffage infrarouge et MW+RF-CCP

Dans cette dernière partie, nous allons étudier le couplage des solutions par chauffage infrarouge et par plasma. Pour cela, trois températures différentes de consigne (50, 65 et 70 °C) sont appliquées au début de la phase de traitement. La Figure 128 présente les évolutions temporelles de la température durant la phase de traitement, pour chaque traitement.

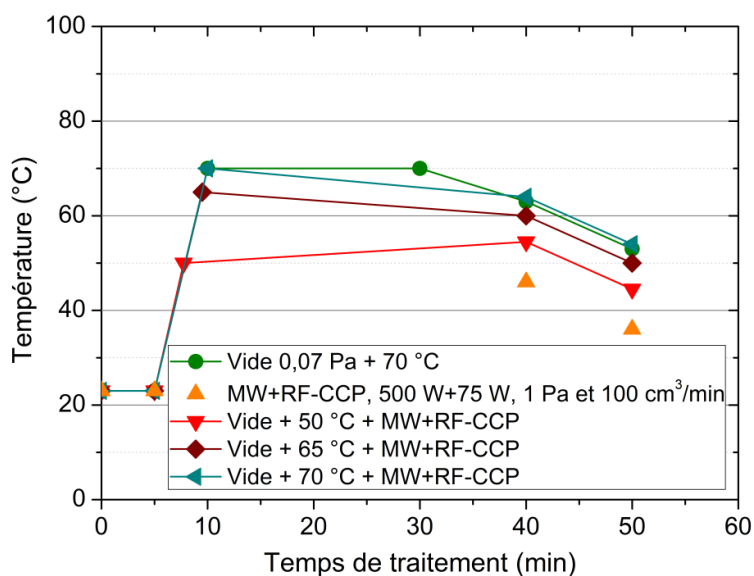


Figure 128 : Évolutions temporelles de la température durant la phase de traitement pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C, le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa d'argon, 100 cm³/min et le couplage des deux solutions à 50, 65 et 70 °C

Lorsque la température souhaitée est atteinte, le chauffage infrarouge est arrêté, les conditions expérimentales sont modifiées et le plasma est généré dans la configuration MW+RF-CCP. De cette manière, le traitement par plasma est effectué lorsque la surface du FOUP est à la température demandée. En vide + 50 °C + MW+RF-CCP, la température augmente de 5 °C durant le traitement car l'énergie thermique apportée par le plasma est plus importante que la déperdition de l'enceinte avec l'atmosphère du laboratoire. Pour les deux autres températures, c'est l'inverse qui se produit, la température décroît car la déperdition est supérieure à l'énergie thermique apportée par le plasma.

La Figure 129 montre l'évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C, le couplage MW+RF-CCP et le couplage vide-chauffage-plasma pour plusieurs températures. En vide + 50 °C + MW+RF-CCP, l'évolution temporelle de l'efficacité est équivalente à celle observée en MW+RF-CCP ainsi qu'à celle observée en vide 0,05 Pa + 50 °C de la partie précédente (Figure 127). Pour les deux autres températures (65 et 70 °C), les évolutions temporelles de l'efficacité sont assimilables à celle en vide 0,07 Pa + 70 °C (sans plasma).

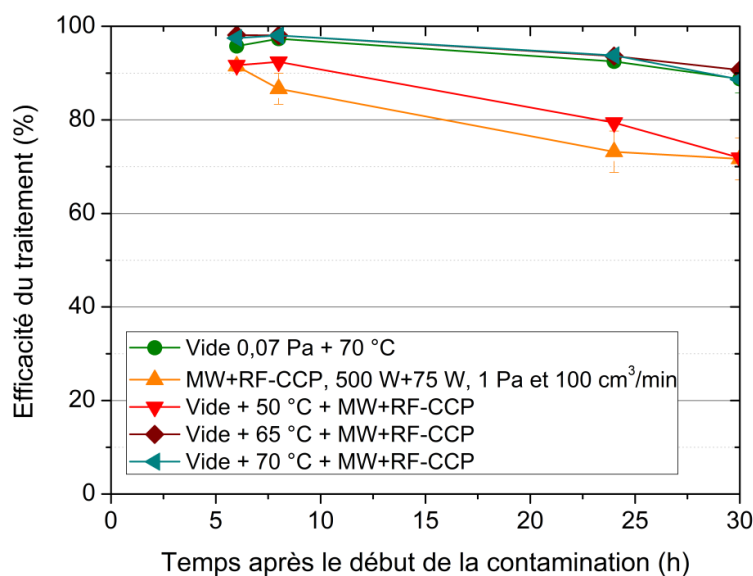


Figure 129 : Évolution temporelle de l'efficacité du traitement pour décontaminer le HF d'un FOUP pour le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C, le couplage MW+RF-CCP à 500 W+75 W, 1 Pa d'argon, 100 cm<sup>3</sup>/min et le couplage des deux solutions à 50, 65 et 70 °C

Ces résultats, en particulier le vide + 50 °C + MW+RF-CCP, tendent à confirmer l'hypothèse précédente de l'effet thermique comme origine de la décontamination du HF du FOUP. En effet, ses évolutions temporelles de la température et de l'efficacité sont similaires à celles obtenues en vide 0,05 Pa + 50 °C de la partie précédente (Figure 127). Cela signifie que le traitement par plasma d'argon n'apporte pas d'effets supplémentaires que celui thermique dans la décontamination du HF des FOUPs dans nos conditions. Ainsi, même si la température est maintenue à 70 °C durant le traitement

et que le plasma MW+RF-CCP est allumé, ce qui correspond quasiment à vide + 70 °C + MW+RF-CCP, l'évolution temporelle de l'efficacité serait équivalente à celle en vide 0,07 Pa + 70 °C.

En résumé, la décontamination du HF d'un FOUP semble limitée par la diffusion du HF dans les polymères du FOUP. Cette diffusion dépend principalement de la température des polymères et celle-ci doit être contrôlée pour ne pas nuire au FOUP. Aucun traitement testé dans cette étude n'a alors donné une meilleure efficacité de décontamination du HF d'un FOUP que celle en vide 0,07 Pa + 70 °C.

