

Université de Montréal

CONCEPTION ET CARACTÉRISATION D'UN MAGNÉTOPLASMA  
PRODUIT PAR UNE ONDE DE SURFACE POUR LA  
PULVÉRISATION D'ÉCHANTILLONS SOLIDES

par

Louis Philippe Massé

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)  
En physique

Décembre, 2001

© Louis Philippe Massé



QC

3

U54

2002

v. 008



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

« Conception et caractérisation d'un magnétoplasma produit par une onde de surface pour la pulvérisation d'échantillons solides »

présenté par :  
Louis Philippe Massé

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

M. Sjoerd Roorda	Président du jury
Mme Joëlle Margot	Directrice de recherche
M. Joseph Hubert	Codirecteur de recherche
M. Michel Bertrand	Membre du jury
M. Guy Ross	Examineur externe

Thèse acceptée le :

# SOMMAIRE

Suite à l'extraordinaire explosion de l'informatique de la dernière décennie, la science et la technologie des matériaux ont pris un essor extraordinaire. Par exemple, il est devenu crucial de concevoir des matériaux à haut degré de pureté. Ce besoin a fortement motivé le développement de méthodes d'analyse de solides. Traditionnellement, la méthode adoptée est l'analyse par torche ICP, mais pour de nombreuses raisons, dont la lenteur de cette méthode, la communauté scientifique oeuvrant en chimie analytique recherche des techniques d'analyse de solides directes, rapides et plus sensibles. Parmi les voies possibles, on trouve les méthodes basées sur la pulvérisation par plasma.

Dans ce contexte, nous avons étudié la possibilité et la pertinence d'utiliser un magnétoplasma entretenu par une onde de surface pour pulvériser des solides dans le but de les analyser. Nos travaux portent principalement sur l'étude du comportement du plasma lors de la pulvérisation. Nous avons montré que la pulvérisation affecte la décharge de diverses façons. En premier lieu, la concentration d'espèces provenant du matériau pulvérisé dans le plasma augmente avec la tension de polarisation. De plus, la concentration d'espèces pulvérisées diminue lorsque la pression croît, possiblement à cause du redépôt. Nous avons aussi montré qu'il était possible de pulvériser des solides isolants en exploitant le phénomène d'autopolarisation dû à l'application d'une tension RF. Nous avons aussi étudié l'effet de la pulvérisation sur la température et la densité électronique. Ainsi, lors de la pulvérisation de métaux tels que le cuivre, la température électronique diminue lorsque la tension de polarisation augmente. Ceci est attribuable à l'augmentation de la densité d'espèces métalliques neutres facilement ionisables par impact électronique. Nous avons aussi noté que la densité électronique augmente avec la concentration d'espèces métalliques dans le plasma, ce qui résulte d'un meilleur bilan de puissance. Une étude des caractéristiques du plasma seul a révélé que le champ magnétique confine si bien le plasma que le maximum de densité électronique se trouve hors axe, plus exactement à la position radiale correspondant au rayon du cylindre diélectrique servant à former l'interface diélectrique-plasma dans la zone source du réacteur. Ce phénomène indique une très nette supériorité du coefficient de diffusion axial par rapport au coefficient de diffusion radial.

Notre réacteur a un potentiel intéressant pour l'analyse élémentaire de matériaux solides puisque le taux de pulvérisation y est élevé et que les espèces pulvérisées sont aisément excitées et ionisées par le plasma.

Mots-clefs : magnétoplasma, onde de surface, pulvérisation, argon, aluminium, cuivre, refroidissement.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>SOMMAIRE</b>	<b>III</b>
-----------------	------------

<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>V</b>
---------------------------	----------

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>IX</b>
---------------------------	-----------

<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>X</b>
--------------------------	----------

<b>LISTE DES SIGLES ET SYMBOLES</b>	<b>XVII</b>
-------------------------------------	-------------

<b>SIGLES</b>	<b>XVII</b>
---------------	-------------

<b>SYMBOLES</b>	<b>XVIII</b>
-----------------	--------------

<b>LETTRES GRECQUES</b>	<b>XX</b>
-------------------------	-----------

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>XXII</b>
----------------------	-------------

<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
-----------------------	----------

<b>1.1 PULVÉRISATION</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

1.1.1 HISTORIQUE	2
------------------	---

1.1.2 DESCRIPTION DE LA THÉORIE ACTUELLE DE LA PULVÉRISATION	4
--	---

1.1.3 APPLICATIONS DE LA PULVÉRISATION	11
--	----

<b>1.2</b>	<b>RÉACTEURS À PLASMA</b>	<b>16</b>
1.2.1	TYPES DE RÉACTEURS UTILISÉS POUR LA PULVÉRISATION	16
1.2.2	LES DIODES CC ET RF	17
1.2.3	LES SOURCES MAGNÉTRONS	22
1.2.4	LES SOURCES À HAUTE DENSITÉ	23
<b>1.3</b>	<b>ANALYSE ÉLÉMENTAIRE</b>	<b>31</b>
1.3.1	ANALYSE DIRECTE DES SOLIDES	32
1.3.2	ANALYSE PAR DÉCHARGE LUMINESCENTE	33
1.3.3	AUTRES MÉTHODES	36
<b>1.4</b>	<b>ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES</b>	<b>36</b>
<b>1.5</b>	<b>NOS OBJECTIFS</b>	<b>38</b>
<b>2</b>	<b><u>DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR</u></b>	<b>40</b>
<b>2.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>DESCRIPTION DU PLASMA</b>	<b>41</b>
2.2.1	ONDE DE SURFACE	41
2.2.2	ONDE DE SURFACE EN PRÉSENCE DE CHAMP MAGNÉTIQUE	44
2.2.3	RÉACTEUR RCE-5	57
<b>2.3</b>	<b>POLARISATION ET PORTE-ÉCHANTILLON</b>	<b>64</b>
2.3.1	POLARISATION EN COURANT CONTINU	65
2.3.2	POLARISATION EN RADIOFRÉQUENCE	70
2.3.3	CONCEPTION D'UN PORTE-ÉCHANTILLON	74
2.3.4	PORTE-ÉCHANTILLON SIMPLE	76
2.3.5	PORTE-ÉCHANTILLON MULTIPLE (PE-3)	80
<b>2.4</b>	<b>RÉSUMÉ</b>	<b>81</b>
<b>3</b>	<b><u>ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE</u></b>	<b>82</b>
<b>3.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>82</b>
3.1.1	UTILITÉ DE LA SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION	82
3.1.2	THÉORIE	83
<b>3.2</b>	<b>MONTAGE EXPÉRIMENTAL</b>	<b>87</b>
3.2.1	APPAREILLAGE	87

3.2.2	VISÉE RADIALE	89
3.2.3	VISÉE AXIALE	91
<b>3.3</b>	<b>CARACTÉRISATION DE LA DÉCHARGE</b>	<b>92</b>
3.3.1	INFLUENCE DE LA PRESSION	93
3.3.2	INFLUENCE DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE	95
3.3.3	EFFET DE LA PRÉSENCE D'UN PORTE-ÉCHANTILLON	96
3.3.4	EFFET DE LA GÉOMÉTRIE DE LA CHAMBRE	98
3.3.5	INFLUENCE DE LA PRÉSENCE D'IMPURETÉS	99
<b>3.4</b>	<b>CARACTÉRISATION DE LA PULVÉRISATION</b>	<b>101</b>
3.4.1	ÉVALUATION DU TAUX DE PULVÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE	101
3.4.2	INFLUENCE DE LA TENSION DE POLARISATION	102
3.4.3	INFLUENCE DE LA PRESSION	106
3.4.4	ÉVOLUTION TEMPORELLE DES SPECTRES	110
<b>3.5</b>	<b>PULVÉRISATION EN POLARISATION RF</b>	<b>111</b>
3.5.1	POLARISATION RF D'ÉCHANTILLONS MÉTALLIQUES	111
3.5.2	POLARISATION RF D'ISOLANTS	113
<b>3.6</b>	<b>DISCUSSION</b>	<b>114</b>
3.6.1	BAISSE DE LA TEMPÉRATURE ÉLECTRONIQUE	114
3.6.2	MÉCANISMES D'EXCITATION ET D'IONISATION	114
3.6.3	MODIFICATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION	115
<b>3.7</b>	<b>RÉSUMÉ</b>	<b>118</b>
<b>4</b>	<b>CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES</b>	<b>120</b>
<b>4.1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>120</b>
<b>4.2</b>	<b>CARACTÉRISTIQUES COURANT / TENSION DU PORTE-ÉCHANTILLON</b>	<b>121</b>
4.2.1	DÉPENDANCE DU COURANT SUR LA TENSION DE POLARISATION	121
4.2.2	DÉPENDANCE DU COURANT AVEC LA PRESSION	124
4.2.3	ESTIMATION DU TAUX DE PULVÉRISATION À L'AIDE DES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES	126
<b>4.3</b>	<b>ÉTUDE DU PLASMA PAR SONDE ÉLECTROSTATIQUE</b>	<b>128</b>
4.3.1	DESCRIPTION DES SONDÉS ÉLECTROSTATIQUES	128
4.3.2	CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION EN ÉNERGIE DES ÉLECTRONS	136
4.3.3	ÉTUDE DE LA DÉCHARGE	137

4.3.4	ÉTUDE DE LA PULVÉRISATION	148
<b>4.4</b>	<b>EVALUATION DE LA SOURCE DE PLASMA POUR L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE</b>	<b>158</b>
4.4.1	TYPE D'ANALYSE	158
4.4.2	ESSAIS D'ANALYSES	159
4.4.3	SUGGESTIONS POUR L'OPTIMISATION	164
4.4.4	PROPOSITION D'UN PROTOTYPE DE SYSTÈME D'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE	166
<b>4.5</b>	<b>AUTRES APPLICATIONS</b>	<b>168</b>
<b>4.6</b>	<b>RÉSUMÉ</b>	<b>169</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>173</b>
<b>5.1</b>	<b>PHYSIQUE GÉNÉRALE DES PLASMAS</b>	<b>173</b>
<b>5.2</b>	<b>CARACTÉRISATION DE LA PULVÉRISATION</b>	<b>174</b>
<b>5.3</b>	<b>EFFET DE LA PULVÉRISATION SUR UN MAGNÉTOPLASMA ENTRETENU PAR UNE ONDE DE SURFACE</b>	<b>174</b>
<b>5.4</b>	<b>ANALYSE DE MATÉRIAUX ET AUTRES APPLICATIONS</b>	<b>175</b>
<b>6</b>	<b>ANNEXE : AUTRES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES</b>	<b>177</b>
<b>6.1</b>	<b>FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER</b>	<b>177</b>
6.1.1	DESCRIPTION	177
6.1.2	RÉSULTATS	179
<b>6.2</b>	<b>ACTINOMÉTRIE</b>	<b>180</b>
6.2.1	DESCRIPTION	180
6.2.2	RÉSULTATS	181
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>182</b>

# LISTE DES TABLEAUX

1	Mécanismes de pulvérisation. ....	8
2	Mécanismes d'excitation et d'ionisation dans une décharge lumineuse ..... 34	34
3	Réactions d'intérêt en spectrométrie ..... 86	86
4	Compositions des échantillons pour analyse quantitative par étalonnage externe et interne ..... 161	161
5	Signal net des différentes raies lors de la pulvérisation dans un ordre aléatoire d'échantillons d'alliages de Zn-Al ..... 162	162



# LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Rendement de pulvérisation du cuivre polycristallin bombardé par l'ion Ar <sup>+</sup> à incidence normale. Tiré de [34].	6
Figure 2 : Rendement de pulvérisation de l'aluminium polycristallin bombardé par l'ion Ar <sup>+</sup> à incidence normale. Tiré de [34].	6
Figure 3 : Mécanismes d'interaction selon le modèle de Sigmund : a) collision simple, b) cascade de collisions linéaire et c) point chaud.	8
Figure 4 : Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental et théorique : a) ions Ar <sup>+</sup> de différent énergie et b) différents ions à 45 KeV bombardant du silicium.	10
Figure 5 : Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental et semi-empirique pour différents ions sur une cible de Ni polycristallin. Tiré de [40].	11
Figure 6 : Flux de particule normalisé sur un substrat placé à une distance $h$ d'une source de pulvérisation. Tiré de [43].	13
Figure 7 : Étapes de la gravure physique pour la fabrication de micro-circuits : a) dépôt métallique, b) dépôt d'un masque photorésistant, c) exposition du masque, d) développement du masque, e) gravure anisotrope de la couche métallique et f) nettoyage du masque. Tiré de [45].	15
Figure 8 : Décharge lumineuse utilisée pour l'analyse de matériaux par spectrométrie de masse.	18
Figure 9 : Formation de gaines : a) densité ionique et électronique ainsi que potentiel initial, b) densité, champ électrique et potentiel après la formation de la gaine. Tiré de [45].	19
Figure 10 : Caractéristiques qualitatives d'une diode CC. Tiré de S. C. Brown, <i>Basic Data of Plasma Physics</i> , (Technology Press et Wiley, New York, 1959) cité dans [50].	20
Figure 11 : Décharge capacitive	21
Figure 12 : Décharge magnétron	23
Figure 13 : Densité électronique et tension d'autopolarisation en fonction de la puissance d'induction dans une décharge inductive. Tiré de [60].	25
Figure 14 : Deux types de sources inductives. a) configuration cylindrique, b) configuration plane. Tiré de [45].	26
Figure 15 : Principe de base du chauffage RCE : a) gain d'énergie constant avec une onde de polarisation circulaire droite; b) gain d'énergie nette nul. Inspiré de [45].	27
Figure 16 : Réacteur RCE typique.	28

Figure 17 : Antenne pour exciter le mode hélicon $m = 1$ . Tiré de [45].	30
Figure 18 : Champ électrique transverse pour les modes a) $m = 0$ et b) $m = 1$ d'une décharge hélicon. Tiré de [45].	30
Figure 19 : Schéma d'un réacteur hélicon typique utilisé pour le traitement de surface.	31
Figure 20 : Décharges luminescentes utilisées pour l'analyse de matériaux solides. a) Décharge à cathode creuse; b) décharge de type Grimm.	35
Figure 21 : Influence d'un champ magnétique sur a) le diagramme de phase et b) le diagramme d'atténuation pour le mode hybride fondamental $HE_{01}$ . Calculs effectués pour un plasma d'argon à 2.45 GHz dans un tube diélectrique de permittivité relative $\epsilon = 3.78$ et de rayon interne de 7.3 cm et externe de 7.5 cm. Tiré de [88].	47
Figure 22 : Influence d'un champ magnétique sur la distribution radiale de l'intensité du champ électrique. La densité moyenne est de $1.65 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Conditions identiques à la figure 21. Tiré de [88].	48
Figure 23 : Effet de $\omega_d/\omega$ sur la distribution radiale du champ électrique total pour le mode $HE_{11}$ , le mode hybride fondamental de configuration azimutale $m = 1$ , pour $\omega/\omega_p = 0.35$ . L'intensité du champ est normalisée à sa valeur à la paroi. $\omega = 2.45 \text{ GHz}$ , $\epsilon = 4.52$ , rayon interne : 1.3 cm, rayon externe : 1.5 cm. Rapport $\nu/\omega$ fixé à $10^{-3}$ . Tiré de [86].	49
Figure 24 : Conductivité électrique effective en fonction du rapport $\omega_d/\omega$ , pour les trois modes hybrides fondamentaux $HE_{01}$ , $HE_{11}$ et $HE_{11}$ . a) $0.01 \leq \omega_d/\omega \leq 100$ ; b) $0.5 \leq \omega_d/\omega \leq 1.5$ . $\omega/\omega_p = 0.3$ et les autres conditions sont identique étant celles de la figure 23. Tiré de [86].	50
Figure 25 : Courbes théorique de contour de la densité électronique dans un réacteur ayant une chambre diélectrique de 15 cm de diamètre et une chambre en acier de 30 cm de diamètre. Pression, 1.0 mTorr; champ, 400 Gauss. Le gradient de couleur varie du rouge pour les densités élevé vers le bleu pour les faibles densités.	52
Figure 26 : Profil radial de la densité électronique dans un plasma à 20 mTorr dans une enceinte diélectrique ( $\epsilon = 3.78$ ) de rayon interne de 26 mm et externe de 30 mm entretenu par une onde de surface à 600 MHz pour différentes valeurs de $\omega_d/\omega$ (— : 0, ... : 0.5, -·- : 1, - - : 2) et une densité moyenne de $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tiré de [85].	54
Figure 27 : Profil radial de la température électronique dans une plasma à 20 mTorr dans une enceinte diélectrique ( $\epsilon = 3.78$ ) de rayon interne de 26 mm et externe de 30 mm entretenu par une onde de surface à 600 MHz pour différentes valeurs de $\omega_d/\omega$ (— : 0, ... : 0.5, -·- : 1, - - : 2) et une densité moyenne de $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tiré de [85].	54
Figure 28 : Profil radial du potentiel ambipolaire pour différentes valeurs de $\omega_d/\omega$ (— : 0, ... : 0.5, -·- : 1, - - : 2). Les conditions sont les mêmes qu'à la figure 28. Tiré de [85].	55
Figure 29 : Influence du champ magnétique sur la puissance absorbée par le plasma. Conditions identiques à la figure 23. Tiré de [88].	56

Figure 30 : Influence du champ magnétique sur la distribution radiale du champ électrique de maintien de la décharge. Conditions identiques à la figure 23. Tiré de [88].	56
Figure 31 : Montage expérimental avec enceinte composée entièrement de diélectriques.	58
Figure 32 : Montage expérimental avec chambre en acier inoxydable munie de hublots.	59
Figure 33 : Modèle du profil axial de la grandeur du champ magnétique axial. La position axiale $z$ est en mètre et la grandeur du champ magnétique axial est en ordonnée et en Tesla. $z = 0$ correspond à la position de l'interstice de lancement.	60
Figure 34 : Surfatron-guide standard.	61
Figure 35 : Système micro-onde avec surfatron-guide modifié.	62
Figure 36 : Schéma de l'interstice de lancement de l'onde de surface.	62
Figure 37 : Pourcentage de puissance réfléchi en fonction du piston coaxial pour le surfatron-guide utilisé.	63
Figure 38 : Écrantage par la charge d'espace dans un plasma.	65
Figure 39 : Schéma du profil de potentiel plasma $\Phi$ .	66
Figure 40 : Comportement qualitatif de la densité et du potentiel dans la pré-gaine et la gaine. Tiré de [45].	67
Figure 41 : Apparition d'une tension d'autopolarisation.	71
Figure 42 : Schéma électrique équivalent d'un circuit de polarisation.	72
Figure 43 : Résultats de simulation numérique sur le comportement du courant électrique, du potentiel de la surface et du flux à la surface des électrons pour a) deux électrodes de surface identique et b) deux électrodes de surfaces différentes ( $A_b / A_a = 2$ ). Le trait continu correspond aux ions et le trait pointillé aux électrons. Tiré de [100].	73
Figure 44 : Profil de champ électrique en fonction du rapport de surface des électrodes ( $A_b / A_a = 1, 4, 7.4$ ). Pour un gaz pur a) et un mélange b). Tiré de [101].	74
Figure 45 : Porte-échantillon PE-1.	77
Figure 46 : Circuit électrique équivalent utilisé avec PE-1.	77
Figure 47 : Porte-échantillon PE-2.	78
Figure 48 : Schéma du circuit de polarisation RF.	79
Figure 49 : Face avant du porte-échantillon multiple PE-3.	80
Figure 50 Diagramme de Grotrian imaginaire.	84
Figure 51 : Largeur de la raie Cu I 324.7540 nm émise par une lampe à cathode creuse en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre. Focale du spectromètre : 320 mm.	88
Figure 52 : Montage expérimental utilisé pour la spectrométrie à visée radiale. a) configuration 2f - 2f; b) configuration à deux lentilles.	90
Figure 53 : Montage expérimental utilisé pour la spectrométrie à visée axiale.	92
Figure 54 : Effet de la pression sur le spectre entre 305 et 347 nm du plasma d'argon sans pulvérisation. Pression : -- : 1 mTorr, -- : 2 mTorr, -- : 5 mTorr, -- : 10 mTorr. Puissance micro-	

onde 389 W, flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.....	93
Figure 55 : Évolution avec la pression de la raie Ar I 331.9 nm dans un plasma d'argon sans pulvérisation. Puissance micro-onde 389 W, flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.....	94
Figure 56 Effet du flux d'argon sur le spectre. Puissance micro-onde 389 W, pression 1 mTorr, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.....	95
Figure 57 : Effet de la puissance sur l'intensité de la raie Ar I à 331.9 nm. Flux d'argon 5.0 sccm, porte-échantillon à 12 cm du lanceur d'onde, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.....	96
Figure 58 : Spectres avec et sans porte-échantillon. Puissance micro-onde : 340 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, porte-échantillon à 12 cm du lanceur d'onde, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm. ....	97
Figure 59 : Comparaison de spectres avec et sans chambre en acier. Puissance micro-onde : 389 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, sans porte-échantillon, focale du spectromètre : 320 mm.....	98
Figure 60 : Intensité nette en fonction du temps de la tête de bande $N_2 C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ à 316.0 nm. Puissance micro-onde : 389 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, porte-échantillon PE-3 à 13 cm de l'interstice de lancement de l'onde, focale du spectromètre : 320 mm. ....	100
Figure 61 : Spectre d'émission de la décharge lors de la polarisation d'un échantillon de cuivre à 144 V avec un courant de 25 mA. Sans chambre d'acier, conditions standards.....	102
Figure 62 : Intensité des raies d'émission du Cu neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que de la raie Ar neutre à 346.10785 nm en fonction de la tension de polarisation. Conditions standards...	103
Figure 63 : Intensités des raies d'émission de l'aluminium neutre (256.8, 257.5 et 265.2 nm) et ionisé (266.9 nm) en fonction de la tension de polarisation. Conditions standards. ....	104
Figure 64 : Rapport de l'intensité nette de la raie ionique à 266.9 nm sur les raies résonnantes à 265.2 et 256.8 nm en fonction de la polarisation. Conditions standards.....	105
Figure 65 : Intensités des raies d'émission du Cu neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que la raie Ar neutre 346.1 nm en fonction de la pression. Tension continue appliquée par le générateur : 100 V, sans chambre d'acier, spectromètre de 275 mm avec réseau de 1200 traits/mm, conditions standard.....	107
Figure 66 : Intensité des raies d'émission de l'Al neutre (256.8, 257.5 et 265.2 nm) et ionisé (266.9 nm) en fonction de la pression. Tension continue appliquée par le générateur : 600 V, conditions standards.....	108
Figure 67 : Niveaux atomiques et ioniques de l'aluminium. ....	109
Figure 68 : Rapport de l'intensité nette de la raie ionique à 266.9 nm sur les raies résonnantes à 265.2 en fonction de la pression. Conditions standards. $V_{pol} = 550 V$ .....	110

Figure 69 : Intensité nette des raies d'émission du cuivre neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que la raie argon neutre à 346.1 nm et ionisé à 347.8 nm en fonction de la puissance de polarisation RF. Sans chambre d'acier, spectromètre de 275 mm avec réseau de 1200 traits/mm, conditions standard.....	112
Figure 70 : Rapport d'intensité nette de la raie argon ionisé à 347.8 nm sur la raie neutre à 346.1 nm en fonction de la puissance de polarisation RF lors de la pulvérisation du cuivre. Conditions identiques à la figure 69.....	112
Figure 71 : Spectres d'émission lors de la polarisation RF d'un échantillon de Pyrex.....	113
Figure 72 : Distribution maxwellienne pour trois températures dans le cuivre.....	117
Figure 73 : Distribution maxwellienne pour trois températures dans l'aluminium. ....	117
Figure 74 : Courant collecté par la cathode du porte-échantillon avec et sans chambre métallique. Conditions standards : 389 W, 2 mTorr, flux 5 ccm, PE-2 à 13 cm du début de la colonne. Échantillon de Cu. Les lignes ne servent que de guide pour l'œil. ....	122
Figure 75 : Courant collecté par la cathode du porte-échantillon pour différentes pressions. Conditions identiques à la figure 74 avec chambre métallique. ....	122
Figure 76 : Courant collecté par le porte-échantillon en fonction de la pression lors de la pulvérisation d'un échantillon de cuivre. Conditions identiques à la figure 74 sauf $V_{pol} = 110 \pm 10$ Volts.....	125
Figure 77 : Courant collecté par le porte-échantillon en fonction de la pression lors de la pulvérisation d'un échantillon d'aluminium. Conditions identiques à la figure 74 sauf $V_{pol} = 545 \pm 20$ Volts. ....	125
Figure 78 : Rapport de l'intensité des raies à 256.8 nm et 265.2 nm avec le courant collecté par la surface de l'échantillon qui est placé sur la cathode du porte-échantillon comparé avec le rendement de pulvérisation [34]. Conditions habituelles : puissance micro-onde, 389 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; porte-échantillon PE-2 à 13 cm du lanceur d'onde; spectromètre de 320 mm de focale.....	127
Figure 79 : Rapport de l'intensité de la raie de l'aluminium neutre à 265.2 nm avec le courant collecté par la cathode du porte-échantillon. Conditions habituelles : Tension appliquée par le générateur, 600 V (tension de polarisation moyenne, 550 V). ....	127
Figure 80 : Courbe caractéristique de sonde typique pour la décharge seule. Puissance micro-onde, 389 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; chambre d'acier; pas de porte-échantillon.....	131
Figure 81 : Courbe caractéristique de sonde typique pour la décharge seule, échelle semi-logarithmique. Conditions identiques à la figure 80.....	131
Figure 82 : Différence normalisée entre la valeur réelle de la densité ionique et la valeur calculée en ne prenant compte que la masse de l'argon pour le cuivre et l'aluminium. ....	132
Figure 83 : Schéma de la sonde électrostatique. a) Montage général b) détails de la pointe avec bouclier prévenant la formation de dépôts. ....	133

Figure 84 : Schéma du circuit électrique de la sonde et du système d'acquisition. ....	134
Figure 85 : Température électronique sur l'axe du plasma en fonction de la pression pour différentes puissances micro-ondes. Position axiale : 9.9 cm. Flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon. ....	138
Figure 86 : Densité électronique sur l'axe en fonction de la pression pour différentes puissances micro-ondes. Position axiale : 9.9 cm. Flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon. ....	139
Figure 87 : Fonction de distribution en énergie des électrons. La courbe à été normalisée par rapport au maximum de la distribution. Conditions : 2.0 mTorr; flux d'argon 5.0 sccm; 389 W; sans porte-échantillon. ....	140
Figure 88 : Fonction de distribution en énergie des électrons. Les courbes ont été normalisées par rapport au maximum de chaque distributions. Conditions : flux d'argon 5.0 sccm; 389 W; sans porte-échantillon. ....	140
Figure 89 : Température électronique en fonction de la puissance micro-onde pour la décharge seule à différente pression. Conditions identiques à la figure 85. ....	141
Figure 90 : Densité électronique en fonction de la puissance micro-onde pour la décharge seule à différente pression. Conditions identiques à la figure 85. ....	142
Figure 91 : Profil radial de la température électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions standards : Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; puissance micro-onde 389 W; porte-échantillon PE-2 à 12.5 cm. ....	143
Figure 92 : Profil radial de la densité électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions identiques à la figure 91. ....	144
Figure 93 : Comparaison du profil de densité expérimental (points) et d'un lissage basé sur le modèle diffusionnel (ligne pleine). Conditions expérimentales identiques à la figure 91. ....	146
Figure 94 : Comparaison de la densité électronique avec et sans la présence de porte-échantillon pour différentes puissances micro-onde. Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; sonde à $r = 0$ cm (sur l'axe); PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface. ....	147
Figure 95 : Comparaison de la température électronique avec et sans la présence de porte-échantillon pour différentes puissances micro-onde. Conditions identiques à la figure 94. ....	148
Figure 96 : Température électronique sur l'axe en fonction de la tension de polarisation appliqué à un échantillon de cuivre et d'aluminium. Pression, 2.0 mTorr; puissance micro-onde, 389 W, PE-2 à 12.5 cm. ....	149
Figure 97 : Densité électronique sur l'axe en fonction de la tension de polarisation appliquée à un échantillon de cuivre et d'aluminium. Conditions identiques à la figure 96. ....	150

Figure 98 : Fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes tensions de polarisations appliquées à une cible de cuivre. Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; puissance micro-onde, 389 W, PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface.....	151
Figure 99 : Fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes tensions de polarisations appliquées à une cible d'aluminium. Conditions identiques à la figure 98.....	153
Figure 100 : Température électronique en fonction de la pression lors de la pulvérisation du cuivre et l'aluminium à une tension de polarisation moyenne de 110 V. Puissance micro-onde, 389 W; flux d'argon. 5.0 sccm, PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement.....	154
Figure 101 : Densité électronique en fonction de la pression lors de la pulvérisation du cuivre et l'aluminium à une tension de polarisation moyenne de 110 V. Conditions identiques à la figure 100.....	155
Figure 102 : Profil radial de la densité électronique en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Échantillon de cuivre. Conditions identiques à la figure 91. Incertitude : 10%.....	156
Figure 103 : Profil radial de la température électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions identiques à la figure 91. Incertitude : 10%.....	157
Figure 104: Définition des quantités .....	160
Figure 105 : Relation d'étalonnage pour l'aluminium. Micro-ondes, 350 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm, polarisation des trois échantillons à la tension moyenne de 550 V, PE-3 à 12.5 cm de l'interstice de lancement.....	162
Figure 106 : Relation d'étalonnage pour le zinc. Conditions identiques à la figure 105.....	163
Figure 107: Relation d'étalonnage pour l'aluminium avec étalon interne de zinc. Conditions identiques à la figure 105.....	164
Figure 108 : Schéma d'un prototype de réacteur pour l'analyse de matériaux.....	167
Figure 109 : Schéma d'un prototype de porte-échantillon à cathodes multiples rotatives.....	168
Figure 110 : Schéma d'un prototype de système pour le dépôt basé sur notre réacteur.....	169
Figure 111 : Diagramme énergétique des transitions impliquées lors de la fluorescence induite par laser.....	177
Figure 112 : Diagramme énergétique illustrant l'excitation multiphotonique de la transition électronique $3s^2(1S)3p \rightarrow 3s2(1S)5s$ de l'aluminium.....	178
Figure 113 : Montage utilisé pour les essais de fluorescence induite par laser.....	179

# LISTE DES SIGLES ET SYMBOLES

## SIGLES

ABR	Allen, Boyd, Reynolds
CC	Courant Continu
CCD	“Charged Coupled Device” [en anglais]
CID	“Charge Injection Device” [en anglais]
CVD	“Chemical Vapor Deposition” [en anglais]
ET	Équilibre Thermodynamique
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
HF	Haute Fréquence
ICP	“Inductively Coupled Plasma” [en anglais]
ICP-AES	“Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy” [en anglais]
ICP-MS	“Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy” [en anglais]
LEEDS	“Low Energy Electron Diffraction Spectroscopy” [en anglais]
LIPS	“Laser Induced Plasma Spectroscopy” [en anglais]
MCP	“Multi-Channel Plate” [en anglais]
MERIE	“Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher” [en anglais]
PE-CVD	“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” [en anglais]
PVD	“Physical Vapor Deposition” [en anglais]
RF	Radiofréquence
RCE	Résonance cyclotronique électronique
RCER	Résonance cyclotronique électronique répartie
TE	“Transverse Electric” [en anglais]
TM	“Transverse Magnetic” [en anglais]
UHP	Ultra Haute Pureté



## SYMBOLES

$a$	Facteur de forme pour la distribution spatiale de particules pulvérisées
$A_p$	Aire de collection de la sonde électrostatique
$A_c$	Aire de la cible
$\vec{B}$	Champ magnétique
$B_0$	Grandeur du champ magnétique axial
$C$	Constante de proportionnalité
$c$	Vitesse de la lumière dans le vide
$D$	Coefficient de diffusion
$D_{  }$	Coefficient de diffusion parallèle au champ magnétique
$D_{\perp}$	Coefficient de diffusion perpendiculaire au champ magnétique
$D_a$	Coefficient de diffusion ambipolaire
$D_{a  }$	Coefficient de diffusion ambipolaire parallèle au champ magnétique
$D_{a\perp}$	Coefficient de diffusion ambipolaire perpendiculaire au champ magnétique
$E$	Énergie cinétique des électrons
$\vec{E}$	Champ électrique
$\vec{E}_{amb}$	Champ électrique ambipolaire
$E_{ion}$	Énergie cinétique des ions incidents à la surface du solide
$E_j$	Énergie du niveau $j$
$E_0$	Énergie de bombardement ionique
$E_x$	Composante dans la direction de l'axe X du champ électrique
$e$	Charge de l'électron
$F(T_0)$	Taux d'excitation
$F_D(E_0)$	Énergie déposée par unité de profondeur
$f$	Fréquence de l'onde
$f_e(v)$	Fonction de distribution en vitesse des électrons
$f_i$	Fraction de l'ion $i$ sur la densité ionique totale
$g_e(E)$	Fonction de distribution en énergie des électrons
$HE_{m1}$	Mode hybride fondamentaux
$HE_{mn}^*$	Modes hybride magnétiques
$I$	Courant collecté par la cathode du porte-échantillon
$I_e$	Intégrale des collisions pour les électrons
$I_e$	Courant électronique
$I_i$	Courant ionique
$I_{qp}$	Intensité d'une raie d'émission lors d'une transition du niveau $q$ vers le niveau $p$ .
$I_{\lambda}$	Intensité d'une raie d'émission à la longueur d'onde $\lambda$ .

$I$	Courant de saturation électronique
$I_+$	Courant de saturation ionique
$i$	$\sqrt{-1}$
$\bar{J}_i$	Courant ionique moyen
$J_o$	Courant ionique continu
$K$	Constante de Boltzmann
$k_p$	Nombre d'onde radial
$k_z$	Nombre d'onde longitudinal
$l$	Largeur du plasma
$l$	Position du piston coaxial du surfatron-guide
$L$	Longueur de la colonne de plasma
$l_a$	Longueur d'antenne d'une source Hélicon
$m$	Masse électronique
$m$	Mode Hélicon
$m$	Nombre d'onde azimutal
$m_e$	Masse électronique
$m_j$	Masse de l'espèce $j$
$m_o$	Masse des neutres
$N$	Densité de la cible
$N_p$	Densité d'atomes au niveau $p$
$n_c$	Densité critique
$n_e$	Densité électronique
$n_{ep}$	Densité électronique dans le corps du plasma
$n_i$	Densité ionique
$n_{is}$	Densité ionique à l'entrée de la gaine
$n_p$	Densité de l'espèce pulvérisée
$P(z)$	Flux de puissance à la position axiale $z$
$P_a$	Puissance micro-onde absorbée par le plasma
$P_i$	Puissance micro-onde incidente à l'excitateur
$P_r$	Puissance micro-onde réfléchie
$R$	Rayon du tube diélectrique
$r$	Coordonnée radiale
$R_o$	Rayon de la colonne de plasma
$R_m$	Rayon de l'enceinte métallique
$S$	Section de la colonne de plasma
$s$	Épaisseur de la gaine
$\bar{s}$	Épaisseur moyenne de la gaine

$S_{ext}$	Terme de chauffage par effet Joule dans l'équation de transfert de la quantité de mouvement
$S_n(E_0)$	Section efficace d'arrêt nucléaire
$T_\alpha$	Température de l'espèce $\alpha$
$T_e$	Température électronique
$T_i$	Température ionique
$U$	Énergie électronique
$U^i$	Potentiel d'ionisation
$U_o$	Énergie de liaison de la surface
$u_b$	Vitesse de Bohm
$u_s$	Vitesse ionique à l'entrée de la gaine
$\bar{V}$	Chute de tension moyenne
$V_e$	Vitesse d'ensemble des électrons
$\bar{v}_e$	Vitesse électronique moyenne
$V_i$	Vitesse d'ensemble des ions
$V_i$	Potentiel de la surface de l'électrode $i$
$V_{pol}$	Tension de polarisation
$Y$	Rendement de pulvérisation
$Z_j$	Nombre atomique de l'espèce $j$
$z$	Coordonnée axiale

## LETTRES GRECQUES

$\alpha$	Facteur de correction de l'énergie déposée par unité de profondeur
$\epsilon_o$	Permittivité du vide
$\epsilon_p$	Permittivité relative
$\Phi$	Potentiel électrique
$\Phi_m$	Potentiel électrique à la parois
$\Phi_p$	Potentiel du plasma
$\Phi_f$	Potentiel flottant
$\phi$	coordonnée azimutale
$\Gamma_e$	Flux électronique
$\Gamma_i$	Flux ionique
$\Lambda$	Facteur matériel

$\lambda_0$	Longueur d'onde dans le vide
$\lambda_D$	Longueur de Debye
$\lambda_D$	Longueur d'onde décalée par effet Doppler
$\mu_j$	Mobilité de l'espèce $j$
$\nu_{eo}$	Fréquence de collision électron – neutre
$\nu^j$	Fréquence d'ionisation
$\nu_o^j$	Fréquence d'ionisation à la position radiale $R_o$
$\nu_{ij}$	Fréquence d'excitation du niveau $i$ vers le niveau $j$
$\nu_m(u)$	Fréquence de collision microscopique pour le transfert de quantité de mouvement
$\omega$	Pulsation de l'onde
$\omega_{ce}$	Pulsation cyclotronique électronique
$\omega_p$	Pulsation des électrons du plasma
$II$	Taux de pulvérisation
$\rho$	Densité de charge nette
$\sigma$	Conductivité
$\sigma_p$	Section efficace d'excitation par impact électronique
$\theta$	Puissance requise pour maintenir une paire électron-ion dans le plasma
$\theta_a$	Puissance moyenne absorbée par électron
$\theta_l$	Puissance moyenne perdue per électron

# REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier sincèrement Madame Joëlle Margot, d'une part pour avoir accepté de diriger ma thèse, mais aussi pour son importante contribution scientifique aux travaux présentés ici. Ses vastes connaissances sur les magnétoplasmas entretenus par ondes de surface et leurs applications ainsi que sur les différentes méthodes de diagnostics font de Madame Margot une excellente directrice avec qui j'ai grandement apprécié travailler. Je tiens aussi à la remercier pour son appui à différents niveaux tout au long de mon séjour à l'Université de Montréal et aussi pour sa confiance.