### **III. Conclusion du chapitre**

Nous avons commencé ce chapitre en présentant le protocole de contamination développé à partir de la littérature et appliqué au laboratoire. Ce protocole a pour but de contaminer un FOUP au HF en phase gazeuse. Pour cela, de l'acide fluorhydrique est déposé sur une coupelle en PTFE qui est placée dans le FOUP fermé. L'évaporation de l'acide fluorhydrique, qui survient à température ambiante, provoque ainsi la contamination du FOUP par du HF en phase gazeuse. La concentration absolue du HF dans le FOUP, un appareil de mesure Tiger-i 2000 HF (Tiger Optics) est utilisé.

Une fois le protocole défini, nous l'avons appliqué sur quatre FOUPs. Cela nous a permis, d'une part, de valider le protocole et, d'autre part, de définir l'efficacité du traitement à partir de l'évolution temporelle de la concentration normalisée du HF d'un FOUP non-traité. En effet, l'évolution temporelle de l'efficacité du traitement a ensuite été utilisée pour évaluer les solutions de décontamination moléculaire.

De manière générale, cette évolution temporelle de l'efficacité montre une décroissance qui s'explique par le HF piégé en volume des polymères du FOUP. Même avec un protocole contaminant en proche surface, le HF diffuse dans les polymères du FOUP. Lorsque le FOUP est traité, le HF est retiré de l'atmosphère et plus ou moins de la surface du FOUP selon le procédé de traitement. Le gradient de concentration du HF entre l'atmosphère du FOUP et les polymères provoque sa diffusion. Ainsi la concentration du HF dans l'atmosphère du FOUP remonte, par conséquent l'efficacité du traitement diminue.

La comparaison de l'efficacité des traitements par plasma (MW, RF-CCP et MW+RF-CCP) est cohérente avec la caractérisation et le classement de ces sources sur critères plasma effectué dans le Chapitre 3. En effet, les résultats montrent que le FOUP est mieux décontaminé en MW+RF-CCP. Notre hypothèse se base sur une meilleure homogénéité spatiale ainsi qu'un flux et une énergie cinétique moyenne des ions sur les parois plus élevés, dans cette configuration à deux sources fonctionnant simultanément. Par la suite, nous avons conservé uniquement la solution MW+RF-CCP.

La comparaison de l'efficacité du traitement MW+RF-CCP avec les solutions actuellement utilisées dans l'industrie de la microélectronique est importante car elle a permis de situer l'efficacité du procédé plasma par rapport à ceux existants. Les résultats montrent que le vide avec chauffage à 70 °C est la solution qui retire le plus de HF piégé en volume des polymères. Cela s'explique par une diffusion accrue du HF dans les polymères à 70 °C. À l'inverse, le traitement par vide seul est le moins efficace, il retire peu le HF de la surface et encore moins celui piégé en volume. À partir de ces résultats, nous avons étudié les influences du gaz utilisé lors du traitement par plasma, de la pression et de la température. Nous avons aussi effectué un traitement en couplant le chauffage infrarouge et le procédé plasma MW+RF-CCP.

Pour étudier l'influence du gaz plasmagène, nous avons comparé l'efficacité de l'argon, d'un mélange Ar + 10 % O<sub>2</sub> et d'un autre He + 2 % O<sub>2</sub>. Alors que l'efficacité est équivalente en argon et avec le mélange Ar + O<sub>2</sub>, elle est inférieure avec le mélange He + O<sub>2</sub>. Les grandeurs du plasma étant similaires entre l'argon et le mélange Ar + O<sub>2</sub>, nous en avons déduit que l'oxygène radicalaire ne semble pas agir sur l'efficacité de décontamination du HF. Concernant le mélange He + O<sub>2</sub>, nous pensons que le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP sont plus faibles que pour les deux autres gaz. Le gaz utilisé a donc un effet sur l'efficacité de décontamination du HF mais parmi les deux mélanges essayés, aucun n'a donné une meilleure efficacité que celle de l'argon. Tester un gaz réducteur comme H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O serait intéressant car le HF est un composé inorganique.

L'influence de la pression a été analysée pour les traitements par plasma (0,66, 1 et 5 Pa) et par vide avec chauffage à 70 °C (0,07 et 1 Pa). Dans les gammes de pression étudiées, l'influence de la pression sur l'efficacité de décontamination du HF d'un FOUP est négligeable.

L'étude de l'influence de la température a été effectuée avec deux traitements par chauffage infrarouge : un où la température de consigne est fixée à 50 °C et l'autre où la puissance est limitée à 8 % de la puissance nominale des lampes. L'objectif du second traitement est de simuler l'évolution temporelle de la température du traitement par plasma. L'efficacité de décontamination étant un peu supérieure à 50 °C et équivalente à 8 % à celle en MW+RF-CCP, les résultats tendent à montrer que la température est le facteur principal dans la décontamination du HF des FOUPs. La littérature souligne que le coefficient de diffusion du HF dans les polymères du FOUP est lié à la température par la loi d'Arrhenius. Notre hypothèse est qu'un plasma d'argon décontamine au travers de son effet thermique sur le FOUP. Cet effet est provoqué par les ions positifs qui ont une énergie cinétique inférieure à 10 eV et par le rayonnement infrarouge du plasma. En considérant l'effet thermique du rayonnement infrarouge négligeable devant celui des ions positifs (rayonnement discret), c'est la densité de flux et l'énergie cinétique moyenne des ions qui déterminent la décontamination du HF des FOUPs. Même si nous n'avons pas exposé leur évolution temporelle de la température, cette hypothèse explique les efficacités des traitements précédents (MW, RF-CCP, He + O<sub>2</sub> et influence de la pression).