Monsieur Joseph Hubert, en tant que codirecteur s'est avéré être d'une grande aide principalement pour la mise en place d'un cadre de recherche idéal. Ses nombreux conseils se sont avérés être particulièrement judicieux. Son autorité en chimie analytique s'est avérée plus que suffisante pour combler mes lacunes dans cette discipline.

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont évalué ce travail. Sjoerd Roorda, président du jury ainsi que Messieurs Guy Ross de l'INRS Énergie et Matériaux et Michel Bertrand du département de Chimie de l'Université de Montréal ont consacré une part de leurs temps précieux pour évaluer ce travail.

Je ne saurais taire mon appréciation pour la contribution de Monsieur Michel Moisan, coordonnateur du Groupe de Physique des Plasmas, à cette thèse. Bien qu'il n'ait pas pris part directement à la présente recherche, ses travaux sur la physique des plasmas, sur les ondes de surface et sur les excitateurs d'onde de surface ont établi une base solide à ma recherche. J'aimerais aussi le remercier d'avoir, en tant que chef du Groupe de Physique des Plasmas, créé le meilleur environnement de travail possible. Ce fut un honneur pour moi de travailler dans ce groupe de recherche.

Merci aussi à Monsieur Mohamed Chaker de l'INRS Énergie et Matériaux pour les discussions constructives et pour le prêt de matériel.

Ma recherche n'aurait pas été possible sans le soutien technique exceptionnel des techniciens du département de physique de l'Université de Montréal. Par leurs expertises, François Roy, Robert Lemay et Robert Martel ont été pour moi plus que des techniciens mais des partenaires de recherche. J'ai apprécié au plus haut point leur travail et je profite ici pour souhaiter une excellente retraite à Messieurs Roy et Martel. Je salue aussi le travail de Jean-Eude Samuel, Germain Rinfret

et Martin Robert qui n'ont jamais hésité à m'aider. Merci aussi à Robert Sing pour avoir partagé ses connaissances en spectrométrie.

Plusieurs membres et anciens du Groupe de Physique des Plasmas m'ont aussi aidé énormément. J'aimerais pouvoir les remercier personnellement, mais cela est impossible, faute d'espace. Je tiens à remercier Annie Dallaire qui m'a fait partager son expérience sur le montage RCE-5; Olivier Pauna, mon voisin de laboratoire qui m'a dépanné plus d'une fois et m'a aidé à garder le moral lors des nombreuses pannes de pompes et des joutes de « Quake »; Touria Sadi Oufella qui m'a aidée autant dans mes cours que dans ma recherche, son amitié me manque depuis son départ; Luc « partner » Stafford pour son aide lors des manipulations expérimentales et ses travaux théoriques sur les plasmas à deux permittivités diélectriques; Karim Mustafa Benhacene Boudam pour son aide aux calculs de fonctions de distribution en énergie des électrons. Aussi, j'aimerais remercier spécialement Mme Khan Chi Tran pour son aide précieuse lors de l'analyse d'alliages.

Aussi, je ne saurais passer sous silence l'appréciation et l'amitié que j'ai pour les autres membres et ex-membres du groupe : Stéphane « bro » Moreau, Yassine Kabouzi, Céline Campillo (merci pour ton superbe site web!), Samir « MP3 » Illias, Danielle Kéroack (merci pour Svisual et Spec2Dat), Olivier Barthélémy, Nicolas Philip et tous les stagiaires, Sébastien Delprat, Philippe Mérel, Boris Ledrogoff et Claude Sirois de l'INRS Énergie et Matériaux, Roxane Etemadi, Malek Tabbal, Carmen Ciubotariu, Irène Peres et Louis St-Onge. Mes salutations et sincères remerciements vont aussi à Jean-François Archambault, Benoit et Barbara Côté du Groupe de Chimie Analytique ainsi qu'à Malvina Billeres d'astrophysique (merci pour les cafés!). Merci aussi à tous les étudiants que j'ai eu le privilège de superviser dans le cadre des différents cours de premier cycle que j'ai donnés. J'espère n'oublier personne, et si tel est le cas, pardonnez ma mémoire défaillante et mon étourderie habituelle. Merci aussi à Jolt Cola pour les nombreux suppléments de caféine!

Je remercie le fond FCAR (Québec) et le CRSNG (Canada) pour le soutien financier qui a rendu possible mes travaux de recherche.

J'aimerais noter la patience de mes employeurs qui se sont montrés plus que compréhensifs face à la longue procédure qu'est la rédaction d'une thèse.

Je tiens aussi à remercier ma famille, mon père, ma mère et mes deux frères, pour leur soutien à tous les niveaux. Votre contribution fut décisive et c'est grâce à vous que j'en suis arrivé à ce point aujourd'hui. Merci pour tout.

Finalement, toute ma gratitude va à ma copine adorée, Isabelle, pour son soutien constant, sa patience et sa compréhension dans les nombreux moments difficiles.

*À Isabelle et  
mes parents*

# 1 INTRODUCTION

La physique des matériaux a pris son essor au cours des 40 dernières années. En effet, avant les années 50, le vingtième siècle s'inscrivait dans le prolongement de la révolution industrielle. La découverte dans les laboratoires de Bell Labs en 1947 du transistor constitue une révolution technologique qui a permis la miniaturisation de nombreux appareils et dispositifs. C'est alors qu'on réalisa l'importance d'une meilleure compréhension de la physique de l'état solide et des surfaces. Il est intéressant de noter qu'aujourd'hui, la majorité des diplômés en physique en Amérique du Nord ont suivi au moins une partie de leurs études en physique du solide.

L'essor de la science et technologie des solides s'est accompagné du développement de nombreuses technologies. Certaines sont récentes comme la photolithographie, venue avec l'apparition des lasers. D'autres sont d'origine plus anciennes comme la pulvérisation par plasma, mais ont vu leur importance croître de manière importante ces dernières décennies. En effet, la pulvérisation est utilisée aujourd'hui dans de nombreux domaines. Par exemple, elle intervient dans la gravure de motifs sousmicrométriques lors de la fabrication des microprocesseurs et des mémoires d'ordinateurs. Elle est aussi employée pour déposer rapidement, et de façon économique par comparaison à d'autres méthodes, des couches minces de haute qualité. Bref, aujourd'hui, à l'ère de l'information et des communications, la fabrication de composantes repose sur plusieurs procédés, dont la pulvérisation par plasma est un exemple.

Au delà de la gravure et du dépôt de couches minces, la pulvérisation s'avère également un outil pour la chimie analytique. Par exemple, on sait que les matériaux de haute pureté sont très en demande pour de nombreuses applications. Ainsi, la nécessité de connaître rapidement et avec précision la composition de différents matériaux font du développement de nouvelles techniques d'analyse un domaine très actif de la chimie analytique. La pulvérisation par plasma connaît un regain d'intérêt dans ce secteur à cause de ces nombreux avantages par rapport aux méthodes plus classiques.

## 1.1 PULVÉRISATION

La pulvérisation par plasma est un phénomène physique que l'on pourrait simplement définir comme l'arrachement mécanique d'atomes d'un solide par l'action d'un bombardement ionique



attribuable à l'interaction entre un plasma et une surface. Pour quantifier ce phénomène, on fera appel au *rendement de pulvérisation*  $Y$  qui est le nombre d'atomes pulvérisés par ion incident. Au premier abord, ce phénomène peut sembler simple, mais il n'en est rien. Aujourd'hui encore, plusieurs questions relevant de la compréhension des mécanismes physiques de la pulvérisation restent sans réponse. Pour une description théorique complète de la pulvérisation, le lecteur est prié de consulter la référence [1] ainsi que les travaux qui y sont cités. Les progrès dans la compréhension de la physique de la pulvérisation sont présentés à la section 1.1.1. Ensuite, nous exposerons une description théorique et un compte-rendu des connaissances qualitatives et quantitatives sur le rendement de pulvérisation. Finalement, nous décrirons brièvement quelques applications de la pulvérisation par plasma.

### 1.1.1 Historique

La pulvérisation fut découverte il y a près de 150 ans lors des premières études sur les tubes à décharges. Grove en 1853 [2] et un an plus tard, Faraday, qui fut consulté par Gassiot [3] notèrent l'apparition de dépôts métalliques sur la surface interne en verre d'un tube à décharge (d'où le nom, pulvérisation cathodique). Il fallut attendre le début du 20<sup>ième</sup> siècle avant que les premières études systématiques sur la pulvérisation ne soient menées. Goldstein, en 1902, publie des travaux expérimentaux sur la pulvérisation [4]. Son expérience est la première portant véritablement sur le bombardement ionique d'un solide. Il perce un orifice dans la cathode d'un tube à décharge et dirige le faisceau de particules sur une couche mince d'or déposée sur une plaque de verre. Il observe alors qu'après un certain temps, la couche d'or a complètement disparu et en vient donc à la conclusion que la couche d'or a été pulvérisée par le bombardement ionique.

L'évolution des modèles pour expliquer la pulvérisation cathodique s'est fait en suivant différentes voies. Une des premières hypothèses considérées fut celle de l'échauffement de la cathode [5, 6, 7], mais cette explication fut rapidement réfutée par Granquist qui observa que le taux de pulvérisation est indépendant de la température de la cathode et ce sur une large plage thermique [8, 9].

Stark fut l'un des premiers à proposer une explication basée sur des événements à l'échelle atomique. Son premier modèle, celui des *points chauds* [10] a ensuite été suivi par un modèle collisionnel [11, 12], tout deux ayant servi de point de départ aux théories modernes de la pulvérisation. Le modèle des points chauds permet de décrire la pulvérisation comme une manifestation de l'évaporation thermique de matière causée par l'échauffement microscopique local de la surface, lequel est dû à la collision entre un ion incident et la surface. Le modèle collisionnel est purement mécanique : un ion pénètre la couche superficielle du solide et, à la façon d'une boule de billard, effectue des ricochets sur les atomes du solide jusqu'à ce que l'un de ces atomes soit délogé de son site. Ce dernier modèle s'approche beaucoup de la théorie moderne de la pulvérisation qui sera décrite à la section suivante. Bien que qualitativement, Stark fit appel à des

notions de sections efficaces pour interpréter ses observations du rendement de pulvérisation. Pour des ions de faible énergie cinétique, le rendement  $Y$  augmente avec l'énergie car une quantité croissante d'énergie est déposée à la surface du solide. À énergie plus élevée, les ions pénètrent plus profondément dans le solide car la section efficace de collision élastique diminue. L'énergie déposée en surface diminue donc et, en conséquence,  $Y$  plafonne. On sait aujourd'hui que  $Y$  finit toujours par diminuer lorsque l'énergie des ions est suffisamment élevée, ce qui n'avait pas été observé expérimentalement à l'époque, faute d'accélérateurs de particules. Notons que Stark considérait son modèle des points chauds et son modèle collisionnel comme deux descriptions différentes du même mécanisme. D'autres que Stark ont aussi suivi une démarche similaire pour en arriver à une théorie de la pulvérisation, comme par exemple Hippel et Blechschmidt [13 - 15].

Les travaux qui suivirent prirent une direction différente. Kingdon et Langmuir appliquèrent avec succès la théorie collisionnelle de Stark à la désorption de monocouches induite par ions [16 - 18]. Ils en conclurent alors qu'une théorie collisionnelle aurait pour conséquence directe que la distribution angulaire du flux de particules éjectées soit très étroite. Or, on réalisa que ce flux de particules suivait une distribution angulaire en cosinus dite de Knudsen [19 - 21], ce qui fut perçu comme une preuve que la théorie collisionnelle de Stark était fautive. En 1956, Wehner [22] démontra que compte tenu de la structure cristalline des solides, il était évident qu'à lui seul, le modèle des points chauds ne pouvait expliquer le phénomène de pulvérisation.

Le principal obstacle au développement d'une théorie complète de la pulvérisation était (et dans une certaine mesure, est toujours) la piètre compréhension du mouvement de particules de basse énergie ( $<1000$  eV) dans un solide. Des mesures précises du rendement de pulvérisation sont en effet plus faciles à obtenir pour des ions de haute énergie. Avec les premières études à haute énergie, rendues possibles par le développement d'accélérateurs au cours des années 50, on introduisit le concept de probabilité de collision exprimée quantitativement comme une section efficace de collision dans les théories de transport de particules dans un solide. Ces théories expliquent bien les données expérimentales à haute énergie, mais fonctionnent moins bien à basse énergie.

Keywell [23, 24] fut le premier à reformuler quantitativement le modèle collisionnel de Stark en termes d'équations de transport. Avec les calculs postérieurs de Harrison [25 - 27], ces travaux marquèrent l'entrée réelle du concept de probabilité et de section efficace dans la théorie de la pulvérisation. Ces travaux eurent moins de succès que ceux de Stark car le nombre de paramètres indéterminés rendaient prohibitive l'élaboration de conclusions quantitatives.

Une autre formulation, moins élégante mais ayant eu plus de succès, fut introduite par Almén *et al.* [28], Rol *et al.* [29] et de manière plus élaborée par Pease [30]. Cette formulation est assez voisine de la théorie actuelle. Dans ces théories, la pulvérisation est séparée en deux étapes: la création d'un atome de recul par l'impact d'un ion incident, suivie par le développement d'une suite de *cascades d'atomes de recul*. Ces cascades ont pour conséquence l'éjection à travers la surface de quelques atomes. Ce modèle qui a pour origine la théorie des dommages causés par les

radiations dans les matériaux donne des résultats quantitatifs très conformes aux observations. Contrairement à la formulation de Keywell et Harisson, il permet une prédiction raisonnable du rendement de pulvérisation sans que des paramètres secondaires liés aux collisions ne soient nécessaires.

Selon cette théorie, lorsqu'un ion possède une grande énergie cinétique, il va engendrer un atome de recul dans le solide à un taux déterminé par son pouvoir d'arrêt nucléaire (nuclear stopping power) [31], c'est à dire l'énergie moyenne perdue par collision élastique par unité de profondeur. Les atomes de recul produiront à leur tour des atomes de recul de second ordre et ainsi de suite. C'est ce qu'on appelle cascade de collisions. Le nombre total d'atomes de recul est déterminé par le bilan énergétique : le nombre d'atomes éjectés de la surface dépend de la quantité d'énergie déposée par unité de profondeur.

Malgré quelques difficultés pour les basses énergies et les ions de faible masse, la théorie introduite par Almén, Rol et Pearse, qui sera ensuite appelée théorie des cascades de collisions, est assez satisfaisante. Plusieurs travaux expérimentaux ont permis de mieux définir le pouvoir d'arrêt nucléaire à basse énergie, avec pour conséquence un raffinement des valeurs calculées du taux de pulvérisation.

L'état actuel de la théorie des cascades de collisions résulte principalement des travaux de Sigmund vers la fin des années 60 [6]. Malgré le succès encore inégalé de cette théorie, il subsiste certains écarts avec l'expérience, surtout à basse énergie. Malgré tout, cette théorie est maintenant acceptée comme théorie de base pour la pulvérisation.

## 1.1.2 Description de la théorie actuelle de la pulvérisation

Avant d'entamer la description détaillée de la théorie actuelle de la pulvérisation, il faut noter que la majeure partie de cette description a été élaborée à partir d'expériences menées sur des faisceaux d'ions bombardant des cibles. Cependant, comme cette théorie traite les particules incidentes sous forme de flux, le formalisme s'étend sans difficultés aux plasmas. Nous traiterons au chapitre 2 la question du flux de particules dans un plasma.

### 1.1.2.1 Description expérimentale de la pulvérisation

Comme nous l'avons mentionné précédemment, on caractérise la pulvérisation par le rendement de pulvérisation  $Y$ . La pulvérisation pouvant être causée non seulement par des ions mais aussi par des atomes neutres, des neutrons, des électrons ou encore des photons énergétiques, de manière général,  $Y$  s'exprime par :

$$Y \equiv \frac{\text{nombre d'atomes éjectés}}{\text{nombre de particules incidentes}} \quad (1)$$

Dans le cadre des travaux présentés ici, on considérera que les particules incidentes sont majoritairement des ions simplement chargés.

La plupart des études expérimentales portant sur le rendement de pulvérisation ont été menées sur des solides monoatomiques, souvent des métaux, bombardés par des ions Hg, H ou de gaz rares, notamment l'argon. Les observations suivantes ont été faites [32]: excepté pour des ions légers, le rendement de pulvérisation se situe entre 1 et 5 mais peut varier entre zéro et 100 pour des ions de grande énergie (quelques keV). Le rendement de pulvérisation dépend de plusieurs facteurs: l'énergie et la masse et la nature des particules incidentes, leur angle d'incidence, la masse des atomes de la cible, le type de solide (amorphe, polycristallin ou cristallin), l'orientation cristalline et finalement l'énergie de liaison de la surface. Tel que mentionné précédemment, la dépendance du rendement sur la température de l'échantillon est très faible. En dessous d'une certaine énergie, appelée seuil de pulvérisation, situé entre 20 et 40 eV pour des ions de masse moyenne à incidence normale, aucune pulvérisation n'a lieu. Au dessus du seuil, le rendement augmente avec l'énergie des ions pour atteindre un maximum assez large entre 5 et 50 keV. Au delà, le rendement de pulvérisation diminue à cause de la plus grande pénétration des ions dans le solide et, par conséquent, du dépôt d'énergie plus faible dans les couches superficielles du solide. Différentes valeurs expérimentales et théoriques du rendement de pulvérisation par bombardement ionique à incidence normale de plusieurs solides amorphes et polycristallins ont été compilées par Matsunami *et al* [33], Yamamura et Tawara [34] ainsi que Andersen et Bay [35]. Les figures 1 et 2 montrent le rendement de pulvérisation de l'aluminium et du cuivre bombardés par l'ion  $Ar^+$ . On remarquera que pour des ions ayant une énergie cinétique de 100 eV, le cuivre a un rendement d'environ 0.5 au lieu de 0.1 pour l'aluminium. À cette énergie, un échantillon de cuivre est donc pulvérisé 5 fois plus rapidement que l'aluminium. Notons aussi que lors de la pulvérisation du solide par des ions de la même espèce (phénomène appelé autopulvérisation), le rendement est généralement plus élevé que dans le cas du bombardement par l'ion  $Ar^+$ . Aussi, il existe un phénomène appelé érosion chimique, nous n'en discuterons pas ici.

Lors du bombardement ionique à incidence oblique sur un solide amorphe ou polycristallin (si les cristaux sont de petite taille et n'ont pas d'orientation privilégiée), le rendement de pulvérisation croît de manière monotone avec l'angle jusqu'à ce qu'un maximum soit atteint autour de  $70^\circ$  à  $80^\circ$  ( $0^\circ$  correspondant à la normale à la surface). La position exacte de ce maximum dépend de l'énergie des particules incidentes, de la masse et de la topographie de la surface [35]. Le rendement de pulvérisation de solides cristallins a été traité par Roosendaal [36].

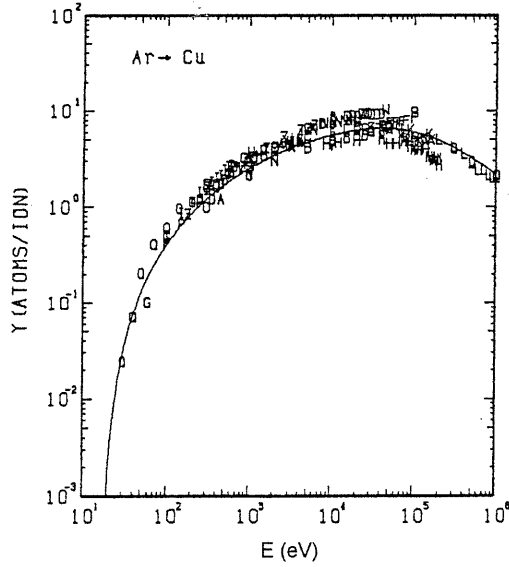


Figure 1: Rendement de pulvérisation du cuivre polycristallin bombardé par l'ion Ar<sup>+</sup> à incidence normale. Tiré de [34].

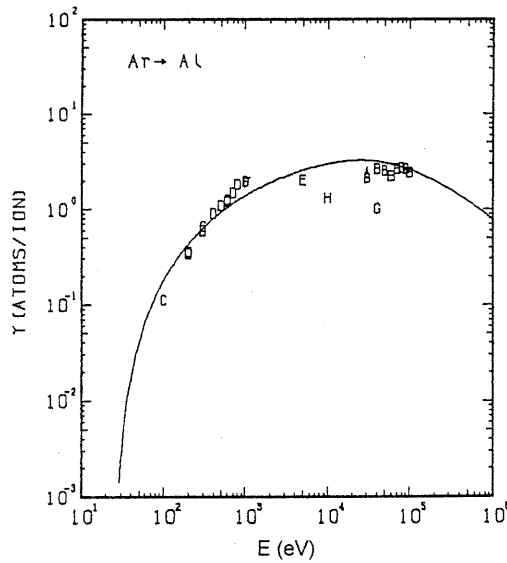


Figure 2: Rendement de pulvérisation de l'aluminium polycristallin bombardé par l'ion Ar<sup>+</sup> à incidence normale. Tiré de [34].

La distribution en énergie des particules pulvérisées présente généralement un maximum entre  $\frac{1}{2}$  et 1 fois la valeur de l'énergie de liaison de la surface. Au delà de ce maximum, la distribution diminue comme  $1/E_{ion}^2$  (où  $E_{ion}$  est l'énergie cinétique des ions incidents). Les particules émises

sont presque essentiellement des atomes neutres dans l'état fondamental (moins de 5% d'ions et d'espèces excitées). Une petite fraction peut être émise sous forme d'agrégats d'atomes. Tel que mentionné à la section 1.1.1, la distribution angulaire du flux de particules pulvérisées a une distribution de Knudsen :

$$\frac{dN}{d\phi} = C \cos(\phi)^m \quad (2)$$

où  $C$  est une constante de proportionnalité,  $\phi$  étant l'angle formé avec la normale à la surface et  $m$  un facteur de forme qui dépend, entre autres, de la pression dans l'enceinte où est menée l'expérience.

La pulvérisation d'un alliage ou d'un composé n'a été étudiée en détail que tout récemment. Généralement, une des composantes est pulvérisée plus rapidement que l'autre puisque le taux de pulvérisation est proportionnel au rendement de pulvérisation, lequel dépend du type d'atome cible. À basse température, quand la diffusion dans le matériau est négligeable, un état stationnaire apparaît dans lequel le flux de matière éjectée présente la stœchiométrie initiale puisque la surface sera surpeuplée par l'espèce au rendement plus faible. Par contre, à haute température, une pulvérisation sélective peut apparaître car la diffusion peut rétablir l'équilibre initial à la surface du solide [37].

### 1.1.2.2 Mécanismes de pulvérisation

Avant d'introduire la théorie de la pulvérisation telle que formulée par Sigmund [38, 39], considérons les différents mécanismes de pulvérisation. Certains de ces mécanismes ont déjà été présentés et sont basés principalement sur les travaux de Stark et Pearse. Dans la théorie de Sigmund, plutôt qu'être décrits par différents modèles comme l'a fait Stark, ces mécanismes sont vus comme différents régimes de pulvérisation. Pour simplifier la discussion, appelons la particule incidente le projectile.

Le mécanisme des collisions simples (*single knockon* en anglais) peut être décrit par des collisions élastiques simples où seul le projectile est en mouvement. À travers une suite de quelques collisions avec des atomes du solide, un de ces derniers est frappé avec suffisamment d'énergie pour être délogé de son site dans le solide. Certains de ces atomes délogés peuvent alors être éjectés de la surface. Généralement, ce mécanisme est significatif pour des projectiles de faible énergie cinétique.

Le mécanisme des cascades de collisions linéaires consiste en une série de collisions élastiques où plusieurs particules sont en mouvement. Un projectile ayant assez d'énergie pour déloger plusieurs atomes crée des atomes de recul d'énergie cinétique plus faible que le projectile (pour des raisons de conservation de l'énergie) mais qui peut néanmoins être assez élevée pour déloger d'autres atomes. Ces derniers peuvent à leur tour en déloger d'autres et ainsi de suite. Un

atome situé en surface est pulvérisé quand l'énergie qui lui est transférée a une composante normale à la surface plus grande que son énergie de liaison sur la surface. Ce régime domine quand les projectiles ont assez d'énergie cinétique et que la densité du solide est suffisamment faible pour que les collisions entre les atomes de recul soient relativement rares. En ce qui concerne les atomes de recul, leur pulvérisation est dominée par les collisions simples puisque leur énergie est plus faible.

Le régime des points chauds consiste en une série de collisions inélastiques où la majorité des particules dans un volume d'interaction sont en mouvement. Il y a pulvérisation quand un des atomes a assez d'énergie pour vaincre les forces de liaisons de la surface. Ce régime est dominant pour les solides de forte densité. Le tableau 1 permet de classer ces régimes en fonction de l'énergie des projectiles et de la densité du solide alors que la figure 3 illustre ces différents mécanismes de manière schématique.

	Énergie du projectile	Densité du solide
<b>Élevée</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cascades</li> <li>• Points chauds</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Points chauds</li> </ul>
<b>Faible</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Collisions simples</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cascades</li> <li>• Collisions simples</li> </ul>

Tableau 1 : Mécanismes de pulvérisation

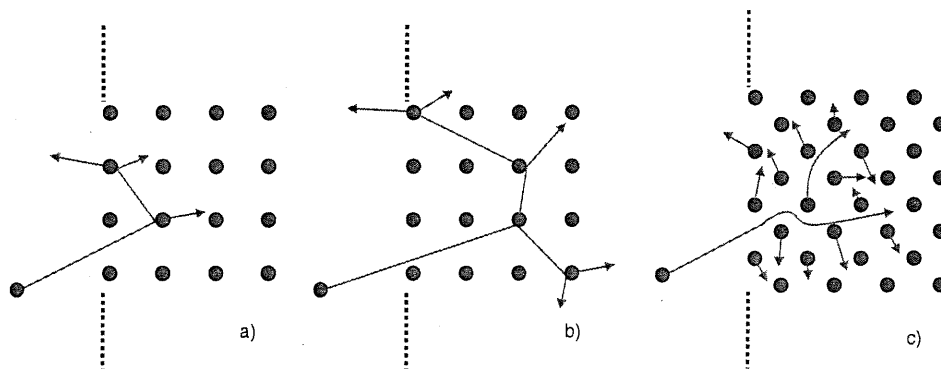


Figure 3 : Mécanismes d'interaction selon le modèle de Sigmund : a) collision simple, b) cascade de collisions linéaire et c) point chaud.

### 1.1.2.3 Modèle de Sigmund

Un traitement théorique complet dépasserait largement le cadre de notre travail. Nous nous contenterons d'illustrer les points importants de la théorie des cascades de collisions linéaires. Nous allons aussi nous intéresser au calcul du rendement de pulvérisation dans le cadre de l'hypothèse simple où le solide peut être considéré comme infini. La surface du solide est située dans le plan y z. On suppose que la cible est un solide amorphe ou polycristallin monoatomique (par exemple un métal). On supposera aussi que la masse de l'ion est moyenne et que le solide n'est pas extrêmement dense. Dans ces conditions, on peut considérer qu'on est dans le régime des cascades linéaires de collisions.

Le rendement de pulvérisation est proportionnel au nombre d'atomes déplacés (atomes de recul). Dans le régime des cascades linéaires de collision, qui s'applique bien aux ions de masse moyenne ( $Ar^+$  par exemple), le nombre d'atomes de recul est proportionnel à l'énergie déposée par unité de profondeur (via les processus nucléaires). Pour des particules d'incidence normale sur la surface, on peut exprimer le rendement de pulvérisation  $Y$  comme:

$$Y = \Lambda F_D(E_0) \quad (3)$$

où  $\Lambda$  est appelé le *facteur de matériau* puisqu'il contient toutes les propriétés du solide telles que l'énergie de liaison de la surface.  $F_D(E_0)$  est l'énergie déposée par unité de longueur qui dépend du type d'ion ( $Z_i$ ), de son énergie ( $E_0$ ), de son angle d'incidence, mais aussi de la composition de la cible ( $Z_o$ ), de sa masse ( $m_o$ ) et de sa densité ( $N$ ). L'énergie déposée à la surface peut être exprimée comme:

$$F_D(E_0) = \alpha N S_n(E_0) \quad (4)$$

où  $S_n(E_0)$  est la section efficace d'arrêt nucléaire (nuclear stopping cross-section) pour une énergie  $E_0$ ,  $NS_n(E) = dE/dx|_n$  le taux de perte d'énergie nucléaire,  $\alpha$  étant un facteur de correction fonction de  $m_o/m_i$  (masse atomique de la cible par rapport à celle de l'ion) et qui tient compte de l'angle d'incidence des ions. L'évaluation de  $S_n(E_0)$  peut être ramenée à un problème de physique nucléaire [39] et ne sera pas discutée ici.  $S_n(E_0)$  peut être exprimé sous la forme empirique suivante [40]:

$$S_n(E_0) = \frac{8.462 \times 10^{-15} Z_i Z_o m_o S_n(\varepsilon) \text{ eVcm}^2}{(m_i + m_o)(Z_i^{0.23} + Z_o^{0.23})} \text{ atome} \quad (5)$$

$$\text{avec: } \varepsilon = \frac{32.53 m_o E_0}{Z_i Z_o (m_i + m_o)(Z_i^{0.23} + Z_o^{0.23})}$$



La section efficace d'arrêt nucléaire telle que donné par l'équation 5 peut être substituée dans l'équation 4. Les valeurs de  $\alpha$  sont calculées dans [38, 41]. Toujours selon Sigmund [38, 41], le facteur matériel a pour valeur:

$$\Lambda \approx \frac{4.2}{NU_0} \text{ nm/eV} \quad (6)$$

où  $U_0$  est l'énergie de liaison de la surface. Finalement, le rendement de pulvérisation est, en substituant (4) et (5) dans l'équation 3:

$$Y \approx 4.2\alpha S_n(E_0)/U_0 \quad (7)$$

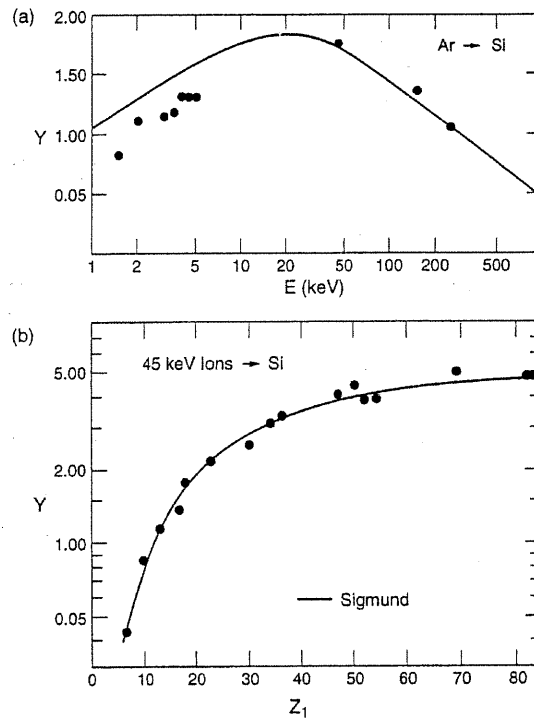


Figure 4 : Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental et théorique : a) ions  $\text{Ar}^+$  de différent énergie et b) différents ions à 45 KeV bombardant du silicium.

La figure 4 montre une comparaison des résultats expérimentaux avec la théorie de Sigmund pour des ions  $\text{Ar}^+$  bombardant du silicium (fig. 4a) et différents matériaux en (fig. 4b). On remarque l'excellent accord entre les données et le modèle.

Avant de conclure cette section, il est important de noter qu'il existe, en plus des modèles théoriques décrits jusqu'à présent, des formules semi-empiriques pour le rendement de pulvérisation [33, 42]. La figure 5 illustre la comparaison d'une de ces formules avec des données expérimentales (voir [40] pour formules).

Les causes et les mécanismes de la pulvérisation sont somme toute assez bien compris à l'heure actuelle. Cette bonne compréhension est toutefois le fruit de plus de 140 ans de recherche.

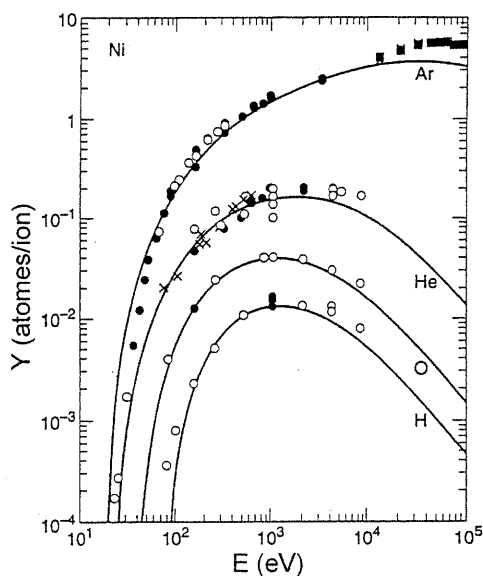


Figure 5 : Comparaison du rendement de pulvérisation expérimental et semi-empirique pour différents ions sur une cible de Ni polycristallin. Tiré de [40].

### 1.1.3 Applications de la pulvérisation

Malgré la lenteur de l'évolution de la compréhension de la physique mise en jeu lors de la pulvérisation, les applications de cette dernière se sont manifestées assez tôt. Initialement, la pulvérisation était plutôt perçue comme un phénomène nuisible, à l'origine de la destruction des cathodes et de la contamination des plasmas. Aujourd'hui, la pulvérisation par plasma a de nombreuses applications incluant le nettoyage, la gravure et l'analyse des matériaux, et le dépôt de couches minces. Nous verrons dans cette section quelques unes des applications de la pulvérisation. Cette liste n'est pas exhaustive et certains domaines d'applications ont été volontairement mis de côté, la production de sources d'ions par exemple. Nos travaux portant sur l'analyse de matériaux au moyen de la pulvérisation par plasma, une section de ce chapitre y sera entièrement consacrée (§1.3). Nous ne traiterons donc ici que brièvement les autres applications, à l'exception de l'analyse.

### 1.1.3.1 Dépôt de couches minces

Le développement des couches minces est au cœur des industries de haute technologie. Bien que ces films soient principalement utilisés en micro-électronique, de nouvelles applications ont vu le jour en télécommunications, en optoélectronique et en revêtements divers. La fabrication de couches minces reste, malgré tout, une technique ancienne. À titre anecdotique, mentionnons que dès l'antiquité, des couches minces d'or étaient fabriquées en martelant des feuilles minces et en les étirant. Des feuilles de 0.3 microns datant de la 18<sup>ème</sup> dynastie (1567 à 1320 av. J.C.) ont été découvertes à Louxor en Égypte. En plus de servir d'ornement, ces films permettaient de protéger les objets qu'ils recouvraient.

Les techniques modernes de dépôt de couches minces sont assez variées. En plus des techniques physiques appelées PVD (physical vapor deposition), il existe des techniques chimiques, CVD et des techniques hybrides comme le PE-CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Dès 1877, la pulvérisation cathodique fut utilisée pour déposer des couches réfléchissantes sur des miroirs. Toutefois, malgré ces quelques utilisations, jusqu'aux années 60 l'évaporation thermique est demeurée la technique de dépôt par excellence. Lorsque le besoin de films plus complexes comme des alliages et des composés ferromagnétiques avec une stœchiométrie critique est apparu, on a fait appel à la pulvérisation. Les techniques de pulvérisation et, entre autres, celles faisant appel aux plasmas se sont alors développés rapidement.

La méthode de fabrication de couches minces par pulvérisation consiste d'abord en la pulvérisation d'une cible. La matière pulvérisée se dépose sur un substrat placé à une certaine distance de la cible. La couche se forme par condensation de la vapeur du matériau pulvérisé.

Le dépôt de couches minces par pulvérisation doit répondre à certaines exigences selon les applications. Ces critères sont classés en deux catégories: propriétés physiques (uniformité, adhérence, rugosité, stabilité mécanique) et propriétés chimiques (pureté, stœchiométrie, stabilité chimique). Le dépôt par pulvérisation a tendance à effacer le relief du substrat et à laisser des vides mais des techniques de redéposition et de dépôt d'ions peuvent grandement réduire cet inconvénient. Lorsqu'elle sont déposées par une méthode physique (PVD), les couches minces ont souvent une mauvaise uniformité. En effet, les espèces pulvérisées suivent généralement une distribution de Knudsen (équation 2) [43]. Ainsi, si la source est placée directement face au substrat tel qu'illustré sur la figure 6, le taux de dépôt risque de ne pas être constant sur toute la surface. C'est pourquoi on utilise des sources très étendues ou des sources multiples. Il est aussi possible de déplacer progressivement le substrat de manière à ce que le film final ait une épaisseur uniforme.

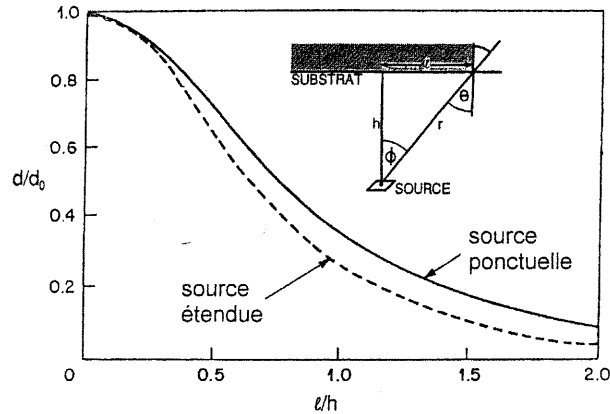


Figure 6 : Flux de particule normalisé sur un substrat placé à une distance  $h$  d'une source de pulvérisation. Tiré de [43].

Nous n'évoquerons pas l'adhérence et la rugosité [43], mais il peut être pertinent de discuter des propriétés chimiques. En effet, une des préoccupations est la pureté du film alors que la décharge peut être une source d'impuretés. Des contaminants peuvent, par exemple, provenir de la vapeur d'eau résiduelle de l'enceinte à plasma. De même, le matériau des parois ou des électrodes peut dégazer des éléments qui s'incorporent à la couche mince pendant sa formation. En outre, les espèces neutres et les ions du plasma peuvent être adsorbés par la couche. Finalement, une source de contamination non négligeable est le gaz résiduel du système de pompage. Par exemple, dans le cas d'un système évacué par une pompe à diffusion, les vapeurs d'huile ont souvent tendance à contaminer les couches déposées. Pour cette raison, il est préférable d'utiliser des pompes turbomoléculaires, plus dispendieuses, mais plus propres que les pompes à diffusion d'huile. Pour plus de propreté, il est aussi possible d'utiliser des pompes cryogéniques mais ces dernières sont peu adaptées à un système comme le notre (faible débit).

Les systèmes de dépôt par plasma font principalement appel aux décharges capacitives ou aux magnétrons RF. Les principaux désavantages de ces décharges sont la pression de fonctionnement assez élevée et la densité relativement faible du plasma. Comme nous le verrons dans la prochaine section, la configuration en diode plane ne permet pas un bon contrôle du taux de pulvérisation. Pour faire face à ce problème, une configuration courante est la triode RF qui permet un contrôle indépendant de la pulvérisation et du plasma. Afin d'obtenir des taux de pulvérisation plus élevés, des sources à haute densité, comme les sources RCE, commencent à être utilisées. Bien qu'il ne soit pas encore prouvé que ces décharges soient plus intéressantes pour le dépôt, le fait qu'elles offrent un meilleur contrôle du bombardement ionique pourrait aider à diminuer les contraintes dans la couche formée. Nous présenterons plus en détail les différents réacteurs à plasma utilisés pour la pulvérisation à la section 1.2.

Une autre technique très prometteuse basée sur les décharges capacitatives ou magnétrons a vu le jour récemment. D'abord, une décharge d'argon ou d'un autre gaz plasmagène est allumée. Ensuite, la pression partielle du gaz est réduite jusqu'à son absence totale. À ce point, la seule espèce présente dans la décharge est l'espèce pulvérisée. La décharge est donc complètement contrôlée par les ions de l'espèce pulvérisée [44], ce qui permet d'exercer un meilleur contrôle de la composition de la couche.

### 1.1.3.2 Gravure

La réduction de la taille des microcircuits constitue une des grandes réussites technologiques de la fin de ce siècle. Cette miniaturisation a résulté en partie de la capacité de graver des motifs sous-micrométriques sur des couches minces à des vitesses élevées et sur des dimensions respectables. Ainsi, il est actuellement possible de graver des millions de tranchées de  $0.3 \mu\text{m}$  de large par  $4 \mu\text{m}$  de profondeur sur des gaufres de silicium de près de 30 cm de diamètre. Encore aujourd'hui, une grande partie des efforts de l'industrie de la micro-électronique est mobilisée pour miniaturiser ces circuits, ce qui permet de produire des systèmes électroniques de plus en plus compacts et puissants.

La gravure de matériaux est en fait un ensemble de processus [45]. La figure 7 permet d'illustrer cette série d'étapes dont le point de départ est une gaufre de silicium cristallin et le produit fini une série de motifs métalliques, isolants et semiconducteurs sur la gaufre. Ces motifs sont reproduits sur le substrat à partir de masques suivant un procédé relativement complexe constitué d'une multitude d'étapes de gravure et de dépôt.

La gravure par plasma doit satisfaire un certain nombre d'exigences qui deviennent de plus en plus draconiennes à mesure que les motifs se miniaturisent. Parmi les caractéristiques recherchées, on note en particulier (i) l'anisotropie de gravure, c'est-à-dire la directionnalité du procédé, (ii) l'uniformité microscopique, c'est-à-dire la capacité de graver à la même vitesse des motifs de différentes dimensions, (iii) la rapidité de gravure afin de rendre le procédé efficace et le moins coûteux possible et enfin (iv) la sélectivité, c'est-à-dire la capacité de graver sélectivement un matériau plutôt qu'un autre. On trouve une discussion plus complète des processus de gravure dans Lieberman et Lichtenberg [45] ainsi que Manos et Flamm [46].

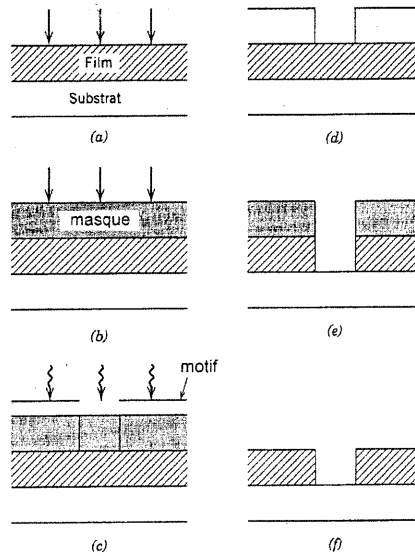


Figure 7 : Étapes de la gravure physique pour la fabrication de micro-circuits : a) dépôt métallique, b) dépôt d'un masque photorésistant, c) exposition du masque, d) développement du masque, e) gravure anisotrope de la couche métallique et f) nettoyage du masque. Tiré de [45].

Lors de la gravure, plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu. En général, afin d'obtenir des taux de gravure élevés, on a recours à des plasmas produits dans des gaz réactifs comme les dérivés fluorocarbonés ( $CF_4$ ) ou les halogènes ( $BCl_3$ ,  $Cl_2$ ), ce qui permet d'accroître la vitesse de gravure. Le matériau à graver est attaqué par les neutres dissociés du plasma (ex: F) qui interagissent avec le matériau pour former des composés volatils. Cet aspect de la gravure est purement chimique et par nature essentiellement isotrope. Cependant, c'est un processus extrêmement sélectif. Grâce aux travaux de Coburn [47], on sait que les ions du plasma peuvent jouer un rôle important dans la gravure, soit en aidant les espèces volatiles à désorber de la surface (gravure chimique assistée par les ions), soit en produisant directement une pulvérisation physique du matériau. Dans ces deux cas, en favorisant la directionnalité des ions, on se trouve aussi à favoriser l'anisotropie. Lorsque le plasma est produit dans un gaz chimiquement inerte (ex: Ar), la gravure est évidemment seulement due à la pulvérisation. Ceci est actuellement mis à profit dans notre laboratoire pour graver du platine [48]. Dans la majorité des cas, la gravure résulte de l'ensemble de ces processus et des compromis sont donc nécessaires afin d'optimiser le procédé.

Les réacteurs à plasma pour la gravure ont certaines similarités avec ceux employés pour le dépôt. À l'échelle industrielle, une forte capacité de production est synonyme d'une plus grande rentabilité. On a donc vu dans les dix dernières années les diamètres des gaufres de silicium passer de 150 à 300 mm. Bien sûr, pour que cet accroissement des dimensions soit utile, il faut

que les motifs soient gravés uniformément sur toute la surface de la gaufre. Ainsi, les réacteurs doivent avoir de grands diamètres et une excellente uniformité.

Comme pour le dépôt de couches minces, les réacteurs les plus couramment employés sont les décharges capacitatives qui accommodent sans problème plusieurs gaufres simultanément. Comme on cherche à éviter le redépôt de la matière gravée sur le substrat, il faut maximiser le libre parcours moyen des particules, d'où la nécessité d'opérer à basse pression. Les décharges capacitatives présentent cependant des limitations importantes parmi lesquelles on peut mentionner la pression d'opération relativement élevée et l'énergie élevée des ions interagissant avec la surface. Le domaine de pression résulte en un rapport de flux de neutres sur flux d'ions important, ce qui favorise plutôt la gravure de type chimique, c'est à dire isotrope. Quant à l'énergie élevée des ions, inhérente à la décharge capacitive, elle induit des dommages importants dans les surfaces, ce qui est critique pour certains procédés comme la gravure de motifs de très faibles dimensions (0.25  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, tout naturellement, l'utilisation de sources de plasma de haute densité s'est imposée à certaines étapes du procédé de fabrication d'un dispositif. Il faut cependant remarquer que l'investissement nécessaire pour l'acquisition de réacteurs industriels est énorme (un tel réacteur coûte typiquement de 2 à 3 M\$ au moment d'écrire ces lignes). Il n'est donc pas question pour les industries de renoncer aux décharges capacitatives à moins qu'un procédé particulier ne l'exige. Actuellement, des réacteurs à plasma de haute densité industriels sont disponibles (Hitachi, Sumitomo, Applied Materials, Lam Res., etc.). Ces réacteurs permettent d'effectuer certains procédés avec une qualité inégalée.

## **1.2 RÉACTEURS À PLASMA**

De nombreuses études sur les mécanismes de pulvérisation ont été menées à partir d'expériences faisant appel à des faisceaux d'ions. Ces expériences sont plus simples qu'avec des plasmas puisque les faisceaux d'ions sont généralement bien localisés spatialement et ont une distribution en énergie étroite. Dans un plasma, le flux d'ions sur la surface à pulvériser est déterminé par un ensemble de mécanismes complexes et interdépendants. Toutefois, les plasmas se prêtent beaucoup mieux que les faisceaux d'ions à une utilisation industrielle de la pulvérisation.

Cette section a pour but de présenter les différents réacteurs à plasma qui peuvent être utilisés pour la pulvérisation de matériaux. Nous verrons que différentes conceptions résultent des applications diverses envisagées.

### **1.2.1 Types de réacteurs utilisés pour la pulvérisation**

Nous proposons de classer les sources de plasma en deux catégories. La première comporte les décharges où la pulvérisation de l'échantillon fait partie du mécanisme d'entretien de la

décharge. Les décharges capacitives comme les diodes RF font partie de cette famille. La deuxième catégorie est constituée des décharges où la pulvérisation est découplée du plasma. Un exemple de ce type de décharge est la source de type triode RF. Cette classification n'est pas officielle, mais, elle servira de point de référence dans les sections qui vont suivre. Il est aussi important de noter qu'il existe beaucoup de sources hybrides qui pourraient être classées dans ces deux catégories.

Il n'existe pas de source de plasma idéale pour la pulvérisation. Le choix d'une source dépend de l'application. Par exemple, pour le dépôt de couches minces métalliques, une bonne source serait un magnétron plan. Les diodes RF peuvent être utilisées comme source d'ions pour des spectromètres de masse.

Malgré la variété de sources disponibles pour la pulvérisation, elles présentent certains points communs. Entre autres, le gaz plasmagène est très souvent l'argon, ce choix étant motivé entre autres par des raisons d'économie et de facilité de modélisation (voir section 2.2.3). De plus, la plupart des applications nécessitent des pressions réduites ( $< 1 \text{ Torr}$ )<sup>1</sup>, la pulvérisation étant très peu importante lorsque le libre-parcours moyen des ions est faible.

Dans les sections qui suivent, nous décrivons la physique des différentes décharges utilisées pour la pulvérisation, à savoir, les décharges à électrodes, telles que les décharges luminescentes et les décharges capacitives (§1.2.2), les décharges de type magnétron (§1.2.3) et les sources dites de haute densité (§1.2.4).

## 1.2.2 Les diodes CC et RF

Ces décharges sont les plus simples sur le plan technique. Dans la présente section, nous décrivons d'abord les diodes en courant continu (CC), puis les diodes RF, aussi connues sous le nom de décharges capacitives.

### 1.2.2.1 Diodes CC

Les décharges à deux électrodes fonctionnant en courant continu sont couramment appelées *décharges luminescentes en courant continu* (DC glow discharge). Ces décharges sont importantes sur le plan historique puisque qu'elles sont à l'origine de l'essor de la physique des décharges [45]. Ces décharges sont bien connues pour leurs applications à l'éclairage (tube fluorescent). Leur principe de fonctionnement est simple, un volume est rempli d'un gaz à pression réduite ou se trouvent deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. La figure 8 montre une décharge luminescente. Ce type particulier est une décharge utilisée en industrie pour l'analyse de matériaux solides ou en spectroscopie sous forme de lampe à cathode creuse.

---

<sup>1</sup> Le Torr n'est pas une unité du Système International, mais il est couramment utilisé en technique du vide pour des raisons historiques.  $1 \text{ Torr} = 133.32 \text{ Pa}$ .



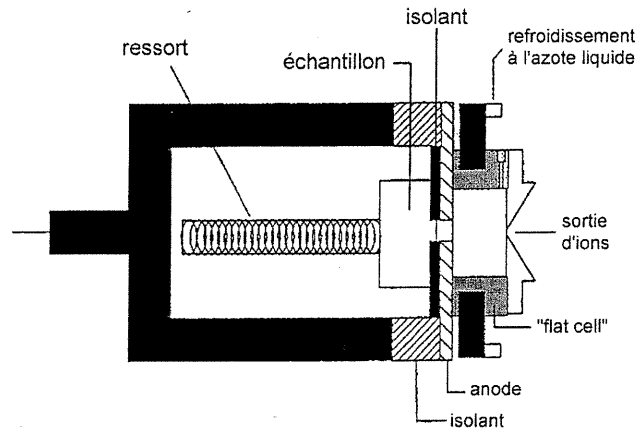


Figure 8 : Décharge lumineuse utilisée pour l'analyse de matériaux par spectrométrie de masse.

La qualité principale des décharges lumineuses est leur simplicité technique, ce qui a permis de nombreuses études qualitatives et quantitatives. La géométrie la plus simple et aussi la plus étudiée est la configuration à symétrie cylindrique constituée d'un long tube avec deux électrodes planes aux deux extrémités. Un exemple bien connu d'application de ces décharges est le tube fluorescent utilisé pour l'éclairage. Entre les deux électrodes circule un courant dont l'intensité est déterminée par de nombreux facteurs dont la différence de potentiel entre les deux électrodes. Près des électrodes, on trouve une région dans laquelle la majeure partie de la chute de potentiel a lieu. Cette région, appelée *gaine*, est responsable de l'accélération des ions positifs vers l'électrode négative, l'anode.

Une gaine apparaît naturellement lorsqu'un plasma est en contact avec une surface, même si celle-ci est isolée électriquement. Pour comprendre ce phénomène, notons d'abord que la vitesse thermique des électrons  $(eT_e/m_e)^{1/2}$  est au moins 100 fois plus élevée que la vitesse thermique des ions  $(eT_i/m_i)^{1/2}$  car  $m_e/m_i \ll 1$  et  $T_e > T_i^2$ . Considérons un plasma de largeur  $l$  avec  $n_e = n_i$  initialement confiné entre deux parois à la masse ( $\Phi = 0$ ) tel qu'illustré à la figure 9a. Comme la densité de charge nette  $\rho = e(n_i - n_e)$  est nulle, le potentiel électrique  $\Phi$  et le champ électrique  $E_x$  sont nuls partout. Les électrons rapides ne sont donc pas confinés et vont rapidement être perdus par recombinaison aux parois. Dans une période de temps très courte, les électrons situés près des parois sont perdus si bien que la région voisine des parois a une charge nette positive. La situation est alors illustrée sur la figure 9b. Cette région d'une épaisseur  $s \ll l$  où  $n_i \gg n_e$  est la gaine du plasma et la charge positive qu'elle contient engendre un potentiel  $\Phi(x)$  positif dans le plasma et

<sup>2</sup> Cette condition est généralement respectée dans les plasmas froids qui sont fortement hors équilibre thermodynamique local.

chutant brusquement à 0 aux parois. Ce potentiel s'ajuste pour maintenir les électrons dans le plasma et pour accélérer les ions vers les parois. Un traitement quantitatif des gaines est présenté à la section 2.3.1.

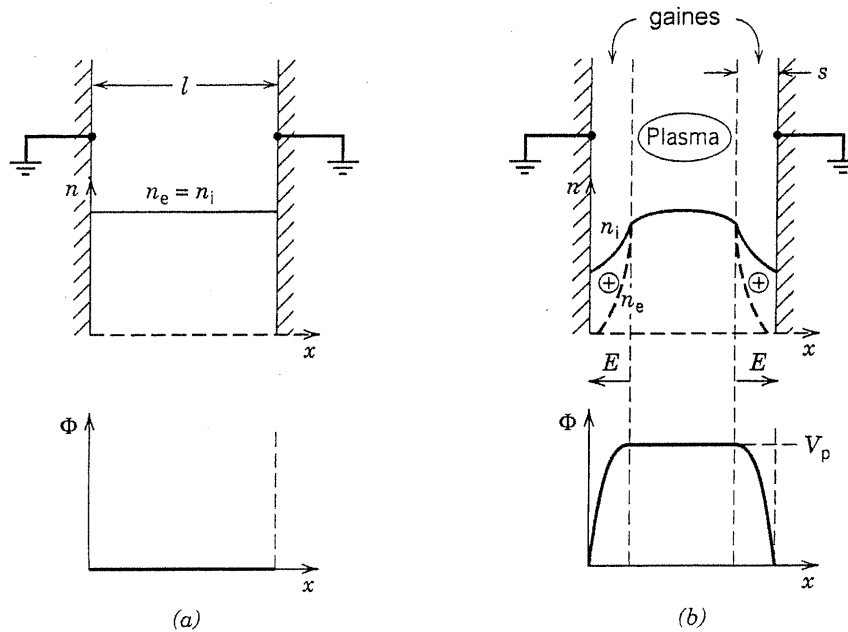


Figure 9 : Formation de gaines : a) densité ionique et électronique ainsi que potentiel initial, b) densité, champ électrique et potentiel après la formation de la gaine. Tiré de [45].

Entre les deux gaines se situe la colonne positive. La figure 10 montre les caractéristiques qualitatives d'une diode CC. Alors que la longueur des différentes régions est relativement constante pour une pression et une tension données, celle de la colonne positive dépend de la distance entre les deux électrodes.

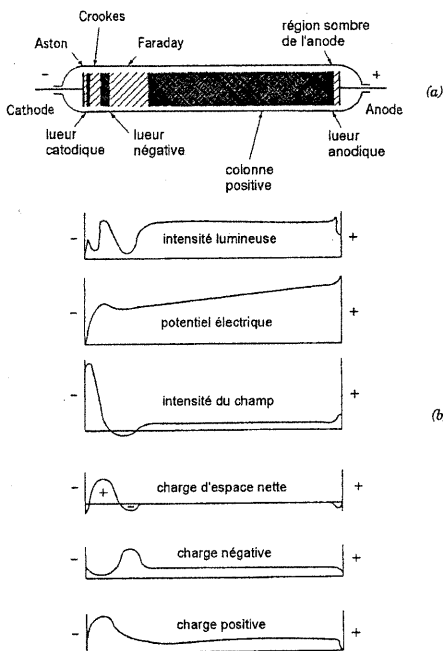


Figure 10 : Caractéristiques qualitatives d'une diode CC. Tiré de S. C. Brown, Basic Data of *Plasma Physics*, (Technology Press et Wiley, New York, 1959) cité dans [50].

Une analyse complète des diodes CC est exposée par exemple dans les références [49, 50]. Nous reviendrons aux diodes CC lors de notre discussion sur la polarisation en courant continu (§2.3.4).

Généralement, la gamme de pression de fonctionnement des diodes CC varie entre 10 mTorr et 10 Torr. Une tension de quelques centaines de volts est nécessaire pour entretenir la décharge.

### 1.2.2.2 Diodes RF

Malgré le développement récent de nouvelles sources performantes, les décharges capacitatives sont encore parmi les plasmas les plus utilisés pour les applications industrielles. Comme pour les décharges luminescentes (diodes CC), nous éviterons de discuter en détail des mécanismes spécifiques à la formation de gaines en présence d'une électrode alimentée par un champ radiofréquence (voir §2.3.2). Nous présentons ici un court aperçu des modèles décrivant ces décharges et nous décrivons ensuite quelques dispositifs expérimentaux.

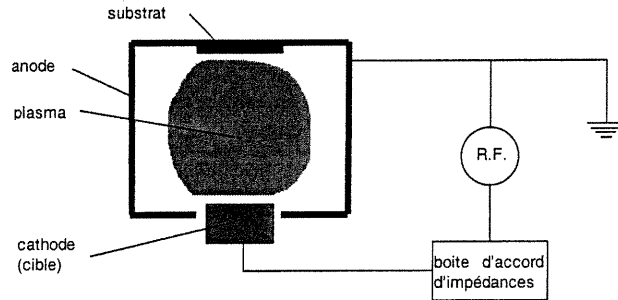


Figure 11 : Décharge capacitive

La figure 11 illustre schématiquement la configuration d'une décharge capacitive. Le dispositif est principalement composé d'une enceinte remplie d'un gaz avec deux électrodes parallèles. Une des deux électrodes est alimentée par une source de tension RF. Un échantillon d'un matériau donné peut être placé sur l'une des électrodes. L'amplitude de la tension alternative est typiquement de 100 à 1000 Volts et les électrodes sont séparées de 2 à 10 cm. La pression de fonctionnement varie de 10 à 100 mTorr alors que la densité de puissance déposée est  $0.1-1 \text{ W/cm}^2$ . La fréquence du générateur est généralement de 13.56 MHz (pour des raisons de réglementation en matière de télécommunications). La densité du plasma créé par ces décharges est relativement basse,  $10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Finalement, la température électronique est d'environ 3 eV et l'énergie cinétique des ions frappant la surface est souvent supérieure à 200 eV [45].

On peut considérer que les décharges capacitives sont assez bien comprises. De nombreux modèles permettent d'expliquer leur fonctionnement [51]. En présence d'un champ électrique oscillant au dessus de quelques centaines de kHz, les électrons réagissent instantanément alors que les ions ne répondent qu'à la moyenne temporelle du champ électrique. La charge d'espace créée par les ions retient les électrons dans le plasma. La mobilité élevée des électrons crée près des parois une gaine chargée positivement d'où les électrons sont pratiquement absents. Dans le cas des décharges capacitives, l'épaisseur des gaines varie dans le temps, mais on peut définir une gaine d'épaisseur moyenne dans laquelle un fort champ électrique accélère les ions vers la surface. Cette oscillation de la gaine est la cause d'un mécanisme de chauffage des électrons nommé chauffage stochastique [51]. Les électrons arrivant sur la gaine vont subir un brusque changement de direction en étant réfléchis vers le plasma. À mesure que la gaine s'épaissit, les électrons gagnent de l'énergie alors que lorsqu'elle s'amincit, ils en perdent. Dans un cycle RF complet, il y a un gain net d'énergie.

On notera que les ions positifs bombardent continuellement les électrodes, alors que les électrons sont perdus sur celles-ci seulement lorsque le nuage d'électrons approchera l'électrode. À

ce moment, le potentiel est presque nul et permet à suffisamment d'électrons de contrebalancer le courant ionique. Pour cette raison, le courant net moyen circulant dans la décharge est nul<sup>3</sup>.

La principale limitation des diodes RF pour les applications est que le flux d'ions qui bombarde les substrats ou les échantillons ne peut être contrôlé indépendamment de l'énergie de ces ions. Pour certaines applications, telle que la gravure sous-micrométrique, on cherche à obtenir un flux d'ions élevé avec une énergie assez basse, une trop grande énergie pouvant endommager la surface. L'énergie relativement élevée des ions dans les décharges capacitatives peut donc causer certains problèmes. De plus, la faible densité d'ions limite le taux de gravure, i.e. la vitesse du procédé.

Une solution au problème de l'interdépendance du courant et de la tension liée aux décharges capacitatives est l'utilisation d'une troisième électrode alimentée par une deuxième source de tension. Ce type de décharge est appelé triode RF. L'échantillon à traiter est placé sur cette troisième électrode. Le flux qui est lié directement à la densité du plasma est maintenant contrôlé par les deux premières électrodes. En augmentant la tension alternative appliquée entre ces deux dernières, il est possible d'augmenter la densité du plasma. En ajustant la puissance alimentant la troisième électrode, il est possible de contrôler la chute de tension moyenne devant celle-ci et donc, l'énergie des ions incidents sur la surface de l'échantillon à pulvériser. Le problème inhérent aux triodes RF est que même si les électrodes principales ne servent qu'à générer le plasma, elles sont quand même pulvérisées, ce qui peut conduire à une contamination du plasma.

Finalement, il faut noter que, quelle que soit la configuration utilisée, les décharges capacitatives sont assez inefficaces, car une partie importante de la puissance est dissipée inutilement dans les gaines plutôt que dans le plasma.

### **1.2.3 Les sources magnétrons**

Les problèmes liés aux décharges capacitatives (faible densité ionique, forte énergie des ions, etc.) ont motivé le développement de sources plus performantes basées sur ces décharges. Il est possible d'améliorer les décharges capacitatives en utilisant un champ magnétique. Plusieurs de ces décharges sont disponibles commercialement sous le nom de MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etcher) pour la gravure physique ou magnétron RF pour d'autres applications.

Les magnétrons RF sont en fait des décharges capacitatives où un champ magnétique continu relativement faible (50-200 Gauss) est imposé parallèlement à la surface de l'électrode alimentée (figure 12). Le champ magnétique permet d'augmenter la densité du plasma d'environ un ordre de grandeur par rapport à la décharge capacitive et de réduire la chute de tension à la gaine de l'électrode alimentée [51]. Il autorise aussi le fonctionnement à plus basse pression grâce à la

---

<sup>3</sup> Notons que ceci est vrai seulement lorsque les électrodes sont de surface identique et qu'aucune tension moyenne n'apparaît entre elles.

réduction des pertes de particules chargées. En effet, les particules chargées ayant tendance à suivre les lignes de champs, leur diffusion dans la direction perpendiculaire au champ est réduite ce qui entraîne une diminution des pertes de particules chargées par recombinaison sur les surfaces des électrodes ou de l'enceinte.

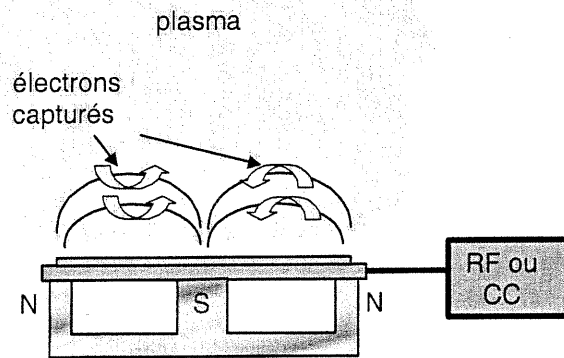


Figure 12 : Décharge magnétron

Une autre manifestation de l'ajout d'un champ magnétique est la diminution de la chute de potentiel dans la gaine. Ce phénomène est une conséquence du fait que le champ magnétique réduit davantage la mobilité des électrons que celle des ions dans la direction transversale au champ magnétique. Le champ de charge d'espace qui se développe afin de maintenir la quasi-neutralité dans le plasma est donc plus faible qu'en absence de champ magnétique.

En dépit des avantages occasionnés par le confinement magnétique, les décharges magnétron pulvérisent la surface de façon très peu uniforme à cause de la forme complexe du champ magnétique. Ce manque d'uniformité est le principal défaut de ces décharges. Pour certaines applications, l'uniformité du taux de pulvérisation n'est pas très importante, en dépôt par exemple. Par contre, en gravure de motifs micrométriques, ce défaut limite grandement l'utilisation de ces sources.

#### 1.2.4 Les sources à haute densité

Les lacunes des décharges capacitatives et des magnétrons ont motivé le développement de décharges fonctionnant à très basse pression ( $<10$  mTorr) et à haute densité ( $>10^{10}$  cm<sup>-3</sup>). Ces décharges sont produites sans électrodes internes en contact avec le plasma. En effet, la puissance radiofréquence ou micro-ondes est couplée au plasma à travers un matériau diélectrique, ce qui se traduit en une faible chute de potentiel dans la gaine recouvrant les surfaces internes du réacteur. L'énergie des ions est par conséquent faible, typiquement de 10 à 30 eV, c'est-à-dire inférieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux. Pour accroître l'énergie

des ions bombardant les échantillons, on place ceux-ci sur une électrode de polarisation alimentée par une source de tension continue ou alternative indépendante. La relation entre la puissance couplée à cette électrode et l'énergie des ions bombardant la surface sera étudié au chapitre 2. Cette façon de procéder permet un contrôle indépendant du flux sur la surface à bombarder (par la puissance du générateur RF ou micro-onde de la décharge) et de l'énergie des ions (par la tension de polarisation). L'obtention de cette polarisation requiert que le plasma soit en contact avec une surface conductrice à la masse parce que de façon similaire aux décharges CC et capacitives, il faut qu'un courant (CC ou RF) circule à travers la gaine située devant la surface à traiter.

Les décharges CC, capacitives et magnétrons sont généralement chauffées par les mécanismes suivants: chauffage ohmique (collision électron - neutres dans le corps du plasma) et chauffage par émission d'électrons secondaires [45]. Les décharges à haute densité fonctionnant à basse pression bénéficient quelquefois d'autres mécanismes de chauffage des électrons comme, par exemple, le transfert d'énergie par interaction onde-particules (résonance cyclotronique, amortissement Landau).

Dans les sections qui suivent, nous décrivons les sources inductives, RCE et Hélicon. Il existe aussi d'autres sources à haute densité telles que les sources basées sur les ondes de surface. Ce type particulier de décharge sera traité plus en détail au chapitre 2 où nous exposerons les caractéristiques du réacteur étudié pour les travaux décrits ici.

#### **1.2.4.1 Décharges inductives**

Les décharges inductives ont été découvertes par Hittorf en 1884. Au moyen d'un solénoïde enroulé autour d'un tube évacué et, à l'aide d'une bouteille de Leyde, Hittorf a réussi à allumer une décharge à l'intérieur du tube. Une controverse qui a duré près de 50 ans s'en est suivie afin de déterminer si ce type de décharge est alimenté capacitivement par le couplage du plasma avec les extrémités à haute et à basse tension du solénoïde à la manière d'une décharge capacitive ou par le champ électrique alternatif induit à l'intérieur du solénoïde. Ce débat fut réglé lorsqu'on reconnut que ces décharges sont alimentées par deux modes différents, l'un capacitif à basse densité (i.e. basse puissance) et l'autre inductif à haute densité (i.e. haute puissance). On remarque sur la figure 13 ces deux modes d'excitation (surtout à 10 mTorr).

La figure 14 montre deux exemples de sources inductives. La première des deux sources, avec une géométrie cylindrique est la plus ancienne. La plupart des travaux sur ces sources ont d'abord porté sur les pressions supérieures à 20 mTorr. Ce régime de pression a été étudié dans les années 1970 avec l'invention des torches ICP (Inductively Coupled Plasma) pour la spectroscopie. La deuxième géométrie, plane, est apparue dans les années 1980 à cause de l'intérêt des décharges inductives de grande surface pour le traitement de matériaux. Dans les deux cas, les enroulements sont généralement alimentés à une fréquence de 13.56 MHz.

Les sources inductives ont des avantages sur les autres sources à haute densité. Elles sont plus simples sur le plan technique et ne nécessitent pas de champ magnétique continu comme les

sources RCE (Résonance Électronique Cyclotronique) et hélicon. Par contre, les densités, et par conséquent les flux d'ions, sont généralement plus faibles ( $n_e < 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) qu'avec les autres sources à haute densité justement parce qu'elles ne bénéficient pas de l'effet de confinement dû au champ magnétique. Selon l'application visée, on choisira la géométrie cylindrique ou plane. L'avantage de la géométrie plane est le faible rapport d'aspect, ce qui rend le réacteur peu encombrant. Toutefois, ces décharges souffrent d'une dépendance marquée de l'uniformité du plasma sur la configuration de l'enroulement (antenne).

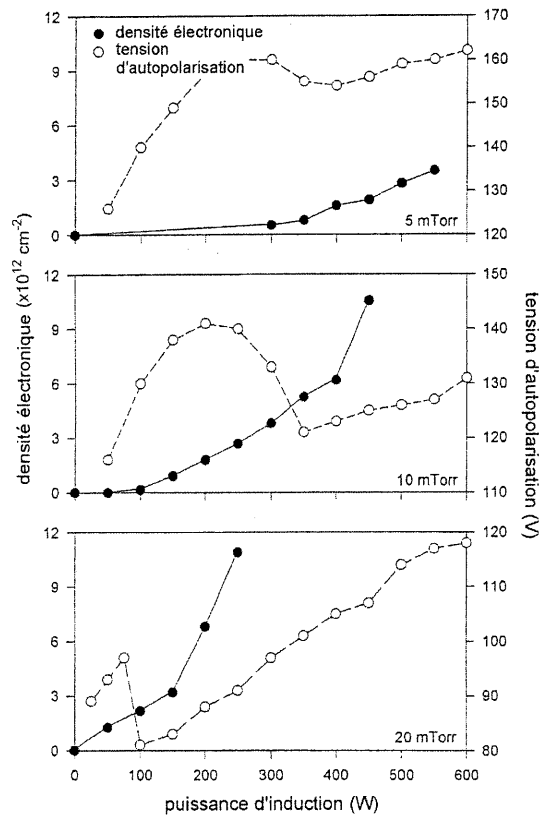


Figure 13 : Densité électronique et tension d'autopolarisation en fonction de la puissance d'induction dans une décharge inductive. Tiré de [60].



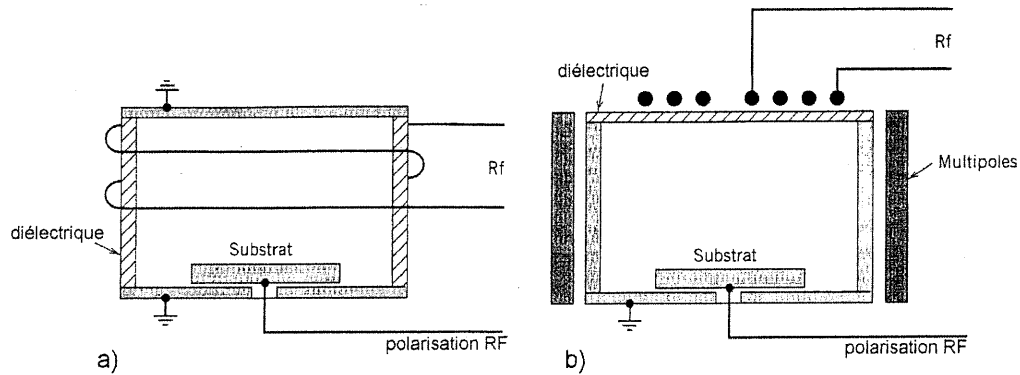


Figure 14 : Deux types de sources inductives. a) configuration cylindrique, b) configuration plane. Tiré de [45].