La dernière partie a été consacrée au couplage des traitements chauffage infrarouge et MW+RF-CCP. Pour cela, après que la température de consigne soit obtenue, le chauffage infrarouge est arrêté, les conditions expérimentales sont modifiées et le traitement par plasma est initié. Ce traitement a été effectué à 50, 65 et 70 °C. Les résultats tendent à confirmer notre hypothèse précédente c'est-à-dire que le traitement par plasma d'argon n'apporte pas d'effets supplémentaires que celui thermique dans la décontamination du HF des FOUPs. Enfin, la décontamination du HF d'un FOUP semble limitée par la diffusion du HF dans les polymères du FOUP. Cette diffusion dépend principalement de la température des polymères et celle-ci doit être contrôlée pour ne pas dégrader le FOUP. La meilleure efficacité de décontamination du HF d'un FOUP est alors obtenue pour le traitement vide 0,07 Pa + 70 °C. Notons que cette étude a été réalisée avec du HF, contaminant moléculaire inorganique, et qu'elle n'est pas forcément transposable à d'autres contaminants.



# Bibliographie

- [1] NGUYEN T. Q. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. [en ligne]. Thèse de doctorat en Terre, Univers, Environnement. Université de Grenoble, 2012, 273 p. Format PDF. Disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00859687/document> (Consulté le 18/05/2015)
- [2] AMEGNONVO N., NGUYEN T. Q. *Évaluation des techniques de nettoyage des FOUPs contaminés en HF*. Document confidentiel présenté en interne.
- [3] GONZÁLEZ-AGUIRRE P. *Molecular contamination and FOUPs: Comparison of sorption and outgassing ability of the different Entegris FOUPs materials*. [en ligne]. LETI Innovations days, 25/06/2013, Grenoble. Disponible sur : [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCAQFjAAahUKEwjG177E5dPIAhXEthoKHX0xBo8&url=http%3A%2F%2Fwww.leti-innovationdays.com%2Fpresentations%2FAnnualReview%2FJ2SessionD%2F03\\_Gonzalez\\_MolecularContaminationAndFOUPsLetiInnovationsDaysJune25th2013.pdf%3FPHPSSESSIONID%3Df7b640026ea14ad29a39a245618e010d&usq=AFQjCNGJZt3hG1ShXvjsFWg3xXh5c0IRrw&cad=rja](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CCAQFjAAahUKEwjG177E5dPIAhXEthoKHX0xBo8&url=http%3A%2F%2Fwww.leti-innovationdays.com%2Fpresentations%2FAnnualReview%2FJ2SessionD%2F03_Gonzalez_MolecularContaminationAndFOUPsLetiInnovationsDaysJune25th2013.pdf%3FPHPSSESSIONID%3Df7b640026ea14ad29a39a245618e010d&usq=AFQjCNGJZt3hG1ShXvjsFWg3xXh5c0IRrw&cad=rja) (Consulté le 15/07/2015)
- [4] NGUYEN T. Q., FONTAINE H., BORDE Y., *et al.* Identification and quantification of FOUP molecular contaminants inducing defects in integrated circuits manufacturing. *Microelectronic Engineering*, 2013 ; vol. 105, p. 124-129.
- [5] FONTAINE H., FELDIS H., DANIEL A. *Impact of the Volatile Acid Contaminants on Cu Interconnects Electrical Performances*. [en ligne]. 216th ECS Meeting, The Electrochemical Society, du 04 au 09/10/2009, Vienne. Abstract 2067. Disponible sur : <http://ma.ecsdl.org/content/MA2009-02/24/2067.full.pdf> (Consulté le 16/07/2015)
- [6] FONTAINE H., VEILLEROT M., DANIEL A. Deposition Behavior of Volatile Acidic Contaminants on Metallic Interconnect Surfaces. *Solid State Phenomena*, 2005 ; vol. 103-104, p. 365-368.
- [7] FONTAINE H., VEILLEROT M. Plastic containers contamination by volatile acids : accumulation, release and transfer to Cu-surfaces during wafers storage. *Solid State Phenomena*, 2008 ; vol. 134, p. 251-254.
- [8] BEARDA T., MERTENS P. W., BEAUDOIN S. P. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology 2<sup>nd</sup> edition*. ed K A Reinhardt and W Kern, Norwich, NY: William Andrew Inc, 2008, p. 93-164.

# Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous avons utilisé un réacteur prototype, appelé prototype PAUD, conçu dans le cadre d'un projet collaboratif soutenu par Bpifrance. Il est capable de générer, à partir de différentes sources radiofréquence et micro-onde, des plasmas à basse pression pour la décontamination moléculaire des Front Opening Unified Pods (FOUPs). Ce prototype a été caractérisé expérimentalement à l'aide d'une sonde de Langmuir et d'un spectromètre optique multifibre. Le laboratoire LAPLACE, partenaire du projet, a quant à lui développé un modèle multi-fluide 2D du réacteur pour pouvoir compléter l'étude et la compréhension des plasmas générés. La caractérisation du plasma a été effectuée pour trois sources : une source radiofréquence à couplage inductif RF-ICP, une source micro-onde MW et une source radiofréquence à couplage capacitif RF-CCP. Elles ont été étudiées sous plusieurs conditions expérimentales notamment en fonction de la puissance, du flux de gaz et de la pression. Une configuration combinant la source micro-onde MW et la source radiofréquence à couplage capacitif RF-CCP a été également étudiée. Cette caractérisation du plasma a permis d'optimiser les conditions expérimentales du plasma créé dans chaque configuration de sources. Un protocole de Contamination Moléculaire Aéroportée (AMC) a finalement été développé pour étudier la décontamination par plasma de FOUPs contaminés au fluorure d'hydrogène (HF). L'efficacité de décontamination du HF des FOUPs par plasma a aussi pu être comparée avec des solutions industrielles actuelles de décontamination.