### 1.2.4.2 Décharge de résonance cyclotronique électronique

Lorsqu'une onde de fréquence suffisamment élevée se propage dans un plasma, elle transfère son énergie aux électrons via différents mécanismes. Le plus fréquent est le chauffage collisionnel (ou ohmique ou Joule) qui résulte de la rupture du mouvement harmonique des électrons dans le champ électrique de l'onde par collisions (essentiellement élastiques) sur les neutres. Lorsque le rapport de la fréquence de collision électron-neutre ( $\nu_{eo}$ ) sur la pulsation de l'onde ( $\omega$ ),  $\nu_{eo}/\omega$ , devient faible, ce mécanisme est très inefficace. Il est alors possible de bénéficier de mécanismes de chauffage par interaction onde-particule. Comme nous allons le voir, ce phénomène est mis à profit dans les décharges RCE.

Le plasma RCE fonctionne en général dans le domaine micro-onde (communément à 2.45 GHz à la fois pour des raisons d'économie, d'encombrement et de réglementation). La puissance est acheminée au plasma par un système de guides d'ondes et pénètre dans l'enceinte au travers d'une plaque diélectrique. Le plasma est soumis à un champ magnétique non uniforme tel que la condition  $\omega_{ce} = \omega$  (où  $\omega_{ce} = eB_0/m_e$  est la pulsation cyclotronique électronique) soit remplie en une certaine position dans le plasma. Cette zone est appelée zone de résonance électronique cyclotronique. Selon les modèles courants, l'onde est entièrement absorbée dans cette zone (zone de résonance) via un mécanisme d'amortissement non collisionnel que l'on peut se représenter par la figure 15. Lorsqu'un électron est soumis à un champ magnétique, il effectue un mouvement circulaire autour des lignes de champ magnétique à la fréquence angulaire  $\omega_{ce}$ . Si l'onde possède une composante de champ électrique perpendiculaire au champ magnétique et de polarisation circulaire droite, les électrons subissent l'effet d'un champ électrique constant, à condition bien sûr que la fréquence de l'onde soit égale à la fréquence cyclotronique électronique (ce qui correspond à un champ magnétique de 875 gauss pour une fréquence de 2.45 GHz). Dans ces conditions, les électrons seront continuellement accélérés par le champ électrique de l'onde, ce qui se traduit par un

amortissement de l'onde, appelé amortissement cyclotronique électronique, et par un transfert net d'énergie au plasma. Ce mécanisme devient important lorsque l'amortissement collisionnel n'est pas suffisant pour assurer le transfert d'énergie au plasma, ce qui est parfois le cas à basse pression.

La figure 16 montre un réacteur à plasma de type RCE conventionnel. La puissance est amenée au réacteur par un guide d'onde rectangulaire (mode  $TE_{10}$ ) ou plus rarement, circulaire (mode  $TE_{11}$ ). A 2.45 GHz, ce mode de transport a l'avantage de pouvoir supporter des puissances beaucoup plus élevées que des câbles coaxiaux. Avant d'entrer dans le réacteur, on retrouve deux composantes: un système d'accord d'impédance (essentiel à tout réacteur alimenté en hautes fréquences) et un convertisseur de mode. Le système d'accord d'impédance a pour rôle de maximiser le transfert de puissance à la décharge en minimisant les réflexions sur la ligne à transmission. Les convertisseurs de mode utilisés pour coupler l'énergie micro-onde au plasma produisent des ondes polarisées linéairement, c'est à dire une superposition d'une onde à polarisation circulaire droite et gauche. Tel que nous l'avons vu, l'onde de la polarisation circulaire droite peut entretenir le plasma par absorption résonnante. On ne sait pas exactement ce qui arrive à la composante de polarisation gauche [52]. Elle est probablement partiellement convertie en polarisation droite ou réfléchiée par des zones de densité critique dans la source [53, 54], voire même sur les parois. Il faut néanmoins remarquer que les modèles servant à décrire la propagation (et l'absorption) de l'onde dans le plasma supposent qu'il s'agit d'une onde plane et ne s'appliquent donc pas véritablement aux plasmas RCE qui sont spatialement limités, le champ de l'onde devant donc satisfaire un certain nombre de conditions aux limites.

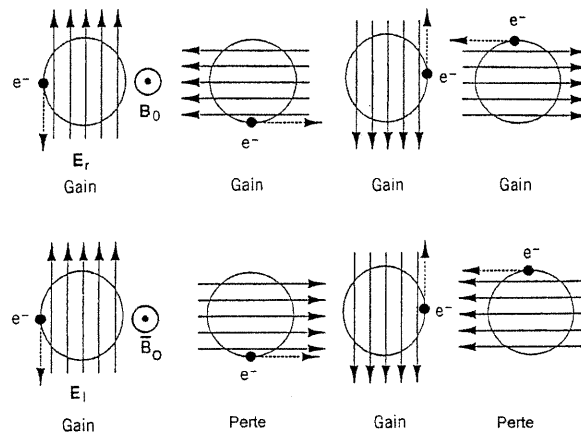


Figure 15 : Principe de base du chauffage RCE : a) gain d'énergie constant avec une onde de polarisation circulaire droite; b) gain d'énergie nette nul. Inspiré de [45].

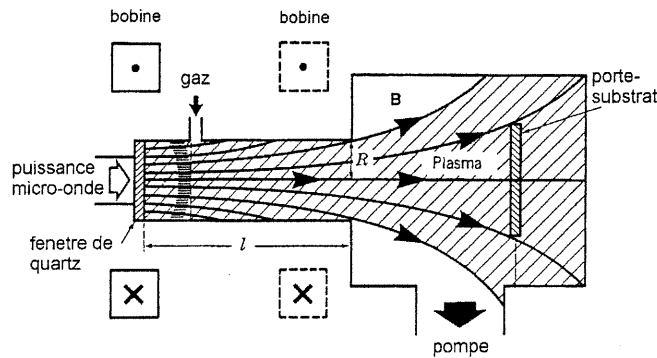


Figure 16 : Réacteur RCE typique.

La puissance micro-onde est introduite à travers une fenêtre de silice fondue, en saphir ou en céramique (n'importe quel bon diélectrique de faible tangente de perte résistant aux hautes températures et aux chocs thermiques). L'enceinte est généralement de symétrie cylindrique et une ou plusieurs bobines magnétiques créent un champ axial plus ou moins homogène. À cause du régime de pression (quelques mTorr), le libre parcours moyen des particules chargées est grand (sauf dans la direction perpendiculaire à  $B_0$ , où leur mouvement est restreint) et le plasma remplit tout le réacteur dans la direction axiale. Il est donc possible d'effectuer des traitements de surface en aval de la source de plasma, dans une enceinte appelée chambre de procédé.

Typiquement, la densité obtenue dans les réacteurs de type RCE varie entre  $10^{10}$  et  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  pour des puissances de l'ordre du kW et pour des pressions de l'ordre du mTorr.

### 1.2.4.3 Décharges Hélicon

Les ondes hélicon ont été étudiées pour la première fois dans les années 60. Les premières études portèrent sur la propagation de ces modes dans des plasmas solides et ensuite dans des plasmas gazeux. La théorie de la propagation des modes hélicon a été développée lors de la même période. C'est en 1970 que Boswell [55] remarqua qu'en excitant ce type d'onde, on pouvait créer un plasma à haute densité. L'intérêt envers ces nouvelles sources prit de l'ampleur dans les années 80 lorsqu'il devint évident que certaines applications nécessitent de nouvelles sources de plasma. Depuis les années 80, des densités extrêmement élevées, de l'ordre de  $10^{13}$   $\text{cm}^{-3}$  ont été souvent rapportées. En 1989, Zhu et Boswell [56] auraient obtenu des densités approchant  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  dans un plasma d'argon pour une application laser.

La théorie actuelle des plasmas hélicon est traitée par Chen dans un article de revue [57]. Les ondes hélicon s'apparentent aux modes siffleurs (whistlers), qui sont des ondes électromagnétiques de polarisation circulaire droite se propageant dans des plasmas illimités. Les modes hélicon diffèrent des modes siffleurs en ce que ce sont des modes liés à un système borné (i.e. avec des

conditions aux limites). Suite aux expériences menées dans les années 80 [58], on a remarqué qu'un mécanisme d'amortissement non-collisionnel appelé amortissement Landau pouvait être responsable de l'absorption d'énergie. La description mathématique de l'amortissement Landau est assez complexe (voir [59]) et s'effectue dans le cadre d'une description faisant appel à la théorie cinétique via l'équation de Vlasov. Cependant, on peut en donner une image physique assez simple. En fait, il s'agit d'une interaction onde-particules entre les électrons du plasma et l'onde. Elle fait intervenir les électrons dont la vitesse est voisine de la vitesse de phase de l'onde. On peut montrer que les électrons dont la vitesse est légèrement supérieure à cette vitesse de phase sont décélérés par l'onde (l'onde gagne alors de l'énergie: c'est une instabilité de plasma) alors que les électrons dont la vitesse est légèrement inférieure à la vitesse de phase sont au contraire accélérés (l'onde perd de l'énergie et est donc amortie). Comme la fonction de distribution des électrons est généralement de type maxwellien (c'est-à-dire possède plus d'électrons lents que d'électrons rapides), le résultat net est que l'onde perd de l'énergie au bénéfice des électrons. Ceci se traduit donc par un chauffage du plasma.

L'hypothèse que l'amortissement des modes hélicon est dû à l'amortissement Landau n'a jamais été formellement prouvée et il existe d'autres explications vraisemblables [58]. Malgré cela, plusieurs indications expérimentales semblent confirmer la présence d'amortissement Landau dans les plasmas hélicon. Chen [57] pose l'hypothèse que le mécanisme décrit ici est celui qui est principalement responsable du chauffage des électrons.

Les sources hélicon peuvent fonctionner sur des modes différents. Lors de la conception d'une source, plusieurs facteurs doivent être considérés pour la réalisation de l'antenne servant à exciter l'onde. Entre autres, le nombre d'onde longitudinal  $k_z$  est approximativement égal à  $\pi/l_a$  où  $l_a$  est la longueur de l'antenne.

La figure 17 montre une antenne qui excite le mode hélicon  $m = 1$  alors que sur la figure 18, on voit la composante perpendiculaire champ électrique pour les modes  $m = 0$  en 18a) et  $m = 1$  en 18b) pour cinq positions axiales différentes. Dans les deux cas, on remarque que sur un cycle complet, la valeur moyenne du champ au centre du tube à décharge est nulle.

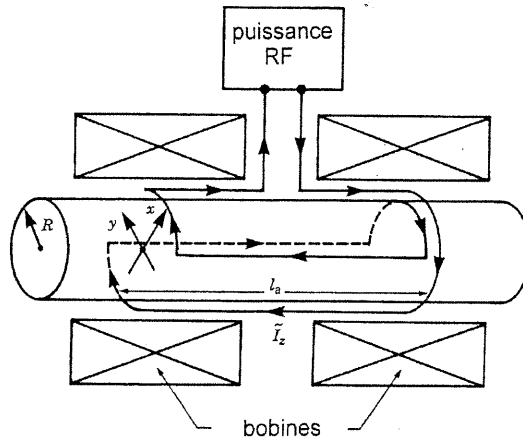


Figure 17 : Antenne pour exciter le mode hélicon  $m = 1$ . Tiré de [45].

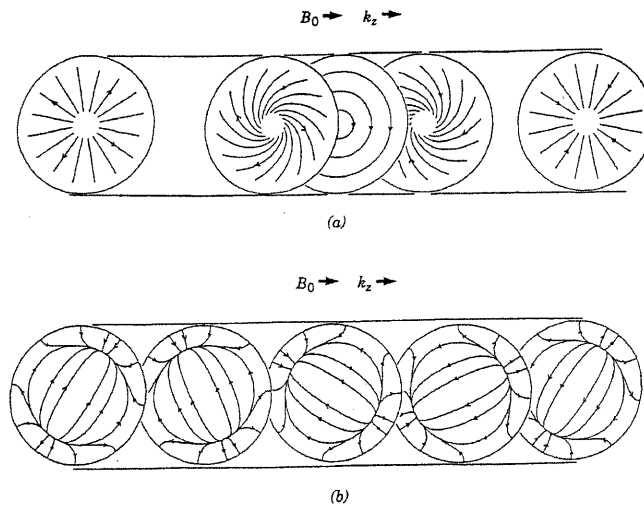


Figure 18 : Champ électrique transverse pour les modes a)  $m = 0$  et b)  $m = 1$  d'une décharge hélicon. Tiré de [45].

La figure 19 montre le schéma d'une source hélicon typique pour le traitement de matériaux. Le mode hélicon excité par l'antenne est le  $m = 1$ . L'antenne est située à l'extérieur du tube électrique de décharge. La fréquence d'excitation est habituellement 13.56 MHz à des puissances entre 200 et 3000 Watts. Le champ magnétique utilisé est environ 100 Gauss ou plus. La pression de fonctionnement se situe entre 0.1 et 10 mTorr et le plasma diffuse d'une zone source à une zone chambre de procédé. La diffusion du plasma peut être contrôlée par la configuration du champ magnétique ou encore, tel que nous l'avons mentionné pour les décharges RCE, avec l'utilisation de bobines additionnelles ou de multipôles. Il faut remarquer qu'en dépit des extraordinaires

niveaux de densité avancés par différents chercheurs, les réacteurs hélicon utilisés pour les applications ont des densités plus modestes de  $10^{10}$  à  $10^{12}$   $\text{cm}^{-3}$  [60].

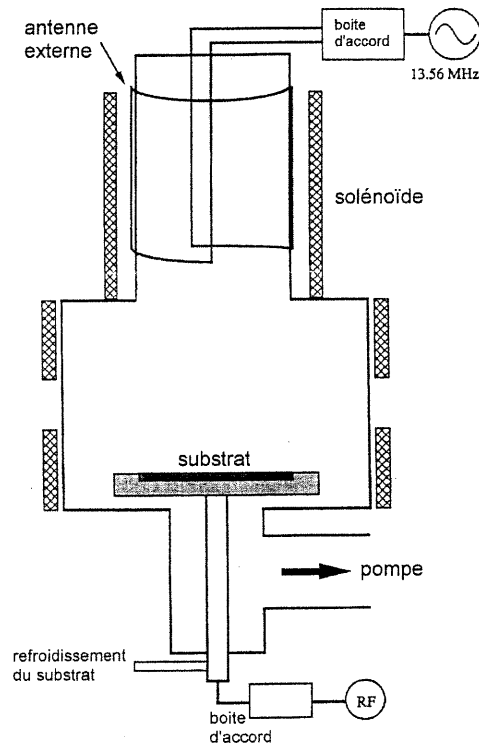


Figure 19 : Schéma d'un réacteur hélicon typique utilisé pour le traitement de surface.

### 1.3 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

La demande croissante de matériaux de très haute pureté a favorisé la recherche de méthodes efficaces et performantes d'analyse élémentaire directe. En effet, les méthodes indirectes, c'est-à-dire nécessitant une transformation de l'échantillon à analyser, ont comme inconvénient d'être lentes et coûteuses. Dans le cas d'une méthode telle que l'ICP-MS (spectrométrie de masse par plasma inductif) ou l'ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma inductif), les échantillons solides doivent être dissous dans une solution, ce qui implique, en plus du temps et des coûts associés à ces manipulations, des possibilités d'erreurs lors du traitement des échantillons. À la lumière de ceci, il est compréhensible que l'industrie des matériaux de haute pureté et l'industrie métallurgique soient à la recherche de méthodes directes d'analyse des matériaux.

### 1.3.1 Analyse directe des solides

L'analyse des matériaux solides sans transformation préliminaire peut se faire au moyen de nombreuses méthodes. Entre autres, les systèmes à étincelles et à arcs électriques ainsi que les atomiseurs électrothermiques sont toujours très utilisés. Avant de décrire en détail les méthodes faisant appel aux plasmas, nous nous proposons de décrire l'analyse de matériaux par plasma.

Le but premier de l'analyse est de déterminer la composition chimique d'un échantillon quelconque. Par exemple, dans l'industrie métallurgique, il est essentiel de connaître avec précision la composition de l'acier, puisqu'un changement des proportions des différentes composantes (Fe, Ni, Cr, ...) implique un changement important des propriétés macroscopiques.

Peu importe la méthode utilisée, la marche à suivre pour l'analyse directe est toujours la même. Tout d'abord, un échantillon représentatif est choisi et préparé par nettoyage et polissage si nécessaire, pour être ensuite placé dans le système d'analyse. Par différents procédés, l'échantillon est mis sous forme volatile, atomisé, ionisé et excité. Un système de mesure permettra de déterminer la quantité de chacune des espèces pulvérisées. Les deux techniques de mesures les plus populaires en analyse élémentaire sont la spectrométrie d'émission atomique et la spectrométrie de masse. La première consiste à mesurer l'intensité des raies d'émission caractéristiques des différents analytes qui sont excités par le plasma et relier l'intensité du signal à la concentration. La spectrométrie de masse est une méthode plus directe: les analytes sont extraits du système et sont dirigés vers un sélecteur de masse et un détecteur où ils seront comptés pour évaluer la concentration relative.

La méthode de vaporisation et d'excitation est l'élément critique du système d'analyse. Habituellement, la vaporisation se fait soit par évaporation thermique ou par pulvérisation. Une fois l'échantillon vaporisé, il doit être atomisé. Nous avons vu que la pulvérisation par plasma produit majoritairement des atomes. Dans ce cas, l'étape d'atomisation n'est pas nécessaire. Dans le cas d'une évaporation thermique, les liens entre les atomes ne sont pas tous brisés, si bien que des groupes d'atomes peuvent se retrouver dans le réacteur. Les atomes des différentes espèces qui composaient l'échantillon reçoivent de l'énergie par différents processus et peuvent être excités ou ionisés. Bien entendu, certaines méthodes sont plus efficaces que d'autres pour apporter l'énergie nécessaire à ces réactions. Nous verrons dans la prochaine section que la pulvérisation par plasma est particulièrement efficace pour exciter et ioniser les espèces pulvérisées puisque le plasma est un milieu énergétique et propice à ces réactions.

Les premières sources utilisées pour l'analyse directe de matériaux furent les arcs et les étincelles. Entre autres, les arcs pulsés ont trouvé une grande gamme d'applications, tant en spectroscopie d'émission qu'en spectrométrie de masse. L'atomisation dans ces sources se fait par une multitude de procédés dont la vaporisation thermique. L'ionisation se fait le long de la colonne de l'arc. Ces sources ont une grande sensibilité, sont polyvalentes et présentent relativement peu d'interférences (c'est-à-dire que le spectre d'émission présente peu de raies qui se chevauchent),

mais la production d'ions est non reproductible et la distribution en énergie des ions est très large, ce qui cause des problèmes pour l'analyse par spectrométrie de masse.

### 1.3.2 Analyse par décharge lumineuse

L'analyse par décharges de type diodes CC (appelé décharges lumineuses en chimie analytique ou encore *glow discharge* en anglais, d'où les termes GD-MS et GD-EAS) a reçu beaucoup d'attention ces dernières années bien que ces sources soient connues depuis longtemps (voir [61] et références citées). Bien que les décharges lumineuses aient été utilisées dans les années 20 et 30, elles tombèrent un peu dans l'oubli à cause du développement de sources à faisceau d'électrons qui étaient suffisantes pour produire des vapeurs de matériaux organiques. Par contre, pour extraire une vapeur de matériaux tels que l'acier inoxydable, il fallu recourir à d'autres sources. Les sources à étincelles ayant l'inconvénient d'un signal analytique irrégulier et d'une volatilisation sélective, les décharges lumineuses ont gagné un intérêt considérable. Au début des années 70, Coburn et Kay [62] ont démontré qu'il était possible de déterminer quantitativement la composition de la cathode d'une décharge lumineuse à l'aide de cette technique. Par rapport aux arcs, les décharges lumineuses sont plus stables, produisent des ions de plus basse énergie et peuvent facilement être couplées à un filtre de masse quadripolaire. King et Harrison [63], Harrison *et al* [64] ainsi Broekaert [65] ont effectué une revue des décharges lumineuses pour l'analyse de matériaux. À la fin des années 80, plusieurs travaux ont démontré qu'il était possible d'utiliser des décharges capacitives pour la pulvérisation de matériaux non conducteurs, d'où l'acronyme RF-GDAES et RF-GDMS [66 - 68].

Les différentes espèces excitées dans le plasma émettent des photons qui correspondent aux transitions électroniques entre différents états. Dans les décharges lumineuses, l'excitation et l'ionisation des espèces pulvérisées se fait principalement par impact électronique. À pression plus élevée, d'autres mécanismes peuvent être importants comme l'ionisation Penning [63]. Le tableau 1.2 illustre les différents mécanismes d'excitation et d'ionisation que l'on retrouve dans les décharges lumineuses. Plusieurs de ces réactions produisent des espèces excitées qui se désexcitent radiativement dans un intervalle de temps plus ou moins court. La longueur d'onde des photons émis permet d'identifier les éléments présents dans la décharge. Les intensités des raies sont, quant à elles, reliées à la concentration des espèces dans la décharge qui est à son tour reliée à la concentration dans l'échantillon. La relation entre l'intensité des raies d'émission et la concentration dans l'échantillon est déterminée par une courbe de calibration qui est établie de manière empirique à partir de mesures sur des échantillons de composition connue (appelés standards). Il est donc possible par spectrométrie d'émission, d'obtenir une description qualitative et quantitative des échantillons.

Le caractère hors équilibre thermodynamique de la décharge lumineuse offre un avantage pour la spectroscopie d'émission. En effet, les raies des analytes sont généralement plus intenses



que le bruit de fond provenant des réactions de recombinaison. De plus, comme le taux de dissociation est assez élevé par rapport aux autres méthodes (flammes, étincelles, fournaies), il y a relativement peu d'interférences entre les raies atomiques et les bandes moléculaires.

<b>Impact électronique</b>		
Excitation	$e + Ar \rightarrow Ar^* + e$ $e + M \rightarrow M^* + e$	Excitation des espèces du plasma (Ar) et de l'analyte.
Ionisation	$e + Ar \rightarrow Ar^+ + 2e$ ou $e + Ar \rightarrow Ar^{++} + 2e$	Émission d'électrons secondaire
<b>Transfert</b>		
Excitation	$Ar^* + M \rightarrow M^* + Ar$	Excitation de l'analyte
	$Ar^* + M^+ \rightarrow M^{++} + Ar$	Excitation de l'analyte ionisé
	$Ar^* + Ar \rightarrow Ar^+ + Ar^* + e$	Transfert de charge
Ionisation	$Ar^m + M \rightarrow M^{++} + Ar + e$	Ionisation de Penning
<b>Recombinaison</b>		
	$M^+ + e \rightarrow M^*$	Recombinaison radiative

Tableau 2 : Mécanismes d'excitation et d'ionisation dans une décharge lumineuse

Malgré le potentiel de la technique GD-AES, c'est en spectrométrie de masse que les décharges lumineuses trouvent leur principal intérêt. Le flux intense et régulier d'ions provenant d'un échantillon pulvérisé rend cette décharge beaucoup plus intéressante que les arcs. De plus, la distribution en énergie des ions extraits est beaucoup plus étroite, ce qui permet l'utilisation de spectromètres de masse plus simples et moins dispendieux. Par contre, l'atomisation, l'ionisation et la création du plasma sont des phénomènes couplés et il est assez difficile d'optimiser parfaitement la décharge pour ces deux étapes. Un autre inconvénient, qui est en fait partagé par les autres techniques d'analyse élémentaire par spectrométrie de masse, est le recouvrement spectral. En général, ce problème est beaucoup moins important en spectrométrie de masse qu'en spectrométrie d'émission atomique, mais il est parfois possible d'être en présence d'espèces différentes qui possèdent le même rapport masse sur charge lorsque la résolution est basse. Ce phénomène est principalement dû à la présence d'ions polyatomiques dans la décharge.

L'argon est le gaz de choix pour le GD-MS. En plus de sa faible réactivité chimique et de son faible coût, les niveaux métastables ont une énergie de 11.5 et 11.7 eV. Ces niveaux ont une énergie supérieure à la plupart des seuils d'ionisation des atomes de solide mais inférieure aux seuils de deuxième ionisation, de sorte que l'ionisation Penning est l'un des plus importants mécanismes d'ionisation des espèces pulvérisées. Ceci n'est toutefois vrai que lorsque la pression est relativement élevée. À très basse pression (quelques mTorr) lorsque la densité électronique est

assez élevée ( $\geq 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ), la probabilité de collision métastable – analyte est faible et de plus, les métastables sont peu nombreux. Le mécanisme dominant est alors l'ionisation par impact électronique. Dans les conditions où l'ionisation Penning domine, il se crée dans la décharge une population d'analytes simplement ionisés.

Il existe plusieurs types de décharges capacitatives utilisées à des fins d'analyse. En général, ces décharges sont de type diode et utilisent un gaz rare (généralement de l'argon) d'environ 0.1 – 10 Torr. Quelques centaines de volts sont appliquées aux électrodes, ce qui permet le claquage du gaz et l'entretien du plasma. Le plasma ainsi créé permet de pulvériser la cathode qui est composée de l'échantillon à analyser. La figure 20 montre différentes décharges utilisées en spectrométrie d'émission et de masse. Une des sources les plus connues est la décharge à cathode creuse (fig. 20a). Bien que cette décharge puisse être utilisée en spectrométrie de masse, elle est surtout utile en spectrométrie d'émission et d'absorption atomique. La raison principale est que la distribution énergétique des ions est assez large.

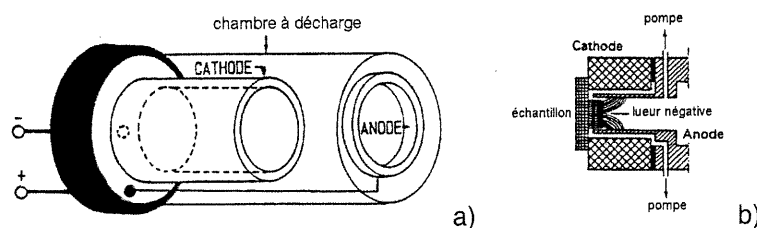


Figure 20 : Décharges lumineuses utilisées pour l'analyse de matériaux solides. a) Décharge à cathode creuse; b) décharge de type Grimm.

Une autre source assez répandue est la décharge lumineuse de Grimm (fig. 20b). Cette décharge permet l'utilisation d'échantillons de forme moins régulière parce que l'anode définit la surface de pulvérisation. Les décharges de Grimm se prêtent aussi bien à la spectroscopie optique qu'à la spectrométrie de masse.

Les systèmes d'analyse commerciaux utilisant des décharges lumineuses comme source sont généralement relativement complexes, surtout lorsqu'un spectromètre de masse est utilisé. Le régime de pression typique des décharges étant 0.1 à 10 Torr (les spectromètres de masse fonctionnent à très basse pression,  $10^{-6}$  Torr), un pompage différentiel entre la décharge et le spectromètre est nécessaire. De plus, il faut s'assurer que la composition du plasma est représentative de l'échantillon. Habituellement, les espèces neutres (photons, atomes neutres) sont filtrées avant d'entrer dans le sélecteur de masse afin de diminuer le niveau de bruit. Le spectromètre de masse utilisé est parfois un spectromètre de masse à secteurs (VG Microtrace), mais les approches plus modernes favorisent les systèmes à quadripôles (Balzers). L'appareillage

est plus simple en GD-AES. Une décharge lumineuse standard, de type cathode creuse ou de Grimm est placée directement devant un spectromètre.

Malgré les avantages évidents, il existe plusieurs inconvénients propres aux plasmas produits par des diodes DC ou des décharges capacitives. Un des plus importants est que la pulvérisation de certains composés est difficile. Ce problème est principalement dû à la faible densité du plasma et par conséquent, au faible flux d'ions arrivant sur la surface à pulvériser. Par ailleurs, la pression de fonctionnement est relativement élevée, ce qui engendre des problèmes de contamination et une complexité additionnelle à l'entrée du spectromètre de masse. Des recherches sont donc menées actuellement afin de trouver des solutions à ces problèmes. Plusieurs solutions ont été proposées pour améliorer les décharges lumineuses, comme entre autres, l'addition d'aimants permanents pour former une décharge similaire aux magnétrons.

### **1.3.3 Autres méthodes**

En plus des décharges lumineuses, il est possible d'utiliser d'autres sources que celles basées sur les diodes CC pour l'analyse directe des solides. Nous verrons dans les travaux présentés ici qu'il est possible d'utiliser une décharge entretenue par une onde de surface. On pourrait aussi proposer d'autres méthodes utilisant des sources à haute densité comme des plasmas RCE ou hélicon. Nous reviendrons sur l'analyse de matériaux à la section 4.4.

Il existe, en plus des méthodes faisant appel aux plasmas, des techniques d'analyse de solides par ablation laser ou électrochimiques qui ont respectivement leurs avantages et inconvénients. L'étude de telles méthodes sort cependant du cadre de notre travail.

## **1.4 ÉTAT ACTUEL DES CONNAISSANCES**

Nous présentons ici l'essentiel des études portant sur la pulvérisation et l'analyse de matériaux solides par pulvérisation. Le comportement général d'un magnétoplasma entretenue par une onde de surface a été étudié en détail théoriquement et expérimentalement. Nous avons aujourd'hui une connaissance satisfaisante de ce type de plasma. Nous savons, entre autres, que dans l'argon, une augmentation de la pression s'accompagne d'une augmentation de la densité du plasma et d'une diminution de la température électronique. Par contre, le comportement d'une telle décharge à l'intérieur d'une chambre métallique reste à éclaircir. En effet, nous ne savons pas à l'heure actuelle si en présence d'un champ magnétique axial, l'onde de surface se propage à l'extérieur de la structure diélectrique. Certains modèles semblent montrer que ceci est possible.

Il existe très peu de travaux portant sur la pulvérisation à l'aide de plasmas de basse pression et haute densité. La très grande majorité des études sur la pulvérisation ont été réalisées à l'aide de

plasmas produits par des décharges de type diode CC ou RF ou encore à partir de décharges magnétron fonctionnant à des pressions généralement supérieures à 10 mTorr.

Plusieurs études ont été menées sur la pulvérisation par plasma pour diverses applications. La plupart de ces études portent sur le dépôt, mais on trouve aussi dans la littérature des recherches portant sur la pulvérisation utilisée dans le cadre de l'analyse de matériaux. Ces dernières sont plutôt phénoménologiques et sont d'une utilité limitée pour la compréhension de l'interaction entre la matière pulvérisée et le plasma.

Les travaux portant sur cette interaction ont indiqué que le plasma se refroidit lors de la pulvérisation de métaux. Il sera très important d'étudier ce phénomène puisque ceci est d'une importance capitale dans le cadre de notre application, une baisse de température ayant des répercussions sur l'excitation des espèces dans le plasma, ce qui impose une limite à la méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique (AES). Certains auteurs notent aussi une diminution de la densité du plasma et d'autres notent même une réduction de la densité d'espèces neutres lors de la pulvérisation de métaux. Il est donc essentiel de vérifier si ces phénomènes sont véritablement des conséquences de la pulvérisation de matériaux et s'il sont généraux.

Les sondes de Langmuir sont utilisées couramment pour étudier les plasmas à basse pression. Foster *et al.* ont montré qu'il était possible d'utiliser des sondes électrostatiques même dans une atmosphère à forte concentration en vapeur métallique. Les travaux de Foster *et al.* ont permis de déterminer la concentration d'atomes pulvérisés dans le plasma et de calculer la fonction de distribution en énergie des électrons. Ces travaux montrent que la température électronique diminue à mesure que le taux de pulvérisation augmente mais également que la décharge devient de plus en plus peuplée d'atomes et d'ions du matériel pulvérisé. Il fut observé que dans certaines situations, la matière pulvérisée est l'espèce dominante du plasma. Dans le cas d'une cible de cuivre, le plasma est dominé par l'atome Cu et le plasma est alors qualifié de *métallique*. D'autres travaux ont porté sur la fraction d'ionisation de l'espèce pulvérisée. Ces études ont été faites dans le cadre du dépôt d'ions (*ion plating*), technique favorisant le dépôt fortement anisotrope, et montrent que le refroidissement de la décharge a une influence sur l'ionisation des espèces.

Très peu d'études discutent de l'influence sur la pulvérisation de la conception du porte-échantillon et du réacteur comme tel. Un porte-échantillon simplement constitué d'un support pour la cible est insuffisant pour promouvoir efficacement la pulvérisation de l'échantillon solide. Pour cette raison, nous avons porté une attention particulière à ce sujet dans l'espoir d'apporter une meilleure compréhension de la physique en cause.

## 1.5 NOS OBJECTIFS

Les travaux récents sur le développement de sources de plasma pour l'analyse directe de matériaux ont principalement porté sur les décharges diodes et leurs dérivés malgré le fait que les limites de ces décharges sont relativement bien connues. La recherche de substituts a donc encouragé l'essai d'autres type de plasmas. Il a été déterminé par Hubert *et al.* que les plasmas d'onde de surface s'avéraient être des sources permettant l'analyse d'échantillons gazeux [69] et liquide (après vaporisation). Le besoin de déterminer si un tel plasma pouvait aussi permettre l'analyse de solides s'est donc naturellement manifesté. Comme les caractéristiques recherchées pour une décharge analytique sont, entre autres, une basse pression de fonctionnement et un fond spectral relativement faible, les décharges fonctionnant à pression atmosphérique utilisé par Hubert *et al.* sont exclues. Les travaux menés en gravure par plasma sur des magnétoplasmas entretenus par ondes de surface, principalement les travaux de caractérisation menés par St-Onge sur le réacteur RCE-4 à l'Université de Montréal [70] ont permis d'envisager l'utilisation de ce type de réacteur pour l'analyse de solides. Jamais un magnétoplasma d'onde de surface n'avait été utilisé pour l'analyse de solide par pulvérisation.

Nos travaux portent donc sur la conception et le développement d'une source pour l'analyse de matériaux solides par pulvérisation par un magnétoplasma entretenu par une onde de surface fonctionnant à très basse pression ( $< 10$  mTorr). Dans un premier temps, on cherche à déterminer de façon qualitative s'il est possible de pulvériser différents matériaux par ce type de réacteur. Deuxièmement, nous effectuerons une caractérisation de la pulvérisation et nous étudierons son influence sur la décharge. Finalement, des essais d'analyse seront menés sur des échantillons de différents matériaux tel que des alliages d'aluminium. La majeure partie des efforts ont porté sur les deux premiers points. En effet, l'influence de la pulvérisation sur le plasma lui-même est un domaine assez peu connu d'où le besoin de mener une étude approfondie du comportement du plasma.

Pour ces raisons, nous croyons que nos travaux ont une importance qui dépasse le cadre des décharges par onde de surface et des applications des plasmas à la chimie analytique. Les différents types de plasma à haute densité et basse pression ayant plus ou moins des caractéristiques identiques (densité, température, dimensions, etc.), plusieurs des conclusions des travaux décrits dans cette thèse dépassent le cadre des applications à la chimie analytique et s'étendent à l'ensemble des applications de la pulvérisation par plasma.

Le principal objectif de ce travail est de comprendre par un traitement essentiellement expérimental, le comportement du plasma lors de la pulvérisation. Aussi, nos efforts ont porté sur le développement de la source proprement dite ainsi que des éléments connexes comme les porte-échantillons. En effet, la conception des différentes composantes du système est d'une importance capitale. Ces deux objectifs constituent donc le corps de notre étude.

Au chapitre 2 de ce travail, nous effectuerons une description détaillée du montage expérimental. La première partie de ce chapitre se veut être une description du réacteur comme tel et de son principe de fonctionnement. Nous y exposerons les propriétés des ondes de surface et des plasmas qu'elles génèrent. Ensuite, l'influence d'un champ magnétique externe sera étudiée. Ainsi, nous présenterons une description des magnétoplasmas entretenus par onde de surface. Cette discussion sera suivie par une description physique du réacteur, de l'excitateur d'onde et de la géométrie du champ magnétique. La seconde partie de ce chapitre portera sur les différents porte-échantillons utilisés ainsi que leur fonctionnement. Nous décrirons chacun des porte-échantillons étudiés, après avoir discuté de la méthode de polarisation des échantillons dont l'importance est capitale pour la pulvérisation de solides par plasma puisqu'il est responsable de l'accélération des ions du plasma vers la surface à pulvériser.

Le chapitre 3 portera sur l'étude spectroscopique du plasma et de la pulvérisation. La technique spectroscopique étudiée est la plus simple techniquement : la spectroscopie d'émission atomique. À l'aide de cette technique, nous caractériserons la décharge seule et en présence de matière pulvérisation. En plus d'étudier l'influence de la pression et de la puissance, nous étudierons aussi l'effet sur le plasma des perturbations imputables aux porte-échantillons et aux impuretés. Lors de la caractérisation, nous évaluerons le taux de pulvérisation ainsi que sa dépendance sur les différents paramètres du plasma et de polarisation.

Après cette étude spectroscopique, le chapitre 4 fera état des caractéristiques électriques du plasma et de la pulvérisation. En effet, l'étude des particules chargées procure une grande quantité d'informations qui peuvent provenir des caractéristiques électriques du porte-échantillon ou du plasma. Ces sondes nous permettront de caractériser la décharge pour trouver la température électronique, la fonction de distribution en énergie des électrons et la densité électronique. Nous étudierons la variation de ces différentes quantités en fonction des paramètres du réacteur et de la polarisation. La fin du chapitre 4 portera sur les différentes perspectives qu'offre notre système. Nous discuterons d'abord de l'optimisation de la décharge pour l'analyse élémentaire en commençant, à la lumière des résultats des deux chapitres précédents, par déterminer les conditions optimales d'analyse. Nous exposerons ensuite les résultats de quelques tests d'analyse d'échantillons métalliques. Nous proposerons ensuite un prototype de système pour l'analyse d'échantillons solides en nous appuyant sur les connaissances acquises à partir de notre réacteur expérimental. Cette section sera suivie par d'autres perspectives d'applications de notre réacteur, comme le dépôt de couches minces.

# 2 DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU RÉACTEUR

## 2.1 INTRODUCTION

La conception d'un réacteur à plasma et des sous-systèmes associés constitue une tâche importante. En effet, l'application à laquelle le réacteur est destiné peut exiger des caractéristiques particulières. Par exemple, pour le dépôt de couches minces destinée à l'industrie micro-électronique, on cherche à rentabiliser au maximum les opérations en concevant des décharges ayant un faible rapport d'aspect. Dans d'autres cas, une application peut nécessiter un régime de pression particulier pour optimiser certaines réactions chimiques (i.e. PECVD). Souvent, ce n'est pas l'application qui détermine les caractéristiques d'une décharge mais plutôt le type de décharge comme tel. Les décharges hélicon doivent par exemple, avoir une certaine longueur pour accommoder l'antenne qui les alimente.

Le réacteur que nous avons développé est une source hybride fonctionnant à la fois grâce à l'absorption d'une onde de surface qui se propage le long d'un tube diélectrique et aussi suivant les principes de la résonance cyclotronique électronique. Les avantages d'utiliser un champ magnétique, nous le verrons dans ce chapitre, sont nombreux. Un de ces avantages est de diminuer la diffusion des particules chargées perpendiculairement aux lignes de champ magnétique, ce qui a pour conséquence de permettre un fonctionnement à pression réduite tout en obtenant des densités de particules chargées élevées.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description du réacteur. Nous commencerons par détailler son fonctionnement en décrivant dans un premier temps la physique des ondes électromagnétiques de surface et leur comportement ainsi que celui des plasmas qu'elles engendrent en présence d'un champ magnétique statique. Pour clore cette section, nous décrirons le montage expérimental.

Une des parties les plus importantes de notre système est sans doute le porte-échantillon. En plus de s'acquitter de la tâche qui donne le nom à ce dispositif, le porte-échantillon est aussi le support de la polarisation de la cible à pulvériser. La polarisation fera l'objet d'une partie de ce

chapitre. En particulier, nous étudierons les mécanismes de formation des gaines en polarisation continue et RF. Ensuite, nous examinerons les différents porte-échantillons que nous avons utilisés tout au long de nos travaux.

## 2.2 DESCRIPTION DU PLASMA

### 2.2.1 Onde de surface

Les ondes de surfaces sont des ondes électromagnétiques qui se propagent le long d'une structure diélectrique-plasma. Cette structure est généralement composée d'un cylindre de verre ou de céramique, mais des structures planes [71] et de formes diverses [72] ont été utilisées. Dans le cas qui nous intéresse, l'onde de surfaces est excitée par un lanceur d'onde à une extrémité de la colonne de plasma qu'elle entretient et se propage le long de l'interface entre cette colonne et l'enceinte diélectrique.

#### 2.2.1.1 Historique

La découverte théorique des ondes de surface a été faite en 1959 par Trivelpiece et Gould [73]. Tuma, en 1970, réalisa qu'une onde de surface pouvait générer et entretenir un plasma [74]. Le groupe de Moisan *et al.* fut le premier à mettre au point des excitateurs d'onde de surface efficaces à partir de 1974 [75, 76]. Les applicateurs disponibles aujourd'hui permettent de créer des plasmas ayant des fréquences d'excitation allant de 100 kHz à 10 GHz [77].

Bien que les plasmas d'onde de surface soient probablement les plasmas de haute fréquences les mieux compris et modélisés à l'heure actuelle, plusieurs aspects de leur physique, leurs techniques de production et leurs applications continuent à faire l'objet de travaux de recherche. Les progrès réalisés dans ce domaine ont été répertoriés dans de nombreuses revues [77] (et références).

#### 2.2.1.2 Onde de surface en absence de champ magnétique

Les ondes de surfaces sont des ondes électromagnétiques guidées. Les équations de Maxwell entraînent des solutions de types *ondes planes* qui se propagent dans un milieu infini, mais aussi des solutions du champ électromagnétique dans un milieu fini. Un cas bien connu est celui des modes TE et TM dans un guide d'onde métallique vide. Une structure diélectrique, un tube de verre par exemple, peut aussi servir de guide d'onde et permet certaines solutions aux équations de Maxwell. Cependant, la conditions aux limites  $E_{\parallel} = 0$  que l'on a sur la paroi d'un guide d'onde métallique doit être remplacée par une condition de continuité des composantes tangentielles de  $E$  et  $B$  à l'interface plasma – diélectrique. Les ondes de surface tiennent leur nom du fait que le



champ électromagnétique, et par conséquent, l'énergie, est maximal à la surface de ce guide. Cette configuration particulière résulte naturellement des conditions de continuité du champ aux interfaces de milieux de permittivité différente, soit l'interface plasma-verre et verre-air. Il est à noter qu'en théorie, seule une interface entre deux milieux de permittivités différentes (dont une négative) est nécessaire pour supporter l'onde. Donc une interface plasma-air pourrait servir de guide d'onde. En pratique, pour des plasmas à pression réduite, un tube de verre ou de quartz est nécessaire [78].

Supposons que la configuration du guide suggère l'utilisation d'un système de coordonnées cylindriques. Dans ce qui suit,  $z$  sera la coordonnée axiale,  $\phi$  la coordonnée azimutale et  $r$  la coordonnée radiale. Le champ magnétique est de la forme :

$$|\vec{E}|, |\vec{B}| \propto \exp[i(\omega t - m\phi - k_z z - k_\rho r)] \quad (8)$$

Ici,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  est la pulsation de l'onde,  $k_z$  et  $k_\rho$  sont respectivement les nombres d'onde complexes axial et radial, alors que  $m$  est le nombre d'onde azimutal (entier réel). Les nombres d'onde complexes ont une partie réelle  $\beta$  associée à la propagation de l'onde et une partie complexe  $-\alpha$  associée à son atténuation, de sorte que  $k = \beta - i\alpha$ .

Dans la situation où le plasma est non-collisionnel, c'est à dire quand la fréquence de collision est très inférieure à la pulsation de l'onde, l'onde de surface se propage presque essentiellement dans la direction parallèle à l'interface plasma-diélectrique [79]. Les plasmas à très basse pression (<10 mTorr) peuvent souvent être considérés comme non-collisionnels, ce qui veut dire que la quantité  $\beta_r$  est négligeable. L'onde est donc évanescence dans la direction radiale. Le nombre d'onde azimutal  $m$  est lié à la symétrie de la colonne de plasma. Le mode  $m = 0$  est le mode dit azimutalement symétrique alors que le mode  $m = \pm 1$  est le mode dipolaire (le champ à deux lobes) et ainsi de suite pour les valeurs croissantes de  $m$ . Comme pour toute onde électromagnétique, une superposition de solutions individuelles est solution des équations de Maxwell. Ainsi, plusieurs modes peuvent être présents en même temps dans le plasma. La conception de la structure excitatrice de l'onde va favoriser certains modes en générant une symétrie azimutale particulière. Dans une situation similaire aux expériences menées par Trivelpiece et Gould, où l'onde de surface se propageait sans ioniser un plasma créé par une source extérieure comme une colonne positive, l'excitateur seul détermine le mode de propagation. Mais dans la situation où l'onde entretient le plasma, la situation est dramatiquement différente, le ou les modes favorisés dépendent maintenant de la fréquence de l'onde et du rayon du tube diélectrique contenant le plasma. Ceci résulte du fait que certains modes ne peuvent se propager. Il a été démontré que pour ne générer que le mode  $m = 0$ , le produit de la fréquence de l'onde et du rayon du tube  $fR$  doit être approximativement inférieur à 2 GHz·cm. Pour des valeurs supérieures de  $fR$ , des modes avec  $m \geq 1$  sont excités [80, 81].

Les ondes de surface ont la particularité de créer leur milieu de propagation, le plasma. Une des caractéristiques de l'onde de surface ne peut se propager que dans un plasma surdense, c'est-à-dire dont la densité électronique est supérieure à une valeur critique  $n_c = \omega^2 \epsilon_0 m_e / e^2$ . Sous cette valeur critique, l'onde ne peut se propager et par conséquent, la colonne de plasma se termine. Lors du claquage du gaz initial qui se fait à proximité du lanceur d'onde, le front d'ionisation et celui de l'onde progressent ensemble axialement. Pour chaque élément de distance axial  $dz$ , un élément de flux de puissance  $dP$  est absorbé. À une certaine distance de la source  $L$ , la puissance devient insuffisante pour entretenir un plasma avec une densité supérieure à la valeur critique. L'onde cesse donc de se propager et la colonne de plasma se termine.

Si l'on considère une colonne de plasma ayant une densité électronique moyenne sur une surface  $\bar{n}(z)$ , la quantité de puissance déposée par longueur de plasma  $dz$  s'exprime par :

$$\frac{dP}{dz} = -2\alpha_z(z)P(z) \quad (9)$$

où  $\alpha_z(z)$  (que nous noterons simplement  $\alpha$  pour alléger l'écriture) est le coefficient d'atténuation axial à la distance  $z$ . Cette quantité ne dépend que de  $\bar{n}(z)$  [82]. Par ailleurs, à l'état stationnaire, la puissance moyenne absorbée par électron,  $\theta_a$ , est égale à la puissance moyenne perdue par électron,  $\theta_l$ . Ces pertes de puissance peuvent s'effectuer soit par collisions avec les particules chargées ou neutres du plasma, par transport (recombinaison aux parois) ou encore par radiation. La puissance de l'onde absorbée par les électrons peut être exprimée comme :

$$\frac{dP}{dz} \equiv \theta_a(z)\bar{n}(z)S = \theta_l(z)\bar{n}(z)S \quad (10)$$

où  $S$  est la section de la colonne de plasma. L'ajout de puissance délivrée à l'excitateur a donc pour effet d'ajouter une section à la colonne de plasma. La densité électronique moyenne sur une section du plasma est en fait directement proportionnelle à la puissance micro-onde incidente [83].

On peut montrer que pour des plasmas contrôlés par la diffusion,  $\theta_a$  est essentiellement indépendant de  $\bar{n}(z)$  et par conséquent de  $z$  [78]. En partant des équation (9) et (10), on arrive donc au gradient de densité qui s'exprime par :

$$\frac{d\bar{n}}{dz} = -2 \frac{\alpha \bar{n}}{1 - \frac{d\alpha}{d\bar{n}} \frac{\bar{n}}{\alpha}} \quad (11)$$

Notons que ce gradient est complètement indépendant du flux de puissance. Aussi il tend vers l'infini lorsque  $\alpha$  tend vers l'infini, situation qui se produit lorsque  $\bar{n}(z) \leq n_c$  [84]. On trouve la

longueur de la colonne de plasma simplement en intégrant le gradient axial de densité. Une propriété importante des plasmas entretenus par une onde de surface est que peu importe la longueur totale de la colonne et la puissance fournie par l'excitateur, les propriétés du plasma à une distance  $z_0$  de la fin de la colonne sont toujours les mêmes tant que la condition  $P(z) > P(z_0)$  est respectée. Il faut toutefois noter que les expressions (10) et (11) sont valables lorsque la fonction de distribution en énergie des électrons est en équilibre local avec le champ de l'onde, ce qui implique de fonctionner à une pression suffisamment élevée. Lorsque la pression est très faible, ce qui est le cas dans nos conditions, le plasma tends à remplir tout le tube à décharge quelle que soit la puissance absorbée.

Notons que, compte-tenu de la fréquence utilisée, nous n'avons considéré que les électrons du plasma. En effet, à cause de leur faible masse, les électrons jouent le rôle le plus déterminant dans le type de plasma que nous étudions. En effet, eux seuls peuvent absorber la puissance et la redistribuer aux autres particules par excitation ou ionisation.

## **2.2.2 Onde de surface en présence de champ magnétique**

Il est bien connu que comparativement à un plasma non magnétisé, les magnétoplasmas se caractérisent par une plus grande efficacité d'ionisation. Cette caractéristique désirable résulte d'une forte réduction des pertes aux parois des particules chargées. D'un autre côté, les magnétoplasmas sont beaucoup plus difficiles à modéliser, d'une part à cause de l'anisotropie causée par le champ magnétique et d'autre part parce que les caractéristiques des ondes de surface sont modifiées. Il est donc nécessaire de bien comprendre les mécanismes de transfert de puissance de l'onde vers le plasma.

### **2.2.2.1 Influence du champ magnétique sur l'onde de surface**

Considérons un plasma entretenu par une onde de surface tel que décrit à la section précédente. Nous supposons à partir de ce point, que la distribution radiale de densité électronique est uniforme (pour un traitement des inhomogénéités radiales, consulter [85]). Le champ magnétique statique d'intensité  $B_0$  est considéré comme étant purement axial. Avant de d'introduire les équations de Maxwell, il faut rappeler que la conductivité d'un plasma est affectée par un champ magnétique.

Une des conséquences majeures de l'imposition de ce champ est l'apparition d'une anisotropie des caractéristiques du plasma. Cette anisotropie est bien sûr imputable à la force de Lorentz qui modifie fortement le mouvement perpendiculaire au champ magnétique. Lorsque les ions ne réagissent pas au champ électromagnétique et peuvent être considérés comme immobiles, que la vitesse de phase de l'onde est grande comparativement à la vitesse thermique des électrons (modèle de plasma froid) et que de plus, la fréquence de collision microscopique pour le transfert de quantité de mouvement  $\nu_m(u)$  est indépendante de l'énergie  $u$  des électrons, la conductivité ne

s'exprime plus comme un scalaire mais devient maintenant un tenseur d'ordre 2 [86] qui prend la forme :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & -\sigma_2 & 0 \\ \sigma_2 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Ici, le champ  $B_0$  est dirigé selon la direction axiale. Les différentes composantes s'expriment comme :

$$\sigma_1 = \frac{\varepsilon_0 \omega \xi^2}{2} \left[ \frac{1}{i(1+\tau) + \delta} + \frac{1}{i(1-\tau) + \delta} \right] \quad (13)$$

$$\sigma_2 = \frac{i\varepsilon_0 \omega \xi^2}{2} \left[ \frac{1}{i(1+\tau) + \delta} - \frac{1}{i(1-\tau) + \delta} \right] \quad (14)$$

$$\sigma_3 = \frac{\varepsilon_0 \omega \xi^2}{i + \delta} \quad (15)$$

avec  $\xi^2 = \omega_p^2 / \omega^2$ ,  $\delta = \nu_m / \omega$  et  $\tau = \omega_d / \omega$ ,  $\varepsilon_0$  étant la permittivité diélectrique du vide,  $\nu_m$  la fréquence effective de collision électron-neutre pour le transfert de quantité de mouvement [86, 87],  $\omega_p = (\theta^2 n_e / (\varepsilon_0 m_e))^{1/2}$  est la pulsation des électrons du plasma et finalement,  $\omega_c = eB_0 / m_e$  est la pulsation cyclotronique électronique. A partir du tenseur de conductivité, on calcule le tenseur de permittivité relative du plasma qui garde la même forme que pour le cas sans champ magnétique :

$$\varepsilon_p = \underline{\underline{1}} + \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0} \quad (16)$$

Ici,  $\underline{\underline{1}}$  est le tenseur unitaire d'ordre 2. Les éléments de  $\varepsilon_p$  sont disposés comme le tenseur de conductivité.

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\xi^2(1-i\delta)}{(1-i\delta)^2 - \tau^2} \quad (17)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{-i\tau\xi^2}{(1+i\delta)^2 + \tau^2} \quad (18)$$

$$\epsilon_3 = 1 - \frac{\xi^2}{(1 - i\delta)} \quad (19)$$

Les composantes du champ électromagnétique sont obtenues en résolvant les équations de Maxwell dans chaque milieu présent : plasma, diélectrique et air. Dans le plasma, ces équations s'écrivent :

$$\nabla^2 \vec{\mathbf{E}} - \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathbf{E}}) + k_o^2 \epsilon_p \cdot \vec{\mathbf{E}} = 0 \quad (20)$$

$$\nabla^2 \vec{\mathbf{H}} + i\omega\epsilon_o \nabla \times (\epsilon_p \cdot \vec{\mathbf{E}}) \quad (21)$$

où  $k_o$  est le nombre d'onde dans le vide,  $\vec{\mathbf{E}} = (E_r, E_\phi, E_z)$  et  $\vec{\mathbf{H}} = (H_r, H_\phi, H_z)$  étant respectivement le champ électrique et le champ magnétique de l'onde.

Ces deux équations pour le plasma donnent six équations différentielles lorsqu'elles sont projetées dans les trois dimensions de l'espace. Il faut aussi considérer les conditions aux frontières plasma-diélectrique et diélectrique-air. La résolution de ces équations est présentée à la référence [86]. Les ondes de surface en présence d'un champ magnétique sont hybrides, c'est-à-dire qu'elles ne sont ni purement TE, ni purement TM quelle que soit la symétrie azimutale. Il est donc nécessaire de considérer toutes les composantes des champs  $\vec{\mathbf{E}}$  et  $\vec{\mathbf{H}}$ . L'équation de dispersion est obtenue à partir de la résolution du système d'équations d'écrivant la continuité des composantes tangentielles des champs aux interfaces entre les différents milieux.

Les différents modes décrits par l'équation de dispersion se classent de la manière suivante :

- Pour  $\omega_c/\omega < 1$  (champ  $B_o$  faible), on trouve une seule solution par valeur de nombre d'onde azimutal  $m$ . Ces modes se nomment *modes hybrides fondamentaux*. Lorsque le champ  $B_o$  tend vers 0, on retrouve bien sûr les mêmes modes que dans la situation sans champ magnétique décrite à la section 2.2.1.2. Ces modes se dénotent :  $HE_{m1}$ .
- Pour  $\omega_c/\omega \geq 1$  (champ  $B_o$  élevé), chaque valeur de  $m$  entraîne une infinité de solutions qui portent l'indice  $n$  et sont classées par ordre croissant de  $\beta$ . Ces modes ont chacun une distribution radiale de champ électrique différente. Ces modes sont appelés *modes hybrides magnétiques* et portent la notation  $HE_{mn}^*$ .

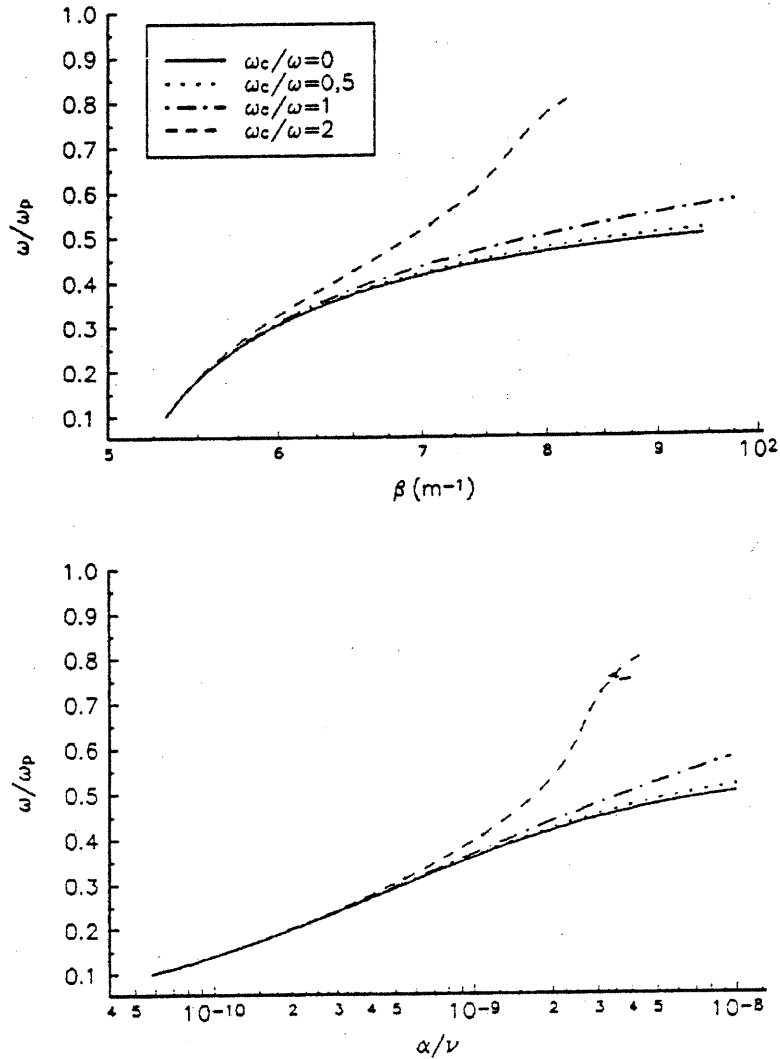


Figure 21 : Influence d'un champ magnétique sur a) le diagramme de phase et b) le diagramme d'atténuation pour le mode hybride fondamental  $HE_{01}$ . Calculs effectués pour un plasma d'argon à 2.45 GHz dans un tube diélectrique de permittivité relative  $\epsilon = 3.78$  et de rayon interne de 7.3 cm et externe de 7.5 cm. Tiré de [88].

La figure 21a) montre un diagramme de phase pour le mode hybride fondamental calculé numériquement pour nos conditions expérimentales. La figure 21b) montre un diagramme d'atténuation calculé dans les mêmes conditions [88]. De ces diagrammes, on tire les conclusions suivantes : i) la densité minimum (ou la valeur maximum de  $\omega_p/\omega$ ) pour laquelle il peut y avoir propagation de l'onde décroît quand  $B_0$  augmente, ii) l'onde est moins atténuée à mesure que le champ augmente. La figure 22 montre les profils radiaux des différentes composantes du champ électrique dans le plasma. On remarquera que l'influence du champ magnétique se manifeste par

une plus grande pénétration du champ dans l'onde. Une analyse détaillée des différents modes hybrides fondamentaux avec  $|m| > 0$  [86] montre que pour de grandes valeurs du champ magnétique le maximum du champ est au centre de la décharge et non aux parois (figure 23) de sorte que l'onde se transforme en onde de volume. En fait, la terminologie appropriée serait plutôt *onde de surface généralisée* puisqu'en absence de champ magnétique, le profil du champ retrouve celui d'une onde de surface ordinaire. Malgré ce fait, l'usage du terme onde de surface persiste même pour les magnétoplasmas.

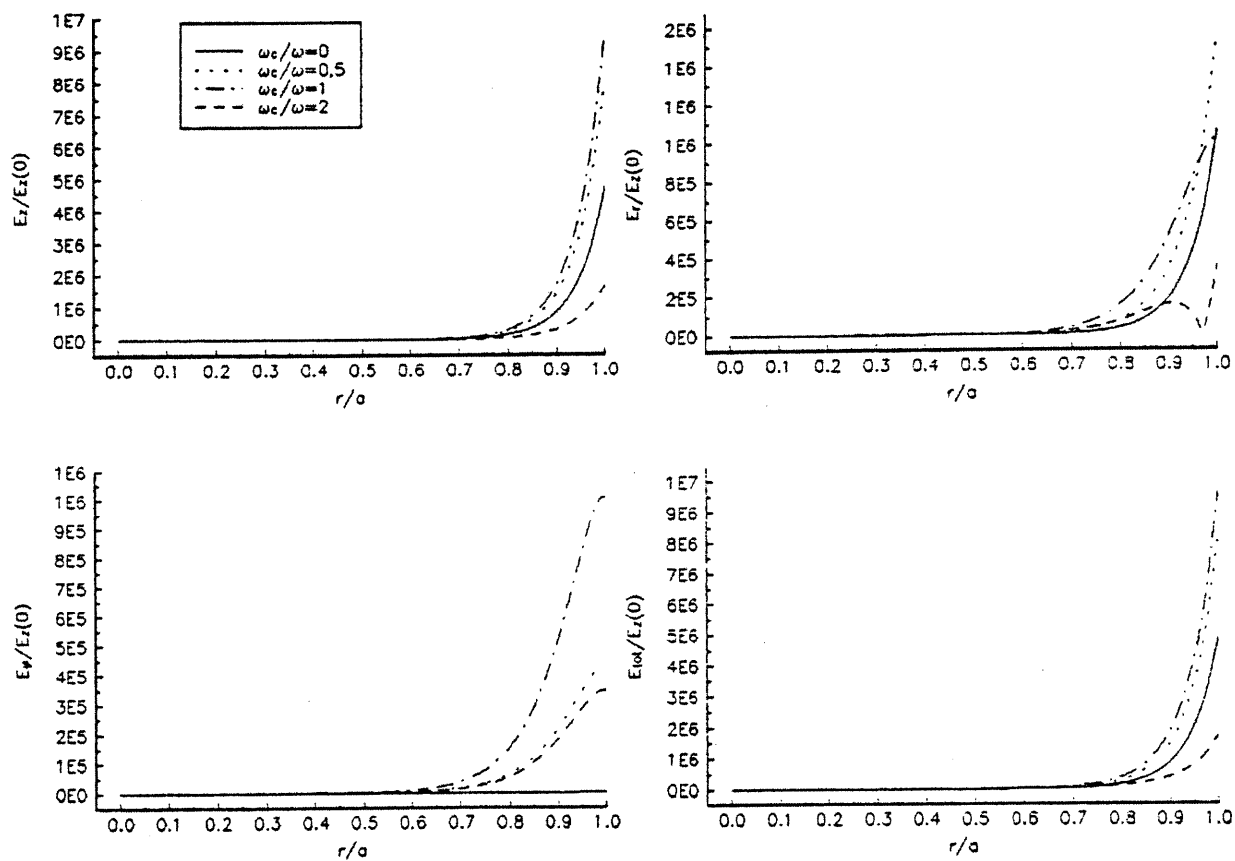


Figure 22 : Influence d'un champ magnétique sur la distribution radiale de l'intensité du champ électrique. La densité moyenne est de  $1.65 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Conditions identiques à la figure 21. Tiré de [88].

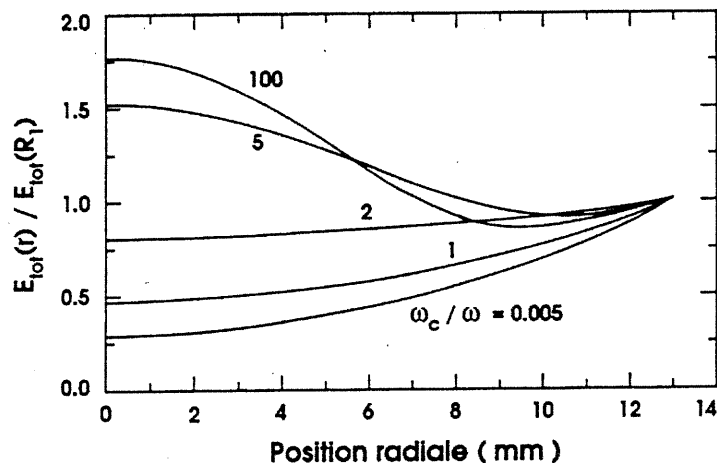


Figure 23 : Effet de  $\omega_c/\omega$  sur la distribution radiale du champ électrique total pour le mode HE<sub>11</sub>, le mode hybride fondamental de configuration azimutale  $m = 1$ , pour  $\omega/\omega_p = 0.35$ . L'intensité du champ est normalisée à sa valeur à la paroi.  $\omega = 2.45$  GHz,  $\epsilon = 4.52$ , rayon interne : 1.3 cm, rayon externe : 1.5 cm. Rapport  $\nu/\omega$  fixé à  $10^{-3}$ . Tiré de [86].

La question de la polarisation de l'onde est d'une importance capitale pour les décharges à basse pression, comme nous le verrons à la section 2.2.2.3. Dans le plan contenant les vecteurs  $\hat{r}$  et  $\hat{\phi}$ , à  $\omega_c = \omega$ , on retrouve une polarisation circulaire droite ou gauche dépendamment du mode [86].

- Pour HE<sub>11</sub>, la polarisation varie entre droite et gauche le long du rayon.
- Pour HE<sub>11</sub>, la polarisation est circulaire droite.
- Pour HE<sub>01</sub>, on obtient une polarisation circulaire droite tant que le produit de la fréquence de l'onde et le rayon (interne) du tube f·R est supérieur à 0.6 GHz·cm.

Une autre conséquence importante de la présence d'un champ magnétique externe est d'abaisser le champ électrique nécessaire à l'allumage du plasma, c'est-à-dire le *champ de claquage*, lorsque  $\omega_c = \omega$ . En effet, il existe un minimum étroit de ce champ autour de cette région. Ce minimum correspond en fait à un maximum de conductivité. La figure 24 illustre le résultat de solutions numériques pour la conductivité effective [86]. On constate qu'il y a bien un maximum pour les modes HE<sub>01</sub> et HE<sub>11</sub>.

Il est aussi à noter que le champ nécessaire pour l'entretien de la décharge (champ de maintien) est lui aussi plus bas lorsqu'un champ  $B_0$  est imposé. La puissance nécessaire pour entretenir une paire électron - ion,  $\theta = \theta_a = \theta_i$ , diminue avec un champ magnétique croissant [85, 89]. Comme nous le verrons dans la section suivante, ceci n'est pas une conséquence d'une transformation des



ondes de surface en présence du champ externe, mais plutôt un résultat du confinement magnétique.

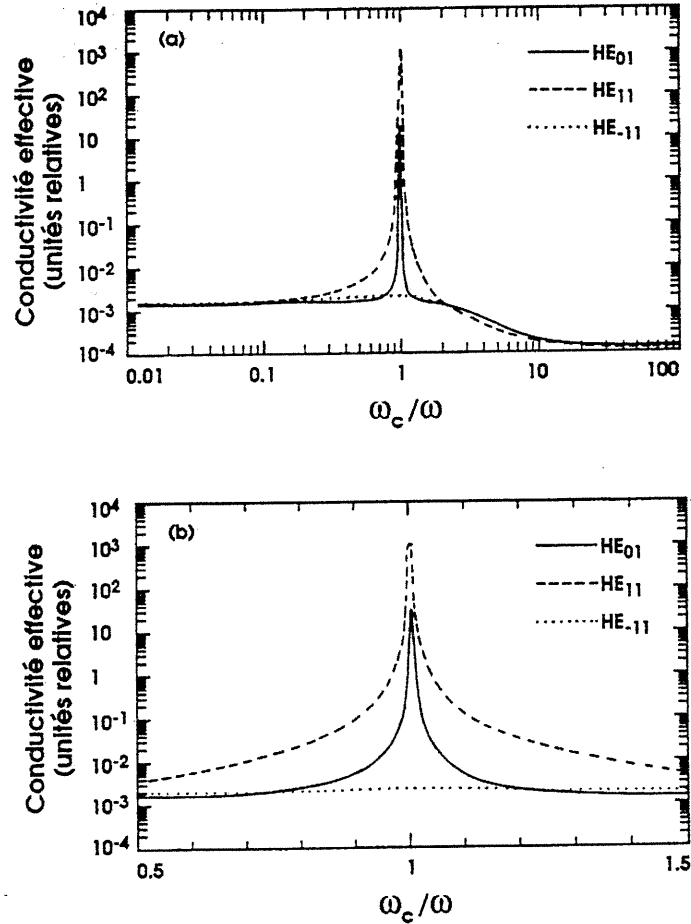


Figure 24 : Conductivité électrique effective en fonction du rapport  $\omega_c/\omega$ , pour les trois modes hybrides fondamentaux  $HE_{01}$ ,  $HE_{11}$  et  $HE_{-11}$ . a)  $0.01 \leq \omega_c/\omega \leq 100$ ; b)  $0.5 \leq \omega_c/\omega \leq 1.5$ .  $\omega/\omega_p = 0.3$  et les autres conditions sont identiques étant celles de la figure 23. Tiré de [86].

Le lecteur aura remarqué que le critère  $\omega_c = \omega$  reflète une condition particulière de l'interaction entre l'onde et le plasma. Cette condition est la résonance cyclotronique électronique (RCE) et sera traitée en 2.2.2.3.

### 2.2.2.2 Influence du champ magnétique sur le plasma

Nous avons à l'heure actuelle, une connaissance satisfaisante de l'influence d'un champ magnétique statique sur l'onde de surface. Tel que mentionné au début de la dernière section, le

modèle que nous avons décrit repose sur l'hypothèse, assez grossière, que la distribution de densité électronique est constante radialement. Cette description ne traite que de l'onde comme telle et dans cette optique, est donc complète. Par contre, pour obtenir une description intégrale du magnétoplasma, il est nécessaire d'adopter un modèle auto-cohérent [85, 90] qui résoud les équations de Maxwell (équations d'onde) et les équations hydrodynamiques du plasma (i.e. les trois premiers moments de l'équation de Boltzmann stationnaire [91]). Un modèle plus complet nécessiterait une approche cinétique [89]. À l'heure actuelle, ce modèle est inexistant donc nous nous servons du modèle hydrodynamique.

Posons les hypothèses suivantes : i) le transport axial est négligeable, ii) le plasma est homogène azimutalement, iii) les distributions en énergie des électrons et des ions sont maxwelliennes, iv) il y a neutralité des espèces :  $n_e = n_i$ , v) il n'y a que des ions Ar+ dans la décharge, vi) la diffusion est ambipolaire :  $n_e V_e = n_i V_i$  et finalement, vii) hypothèse d'adiabaticité (pas de transport anisotrope des espèces du plasma). Ces hypothèses sont réalistes sauf en présence d'un champ magnétique axial important. Dans ce cas, les hypothèses i et vii ne tiennent pas. En effet, nous verrons que le transport axial est très important dans une telle situation et que le mouvement des particules est anisotrope et dépendant de l'espèce.

La force de Lorentz agit sur les électrons et les ions du plasma. Cette force, rappelons-le s'exprime comme :  $\vec{F} = q(\vec{E}_{amb} + \vec{V} \times \vec{B}_0)$  où  $\vec{E}_{amb}$  représente le champ électrique de charge d'espace produite par la diffusion ambipolaire,  $\vec{E}_{amb} = -\nabla\Phi$  et  $V \equiv V_e \equiv V_i$  la vitesse d'ensemble (macroscopique) des particules. Dans ces conditions, l'équation de continuité pour les électrons et les ions s'écrit :

$$\nabla \cdot (n_e \vec{V}) = n_e \nu^i \quad (22)$$

où  $\nu^i$  est la fréquence d'ionisation. L'équation de conservation de l'énergie :

$$\nabla \left[ \left( \frac{m_e V^2}{2} + \frac{5}{2} T_e \right) n_e \vec{V} \right] = q_e n_e \vec{E}_{amb} \cdot \vec{V} - n_e I_e + S_{ext} \quad (23)$$

où  $I_e$  représente l'intégrale des collisions pour les électrons et où  $S_{ext}$  est le terme de chauffage des électrons par effet Joule dû au champ HF. Ce dernier terme est responsable du couplage de l'onde et du plasma. L'intégrale de collisions électroniques  $I_e$  peut s'exprimer par l'équation suivante si l'on suppose que l'ionisation des neutres résulte uniquement de l'impact électronique<sup>4</sup> :

---

<sup>4</sup> Cette approximation est réaliste à basse pression où les autres mécanismes d'ionisation comme l'ionisation Penning sont négligeables.

$$I_e = \frac{2m_e}{m_o} T_e v_{eo} + \sum_j \langle v_{oj} \rangle E_j + v^i U^i \quad (24)$$

où  $m_o$  est la masse des neutres,  $v_{oj}$  la fréquence d'excitation du niveau fondamental vers le niveau  $j$  d'énergie  $E_j$ .  $U^i$  est le potentiel d'ionisation. On peut manipuler ces équations pour obtenir six équations différentielles qui doivent être résolues avec quatre équations décrivant le champ de l'onde [85].

L'influence majeure du champ magnétique externe sur le plasma est le confinement de celui-ci. On peut comprendre intuitivement que les particules chargées, qui suivent des trajectoires hélicoïdales autour des lignes de champ, ne seront perturbées que par les collisions qui sont peu nombreuses à basse pression. En d'autres termes, le coefficient de diffusion des particules chargés dans la direction radiale est plus faible qu'en absence de champ magnétique, mais il ne sera pas perturbé dans la direction axiale [92]. La figure 25 montre le résultat d'un modèle numérique bidimensionnel illustrant bien le phénomène de confinement dans une décharge similaire à la nôtre.