Dans le Chapitre 1, nous avons abordé globalement le contexte et la problématique puis nous avons approfondi trois points : les FOUPs, l'AMC et sa décontamination, les plasmas hors-équilibre à basse pression. Cette analyse nous a permis de voir que l'AMC concerne une trentaine de molécules, organiques et inorganiques. La contamination produite induit de nombreux effets néfastes sur les substrats de silicium provoquant des pertes économiques pour le fabricant. Dans le contexte de la microélectronique, l'AMC survient par contamination croisée entre le FOUP et les substrats lors des temps d'attente. Pour limiter cette contamination croisée, des systèmes de décontamination moléculaire de FOUPs ont été développés. Les technologies utilisées dans ces systèmes sont le vide, le chauffage infrarouge et l'eau chaude déionisée. Les plasmas hors-équilibre à basse pression sont très répandus dans le domaine de la microélectronique mais ils ne sont pas utilisés à ce jour pour la décontamination moléculaire des FOUPs. Pourtant, ces plasmas à basse pression pourraient interagir avec les polymères présents à travers leurs nombreuses particules et leur rayonnement. Parmi les applications des plasmas à basse pression, le nettoyage de surface pour éliminer les contaminants organiques et inorganiques existe. Il est en effet possible de retirer les contaminants par pulvérisation

avec un gaz noble, par oxydation ou par réduction. Dans le cas de surfaces organiques fragiles comme les FOUPs, il faut limiter la production de radicaux libres oxydants et le rayonnement ultraviolet.

Dans le Chapitre 2, le prototype PAUD et les trois outils de diagnostic ont été décrits. Le prototype PAUD est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de 50 cm de diamètre sur 40 cm de haut et d'un tube en quartz traversant l'enceinte en son centre. La pression dans l'enceinte, mesurée par des jauges, est abaissée à  $10^{-3}$  Pa par des pompes primaire et turbomoléculaire. Trois débitmètres sont utilisés pour contrôler le flux d'un ou plusieurs gaz dans la chambre de traitement. Pour générer un plasma dans l'enceinte, nous disposons d'un générateur radiofréquence 13,56 MHz (RF) et d'un générateur micro-onde 2,45 GHz (MW). Le plasma peut être créé par couplage inductif (RF-ICP) ou par couplage micro-onde (MW) en partie supérieure et par couplage capacitif (RF-CCP) en partie inférieure. Il est aussi possible de faire fonctionner simultanément les sources MW et RF-CCP pour obtenir une configuration MW+RF-CCP. En plus des sources plasma, deux lampes infrarouges peuvent être mises en place pour chauffer le FOUP comme dans les systèmes de décontamination actuels.

Les trois outils de diagnostic décrits et utilisés pour caractériser les plasmas générés sont la sonde de Langmuir, la spectroscopie d'émission optique et la modélisation multi-fluide 2D. Nous avons choisi d'employer le logiciel ALP System™. Dans nos conditions expérimentales, il applique la méthode Orbital Motion Limited (OML) pour obtenir le courant électronique à partir de la soustraction du courant ionique au courant total collecté puis la méthode de Druyvesteyn pour extraire la Fonction de Distribution en Énergie des Électrons (FDEE). La densité électronique et l'énergie cinétique moyenne des électrons sont déterminées à partir de la FDEE. Concernant la spectroscopie d'émission optique, nous avons développé un modèle couronne étendu appelé MOD0D. En sélectionnant les quotients des intensités des raies suivantes 454,51 nm / 425,94 nm, 794,82 nm / 750,39 nm et 811,53 nm / 750,39 nm, le modèle MOD0D devait permettre de déterminer respectivement l'énergie cinétique moyenne des électrons et les densités des états métastables atomiques  $1s_3$  et  $1s_5$ . D'après les études effectuées, nous en avons déduit que le quotient 454,51 nm / 425,94 nm permet effectivement la détermination de l'énergie cinétique moyenne des électrons et ce sur une large gamme (jusqu'à 12 eV). Par contre, nous avons vu que la pression, au travers des sections efficaces, et la FDEE ont des influences importantes sur la détermination de l'énergie cinétique moyenne à partir de ce quotient. La détermination des densités des états métastables  $1s_3$  et  $1s_5$  est très influencée respectivement par le peuplement des états radiatifs atomiques  $2p_4$  et  $2p_9$  depuis l'état fondamental atomique. La prise en compte du peuplement de l'état  $2p_4$  par impact électronique depuis l'état fondamental est problématique puisqu'il faut que  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,8, +\infty[$  alors qu'expérimentalement, nous avons  $\frac{d\phi_{794,82}}{d\phi_{750,39}} \in [0,3,1]$ . En conséquence la détermination de la densité de l'état métastable atomique  $1s_3$  n'est pas pertinente et fiable. En revanche, le modèle MOD0D permet de déterminer correctement la

densité de l'état métastable  $1s_5$  en prenant en compte le peuplement depuis l'état fondamental et en utilisant la FDEE et l'énergie cinétique moyenne issues des mesures de sonde de Langmuir. Le modèle MOD0D a aussi montré que l'intensité d'émission à 750,39 nm est, dans nos conditions expérimentales, proportionnelle à la pression ( $n_0$ ), à la FDEE, à la densité électronique et à l'énergie cinétique moyenne des électrons. À même pression, l'émission à 750,39 nm dépend majoritairement des propriétés des électrons. Par la suite, nous avons retenu cette émission pour étudier globalement le plasma. Le code Magma, qui a été développé au laboratoire LAPLACE à Toulouse, est un modèle multi-fluide bidimensionnel à géométrie cylindrique. Ce modèle a été utilisé pour simuler les sources RF-ICP et RF-CCP ainsi que l'association de deux sources fonctionnant simultanément. Il consiste en une description auto-cohérente du couplage entre le champ électrique et le transport des particules chargées. Le code Magma permet ainsi d'obtenir le potentiel, le champ électrique, les termes de créations des particules, les densités (électronique, ionique et espèces excitées), le flux et l'énergie des particules.