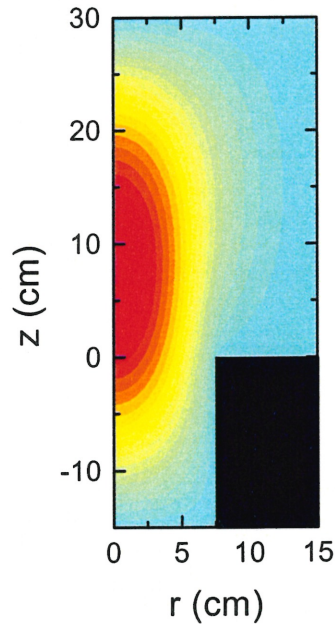


Figure 25: Courbes théoriques de contour de la densité électronique dans un réacteur constitué d'une chambre diélectrique de 15 cm de diamètre et d'une chambre en acier de 30 cm de diamètre. Pression, 1.0 mTorr; champ, 400 Gauss. Le gradient de couleur varie du rouge pour les densités élevées au bleu pour les faibles densités.

En l'absence de champ magnétique externe, rappelons que lorsqu'un plasma a une densité électronique assez élevée, la diffusion plus rapide des électrons engendre un champ électrique qui accélère les ions et ralentit les électrons. Ce phénomène est appelé *diffusion ambipolaire*. Le coefficient de diffusion libre de l'espèce  $j$ ,  $D_j$ , est défini par l'équation des flux :

$$n_j \bar{\mathbf{v}}_j = D_j \nabla n_j \quad (25)$$

et le coefficient de diffusion ambipolaire  $D_a$ , est donné par  $D_a \equiv \mu_i/\mu_e \cdot D_e$  où  $\mu_j$  est la mobilité de l'espèce  $j$ . Dans ces conditions, lorsqu'un champ magnétique externe  $B_o$  est imposé, le coefficient n'est plus une quantité scalaire mais bien tensorielle. En adoptant l'hypothèse de congruence ou d'égalité des flux électronique et ionique dans une direction donnée, il existe donc alors un coefficient de diffusion ambipolaire parallèle  $D_{a||} = D_a$  et perpendiculaire  $D_{a\perp} = D_a/(1 + \mu_a \mu_i B_o^2)$  [92]. On remarque que pour toute valeur de champ  $B_o > 0$ ,  $D_{a\perp} < D_{a||}$ , ce qui correspond à dire que le flux de particules vers les parois latérales diminue. Il faut toutefois indiquer que l'hypothèse de congruence est inexacte et qu'en réalité, la description de la diffusion en champ magnétique est un problème très complexe à ce jour incomplètement résolu.

Un modèle numérique basé sur les équations 22 - 24 a été développé par Pérès *et al.* [85]. Ce modèle permet de déterminer les différentes caractéristiques du plasma en fonction de la position radiale pour différentes valeurs du rapport  $\omega_c/\omega$ . Ces calculs ont été faits dans un plasma de plus petit diamètre (diamètre interne : 26 mm, externe : 30 mm), à 20 mTorr et à une fréquence de 600 MHz. Malgré les différences possibles entre ce cas et nos propres conditions expérimentales, ces travaux nous aident à comprendre la physique des magnétoplasmas. Les figures qui suivent résument quelques uns des résultats de ces calculs.

La figure 26 montre la densité électronique  $n_e$  en fonction de la position radiale relative  $r/R$ . On remarque pour des valeurs croissantes de champ, le profil de densité radial se contracte, ce qui est en accord avec notre image intuitive mentionnée ci-haut que le mouvement hélicoïdal croissant des électrons diminue la diffusion vers les parois. La figure 27 montre la température électronique dans les mêmes conditions. On remarquera que, sauf aux parois, la variation de la température est quasi-nulle. La courbe  $\omega_c/\omega = 1$  montre le plus fort gradient de température. Toutefois, il faut noter que la température moyenne sur la section du plasma diminue de manière monotone lorsque  $B_o$  augmente. Ceci est dû au fait que la perte de particules chargées est grandement réduite par le champ magnétique et par conséquent, pour la même densité moyenne sur la section de la colonne, la décharge peut être maintenue avec une plus faible fréquence de collision, ce qui nécessite des électrons moins énergétiques.

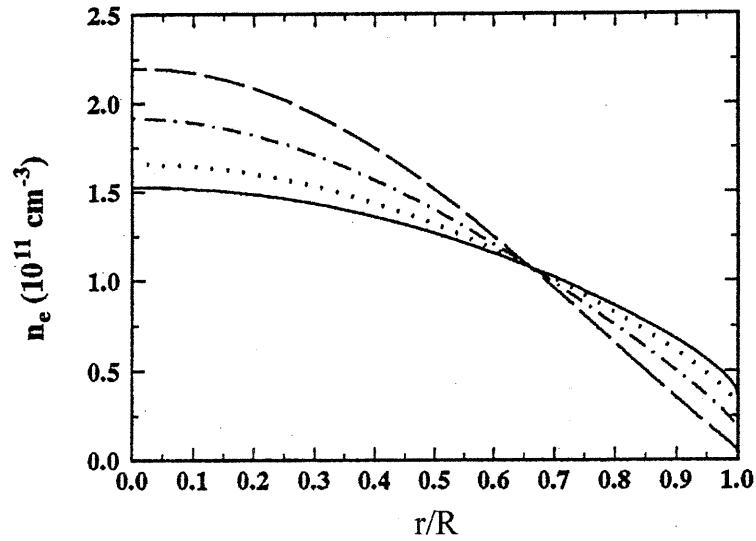


Figure 26 : Profil radial de la densité électronique dans un plasma à 20 mTorr dans une enceinte diélectrique ( $\epsilon = 3.78$ ) de rayon interne de 26 mm et externe de 30 mm entretenu par une onde de surface à 600 MHz pour différentes valeurs de  $\omega_d/\omega$  (— : 0, ... : 0.5, -·- : 1, - - : 2) et une densité moyenne de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tiré de [85].

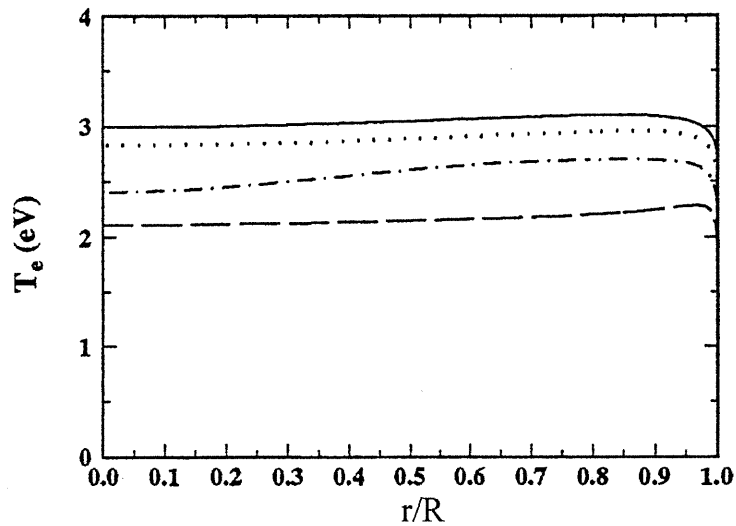


Figure 27 : Profil radial de la température électronique dans une plasma à 20 mTorr dans une enceinte diélectrique ( $\epsilon = 3.78$ ) de rayon interne de 26 mm et externe de 30 mm entretenu par une onde de surface à 600 MHz pour différentes valeurs de  $\omega_d/\omega$  (— : 0, ... : 0.5, -·- : 1, - - : 2) et une densité moyenne de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tiré de [85].

La figure 28 est un profil radial du potentiel ambipolaire  $\Phi$ , les conditions étant les mêmes que pour les deux dernières figures. Les points suivants sont à noter : i) le gradient de potentiel au centre de la décharge diminue lorsque  $B_0$  croît, ii) la chute de potentiel à la paroi est plus abrupte lorsque  $B_0$  augmente. Le premier point illustre bien le fait que les particules chargées ressentent une force radiale moins intense lorsqu'il y a un champ magnétique axial.

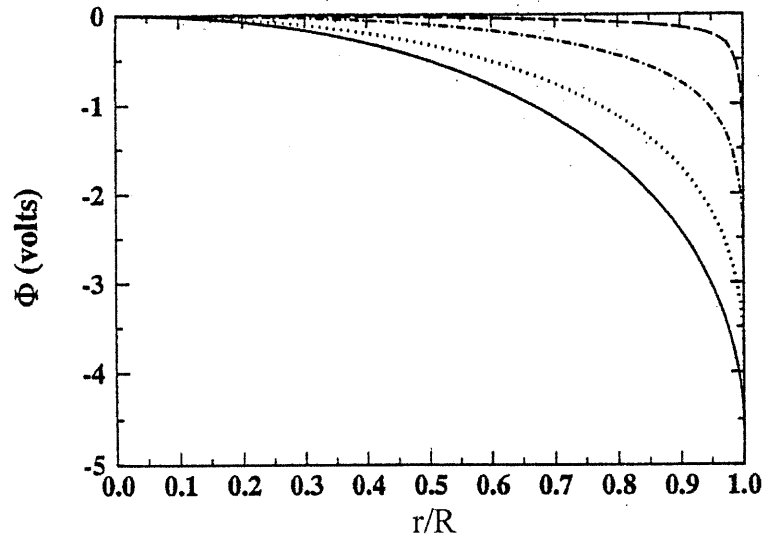


Figure 28 : Profil radial du potentiel ambipolaire pour différentes valeurs de  $\omega_c/\omega$  (— : 0, ... : 0.5, - - : 1, - . - : 2). Les conditions sont les mêmes qu'à la figure 28. Tiré de [85].

Il nous reste à étudier le bilan de puissance du plasma. Pérès *et al.* ont déterminé numériquement l'évolution de  $\theta_a/p$  et du champ électrique de maintien de la décharge pour différentes valeurs de  $\omega_c/\omega$ . Ces résultats sont illustrés sur les figures 29 et 30. Ici, le rayon interne est de 13 mm, il faut faire preuve de prudence avant de poser l'hypothèse que ces résultats de calculs reflètent bien la situation d'un réacteur de plus grand diamètre. D'après la figure 29, on peut déduire qu'il semble très avantageux d'utiliser un champ magnétique à basse pression car la valeur de la puissance nécessaire pour entretenir une paire électron-ion dans la décharge,  $\theta_a$ , est beaucoup diminuée. On remarque aussi à la figure 30, que le champ d'entretien est fortement réduit par le champ magnétique. Autour de  $\omega_c/\omega = 1$ , c'est à dire, à la condition de RCE, la valeur du champ d'entretien chute brusquement. Ce dernier point est en accord avec les observations expérimentales qui montrent qu'il est plus facile d'amorcer et d'entretenir une décharge HF à la RCE. La condition de RCE est donc une situation particulièrement avantageuse.

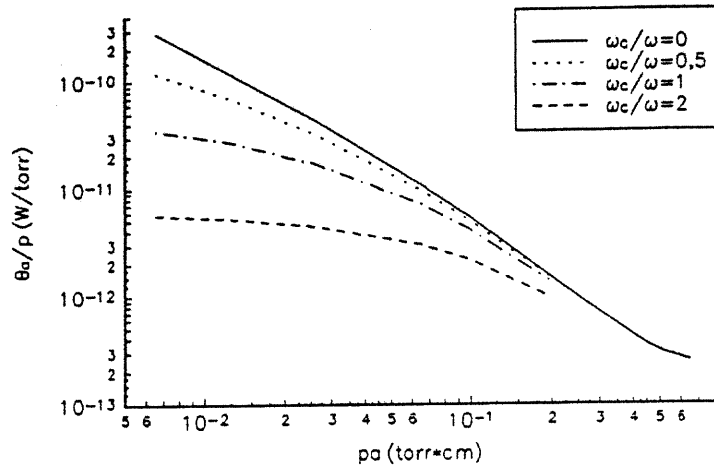


Figure 29 : Influence du champ magnétique sur la puissance absorbée par le plasma. Conditions identiques à la figure 23. Tiré de [88].

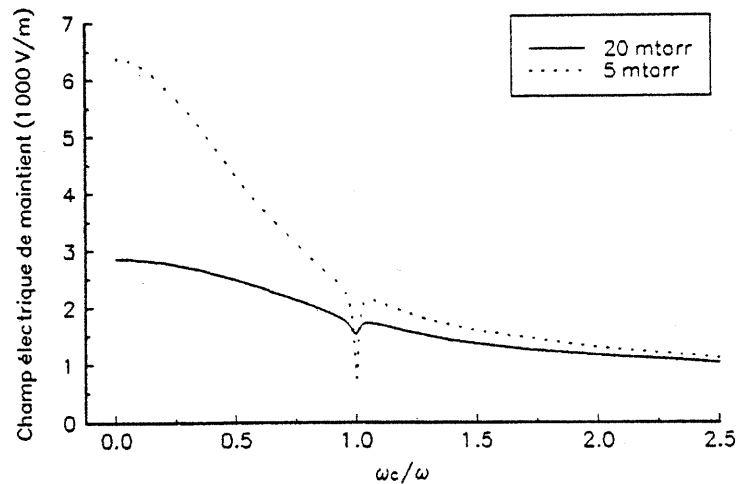


Figure 30 : Influence du champ magnétique sur la distribution radiale du champ électrique de maintien de la décharge. Conditions identiques à la figure 23. Tiré de [88].

La description précédente est principalement basée sur un modèle unidimensionnel. Une modélisation bidimensionnelle confirme que l'augmentation du champ magnétique axial fait diminuer la valeur de  $\theta$  [93] jusqu'à ce que la décharge soit exclusivement contrôlée par les pertes par diffusion axiale. Dans ce cas, la valeur de  $\theta_a$  n'évolue plus avec  $B_0$ .

### 2.2.2.3 Chauffage résonnant

Le mécanisme de chauffage résonnant a déjà été introduit à la section 1.2.4.2. Nous ne ferons que résumer le principe de ce mécanisme de chauffage.

Tel que mentionné à la section 2.2.2.1, lorsqu'une onde de surface de fréquence  $f$  en présence d'un champ magnétique  $B_0$  se propage dans une enceinte tubulaire de rayon interne  $R$ , il y aura polarisation circulaire droite du mode hybride fondamental  $HE_{01}$  tant que le produit  $f \cdot R$  est supérieur à 0.6 GHz·cm. Donc dans de telles conditions, le champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde tourne dans le sens horaire. Notons que contrairement aux véritables décharges RCE telle que définies à la section 1.2.4.2, il n'y a que l'onde de polarisation circulaire droite qui est présente tant que le produit  $f \cdot R$  est entre 0.6 et 2 GHz·cm. En dessous, l'onde n'aura pas nécessairement la polarisation circulaire droite et au-dessus, des modes autres que le mode hybride fondamental peuvent être excités avec des polarisations encore une fois, autre que circulaire droite.

Les électrons vont réagir au champ magnétique externe à travers la force de Lorentz et suivront donc des orbites circulaires (hélicoïdes projetées dans le plan perpendiculaire au champ magnétique) de rayon  $m_e v / e B_0$ . Le champ électrique de l'onde étant donc toujours en phase avec le mouvement électronique, il y aura accélération constante des électrons de sorte que le rayon de giration augmentera régulièrement pendant plusieurs périodes. En théorie, l'électron peut gagner de l'énergie indéfiniment, mais à cause de la présence d'autres particules, même à faible pression, il y aura des collisions élastiques et inélastiques résultant en une redistribution de l'énergie.

Dans un magnétoplasma entretenu par une onde de surface à la RCE, il y a donc deux mécanismes de chauffage, le mécanisme collisionnel et le mécanisme résonnant. Il est difficile d'évaluer l'importance relative de ces deux mécanismes mais l'importance du mécanisme résonnant augmente lorsque la pression et par conséquent la fréquence de collision, diminue et lorsque la fréquence de l'onde augmente. Le chauffage résonnant domine le chauffage collisionnel dans les réacteurs RCE à basse pression [52].

## 2.2.3 Réacteur RCE-5

Jusqu'à ce point dans ce chapitre, nous avons principalement exposé des généralités sur les ondes de surface avec et sans champ magnétique externe. En nous servant de ces connaissances, nous avons pu concevoir un réacteur à plasma fonctionnant à haute densité et à basse pression. Dans la dernière partie de cette section, nous décrirons ce réacteur.

### 2.2.3.1 Enceinte

Deux géométries ont été utilisées lors du développement de ce réacteur. Dans un premier temps, le réacteur était constitué d'une enceinte formée d'un tube de silice fondue (couramment appelé quartz) de 145 mm de diamètre interne et 151 mm de diamètre externe ayant une longueur



d'environ un mètre. Ce réacteur est illustré schématiquement à la figure 31. Ce tube est connecté à une croix de verre où sont situées une jauge capacitive (Baratron) ainsi que la plaque supportant le porte-échantillon. À la base de cette croix se trouve le système de pompage. Il est à noter que la pression de fonctionnement est mesurée avant l'allumage du plasma. À l'autre extrémité, c'est à dire en amont, se situe l'entrée des gaz, en l'occurrence, de l'argon UHP (99.999% pur). Le débit du gaz plasmagène est contrôlé par un débitmètre massique électronique qui permet une plage de 0 à 20 sccm (centimètres cube par minute à 1 atmosphère). Les tubulures sont en polyuréthane ou en cuivre. Au niveau de l'entrée des gaz, le tube est fermé par une plaque de silice fondue de 15 cm de diamètre et environ 1 cm d'épaisseur.

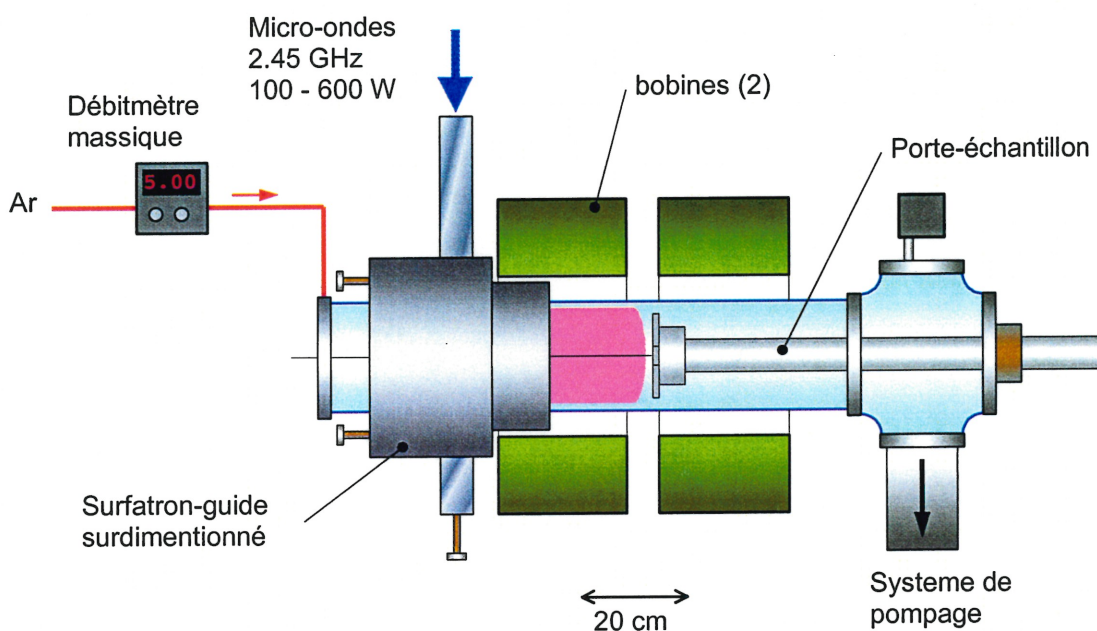


Figure 31 : Montage expérimental avec enceinte composée entièrement de diélectriques.

Deux systèmes de pompage différents ont été utilisés avec ce montage. Le premier est constitué d'une pompe à diffusion d'huile de 10.2 cm (4 pouces) de diamètre supportée par une pompe mécanique à piston. Entre le plateau de 15.2 cm (6 pouces) de diamètre et la pompe à diffusion se trouve un piège cryogénique refroidi par un circuit de refroidissement au fréon pouvant abaisser la température sous  $-20^{\circ}\text{C}$ . Le but de ce piège est principalement de permettre la condensation de vapeur d'huile de la pompe pour minimiser la rétrodiffusion d'huile dans la décharge. Le vide est mesuré par une jauge à ionisation pour les pressions inférieure au dixième de mTorr alors que pour les pressions allant du mTorr au Torr, on utilise la jauge capacitive. Une troisième jauge, de type thermocouple (Piranni), est utilisée pour contrôler la pression de reflux de la pompe à diffusion d'huile. Le vide ultime (ou résiduel) de ce système de pompage dans cette

première enceinte était d'environ  $3 \times 10^{-6}$  Torr alors qu'avec un débit de 5.0 sccm d'argon, la pression minimale était de 0.7 mTorr.

Le deuxième système de pompage a été installé pour permettre des pressions de travail plus basses à débit de gaz fixe. Ce système est composé d'une pompe à diffusion d'huile de 25.4 cm (10 pouces) de diamètre remplie d'huile de silicone DC-704 à faible pression de vapeur pour limiter la présence de vapeur d'huile dans la décharge. La pompe à diffusion d'huile est supportée par une pompe rotative à vannes à deux étages ayant une vitesse de pompage maximale de 850 litres/min (30 pieds<sup>3</sup>/min). Ce système permet d'obtenir dans cette enceinte un vide résiduel de  $10^{-7}$  Torr et une pression de 0.1 mTorr pour un débit de gaz de 5.0 sccm.

Lors de la pulvérisation de matériaux dans cette première enceinte, les parois du tube sont rapidement recouvertes de matériau pulvérisé. Ce dépôt est nuisible de plusieurs façons : il rend les parois opaques, empêchant ainsi la lumière de passer; il tend aussi à se retrouver dans le plasma.

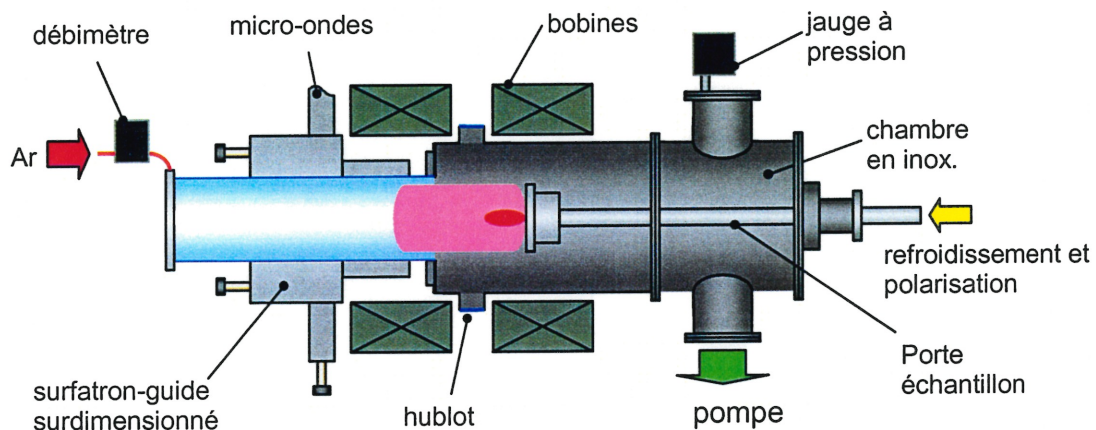


Figure 32 : Montage expérimental avec chambre en acier inoxydable munie de hublots.

Pour remédier à cette situation, nous avons conçu une seconde chambre, constituée d'une part d'un tube diélectrique identique à celui de la première géométrie et d'une chambre en acier inoxydable d'environ 230 mm de diamètre et de 753 mm de longueur (volume total de la chambre : 47 l). La distance entre l'interstice de lancement et l'entrée de la chambre métallique est de 2 cm. Cette distance est plus courte que la longueur d'onde de l'onde de surface qui est à peu près de 12 cm. Toutefois, ceci ne semble pas nuire outre mesure à l'absorption de l'onde par le plasma. En effet, nous verrons au chapitre 4 que la densité électronique dans la chambre métallique (sans porte-échantillon) est supérieure à  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. Ce montage est illustré à la figure 32. La surface interne est machinée mais non polie, ce qui limite la vitesse de pompage à ultra basse pression. En utilisant le deuxième système de pompage, le vide résiduel est d'environ  $10^{-6}$  Torr alors qu'avec 5.0

sccm d'argon introduit dans la chambre, la pression minimum est de 0.3 mTorr. Un deuxième avantage lié à l'utilisation de cette chambre métallique est de pouvoir disposer des hublots permettant d'introduire des sondes, par exemple. La chambre utilisée est munie de trois hublots situés entre les deux aimants à 6 cm de l'interstice de lancement. Pour la spectroscopie d'émission atomique, ces hublots sont constitués de plaques de silice fondue de 3 mm d'épaisseur. Deux de ces hublots sont circulaires avec un diamètre de 2.5 cm alors que le dernier est rectangulaire (2.3 x 10 cm).

### 2.2.3.2 Champ magnétique

Le champ magnétique est produit par deux bobines alimentées indépendamment par deux alimentations en courant continu. Cette indépendance permet de contrôler le gradient axial de champ magnétique. Les bobines ont chacune environ 1200 tours, environ 22 cm de long et 25 cm de diamètre interne. Les bobines sont refroidies par une circulation d'eau froide. Le champ magnétique a été caractérisé pour chacune des bobines et leur position relative a été calculée pour qu'une région de champ magnétique uniforme soit présente à l'intérieur de l'enceinte. La distance entre les deux bobines est 5.1 cm. Le lanceur d'onde est situé au début de cette zone d'uniformité de qui est longue d'environ 20-30 cm. La figure 33 montre le profil axial théorique du champ magnétique qui s'est avéré être en excellent accord avec les données expérimentales. À partir du lanceur d'onde, le champ est à peu près toujours décroissant, ce qui prévient la formation d'un miroir magnétique qui renverrait les particules chargées vers la source [88].

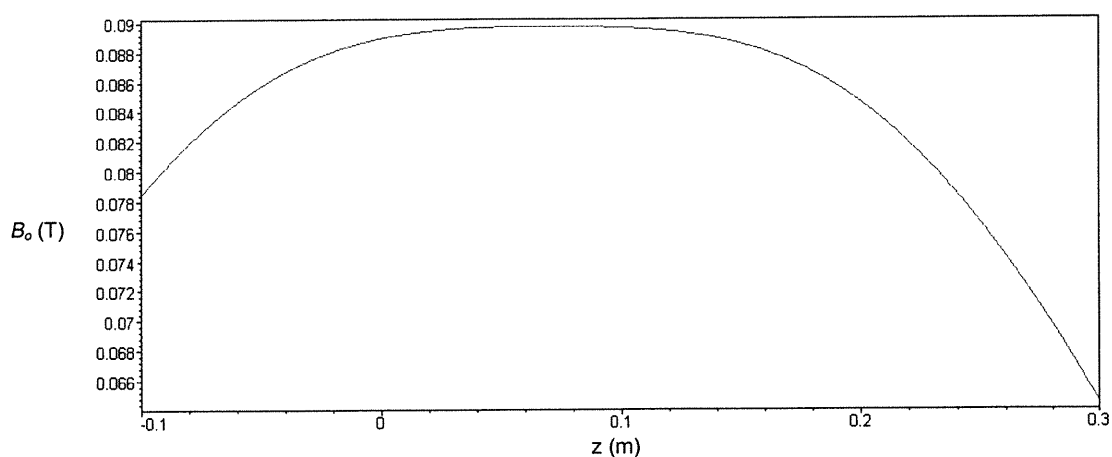


Figure 33 : Modèle du profil axial de la grandeur du champ magnétique axial. La position axiale  $z$  est en mètre et la grandeur du champ magnétique axial est en ordonnée et en Tesla.  $z = 0$  correspond à la position de l'interstice de lancement.

Dans nos travaux, le champ utilisé est toujours de 875 Gauss pour que la condition de RCE soit remplie dans la région centrale. Une étude approfondie de l'influence du gradient de champ magnétique sur le transport ionique a été faite par Dallaire [88].

### 2.2.3.3 Excitation et propagation d'onde de surface

Il existe plusieurs types d'excitateurs à onde de surface [77]. Pour la fréquence utilisée, 2.45 GHz, et la gamme de puissance micro-onde (200-600 W), le surfatron-guide (figure 34) est le choix le plus approprié dans nos conditions expérimentales. Le surfatron-guide utilisé est non conventionnel de par sa taille et par sa forme. En effet, les surfatron-guide ordinaires ont une dimension inférieure aux guides d'ondes rectangulaires utilisés pour amener la puissance. Ici, pour accommoder le tube de silice fondue, l'excitateur a un diamètre interne de 155 cm, ce qui est plus grand que le grand côté du guide d'onde rectangulaire. Pour cette raison, il n'est pas possible de traiter cet excitateur en termes de circuit équivalent [94].

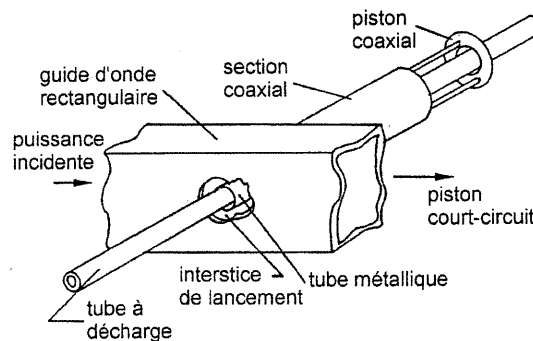


Figure 34 : Surfatron-guide standard.

L'excitateur est alimenté par un guide d'onde rectangulaire de type WR-430 de 10.92 cm de grand côté. Le circuit micro-onde est conventionnel (figure 35) et comporte en partant de la source, l'alimentation micro-onde pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 1.2 kW. Cette alimentation fournit la puissance nécessaire à un magnétron en guide d'onde. Ce magnétron fonctionne à 2.45 GHz et est complété par un circulateur qui prévient le retour de puissance réfléchi vers le magnétron. Ensuite, on trouve un coupleur bi-directionnel qui prélève une mince fraction de la puissance circulant dans le guide d'onde dans les deux directions. Avec un bolomètre, il est donc possible de mesurer la puissance incidente et réfléchi.



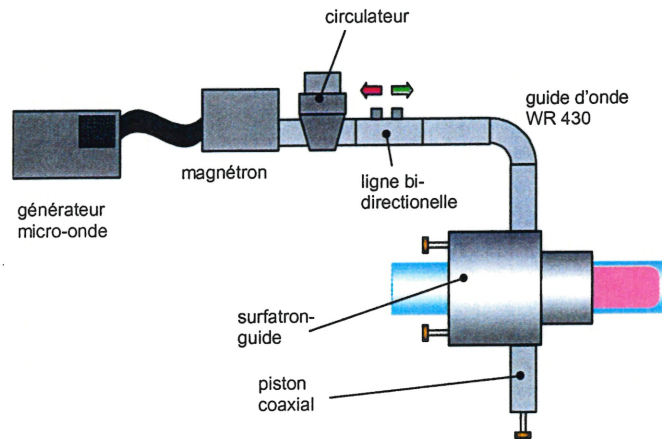


Figure 35 : Système micro-onde avec surfatron-guide modifié.

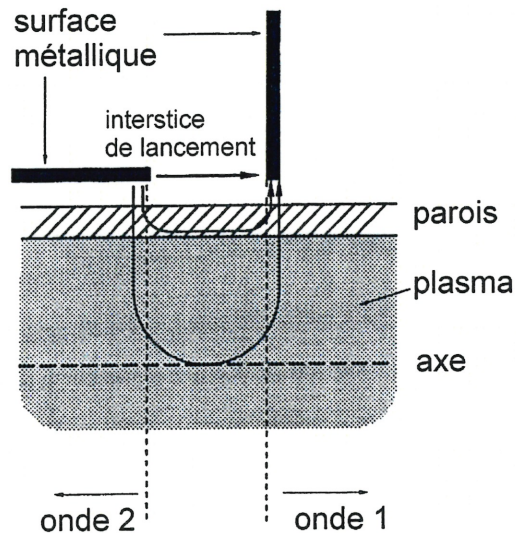


Figure 36 : Schéma de l'interstice de lancement de l'onde de surface.

L'onde de surface est excitée à l'interstice de lancement du surfatron-guide, tel qu'illustré à la figure 36. Les deux composantes métalliques de symétrie cylindrique sont portées à des potentiels électriques différents lorsque des micro-ondes sont présentes dans la cavité. Dans les conditions optimales, le fort champ électrique régnant dans cette région excite deux ondes de surface qui se propagent dans des directions opposées. La géométrie de l'excitateur fait en sorte qu'une des directions est privilégiée.

Pour optimiser le couplage de la puissance micro-onde à l'onde de surface, il est nécessaire d'adapter l'impédance de la ligne de transmission à celle du plasma. Le dispositif d'accord est partiellement intégré à l'excitateur utilisé, le surfatron-guide. Dans le cas d'autres excitateurs

comme des surfaguides par exemple, il faut souvent utiliser un couplage externe, habituellement un système à vis d'accord dans le guide d'onde ainsi qu'un piston court-circuit en guide d'onde. Notre surfatron-guide utilise en plus du piston court-circuit, un piston coaxial intégré à l'excitateur. Ce piston, de façon similaire à une cavité résonnante, permet de changer la dimension interne du surfatron-guide pour optimiser l'excitation de l'onde de surface et en même temps, minimiser la puissance réfléchie. On peut considérer que la puissance absorbée  $P_a$  par le plasma correspond à la différence entre la puissance incidente  $P_i$  et la puissance réfléchie  $P_r$ , les pertes par rayonnement étant supposées négligeables.

La figure 37 montre le pourcentage de puissance réfléchie en fonction de la position du piston coaxial  $l$ . À 8.5 et 15 cm, le puissance réfléchie est minimale (< 5%). Ces positions sont séparées par 6.5 cm, ce qui est voisin de la demi longueur d'onde dans le vide qui est de 6.1 cm ( $\lambda/2 = c/f$  avec  $f = 2.45$  GHz) tel que prévu [94].

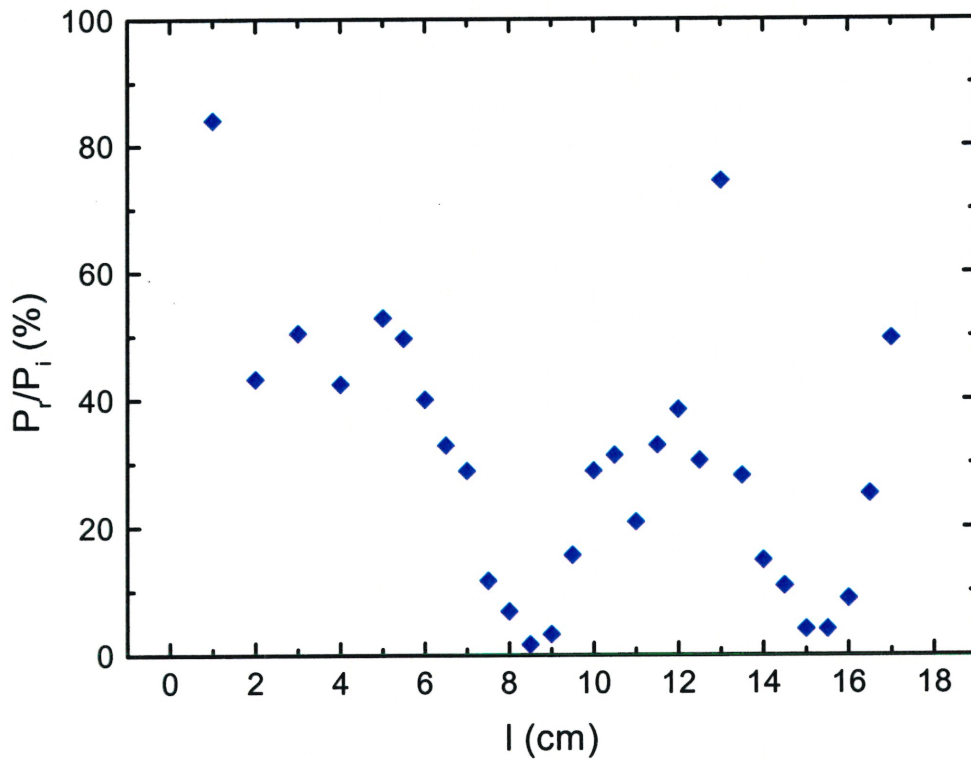


Figure 37 : Pourcentage de puissance réfléchie en fonction du piston coaxial pour le surfatron-guide utilisé.

Lors de l'utilisation de la décharge, nous cherchons à minimiser la puissance réfléchie pour que le plasma soit stable et reproductible. Or, les paramètres de la décharge ont une forte influence sur l'impédance de la décharge. Par exemple, un changement de pression peut exiger un réajustement de l'impédance de l'excitateur pour minimiser la puissance réfléchie. Un autre paramètre qui affecte l'accord d'impédance est le champ magnétique. Tel que vu précédemment, le champ magnétique externe affecte fortement les caractéristiques de l'onde de surface et du plasma qu'elle entretient. Notre système utilise deux alimentations stabilisées en tension pour les bobines. Lors d'une expérience typique, le champ magnétique dévie lentement de sa valeur de départ à mesure que les bobines s'échauffent par effet joule. Il est donc nécessaire de réajuster le champ périodiquement pour garder le plasma stable. Malgré toutes les précautions prises, le champ n'est stable temporellement qu'à environ 1%, ce qui est suffisant pour faire varier  $P_r/P_i$  de quelques centièmes. Nous avons observé visuellement que ces variations de champ magnétique entraînent des changements de configuration du plasma. Un réajustement du champ magnétique ne permet pas toujours de revenir à la configuration initiale. Ces transitions montrent donc une hystérésis importante et pour les prévenir, le champ est réajusté fréquemment. Enfin, il faut remarquer que dans certaines conditions, il est plus difficile d'obtenir un bon accord. C'est le cas à faible puissance (< 250 W) et à très faible pression (< 0.5 mTorr).

## 2.3 POLARISATION ET PORTE-ÉCHANTILLON

Nous avons brièvement introduit le concept de gaine à la section 1.2.2. La gaine est cette chute de tension naturelle devant les surfaces en contact avec le plasma. Dans un plasma à haute densité et basse pression comme le nôtre, la chute de tension dans la gaine est environ 30 Volts. Les ions qui entrent dans la gaine d'un tel plasma ont donc approximativement une énergie cinétique de 30 eV lorsqu'ils frappent la surface. Cette énergie, nous l'avons vu, est insuffisante pour engendrer des rendements de pulvérisation assez élevés ( $Y \geq 1$ ) pour les applications. Il est donc nécessaire d'accélérer davantage les ions en augmentant la chute de potentiel dans la gaine située devant la surface à pulvériser. Nous le verrons, ceci consiste en fait à abaisser le potentiel de la surface à pulvériser par rapport au potentiel du plasma. Ce mécanisme est appelé polarisation de la surface.

Dans la présente section de ce chapitre, nous nous concentrerons sur la description physique de la polarisation en courant continu et en courant alternatif et dans un deuxième temps, sur les différents porte-échantillons qui ont été conçus et utilisés.

## 2.3.1 Polarisation en courant continu

### 2.3.1.1 Gaine en courant continu

Une des caractéristiques d'un plasma est sa capacité à former un écran pour annuler les potentiels électriques. Supposons que l'on plonge dans un plasma deux électrodes comme l'illustre la figure 38. Les électrodes vont attirer les particules de charges opposées. En négligeant les effets thermiques, les *nuages* de charges autour des électrodes forment ce que l'on appelle une charge d'espace et vont faire en sorte qu'entre ces électrodes, le champ électrique soit nul. Notons qu'en tenant compte des effets thermiques, la situation peut être légèrement différente. En effet, les particules chargées en bordure du nuage peuvent avoir assez d'énergie thermique pour vaincre le potentiel partiellement écranté. Un potentiel de l'ordre de  $KT_e/e$  peut donc être présent dans le plasma ( $KT_e$  est l'énergie thermique des électrons). Cette image du plasma nous permet d'introduire le concept de longueur de Debye qui caractérise l'épaisseur de cet écran. La longueur de Debye est obtenue à partir de l'équation de Poisson [95] et est donnée par :

$$\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0 KT_e}{n_e e^2}} \quad (26)$$

La longueur de Debye  $\lambda_D$  est le rayon de la *sphère de Debye*  $4/3 \pi \lambda_D^3$  qui constitue le volume dans lequel la quasi-neutralité n'est pas respectée.

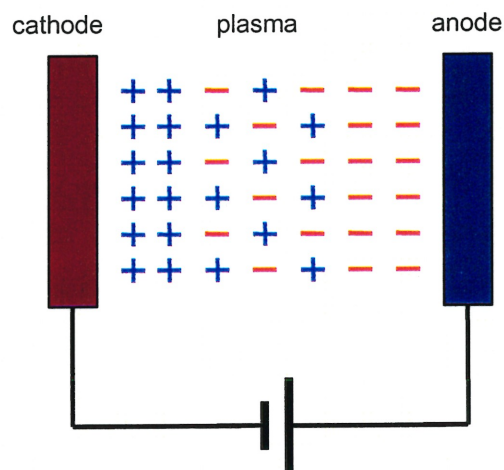


Figure 38 : Écrantage par la charge d'espace dans un plasma.



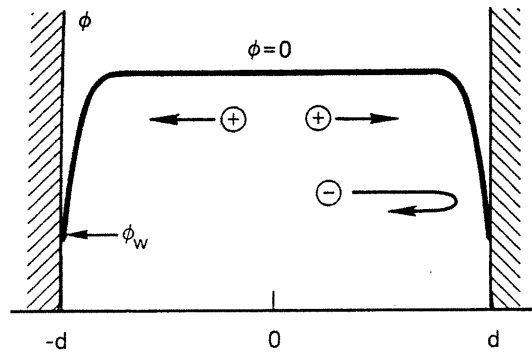


Figure 39 : Schéma du profil de potentiel plasma  $\phi$ .

Comme en laboratoire les plasmas à basse pression sont obligatoirement confinés dans une chambre à vide, considérons maintenant l'interaction du plasma avec les parois d'une enceinte. Pour simplifier la discussion qui va suivre, considérons un modèle à une dimension sans champ magnétique (figure 39). Supposons qu'il n'ait pas de champ électrique appréciable dans le plasma, ce qui nous permet d'y fixer le potentiel  $\phi$  à 0. Lorsque les ions et les électrons frappent les parois, ils se recombinaient et sont perdus. Les électrons, à cause de leur faible masse ont une mobilité très supérieure à celle des ions. La fréquence de recombinaison des électrons est donc plus élevée que celle des ions. Après un certain temps, le plasma se retrouve avec une charge positive nette et doit donc avoir un potentiel plus élevé que celui de la paroi. À cause de l'écrantage de Debye, l'effet de ce potentiel ne peut s'étendre au delà de quelques longueurs de Debye. La chute de potentiel se fait donc dans une région assez mince devant la surface. Cette région est présente devant toutes les surfaces en contact avec le plasma et est appelée la *gaine*. La gaine forme une barrière de potentiel qui permet d'empêcher les espèces mobiles (électrons) du plasma de s'échapper. La hauteur de cette barrière s'ajuste de façon à ce que le flux des électrons qui ont assez d'énergie pour la franchir et frapper la paroi soit égal au flux d'ions sur la paroi.

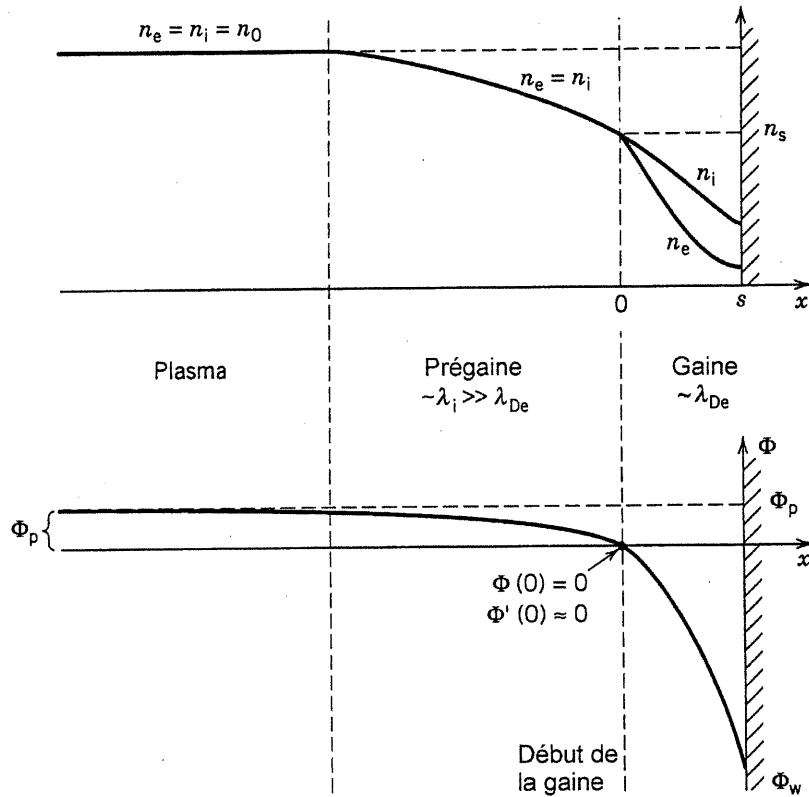


Figure 40 : Comportement qualitatif de la densité et du potentiel dans la pré-gaine et la gaine. Tiré de [45].

Nous allons maintenant faire une description quantitative des gaines. Supposons que les électrons aient une distribution en énergie maxwellienne et qu'à l'entrée de la gaine, la densité des ions et des électrons soit la même. Définissons maintenant l'origine du potentiel et de la position à cet endroit (figure 40). En négligeant les collisions, la conservation de l'énergie d'une particule individuelle s'exprime comme :

$$\frac{m_i u^2(x)}{2} = \frac{m_i u_s^2}{2} - e\Phi(x) \quad (27)$$

Si on néglige l'ionisation dans la gaine, ce qui est raisonnable à basse pression où les gaines sont très faiblement collisionnelles (c'est à dire que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la longueur de Debye), le flux d'ion est continu, c'est à dire :

$$n_i(x)u(x) = n_{is}u_s \quad (28)$$

où  $n_{is}$  est la densité ionique à l'entrée de la gaine. Si l'on résout l'équation (27) pour  $u(x)$  et que l'on substitue dans (28), on obtient :

$$n_i = n_{is} \left( 1 - \frac{2e\Phi}{m_i u_s^2} \right)^{-1/2} \quad (29)$$

La densité électronique est donnée par la relation de Boltzmann :

$$n_e(x) = n_{es} e^{e\Phi(x)/kT_e} \quad (30)$$

En posant  $n_{es} = n_{is} = n_s$  à la bordure de la gaine et en substituant  $n_i$  et  $n_e$  dans l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_e - n_i) \quad (31)$$

on obtient :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} \left[ \exp \frac{e\Phi}{kT_e} - \left( 1 - \frac{\Phi}{\Sigma_s} \right)^{-1/2} \right] \quad (32)$$

où  $e\Sigma_s = \frac{1}{2}m_i u_s^2$  est l'énergie cinétique initiale des ions (à l'entrée de la gaine), avec  $\Sigma_s$ , la chute de potentiel entre le corps du plasma et l'entrée de la gaine. Cette dernière équation est l'équation de base gouvernant le potentiel et les densités dans les gaines du plasma. Il est possible de montrer [96] que cette équation différentielle non-linéaire n'a que de solutions pour des valeurs de  $u_s$  suffisamment grandes. Ce critère est appelé *critère de Bohm* et implique l'existence d'une *prégaine* [97] :

$$u_s \geq u_b = \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad (33)$$

Le critère de Bohm indique qu'à l'entrée de la gaine, les ions doivent avoir une vitesse supersonique [95], acquise dans la prégaine. Comparativement à la chute de potentiel dans la gaine, la chute de la prégaine est minime, mais suffisante pour accélérer les ions.

Déterminons maintenant la chute de potentiel dans la gaine d'une surface flottante. Cette quantité est relativement simple à déterminer. Si l'on impose une égalité dans la relation précédente, le flux d'ions à la paroi est ,

$$\Gamma_i = n_s u_b \quad (34)$$

et le flux d'électrons,

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n_s \bar{v}_e \exp(e\Phi_m/kT_e) \quad (35)$$

où  $\bar{v}_e = (8kT_e/\pi m_e)^{1/2}$  est la vitesse électronique moyenne et  $\Phi_m$  est le potentiel électrique de la paroi par rapport celui à l'entrée de la gaine. En égalant ces deux flux, on trouve  $\Phi_m$  :

$$\Phi_m = -\frac{kT_e}{e} \ln\left(\frac{1}{2\pi} \frac{m_i}{m_e}\right)^{1/2} \quad (36)$$

Prenons par exemple un plasma d'argon avec une température électronique de  $kT_e = 2$  eV. Dans cette situation,  $\Phi_m = 9.4$  Volts. Cette chute de potentiel accélère les ions à une énergie cinétique faible comparativement au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux qui est d'environ 20-30 eV. Il est donc nécessaire d'accélérer davantage les ions polarisant négativement par rapport au plasma l'électrode à bombarder.

### 2.3.1.2 Modification de la gaine par la polarisation

La valeur du potentiel à la surface d'une électrode peut être grande par rapport à  $kT_e/e$  et le potentiel  $\Phi$  dans la gaine est souvent très négatif par rapport à la frontière plasma-gaine. Dans cette situation, la densité électronique tend vers zéro et la gaine est essentiellement composée d'ion positifs. Dans le cas où l'énergie cinétique des ions à l'entrée de la gaine est faible par rapport au potentiel, les équations 27 et 28 deviennent :

$$\frac{m_i u^2(x)}{2} = -e\Phi(x) \quad (37)$$

$$en_i(x)u(x) = J_o \quad (38)$$

où  $J_o$  est le courant ionique constant dans la gaine. En se servant de ces deux équations pour résoudre l'équation de Poisson, on obtient la loi de Child-Langmuir :

$$J_o = \frac{4}{9} \epsilon_o \left(\frac{2e}{m_i}\right)^{1/2} \frac{V_o^{3/2}}{s^2} \quad (39)$$

où  $V_o = -\Phi_m$  est le potentiel de la surface. Cette relation est bien connue pour caractériser le courant limité par la charge d'espace dans une diode plane. On peut réécrire cette équation pour faire apparaître l'épaisseur de la gaine  $s$  :

$$s = \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda_D \left( \frac{2eV_o}{kT_e} \right)^{3/4} \quad (40)$$

Notons que la relation entre l'épaisseur de la gaine  $s$  et le potentiel de la surface de l'électrode  $V_o$ , n'est pas indépendante de la loi de Child-Langmuir et par conséquent, nous ne pouvons la substituer dans cette dernière pour se débarrasser de  $s$ . En première approximation,  $s$  est proportionnelle à la racine carrée du rapport  $V_o/n_s$  [45]. Cette approximation grossière dite de *gaine matricielle* suppose que la densité ionique est constante dans la gaine.

La loi de Child-Langmuir est valable pour des chutes de potentiel qui sont grandes comparativement à  $kT_e/e$ . Par conséquent, cette loi ne peut s'appliquer au cas d'une électrode flottante en contact avec un plasma. Dans cette situation, il faut utiliser le formalisme décrit à la section 2.2.1.2. De plus, comme nous avons supposé dès le début de l'analyse d'une gaine non-collisionnelle, ces résultats ne peuvent s'appliquer aux plasmas à haute pression.

### 2.3.2 Polarisation en radiofréquence

Si l'on reconsidère la diode CC à électrode plane, on remarque que ce type de décharge peut être représenté par un circuit électrique simple. Une source de courant continu alimente la cathode alors que l'anode est à la masse. Si l'on cherche à bombarder un échantillon métallique, il suffirait de placer l'échantillon sur la cathode. La cathode, polarisée négativement par rapport au plasma, sera frappée par les ions positifs. Par contre, si l'échantillon est un isolant (du verre par exemple), le circuit électrique est ouvert et l'échantillon agit comme un condensateur. Le courant continu ne pouvant circuler, la décharge ne peut fonctionner. Cependant, en remplaçant la source de courant continu par une source alternative à haute fréquence, un courant alternatif pourra circuler dans le circuit à travers l'échantillon isolant. En fait, en théorie, il est toujours possible de polariser un tel matériau en exploitant l'effet d'autopolarisation [43, 45, 66].

#### 2.3.2.1 Autopolarisation

La source de courant alternative a généralement une fréquence telle que les ions sont trop massifs pour réagir au champ alternatif alors que les électrons oscillent librement. L'oscillation des électrons est seulement freinée par la charge d'espace créée par les ions immobiles qui eux, ne réagissent qu'au champ moyen. Comme dans le cas de la polarisation en courant continu, il y a formation d'une gaine devant chacune des électrodes où la charge nette est positive.

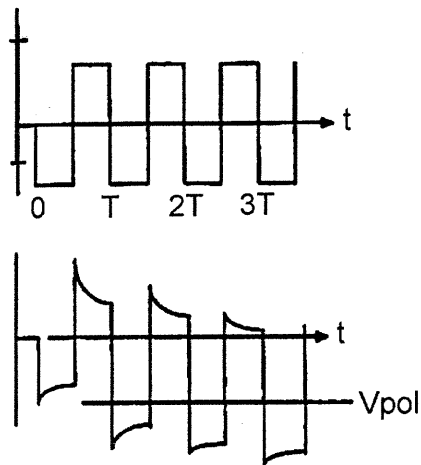


Figure 41 : Apparition d'une tension d'autopolarisation.

La formation de ces gaines positives est encore une fois la conséquence directe de la différence de mobilité entre les espèces du plasma. En appliquant une tension à un échantillon isolant placé sur une électrode d'une diode RF, la surface de l'échantillon sera portée à un potentiel du même signe pour une période de temps relativement courte. La situation est similaire au chargement d'un condensateur. La figure 41 nous permet de comprendre qualitativement la situation. Ici, lors de la première moitié d'un cycle, la tension est négative et les électrons sont repoussés. La surface se charge lentement à cause du flux d'ions sur la surface. La surface est portée à un potentiel positif durant la deuxième partie du cycle et maintenant, ce sont les électrons qui frappent la surface. Comme ceux-ci sont beaucoup plus mobiles que les ions, leurs flux est plus élevé et la surface se charge négativement plus rapidement qu'elle ne le fait positivement sous l'effet des ions durant la première partie du cycle. Nous pouvons voir que sur l'espace de plusieurs cycles, la tension moyenne de la surface de l'échantillon isolant sera négative. Cette chute de potentiel accélère les ions du plasma vers la surface et l'équilibre des flux n'est établie que par le mouvement moyen des électrons. Bien sûr, cette image n'est qu'une représentation partielle et simpliste de la réalité. La situation physique est en fait beaucoup plus complexe et pour éviter de nous étendre sur le sujet, nous référons le lecteur aux références suivantes [43, 45, 98, 99].

Nous pouvons traiter les gaines RF en considérant des quantités moyennes. Dans le cas de la polarisation RF, la loi de Child-Langmuir devient :

$$\bar{J}_i = K_i \varepsilon_0 \left( \frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{\bar{V}^{3/2}}{\bar{s}^2} \quad (41)$$

Cette relation est exactement la même que la loi de Child-Langmuir en courant continu avec les valeurs moyennes du courant ionique  $\bar{J}_i$ , du potentiel de la surface  $\bar{V}$  et de l'épaisseur de la gaine  $\bar{s}$ . Le facteur de proportionnalité  $K_i$  était de 4/9 en courant continu et ici, en radiofréquence,  $K_i = 200/243$ , ce qui est dû à une réduction de la charge d'espace dans la gaine à cause d'une densité électronique moyenne non-nulle [51].

### 2.3.2.2 Influence de la géométrie du porte-échantillon

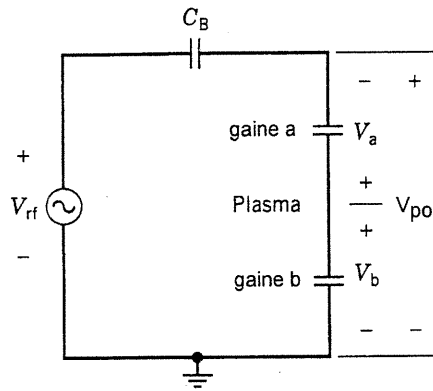


Figure 42 : Schéma électrique équivalent d'un circuit de polarisation.

Un autre facteur important lors de l'autopolarisation est la surface des électrodes que nous avons ignorée dans la discussion précédente. En effet, la plupart des décharges comme les diodes planes sont asymétriques, c'est-à-dire que la surface alimentée par la source de tension est plus petite que celle qui est à la masse. Ceci a pour conséquence que la différence de potentiel moyenne entre les surfaces à la masse et le plasma est plus petite que celle entre la surface polarisée et le plasma. Considérons la décharge capacitive schématisée sur la figure 42. Si l'on appelle  $V_a$  la chute de potentiel dans la gaine de l'électrode alimentée par le générateur RF (électrode A) et  $V_b$  la chute de potentiel dans la gaine de l'électrode à la masse (électrode B), la tension de polarisation mesurée entre les deux électrodes est:

$$V_{pol} = -(V_a - V_b) \quad (42)$$

Comme la chute de tension dans une gaine est inversement proportionnelle à sa capacitance, la gaine de plus petite surface présente la plus petite capacitance et par conséquent, elle donne lieu à une plus grande chute de tension. On démontre que le rapport entre les chutes de potentiel des deux électrodes dépend fortement du rapport des surfaces des électrodes [51]. En général, on peut écrire la relation suivante:

$$\frac{V_a}{V_b} \approx \left( \frac{A_b}{A_a} \right)^q \quad (43)$$

où  $A_i$  représente la surface de l'électrode  $i$ ,  $q$  étant une constante qui dépend de la géométrie des électrodes. Expérimentalement,  $q$  prend des valeurs voisines de  $2 \pm 0.5$  [51].

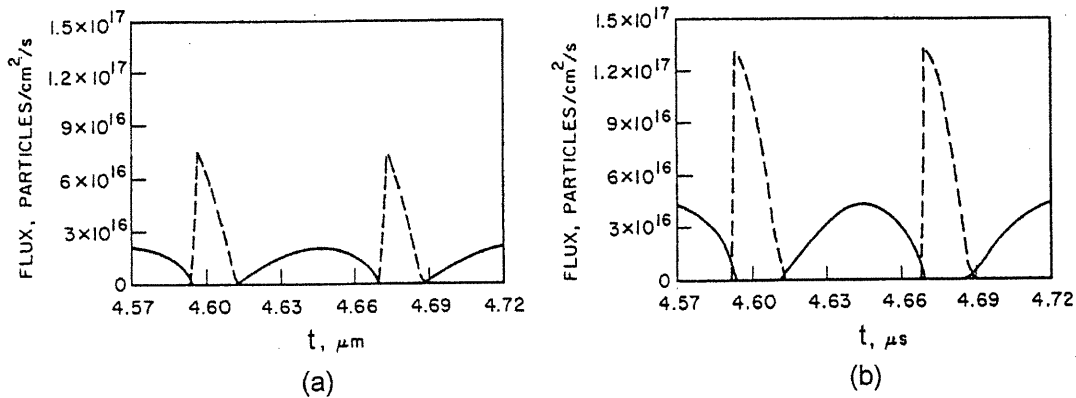


Figure 43 : Résultats de simulation numérique sur le comportement du courant électrique, du potentiel de la surface et du flux à la surface des électrons pour a) deux électrodes de surface identique et b) deux électrodes de surfaces différentes ( $A_b / A_a = 2$ ). Le trait continu correspond aux ions et le trait pointillé aux électrons. Tiré de [100].

Il est donc avantageux de maximiser le rapport de surface à la masse par rapport à la surface alimentée en RF lorsque l'on cherche à bombarder avec la plus grande énergie possible un échantillon isolant [66]. C'est le cas lors de la pulvérisation. La figure 43 montre les résultats de simulations numériques décrivant les flux d'électrons à la surface [100]. On remarque que lorsque le rapport des surfaces est 1:2, le flux des ions frappant l'électrode est pratiquement deux fois plus grand que dans la situation à deux électrodes de même taille. Des mesures expérimentales appuient ces modèles [101, 102]. La figure 44a) et 44b) montrent des exemples de profils de champ électrique dans une décharge avec deux mélanges de gaz plasmagène différents. Les rapports de surface étudiés sont  $A_b/A_a = 1, 4, 7.4$ . Peu importe le mélange gazeux, le champ électrique dans la gaine est environ 3.5 fois plus grand dans le cas du rapport de surface de 1:7.4 par rapport au cas 1:1.



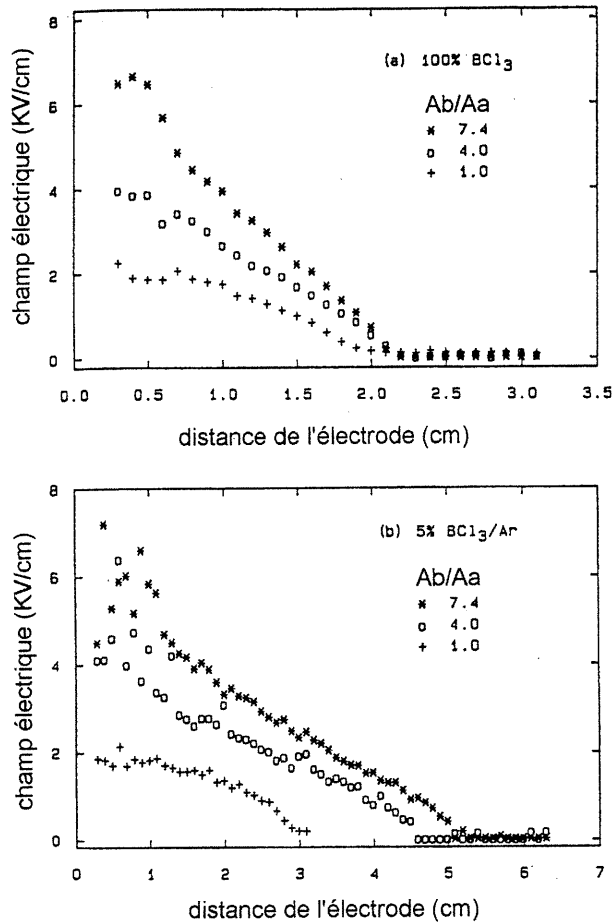


Figure 44 : Profil de champ électrique en fonction du rapport de surface des électrodes ( $A_b / A_a = 1, 4, 7.4$ ). Pour un gaz pur a) et un mélange b). Tiré de [101].

### 2.3.3 Conception d'un porte-échantillon

Dans une décharge à basse pression et haute densité comme les magnétoplasmas entretenus par ondes de surface, la chute de potentiel dans la gaine d'une surface flottante est généralement faible, soit de l'ordre de 10 Volts. De plus, le plasma est entretenu par une onde excitée par une structure qui n'est pas en contact avec le plasma, contrairement aux décharges diodes CC et RF. Il est donc impossible dans un réacteur comme le nôtre de procéder comme dans ces diodes et placer l'échantillon à pulvériser sur l'électrode alimentant le plasma en puissance. Il est par conséquent essentiel d'utiliser un moyen externe pour polariser l'échantillon.

Le porte-échantillon est donc une composante très importante de notre montage expérimental. En plus de servir de support mécanique aux échantillons, il sera responsable de la polarisation CC et RF de ceux-ci. Peu importe sa conception, un porte-échantillon perturbe toujours la décharge. Nous verrons que leur utilisation a des effets importants sur les propriétés du plasma.

Par contre, il n'y a pas que des inconvénients à utiliser une polarisation externe. En effet, tel que mentionné au chapitre précédent, les diodes ont le principal défaut de ne pas permettre de découpler le contrôle du plasma de celui de la polarisation car ces deux mécanismes sont régis par une seule électrode. Ce phénomène est décrit par la loi de Child-Langmuir. En utilisant une méthode de polarisation externe, il est possible de modifier les paramètres du plasma (sa densité par exemple, en modifiant la puissance micro-onde), tout en conservant la même énergie de bombardement. Il est aussi possible de faire le contraire, c'est-à-dire de ne pas changer les paramètres du plasma et varier la puissance de bombardement de l'échantillon en changeant la tension appliquée au porte-échantillon.

En plus de pouvoir supporter convenablement la cible, un porte-échantillon utilisé pour la pulvérisation par plasma doit avoir les qualités suivantes :

- Deux électrodes : Au minimum, un porte-échantillon pour la pulvérisation doit comporter deux électrodes, une qui est recouverte de la cible, la cathode et une autre, à la masse. Le but est bien sûr de permettre la circulation du courant  $J_o$  (ou  $J_i$  dans le cas de la polarisation RF). Lorsque seulement une cathode est utilisée, le courant est limité et le flux d'ions bombardant la surface est faible.
- Maximiser le flux d'ions : Le porte-échantillon doit être conçu de façon à ce que les électrodes soient en contact avec la décharge. Le fait que le mouvement des particules chargées dans notre plasma est très anisotrope impose une configuration plane aux électrodes.
- Minimiser la pulvérisation parasite : Pour éviter que des parties du porte-échantillon autres que la cible ne soient pulvérisées, il faut s'assurer que la seule partie de la cathode qui soit en contact avec le plasma soit justement la cible. La pulvérisation parasite est nuisible dans de nombreuses applications de la pulvérisation par plasma. Le principal effet non-désirable est la contamination par l'introduction d'espèces étrangères à la cible.
- Résistance au vide : Comme la pression résiduelle dans l'enceinte est de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr en l'absence de décharge, il est primordial que le porte-échantillon soit parfaitement étanche. Habituellement, les fuites d'air sont une source de contamination importante pouvant provenir d'un porte-échantillon. En effet, de nombreux joints et raccords sont utilisés dans un porte-échantillon comme le nôtre. Pour éliminer ces fuites, un grand soin est porté lors de la conception du porte-échantillon à n'utiliser que des matériaux non-poreux et des joints toriques pour assurer une bonne étanchéité des assemblages. Les joints toriques sont enduits d'une graisse à faible pression de vapeur.

- Résistance à la chaleur : Comme le flux d'ions frappant la surface à pulvériser peut être assez élevé ( $J_i$  de l'ordre de  $3 \text{ mA/cm}^2$ ), la température de l'échantillon et de son support peut s'élever si aucun refroidissement n'est utilisé. Cet échauffement peut entraîner des bris, le dégazage de certaines composantes et une modification des conditions de la surface à pulvériser. Les joints toriques ordinaires en caoutchouc assurant le vide sont relativement fragiles aux hautes températures et par conséquent, les joints en Viton<sup>®</sup>, qui ont une bonne résistance à la chaleur, leur sont préférés. Les isolants électriques sont constitués de Teflon<sup>®</sup>. Cet isolant est choisi malgré sa mauvaise résistance à l'irradiation et son dégazage important parce qu'il peut être fabriqué facilement par rapport aux autres matériaux disponibles.
- Flexibilité : Idéalement, le porte-échantillon devrait pouvoir être utilisé en courant continu ou en RF pour permettre la pulvérisation de matériaux conducteurs et isolants. De plus, pour optimiser la pulvérisation, le porte-échantillon doit pouvoir se déplacer dans le réacteur. Finalement, la méthode de fixation des échantillons doit être simple et rapide à l'utilisation pour minimiser les délais entre chaque expérience.

Dans les deux sections qui suivent, nous allons décrire les différents porte-échantillons qui ont été conçus dans le cadre de ces travaux. La section 2.3.4 traite des porte-échantillons simples, c'est-à-dire à un seul échantillon alors que la section 2.3.5 décrit un porte-échantillon multiple pouvant porter trois échantillons simultanément.

## 2.3.4 Porte-échantillon simple

### 2.3.4.1 PE-1

Le premier porte-échantillon qui a été utilisé est illustré à la figure 45. La cathode est un disque de cuivre et de laiton. L'intérieur est creux pour permettre la circulation d'eau de refroidissement. L'anode est simplement le tube de support de l'assemblage fait d'aluminium. Ces deux sections sont isolées électriquement par un anneau de céramique à faible porosité appropriée au vide (Macor<sup>®</sup>). L'échantillon est fixé à la cathode par le serrage de pinces d'acier inoxydable. Notons que l'échantillon n'occupe qu'une partie de la surface de la cathode et que les cales sont exposées au plasma et sont donc également pulvérisées.

Le circuit électrique équivalent du porte-échantillon est montré à la figure 46.  $V_{CC}$  est la tension continue appliquée par le générateur de tension,  $R$  est la résistance employée comme limiteur de courant (*ballast*). Les mesures de courant et de tension pour ce porte-échantillon ont été prises à partir des indicateurs du générateur de tension. Ce porte-échantillon n'a pas pu être utilisé avec succès en polarisation RF.

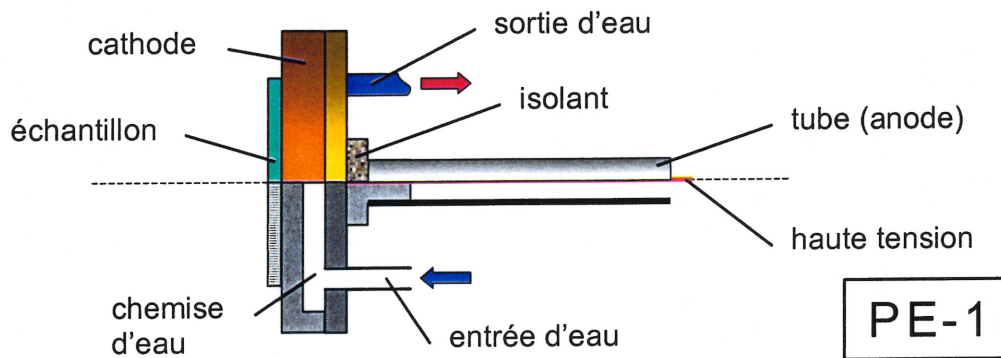


Figure 45 : Porte-échantillon PE-1.

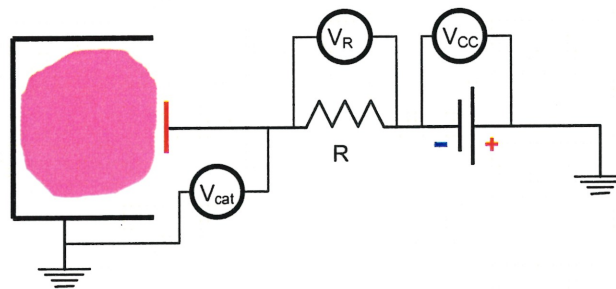


Figure 46 : Circuit électrique équivalent utilisé avec PE-1.

Il est à noter que l'anode (électrode à la masse) est située à l'arrière de la cathode. Comme la diffusion des particules dans notre réacteur se fait surtout axialement, cette configuration crée à l'arrière de la cathode, une zone d'*ombre* de sorte que l'anode n'est pas en contact avec le magnétoplasma. Le courant ne peut donc pas circuler facilement entre les deux électrodes à travers le plasma. Malgré tout, le courant circulant entre les deux électrodes pouvait atteindre jusque à 370 mA avec une tension de polarisation continue,  $V_{CC}$ , d'environ 1 KV (au générateur de tension, ce qui donne environ 164 Volts entre les deux électrodes,  $V_{Cat}$ ). Ce courant relativement élevé est dû en partie à la grande surface de la cathode mais probablement aussi à la formation d'arcs ou de décharges secondaires entre l'anode et la cathode à l'arrière du porte-échantillon. Nous croyons que l'existence de ces arcs ou décharges fait en sorte que la bague isolante entre l'anode et la cathode surchauffe et finit par céder vraisemblablement sous l'effet d'un choc thermique.

Ce porte-échantillon avait de nombreux défauts, les deux principaux étant la pulvérisation parasite de la cathode et aussi tel que mentionné, l'apparition de décharges secondaires à l'arrière. Pour ces raisons, un autre porte-échantillon a dû être conçu.

### 2.3.4.2 PE-2

Le deuxième porte-échantillon a été conçu afin de pallier les défauts énumérés précédemment. Ce porte-échantillon est illustré à la figure 47. Les échantillons occupant toute la surface de la cathode, eux seuls sont pulvérisés. Ils sont fixés à l'aide d'une laque d'argent qui assure un excellent contact électrique et thermique, mais qui a l'inconvénient de tenir moins solidement l'échantillon que les pinces utilisées sur PE-1. La configuration plane permet un meilleur contrôle des flux de particules sur les surfaces des électrodes. En fait, la cathode, l'anode et la bague isolante sont les seules surfaces en contact avec le plasma, le diamètre de l'anode créant une zone d'ombre qui cache le reste de la structure du porte-échantillon. Une attention particulière a été portée au rapport des surfaces des électrodes en contact avec le plasma pour faciliter l'apparition d'une tension d'autopolarisation lors de la polarisation RF (voir §2.3.2). Le rapport des surfaces anode-cathode est de 11.4:1. Nous avons aussi placé toutes les tubulures d'eau (qui refroidissent indépendamment les deux électrodes) à l'intérieur du bâti du porte-échantillon qui est à la pression atmosphérique. De cette façon, une éventuelle fuite d'eau a des conséquences beaucoup moins néfastes qu'une fuite dans le réacteur qui serait catastrophique pour le système de pompage. Les surfaces en contact avec le vide sont polies pour minimiser le dégazage sous vide. De plus, toutes ses surfaces sont soigneusement nettoyées avant l'introduction du porte-échantillon.