Le Chapitre 3 est divisé en deux parties : la caractérisation du plasma sans FOUP et avec FOUP. Les deux caractérisations ont été effectuées en présence d'argon. La caractérisation du plasma sans FOUP est orientée sur la compréhension du plasma créé par les sources RF-ICP, MW et RF-CCP. Les sources RF-ICP et MW génèrent un plasma contrôlé par diffusion ambipolaire présentant des décroissances axiales et radiales de la densité électronique et de la température électronique. Une différence entre les deux sources a été observée : l'énergie cinétique moyenne en configuration MW est inférieure à celle en configuration RF-ICP pour les mêmes conditions expérimentales. Selon notre hypothèse, cela provient de l'ionisation par impact électronique qui, en configuration RF-ICP, s'effectue majoritairement depuis l'état fondamental atomique tandis qu'en configuration MW, elle s'effectue principalement en deux étapes depuis les états  $1s$  et  $2p$  de l'argon. Les deux sources ont un comportement similaire lorsque la puissance ou la pression varient, mais des différences apparaissent lorsque le flux de gaz est le paramètre variable. En effet l'augmentation du flux a peu d'influence en configuration MW tandis qu'en configuration RF-ICP, il tend à engendrer une diminution des caractéristiques du plasma. Ces observations ont été interprétées et un bon accord a été observé lors de la comparaison avec la littérature.

La source RF-CCP est différente des deux autres sources. D'une part, le plasma est généré directement dans l'enceinte, entre l'électrode (isolée du réacteur) située au fond du réacteur et les parois du réacteur qui sont reliées à la terre. D'autre part, selon la pression, le mode de chauffage et la FDEE peuvent être différents. En-dessous de 5 Pa, le mode de chauffage est stochastique, la FDEE est de type Maxwell-Boltzmann à deux températures. À partir de 5 Pa, le mode de chauffage est ohmique, la FDEE est de type Maxwell-Boltzmann puis Druyvesteyn lorsque la pression continue d'augmenter. Selon le mode de chauffage, le plasma est plus ou moins contrôlé par la diffusion ambipolaire. Les décroissances axiales et radiales de la densité et de la température électronique sont plus faibles que

celles des deux autres sources, le plasma est plus homogène. Lorsque la pression augmente et que la transition de mode de chauffage survient, la densité électronique s'accroît jusqu'à 5 Pa puis chute et l'énergie cinétique moyenne des électrons augmente avec la pression jusqu'à 20 Pa. D'après les résultats obtenus, les conditions expérimentales identifiées **sans FOUP** sont les suivantes dans chaque configuration de source :

- en RF-ICP            500 à 1000 W, à  $p < 5$  Pa et flux  $< 100$  cm<sup>3</sup>/min ;
- en MW                à 500 W,  $p < 2,5$  Pa et flux = 100 cm<sup>3</sup>/min ;
- en RF-CCP          à 150 W,  $p < 5$  Pa et flux  $< 200$  cm<sup>3</sup>/min.

Nous avons ensuite abordé la caractérisation avec FOUP en montrant que la sonde de Langmuir mesure une énergie cinétique moyenne des électrons trop élevée. Ce problème rencontré en RF-ICP et en RF-CCP, provient selon nous des perturbations engendrées par le passage usiné pour effectuer les mesures de sonde dans le FOUP. Grâce au rapport 454,51 nm / 425,94 nm et à la modélisation multi-fluide 2D, nous avons montré pour ces deux sources que l'énergie cinétique moyenne est équivalente avec et sans FOUP. La présence d'un FOUP dans l'enceinte ne modifie pas ou peu les caractéristiques du plasma. Ainsi la caractérisation effectuée sans FOUP est transposable à celle avec FOUP. Toutefois, lors de la comparaison des sources sur les gammes de fonctionnement, nous avons remarqué que la variation de la densité électronique avec FOUP pour certaines conditions expérimentales peut différer entre avec et sans FOUP, en particulier en configuration MW. La caractérisation avec FOUP nous a surtout permis d'évaluer les conditions expérimentales les plus favorables pour chaque source et de retenir une solution. En présence d'un FOUP, le couplage MW+RF-CCP a également été étudié. D'après les résultats obtenus, les conditions expérimentales les plus favorables **avec FOUP** en vue d'une application de décontamination sont :

- RF-ICP à 500 W, 5 Pa et 200 cm<sup>3</sup>/min ;
- MW à 500 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min ;
- RF-CCP à 100 W, 1 Pa et 200 cm<sup>3</sup>/min ;
- MW+RF-CCP à 500 W+100 W, 1 Pa et 100 cm<sup>3</sup>/min.

La source MW est intéressante car elle présente une densité électronique importante ( $9.10^{15}$  m<sup>-3</sup> contre  $2,6.10^{15}$  m<sup>-3</sup> en RF-CCP et  $5,7.10^{14}$  m<sup>-3</sup> en RF-ICP), mais avec un plasma de diffusion inhomogène. La source RF-CCP est également intéressante car le flux et l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois du FOUP peuvent être contrôlés par la tension appliquée et le plasma est plus homogène que dans le cas de la configuration MW. Finalement, le couplage MW+RF-CCP est le meilleur compromis. Il crée une densité électronique équivalente à celle obtenue en configuration MW ( $8,3.10^{15}$  m<sup>-3</sup> contre  $9.10^{15}$  m<sup>-3</sup> en MW), l'homogénéité du plasma est meilleure qu'en configuration RF-CCP. Le couplage MW+RF-CCP présente l'avantage majeur de pouvoir contrôler le flux d'ions sur les parois avec la source MW indépendamment de l'énergie cinétique moyenne des ions sur les parois contrôlée par la source RF-CCP. Le couplage MW+RF-CCP a été testé pour deux puissances MW :

250 et 500 W. Il faudrait le caractériser pour des puissances MW supérieures, toujours avec plusieurs puissances RF-CCP, en veillant à limiter l'énergie des ions sur les parois du FOUP pour ne pas l'endommager.

Dans le Chapitre 4, nous avons exposé le protocole de contamination moléculaire des FOUPs mis en place au laboratoire. Ce protocole, adapté de la littérature, permet de contaminer en proche surface un FOUP vide au fluorure d'hydrogène (HF). Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution temporelle de la concentration du HF dans l'atmosphère du FOUP. La concentration du HF présente une décroissance temporelle caractéristique de son adsorption par les polymères du FOUP. Concordante avec la littérature, l'évolution temporelle de la concentration du HF dans l'atmosphère du FOUP permet de définir l'efficacité de décontamination du HF des FOUPs. Cette grandeur permet l'analyse et la comparaison de l'efficacité de plusieurs procédés de décontamination. En premier lieu, trois des procédés plasma abordés dans le Chapitre 3 ont été comparés : les sources MW, RF-CCP et le couplage MW+RF-CCP. Le couplage MW+RF-CCP est la solution la plus efficace des trois solutions de décontamination par procédé plasma. Les résultats obtenus confirment les caractérisations plasmas du Chapitre 3. Les sources MW et RF-CCP montrent une efficacité de décontamination semblable. L'efficacité du couplage MW+RF-CCP est inférieure de 13 % à la meilleure des solutions de décontamination actuelles : le vide avec chauffage infrarouge à 70 °C. C'est un résultat prometteur. En effet, avec une puissance MW plus importante et un autre gaz, le traitement pourrait être plus efficace.

Des essais ont été réalisés pour étudier les influences du gaz, de la pression et de la température sur l'efficacité de décontamination du HF des FOUPs. Les deux mélanges testés Ar + 10 % O<sub>2</sub> et He + 2 % O<sub>2</sub> n'ont pas montré une meilleure efficacité que l'argon pur en configuration MW+RF-CCP. Des essais avec un gaz réducteur (H<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O) semblent être une perspective intéressante car le HF est une molécule inorganique. Les efficacités pour différentes pressions dans le cas de traitements par plasma MW+RF-CCP (0,66, 1 et 5 Pa) et par vide avec chauffage à 70 °C (0,07 et 1 Pa) sont similaires. La pression n'a pas d'influence sur la décontamination du HF des FOUPs sur les gammes de pression étudiées.

La température est facteur important pour la décontamination du HF d'un FOUP. En effet, la décontamination d'un FOUP dépend fortement de la diffusion du HF dans les polymères et cette diffusion est liée à la température par la loi d'Arrhenius. Ceci est bien vérifié par nos tests avec différentes température de consigne (50 et 70 °C) et avec une puissance de chauffage limitée à 8 % de la puissance nominale. Ce dernier cas simulant la variation temporelle de la température obtenue en MW+RF-CCP, nos résultats montrent que les traitements par plasma d'argon décontaminent le HF des FOUPs principalement par effet thermique. Cet effet thermique est induit par les ions positifs et par le rayonnement infrarouge du plasma. En considérant l'effet thermique du rayonnement infrarouge négligeable devant celui des ions positifs (rayonnement discret), c'est la densité de flux et l'énergie

cinétique moyenne des ions qui déterminent la décontamination des FOUPs. Cette hypothèse explique par ailleurs les résultats obtenus précédemment. L'association des sources MW+RF-CCP et du chauffage infrarouge a été faite pour trois températures de consigne : 50, 65 et 70 °C. Les résultats obtenus confirment notre hypothèse en montrant que le traitement par plasma d'argon n'apporte pas d'effets supplémentaires que celui thermique dans la décontamination du HF des FOUPs.

La décontamination d'un FOUP semble limitée par la diffusion du HF dans les polymères du FOUP. Cette diffusion dépend principalement de la température des polymères et celle-ci doit être bien contrôlée pour ne pas dégrader le FOUP. La meilleure efficacité de décontamination d'un FOUP est obtenue pour le traitement de référence vide avec chauffage infrarouge à 70 °C. Le traitement par plasma MW+RF-CCP en argon n'atteint pas cette efficacité (-13 %) dans les conditions expérimentales étudiées. D'autres conditions expérimentales (gaz, puissances MW) pourraient apporter un gain significatif au traitement actuel. La prochaine partie développera les études complémentaires et perspectives envisagées.



# Perspectives

Dans cette partie, nous allons exposer des axes d'amélioration et des points qui seraient intéressants d'étudier à la suite de ces travaux. Dans le Chapitre 4, nous avons étudié la décontamination du HF des FOUPs et nous avons déclaré que des gaz réducteurs pourraient être plus efficaces que des gaz oxydants. Il serait intéressant d'étudier la décontamination du HF des FOUPs en utilisant un mélange Ar + H<sub>2</sub> ou Ar + H<sub>2</sub>O. L'argon engendre le bombardement des ions positifs sur les parois du FOUP. Parallèlement, le dihydrogène se dissocie en hydrogène radicalaire qui peut mener à la formation de molécules volatiles. L'eau est également intéressante car, en plus de générer de l'hydrogène radicalaire, elle crée de l'oxygène radicalaire et de l'hydroxyle OH. D'autre part, rappelons que l'eau déionisée est utilisée pour la protonation de l'eau par un acide dans les systèmes de décontamination Brooks série M. Ainsi, il serait peut être possible d'obtenir une meilleure efficacité de décontamination avec la combinaison MW+RF-CCP mais avec un mélange Ar + H<sub>2</sub> ou Ar + H<sub>2</sub>O.

Pour optimiser l'efficacité de décontamination du HF des FOUPs du traitement par plasma MW+RF-CCP, nous pensons qu'il faudrait un flux d'ions positifs élevé avec une énergie cinétique inférieure à 10 eV sur les parois du FOUP. Il serait donc intéressant d'étudier le couplage MW+RF-CCP à des puissances MW supérieures à 500 W en mode "Continu" mais aussi dans le mode "Pulsé". Dans notre travail, la source MW est une source micro-onde basée sur un dispositif en guide d'ondes WR340 qui génère un plasma dans un tube en quartz situé au centre de la partie supérieure du réacteur. Une solution alternative serait d'utiliser des sources plasma coaxiales ECR (Electron Cyclotron Resonance). Un champ magnétique combiné à l'onde électromagnétique permet la création d'un plasma dans notre gamme de pression. Cette source a été conçue par SAIREM pour être auto-adaptée en faisant varier automatiquement la fréquence du générateur à état solide. Utilisées en multisources et alimentées à partir de générateurs à état solide de 200 W maximum (chacun), elles permettent de générer des plasmas de forte densité ( $> 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ) et homogènes. Elles ont été étudiées dans le cadre du projet PAUD. Il serait intéressant de les tester en complément de la source capacitive, dans une configuration multisource MW-ECR+RF-CCP, pour des essais de décontamination du HF des FOUPs.



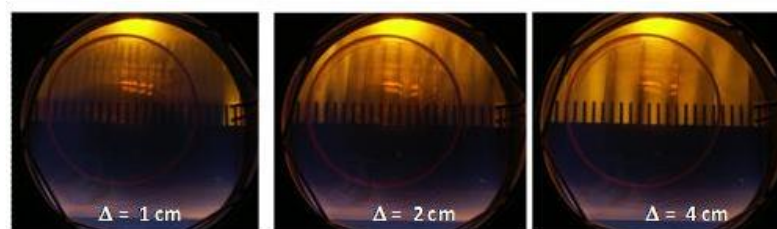


Pour améliorer la compréhension de la décontamination du HF des FOUPs par plasma, il serait intéressant d'effectuer des mesures de spectroscopie d'émission lors du traitement. Lors du traitement, il est important de maîtriser la décontamination du début à la fin du processus et de comprendre son évolution. Lorsque les contaminants moléculaires traversent le plasma, au fur et à mesure du traitement, ils sont soumis aux collisions avec les électrons et peuvent donc être dissociés, excités ou ionisés. Si les particules sont excitées à des états radiatifs, la spectroscopie d'émission pourrait permettre leur observation et ainsi une meilleure compréhension du phénomène de décontamination, notamment son évolution temporelle.

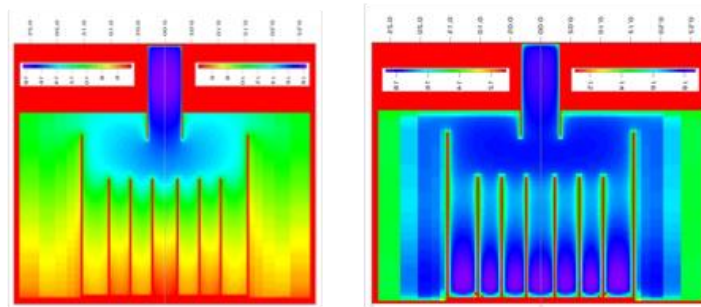
Dans ce manuscrit, nous avons évoqué la limitation de l'énergie cinétique des ions sur les parois du FOUP pour éviter de l'endommager. À l'aide d'un microscope confocale à champ étendu en lumière blanche (Altimet Altisurf© 520), nous avons effectué quelques mesures de rugosité d'échantillons de polycarbonate après des traitements par plasma. Ces mesures avaient pour but de contrôler l'état de surface des polymères traités par plasma. Il serait intéressant de systématiser ces mesures (avant et après traitement) d'autant plus si le plasma contient de l'oxygène ou de l'hydrogène radicalaires.

Dans nos travaux, les études de décontamination des FOUPs ont été effectuées avec du HF, contaminant moléculaire inorganique. Ce contaminant pose de nombreux problèmes dans le domaine de la microélectronique et il est donc représentatif des contaminants à retirer des FOUPs. De plus, les études effectuées avec le HF sont peut-être transposables à des contaminants similaires comme le HCl et le HBr. Toutefois, les contaminants moléculaires organiques ont des dimensions et des propriétés chimiques différentes de celles des contaminants moléculaires inorganiques. Il serait donc intéressant de pouvoir effectuer les mêmes études d'efficacité à partir de contaminants moléculaires organiques. Pour cela, il faudrait définir un protocole de contamination adapté aux molécules organiques et disposer d'une technique de quantification avant et après traitement de manière à évaluer une efficacité de traitement.

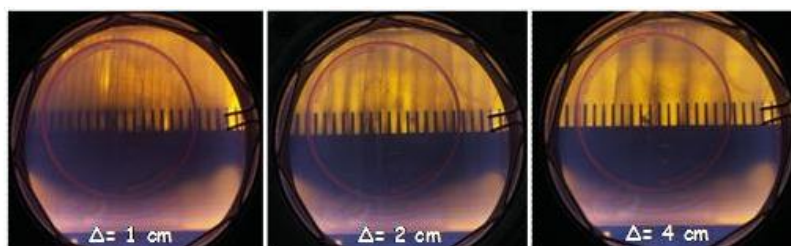
Dans ce manuscrit, nous n'avons pas caractérisé le plasma en présence de substrats à l'intérieur du FOUP. Cependant, des essais ont été réalisés. FOUP ouvert, l'influence de la distance  $\Delta$  entre les substrats a été observé dans le cas d'une configuration MW seule, RF-CCP seule et du couplage MW+RF-CCP qui est représenté ci-dessous pour des distances de 1, 2 et 4 cm.



Nous pouvons observer la pénétration du plasma entre les substrats en fonction de la distance qui les sépare. Néanmoins il faudrait faire une étude complète qui permettrait, à partir de mesures optiques, de déterminer les influences du type de source sur le développement du plasma et de la distance entre les substrats. L'établissement d'un protocole de contamination et de quantification de la contamination sur les substrats permettrait ensuite de caractériser l'efficacité de traitement des substrats par plasma. Une analyse de la surface des substrats permettrait de constater d'éventuelles modifications de leur surface. Il serait également important de coupler ces travaux avec les résultats de la modélisation. Des simulations (laboratoire LAPLACE) ont été effectuées FOUP ouvert en présence de substrats espacés de 4 cm. Deux distributions spatiales de la densité électronique sont présentées ci-dessous : pour une source unique en position supérieure à gauche et pour deux sources fonctionnant simultanément (dont la source RF-CCP en partie inférieure) à droite. Ces distributions de la densité électronique montrent que l'association des deux sources engendre une pénétration complète du plasma lorsque les substrats sont séparés de 4 cm et donc que deux sources simultanées favorisent le développement du plasma entre les substrats.



Des essais ont aussi été réalisés FOUP fermé en présence de substrats. Cette configuration est possible uniquement avec la source RF-CCP seule. Elle s'effectue en injectant le gaz à l'intérieur du FOUP par le filtre et en pompant l'enceinte, le gaz est alors évacué au travers des fuites d'étanchéité du FOUP. Nous avons observé qu'il est possible de créer un plasma à l'intérieur du FOUP fermé. L'influence de la distance  $\Delta$  entre les substrats a également été étudiée dans le cas de la seule configuration possible (RF-CCP). Ces essais sont représentés ci-dessous pour des distances de 1, 2 et 4 cm.



Dans ce cas aussi, il faudrait faire une étude complète qui permettrait, à partir de mesures optiques, de déterminer l'influence de la distance entre les substrats. L'efficacité de traitement des substrats par plasma pourrait également être quantifiée ainsi qu'une analyse de la surface des substrats réalisée.

À l'heure actuelle, seul l'Adixen Pod Regenerator (APR) 4300 est capable de décontaminer un FOUP fermé avec ses substrats. Ce système industriel de décontamination utilise le vide secondaire sans chauffage infrarouge. La solution par plasma proposée devient donc un candidat potentiel à ce type d'application.





# Liste exhaustive des actes de conférence

---

- [1] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P., MIHAILOVA D., HAGELAAR G., BELENGUER P. Experimental and numerical characterization of an argon RF inductively coupled plasma for surface treatment. 40<sup>th</sup> IEEE International Conference on Plasma Sciences (ICOPS) tenue avec 19<sup>th</sup> IEEE Pulsed Power Conference (PPC), 2013 ; p. 351.
- [2] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. Spatial characterization of an inductively coupled plasma in argon with optical emission spectroscopy and Langmuir probe diagnostics for surface treatment purpose. 31<sup>st</sup> International Conference on Phenomena in Ionized Gas (ICPIG), 2013 ; p. 1.
- [3] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., BELENGUER P., GUILLOT P. Spatial distribution of electronic temperature, density and plasma emission in argon inductively coupled plasma for surface treatment. 19<sup>th</sup> International Vacuum Congress (IVC), 2013 ; p. 1421.
- [4] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. Comparison of plasma sources for surface treatment applications: radiofrequency inductively coupled and surface-wave microwave plasma sources. 41<sup>st</sup> IEEE International Conference on Plasma Sciences (ICOPS) tenue avec 20<sup>th</sup> International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS), 2014 ; p. 33.
- [5] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. Spatial characterization of a capacitively coupled plasma in argon at low pressure with double Langmuir probe and optical emission spectroscopy diagnostics. 20<sup>th</sup> International conference on gas discharges and their applications, 2014 ; p. 1.
- [6] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. The influence of the Electron Energy Distribution Function (EEDF) on the line-ratio method. 22<sup>th</sup> Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG), 2014 ; p. 422.
- [7] : LAURENT C., LO J., CAILLIER B., THERESE L., GUILLOT P. Caractérisation expérimentale d'un procédé plasma basse pression pour des applications de décontamination. 13<sup>ème</sup> Congrès de la Division Plasmas de la Société Française de Physique, 2014 ; p. 1.



**TITLE:** Experimental characterization and optimization of plasma processes for the decontamination of the AMC (Airborne Molecular Contamination)

### **SUMMARY**

Airborne Molecular Contamination is one of the major problems in fabs because it degrades the wafers and the masks reducing the yield of production of components. Specialized boxes (called pods) used for wafers transport and storage are identified as AMC cross contamination source. Therefore, it is essential to have an efficient and fast decontamination process of pods. As part of this thesis, several decontamination solutions by plasmas have been studied. Plasmas were generated in four energetic coupling using radiofrequency (13.56 MHz) and microwave (2.45 GHz) excitation. They have been characterized with a Langmuir probe and an optical spectrometer under different experimental conditions. Finally, a protocol of contamination with hydrogen fluoride was developed in order to evaluate and compare the decontamination efficiency of plasma processes with those used nowadays.

**KEYWORDS:** AMC, low-pressure processes, non-equilibrium plasmas, radiofrequency, microwave, Langmuir probe, emission spectroscopy, decontamination, FOUP.



**AUTEUR :** Christopher LAURENT

**TITRE :** Caractérisation expérimentale et optimisation de procédés plasma pour la décontamination de l'AMC (Contamination Moléculaire Aéroportée)

**DIRECTEUR DE THÈSE :** Philippe GUILLOT

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :** Albi le 19/12/2016

---

**RÉSUMÉ en français**

Un problème majeur en microélectronique est la contamination moléculaire aéroportée qui dégrade les substrats et les masques diminuant le rendement de production des composants. L'utilisation de boîtes de transport en polymères pour le stockage des substrats favorise la contamination moléculaire croisée entre les deux éléments. Il est alors primordial d'avoir un procédé de décontamination des boîtes efficace et rapide. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs solutions de décontamination par plasmas ont été étudiées. Les plasmas étaient générés selon quatre couplages énergétiques en utilisant des excitations radiofréquence (13,56 MHz) et micro-onde (2,45 GHz). Ils étaient caractérisés avec une sonde de Langmuir et un spectromètre optique sous différentes conditions expérimentales. Enfin, un protocole de contamination au fluorure d'hydrogène a été développé pour évaluer et comparer l'efficacité de décontamination des procédés plasma à ceux utilisés actuellement en microélectronique.

---

**MOTS-CLÉS :** AMC, procédés basse pression, plasmas hors-équilibre, radiofréquence, micro-onde, sonde de Langmuir, spectroscopie d'émission, décontamination, FOUP.

**DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :** Ingénierie des Plasmas

**INTITULÉ ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :** Laboratoire Diagnostic des Plasmas Hors Équilibre (DPHE), Institut National Universitaire Champollion, Place de Verdun, 81012 Albi