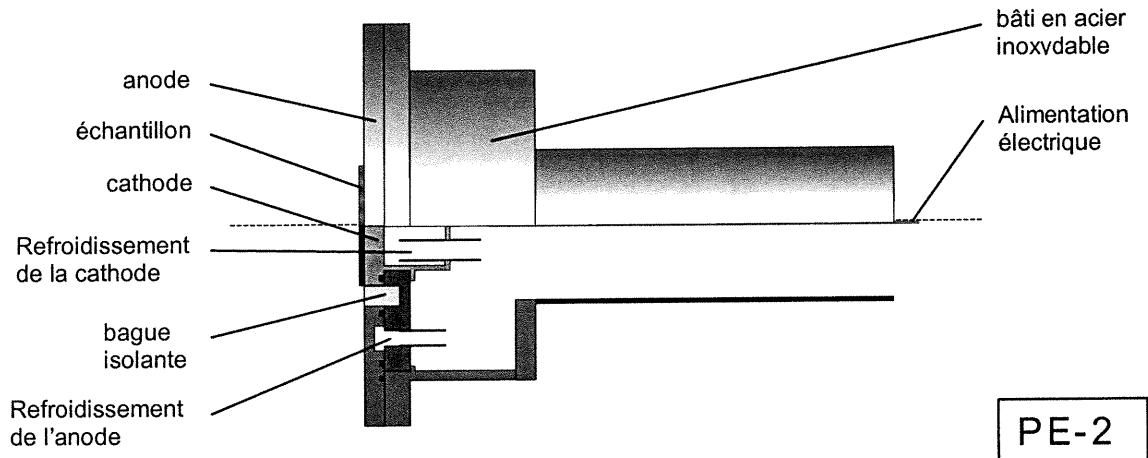


Figure 47 : Porte-échantillon PE-2.

Le montage électrique est identique à celui utilisé pour PE-1. La tension peut être mesurée entre les deux électrodes,  $V_{cat}$  et aux bornes de la résistance R,  $V_R$ . En observant le circuit de la figure 46, on notera que :

$$V_{CC} = V_{cat} + V_R \quad (44)$$

Aussi, plutôt que d'utiliser les indicateurs du générateur de tension continue, on utilise des multimètres digitaux. En général, sauf mention particulière, le courant est dérivé de  $V_p/R$ . Pour déterminer la chute de tension dans la gaine et donc la véritable tension d'accélération des ions vers la surface, on soustrait la tension naturellement présente entre les deux électrodes lorsque le générateur est éteint. Ainsi, la tension d'accélération ou de polarisation est donnée par :

$$V_{pol} = V_{cat} - V_{pf} \quad (45)$$

où  $V_{pf}$  est la tension que nous appellerons *pseudo-flottante* (ainsi nommé par analogie au véritable potentiel flottant qui est approximé par  $V_{pf}$ ).

Ce porte-échantillon est bien adapté à la polarisation RF. La figure 48 est un schéma du circuit de polarisation RF standard utilisé. Un générateur HF à fréquence variable est utilisé dans la gamme des radiofréquences (13.56, 27.12 et 40.68 MHz) avec un circulateur et une ligne bidirectionnelle permettant de mesurer les puissances incidente et réfléchie. Le circulateur redirige l'éventuelle puissance réfléchie vers une charge adaptée. Pour minimiser la puissance réfléchie, on utilise une boîte d'accord composée de deux condensateurs à capacité variable et d'une bobine à inductance variable (communément appelée *circuit L*). Cette boîte d'accord doit être ajustée avec précaution car les plages de capacités et d'inductance minimisant la puissance réfléchie sont très étroites. Toutes ces composantes sont reliées entre elles par des câbles coaxiaux.

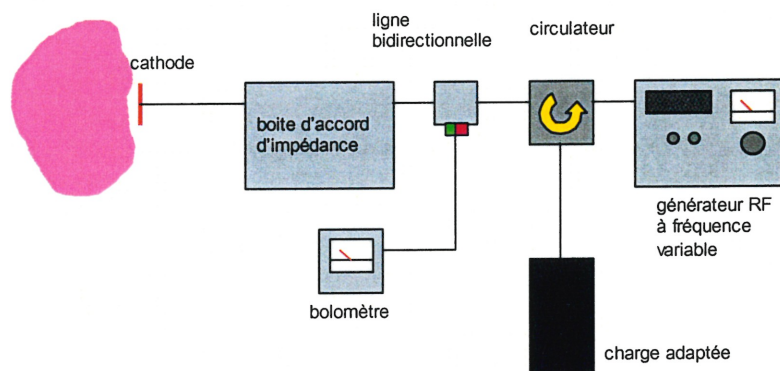


Figure 48 : Schéma du circuit de polarisation RF.

Comme la cathode de ce porte-échantillon est plus petite que dans le cas de PE-1, les courants nets collectés sont plus faibles. Mais en termes de flux, la différence est moindre. Pour PE-1, à 1 KV un courant atteignant jusqu'à 370 mA (avec arcs) ce qui donne un flux moyen sur la surface de la cathode de  $3.0 \text{ mA/cm}^2$ . Pour PE-2, un courant de 22 mA est typique, ce qui donne comme flux moyen  $1.9 \text{ mA/cm}^2$ . Pour PE-1 en absence d'arcs, un courant de 110 mA est plus typique, ce



qui donne un flux de  $0.92 \text{ mA/cm}^2$  plus faible que le flux frappant la petite cathode de PE-2. Ceci s'expliquerait par la mauvaise circulation du courant entre l'anode et la cathode de PE-1.

La bague de Teflon<sup>®</sup> isolant électriquement les deux électrodes est sur le même plan à la cathode. Il est donc possible que des ions bombardent cette bague et la pulvérisent partiellement. En effet, nous avons constaté que la bague semblait se désagréger progressivement lors de l'utilisation de PE-2. Une couche isolante a également tendance à se déposer sur l'anode du porte-échantillon. Bien que la nature exacte de cette couche n'ait pu être identifiée, ceci semble appuyer l'hypothèse que la bague est effectivement pulvérisée. Pour cette raison, elle est régulièrement remplacée et l'anode est repolie.

### 2.3.5 Porte-échantillon multiple (PE-3)

Pour permettre de pulvériser des échantillons en série, nous avons aussi conçu un porte-échantillon à cathodes multiples. La construction de ce porte-échantillon est assez similaire à PE-2 tel que le montre la figure 49. Les cathodes sont avancées par rapport à l'anode, ce qui permet de pouvoir cacher l'isolant de Teflon<sup>®</sup> placé entre les électrodes et minimiser sa pulvérisation à défaut de trouver un isolant présentant une meilleure résistance au bombardement. Les trois cathodes sont refroidies indépendamment, toujours par un circuit d'eau froide alors que la température de l'anode n'est pas contrôlée. En effet, cette dernière ne reçoit pas un flux de particules très intense et par conséquent, sa température reste assez basse lors de l'utilisation du porte-échantillon.

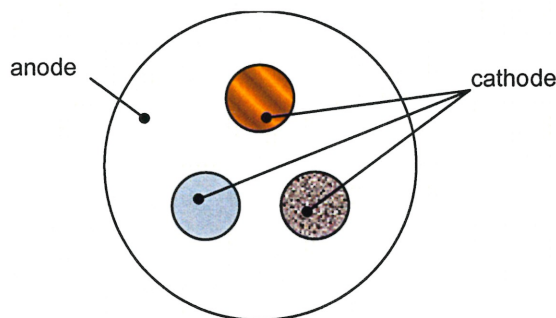


Figure 49 : Face avant du porte-échantillon multiple PE-3.

Le circuit électrique utilisé est le même que pour PE-2. Pour nos besoins, un seul échantillon est polarisé mais pour des applications comme le dépôt de couches minces avec une stœchiométrie complexe, deux ou trois échantillons pourraient être pulvérisés simultanément et ce avec des tensions différentes. Ces essais n'ont toutefois pas été effectués dans le cadre de nos travaux.

La disposition proéminente des cathodes permet de minimiser la pulvérisation de la bague isolante. Par contre, le côté des cathodes est exposé et reçoit un flux suffisamment important pour

être pulvérisé. Nous avons donc dû ajouter des bagues de Teflon<sup>®</sup> pour cacher la région exposée des cathodes pour limiter la pulvérisation à l'échantillon plutôt que son support. Ces bagues sont assez minces et semblent moins pulvérisées que celle de PE-2. Comme elles ont une surface frontale moins importante que la bague de PE-2, il est probable qu'elles reçoivent un flux d'ions plus faible et que leur pulvérisation soit donc moins importante, de sorte qu'elle passerait inaperçue.

Il est important de noter l'importance de ce porte-échantillon multiple. À notre connaissance, un tel porte-échantillon n'a jamais été utilisé en analyse de matériaux par pulvérisation par plasma. On imagine aussi toutes les applications possibles d'un système de pulvérisation muni d'un porte-échantillon comme celui-ci. Une demande de brevet a été déposée pour ce porte-échantillon.

## 2.4 RÉSUMÉ

Nous avons décrit dans ce chapitre le réacteur à plasma et son fonctionnement. Le plasma que nous utilisons est un magnétoplasma d'argon entretenu par une onde de surface. L'onde de surface de fréquence égale à 2.45 GHz est excitée au moyen d'un surfatron-guide. Deux chambres ont été utilisées, une entièrement constituée d'un tube de silice fondue et une deuxième constituée d'un tube de silice fondue et d'une chambre cylindrique en acier inoxydable. Le champ magnétique est appliqué axialement par deux bobines et son intensité est telle qu'il existe une région de résonance cyclotronique électronique dans l'enceinte.

Nous avons aussi étudié la polarisation en courant continu et radiofréquence. Il est possible d'accélérer les ions du plasma vers la surface à bombarder en augmentant la chute de potentiel dans la gaine. Pour ce faire, il faut porter la surface de la cible à un potentiel négatif par rapport au potentiel du plasma, ce phénomène étant appelé polarisation. Ceci est assez aisé lorsque l'échantillon est un bon conducteur : il suffit d'appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes en contact avec le plasma. Dans le cas d'une cible isolante, il faut appliquer un potentiel alternatif (RF) pour que puisse se créer à la surface, une tension d'autopolarisation.

Finalement, nous nous sommes penchés sur les différents porte-échantillons. PE-1 fut le premier des porte-échantillons à être utilisé. Il a permis de déterminer les qualités requises pour un porte-échantillon idéal pour la pulvérisation par plasma. PE-2 fut conçu à partir de l'expérience acquise avec PE-1 alors que PE-3, qui est largement basé sur PE-2 permet la pulvérisation séquentielle d'échantillons.

Dans le prochain chapitre, nous examinerons l'influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques de la décharge et de la pulvérisation par une méthode spectroscopique.



# 3 ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE

## 3.1 INTRODUCTION

L'étude de l'émission de lumière émise spontanément par des espèces excitées est appelée spectroscopie d'émission. Cette forme de spectroscopie est sûrement la plus ancienne avec des racines datant des observations de Newton sur la décomposition de la lumière par un prisme. Nous nous servirons de ce diagnostic pour d'abord cataloguer les différentes espèces présentes dans le plasma et pour ensuite étudier la variation relative de la concentration de ces espèces en fonction des différents paramètres. Pour une revue des différentes techniques de diagnostics optiques, le lecteur est invité à consulter la référence [103]. En premier lieu, nous décrirons en détail la technique spectroscopique utilisé dans nos travaux.

### 3.1.1 Utilité de la spectroscopie d'émission

L'émission lumineuse d'un plasma fournit de l'information sur la nature et la concentration des espèces présentes dans celui-ci. La mesure de ce rayonnement est non-perturbatif pour le plasma. Cependant, l'information fournie par le spectre d'émission est plutôt qualitative et sert surtout à identifier les espèces présentes dans le plasma. Pour des applications à l'analyse de matériaux, la spectroscopie d'émission est fort utile car elle permet assez rapidement d'identifier la nature des espèces du plasma à la suite de la pulvérisation d'un échantillon. Des mesures quantitatives sur la concentration de ces espèces sont possibles mais plutôt difficiles, car elles nécessitent de faire des hypothèses sur la distribution en énergie des espèces et particulièrement des électrons. Il faut également identifier les mécanismes d'excitation, connaître les sections efficaces impliquées ainsi que la durée de vie de ces niveaux. Cette tâche est donc plutôt ardue. En général, il est plus simple et préférable de procéder de manière empirique en établissant une courbe de étalonnage permettant d'évaluer la concentration d'une espèce donnée dans l'échantillon [61]. Nous discuterons de cette technique à la section 4.4.

Ici, nous procéderons principalement de manière relative, c'est à dire que plutôt que de déterminer la concentration à partir de l'intensité d'émission des espèces, nous étudierons la

variation de cette concentration. Cette façon de procéder est moins satisfaisante au point de vue physique, mais procure tout de même une grande quantité d'information. Couplée avec les mesures électriques (chapitre 4), cette information sera des plus utile.

Les mesures d'intensité relatives que nous avons effectuées portent en grande partie sur l'étude paramétrique de l'émission des espèces pulvérisées. Avant de présenter ces résultats, nous allons décrire la physique de la spectroscopie d'émission atomique et les montages utilisés pour ces mesures.

## 3.1.2 Théorie

### 3.1.2.1 Équilibre thermodynamique

Les plasmas à basse pression sont en général assez éloignés des conditions d'équilibre thermodynamique (ET). En effet, dans notre décharge, les électrons sont très énergétiques avec une température d'environ 2-3 eV, alors que les espèces neutres, essentiellement l'argon, ont une température très voisine de la température de la pièce, soit environ 0.025 eV. Les ions ont une température voisine, mais souvent légèrement supérieure à la température des neutres. Une autre observation qui montre l'écart à l'équilibre thermodynamique est que le spectre d'émission est discret plutôt que continu. En ET, le spectre devrait être en accord avec la loi de Planck alors que nous observons une série de raies d'émission. Si la densité de particules est suffisante pour que les processus collisionnels dominant et que les processus radiatifs ne mettent en jeu que des énergies négligeables, le principe de microréversibilité propre à l'ET est conservé pour les processus collisionnels. Cette condition est appelée *équilibre thermodynamique local* (ETL).

En ETL, les relations de Maxwell (distribution de vitesse), de Boltzmann (distribution de densité de niveau d'énergie des atomes) et de Saha (équilibre d'ionisation) restent valables avec des températures pour les différentes espèces. L'énergie moyenne de chaque espèce est  $3/2 kT_\alpha$  où  $T_\alpha$  correspond à  $T_e$  pour les électrons,  $T_i$  pour les ions et  $T_o$  pour les neutres<sup>5</sup>. Pour que la condition d'ETL soit respectée, le système doit répondre aux conditions suivantes :

- Les taux de collisions doivent être très supérieurs aux taux d'excitation et de désexcitation radiative de façon à ce que tout processus de population et dépopulation puisse être décrit à l'aide d'un bilan mettant en jeu des collisions électroniques.
- La température doit être stable sur un intervalle de temps plus long que le temps caractéristique d'un processus d'excitation. De plus, dans la même échelle temporelle, la diffusion des ions vers des régions de températures différentes doit être faible. Ceci impose donc que les gradients de température ne soient pas trop grands.

---

<sup>5</sup> On pourrait aussi spécifier des températures pour les différentes espèces neutres selon leur degré d'ionisation.

Comme notre plasma est à très basse pression, la densité des charges reste relativement faible ( $<10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) par comparaison aux plasmas à pression atmosphérique ( $>10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Le temps caractéristique d'interaction est donc suffisamment long pour que la diffusion soit non négligeable. De plus, il a été observé que la distribution en énergie des électrons pouvait s'éloigner assez fortement d'une distribution Maxwellienne. Dans notre situation, nous ne pouvons donc plus vraiment parler d'ETL et utiliser les distributions de Boltzmann et Saha. Malgré cela, on abusera souvent de la définition de la température pour attribuer une température  $T_\alpha$  à chacune des espèces présentes dans la décharge pour quantifier leur énergie moyenne.

### 3.1.2.2 Émission et observation de radiation

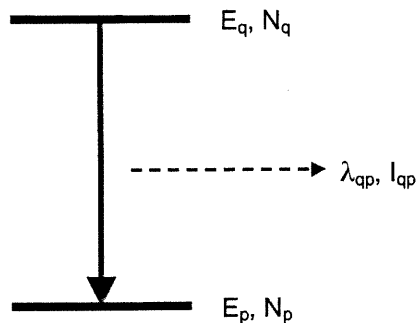


Figure 50 Diagramme de Grotrian imaginaire.

Soit un atome A avec les niveaux  $q$  et  $p$  tel qu'illustrés à la figure 50. Nous savons qu'il y a émission de radiation lorsque qu'un électron « tombe » du niveau supérieur  $q$  au niveau inférieur  $p$ . Le nombre de transitions électroniques par unité de temps  $dt$  est :

$$dN_{qp} = A_{qp} N_q dt \quad (46)$$

où  $A_{qp}$  est le coefficient d'Einstein correspondant à la probabilité de transition. Cette quantité peut être déterminée de manière quantique [104].  $N_q$  est la densité d'atomes dans l'état excité  $q$ . L'intensité émise par une raie correspondant à une transition du niveau  $q$  au niveau  $p$  est donnée par :

$$I_{qp} = \frac{hc}{\lambda_{qp}} \frac{dN_{qp}}{dt} = \frac{hc}{\lambda_{qp}} A_{qp} N_q \quad (47)$$

Si le niveau  $q$  est peuplé directement à partir du niveau d'énergie  $p$  par impact électronique, la fréquence de création de particules (ions ou neutres excités)  $\nu_c$  est donnée par :

$$v_c = N_p n_e \langle \sigma_p v \rangle = N_p n_e F(T_e) \quad (48)$$

où  $\sigma_p$  est la section efficace d'excitation ou d'ionisation selon le cas considéré par impact électronique à partir du niveau  $p$  et  $v$  est la vitesse des électrons. Les crochets signifient la moyenne sur l'espace des vitesses qui est une quantité dépendant de la température électronique que nous écrirons  $F(T_e)$ .

Dans le cadre d'un modèle collisionnel-radiatif à l'état stationnaire, les pertes sont égalées par la création de particules. Les mécanismes de pertes sont radiatifs, d'une part et diffusionnels de l'autre. En négligeant maintenant les pertes par diffusion et en supposant que le système est excité à partir de l'état fondamental, on a donc l'égalité entre la création de particules et les pertes par radiation :

$$N_0 n_e F(T_e) = A_{op} N_p \quad (49)$$

où  $N_0$  est la densité à l'état fondamental. Donc l'intensité d'émission s'exprime comme :

$$I_{op} \propto \frac{hc}{\lambda_{op} A_{op}} N_0 n_e F(T_e) \quad (50)$$

Si la raie provient d'une espèce ionique peuplée à partir de l'état neutre fondamental, l'intensité est donnée par :

$$I_{ion} \propto N_0 n_e F(T_e) \quad (51)$$

Le rapport de l'intensité de deux raies, l'une ionique et l'autre neutre avec des niveaux respectifs  $q, p$  et  $r, s$  est donc :

$$\frac{I_{qp}^{ion}}{I_{rs}^{neut}} \propto \frac{N_p^{ion} F_{ion}(T_e)}{N_s^{neut} F_{neut}(T_e)} \quad (52)$$

Lorsque qu'une raie provenant d'une espèce pulvérisée est observée, le taux de pulvérisation qui dépend du rendement de pulvérisation et du flux d'ions sur la cible, entre en ligne de compte. L'équation 50 devient alors :

$$I_{qp} \propto \frac{hc}{\lambda_{qp}} F(T_e) [Y(E_o) n_{is} u_b] \quad (53)$$

où comme aux chapitres 1 et 2,  $Y(E_o)$  est le rendement de pulvérisation dépendant de l'énergie cinétique ionique  $E_o$  à la surface de la cible,  $n_{is}$  la densité ionique à l'entrée de la gaine et  $u_b$ , la vitesse de Bohm (vitesse ionique à l'entrée de la gaine). La quantité entre crochets est en fait le taux de pulvérisation.

Il est important de considérer aussi les autres réactions mettant en jeu les électrons et les atomes. Le tableau suivant montre les réactions de création de particules importantes :

Excitation par impact électronique	$A + e \rightarrow A^* + e$
Désexcitation	$A^* \rightarrow A + \frac{hc}{\lambda}$
Ionisation par impact électronique	$A + e \rightarrow A^+ + 2e$
Ionisation de Penning	$A^* + X \rightarrow X^+ + A + e$
Recombinaison (généralement négligeable)	$A^+ + e \rightarrow A$

Tableau 3 : Réactions d'intérêt en spectrométrie

Plusieurs de ces relations sont réversibles mais en général dans un plasma à basse pression, il n'y a pas d'équilibre. L'état stationnaire est obtenu par une série de réaction. Par exemple, il n'y a pas de réversibilité dans la réaction de désexcitation car le milieu est optiquement mince pour la plupart des raies, c'est-à-dire que la réabsorption de radiation est assez faible par comparaison à la situation observée dans les plasmas à pression atmosphérique où il y a un élargissement des raies par réabsorption de radiation.

Avant de présenter nos résultats expérimentaux, il est d'intérêt de discuter de la largeur des raies d'émission. La largeur des raies émises dans notre réacteur est déterminée par plusieurs contributions. La largeur naturelle des raies ( $\sim 10^{-4}$  nm), l'élargissement par collisions (proportionnel à la pression du gaz) et l'élargissement Stark ( $\sim 10^{-4}$  nm [88]) sont négligeables dans nos conditions expérimentales. La principale contribution à la largeur des raies est l'élargissement Doppler. Le profil Doppler est dû à l'agitation thermique des espèces radiatives. La longueur d'onde vue par un observateur au repos est donnée par la relation connue :

$$\lambda_D = \lambda_o \left( 1 - \frac{V}{c} \right) \quad (54)$$

où  $\lambda_o$  est la longueur d'onde au repos,  $V$  est la vitesse de l'émetteur par rapport à l'observateur et  $c$ , la vitesse de la lumière. Si nous posons l'hypothèse que la distribution de vitesse est maxwellienne, la relation entre la température de l'espèce émissive  $A$ ,  $T_A$ , et la largeur du profil Doppler  $\Delta\lambda$  est :

$$kT_A = \left( \frac{m_A c^2}{8 \ln 2} \right) \left[ \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right]^2 \quad (55)$$

où  $m_A$  est la masse de l'espèce  $A$ .  $\Delta\lambda$  est donc de l'ordre de  $10^{-3}$  nm.

Une dernière cause d'élargissement est l'effet Zeeman dû au champ magnétique qui dans nos conditions est plus faible que l'élargissement Doppler. À ce sujet, le lecteur est référé à l'article [88] et aux documents qui y sont cités. Nous discuterons des causes d'élargissement expérimentales dans la section qui suit.

## 3.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

### 3.2.1 Appareillage

Différents spectromètres ont été utilisés selon la nature des mesures prises. Pour la plupart des mesures prises, un spectromètre de configuration Czerny-Turner de 320 mm de longueur focale muni d'un réseau holographique de 1200 traits/mm a été utilisé. Cette configuration donne une dispersion linéaire de 2.38 nm/mm (à 324 nm) au niveau de la sortie. L'entrée numérique de ce spectromètre (exprimé en nombre F) est  $f/4$ . Le détecteur utilisé est une barrette de 1024 photodiodes amplifiées par une plaque multi-canal (MCP). Utilisé sur ce spectromètre, la plage spectrale pouvant être observée par ce détecteur sans changer la position angulaire du réseau de diffraction s'étend sur environ 50 nm<sup>6</sup> avec un pas de 0.06 nm. Ce pas limite la résolution de l'appareil, le système dispersif ayant une résolution légèrement meilleure. Notons que sauf mention du contraire, les résultats présentés ici ont été obtenus à l'aide d'une fente d'entrée de 100  $\mu$ m. À titre d'illustration la figure 51 montre la largeur de la raie Cu I 324.7540 nm émise par une lampe à cathode creuse de cuivre. Cette figure permet d'estimer la contribution de la largeur des fentes à la largeur d'une raie. À faible ouverture, la largeur de la raie est due au système dispersif uniquement. Bien qu'il soit possible de le faire, nous n'avons pas procédé à des balayages de tout le domaine spectral avec ce spectromètre. Le signal digital de la photodiode est enregistré sur un micro-ordinateur qui sert aussi à l'analyse des données. Le signal provenant du plasma est séparé du signal provenant de la lumière ambiante en soustrayant un spectre de cette dernière. Cette méthode double le bruit total lié à la mesure mais permet d'obtenir un spectre exempt de raies parasites provenant de sources autres que le plasma. Le spectre de référence est acquis exactement dans les mêmes conditions que la mesure avec plasma.

---

<sup>6</sup> Toutes les 1024 diodes ne sont pas éclairées à cause de la géométrie du spectromètre.

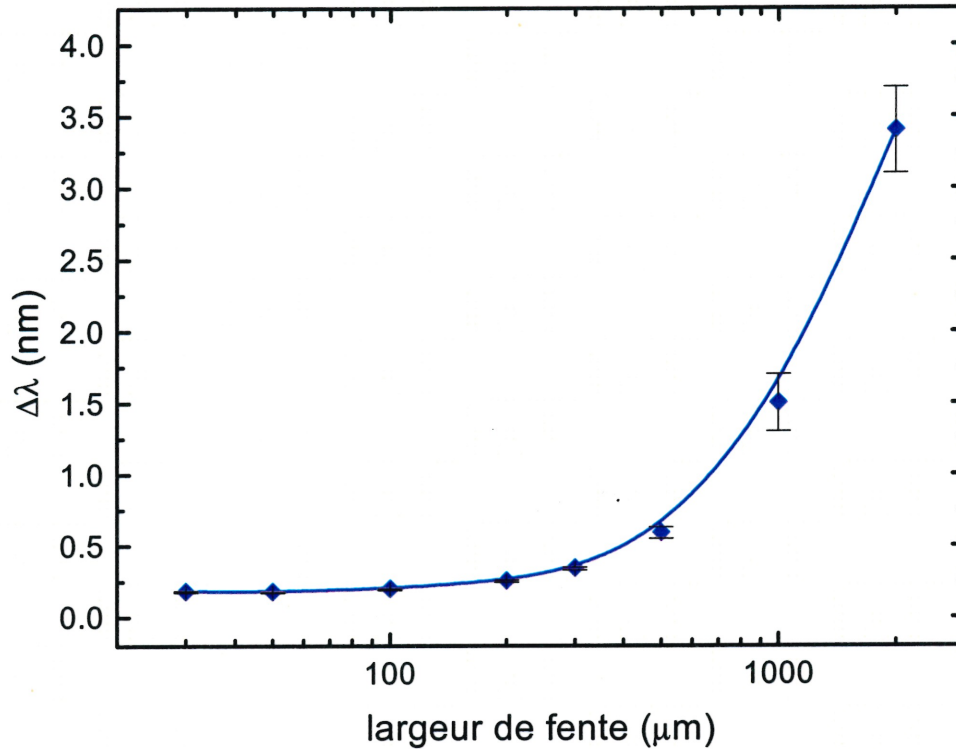


Figure 51 : Largeur de la raie Cu I 324.7540 nm émise par une lampe à cathode creuse en fonction de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre. Focale du spectromètre : 320 mm.

Un deuxième spectromètre Czerny-Turner de focale moyenne (275 mm) a été utilisé. Le même détecteur était utilisé à la sortie. Bien qu'une plus courte distance focale se traduise en un plus faible pouvoir de résolution, ce spectromètre utilise trois réseaux interchangeables de 1200, 1800 et 2400 traits/mm. Les réseaux de 1200 et 2400 traits/mm sont holographiques alors que celui de 1800 traits/mm est un réseau à angle de miroitement. En utilisant un réseau à forte densité de traits, on augmente bien sûr le pouvoir de résolution du monochromateur, mais en mode d'imagerie avec une matrice de photodiodes, ceci est obtenu au prix d'une plus petite plage de longueur d'onde visible simultanément. De plus, même en mode balayage, un plus petit paramètre de réseau se traduit en une plage de balayage plus courte.

Avec ces deux spectromètres, il est nécessaire d'utiliser le détecteur à photodiode. En effet, le plasma étant d'une part légèrement instable et la pulvérisation ne durant que quelques secondes<sup>7</sup>, il est essentiel de minimiser le temps de l'acquisition de signal. En général, une telle mesure dure moins qu'une seconde.

Quelques mesures ont nécessité un spectromètre pouvant balayer une large plage spectrale. Pour ce faire, un spectromètre de 200 mm de focale est utilisé avec un tube photomultiplicateur comme détecteur. Le réseau utilisé a 1200 traits/mm. Pour effectuer un balayage, un moteur pas-à-pas à vitesse variable est utilisé. Les spectres obtenus sont enregistrés de façon analogue par une table traçante à vitesse variable.

Lors de l'utilisation d'un système optique à lentilles, l'alignement des éléments optiques a été fait à l'aide d'un laser hélium-néon.

Les spectres d'émission des plasmas sont généralement assez complexes. Bien que dans les conditions dans lesquelles nos mesures sont prises le spectre ne montre pas de continuum, on observe toujours un fond spectral que nous attribuons aux multiples raies d'émission de l'argon neutre et ionisé ainsi que des différentes espèces présentes dans le plasma (espèces pulvérisées, contaminants). Nous parlerons donc dans ce qui suit de signal brut qui est l'intensité absolue telle que mesurée par le détecteur, de signal de fond qui est l'intensité du signal au pied d'une raie et du signal net qui est le signal brut auquel on a soustrait du bruit de fond. La variation du signal de fond est le bruit de fond alors que la variation du signal brut est simplement appelée bruit. Le bruit sur le signal est évalué en calculant l'écart type de plusieurs mesures dans des conditions identiques. En général l'écart type est environ 10% de l'intensité. Le bruit de fond peut être assez élevé, soit environ 50% du signal de fond car ce fond spectral est généralement assez faible par rapport à la gamme dynamique du détecteur.

### **3.2.2 Visée radiale**

La figure 52 montre le schéma des montages utilisés pour la spectroscopie d'émission atomique à visée radiale avant et après le changement de la chambre. La visée est effectuée entre les deux bobines à une distance de 9.9 cm de l'interstice de lancement du surfatron-guide. Deux montages optiques ont été utilisés.

---

<sup>7</sup> Nous cherchons à minimiser le temps que dure la pulvérisation pour éviter de contaminer inutilement la chambre. En général, la prise d'une donnée nécessite moins de 10 secondes de pulvérisation.



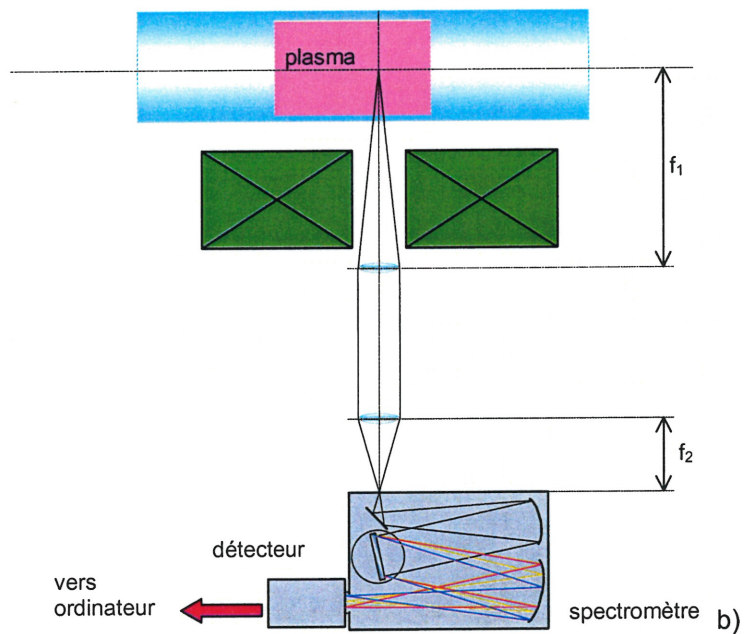
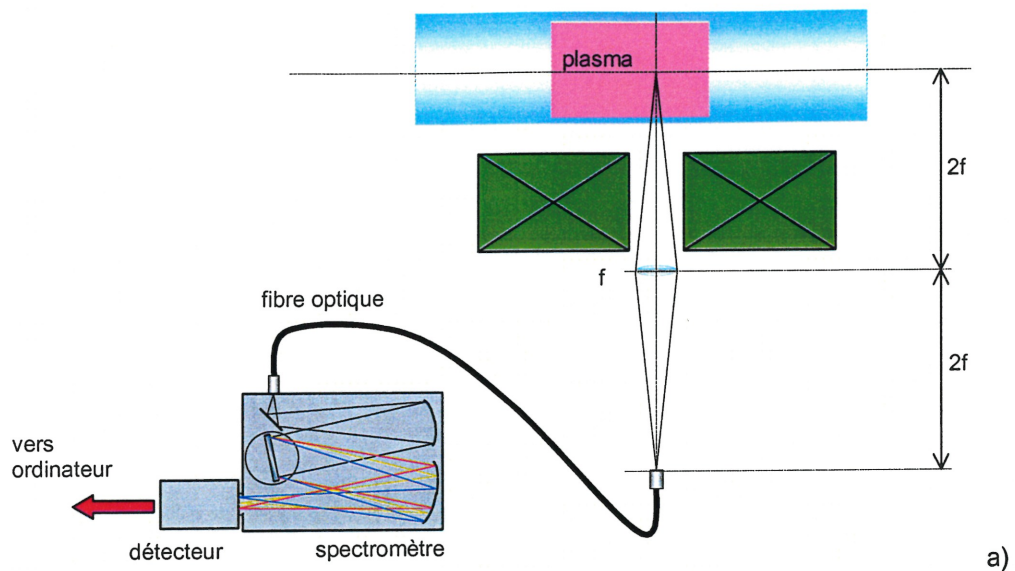


Figure 52 : Montage expérimental utilisé pour la spectrométrie à visée radiale. a) configuration 2f - 2f; b) configuration à deux lentilles.

Dans le premier cas (fig. 55a), la lumière est collectée par une seule lentille de silice fondue (quartz) de focale moyenne de 6 pouces (15.24 cm) et de 2 pouces (5.08 cm) de diamètre. Cette lentille est placée à une distance de 30.48 cm de l'axe de la décharge et à la même distance, la lumière est focalisée à l'entrée d'un assemblage de fibres optiques transportant la lumière à la fente d'entrée du spectromètre. L'angle du cône de collection du signal optique est de  $9.5^\circ$ . La fibre

optique est optimisée pour le rayonnement ultraviolet mais malgré cela, une bonne partie (environ 60%) de la lumière est perdue dans la fibre. Un des embouts de la fibre est spécialement adapté pour l'utilisation avec un spectromètre. En effet, à l'une des extrémités les fibres individuelles sont disposées linéairement de façon à éclairer le plus efficacement possible la fente. Notons qu'en plus de subir des pertes dans la fibre, une partie du rayonnement est perdue sur la lentille qui n'est pas recouverte de couches antireflet.

Le deuxième montage pour la spectrométrie à visée radiale (figure 52b) à été utilisé uniquement avec la chambre en acier inoxydable. Plutôt que de faire appel à une fibre optique pour coupler la lumière provenant de la décharge au spectromètre, on utilise deux lentilles de silice fondue. Une lentille de 10 pouces (25.4 cm) de longueur focale et de 3 pouces (7.62 cm) de diamètre est placée à une distance de 25.4 cm de l'axe de la décharge (angle du cône de collection :  $17.1^\circ$ ). Le monochromateur utilisé pour cet arrangement étant le spectromètre de 320 mm de focale, une lentille de focale de 3 pouces est choisie pour satisfaire les conditions d'entrée dans l'appareil. Rappelons que dans cet arrangement, la distance entre les deux lentilles a peu d'importance. Par rapport au montage précédent, les pertes sont diminuées par l'utilisation de lentilles plutôt que d'une fibre optique. Par contre, l'alignement des éléments est plus critique et doit être vérifié occasionnellement.

### **3.2.3 Visée axiale**

Avant les modifications apportées à l'enceinte de la décharge (ajout d'une chambre en acier), la matière pulvérisée se déposait sur les parois du tube de silice ce qui produisait une absorption croissante de la lumière par les parois. Pour remédier à cette situation, une autre configuration optique a été utilisée. En effet, une visée axiale est pratiquement insensible à ce problème car le hublot de silice à l'extrémité de la chambre est assez loin de la source de matière pulvérisée. Aucune trace de dépôt n'a été observée sur cette plaque de quartz. Le montage axial est montré à la figure 53. Ici, une lentille de silice fondue de 1 m de focale moyenne (2 pouces de diamètre) est placée sur l'axe de la décharge. Comme dans le deuxième montage radial, cette lentille est positionnée de sorte que la région d'intérêt se trouve au foyer de cette lentille. Encore une fois, une deuxième lentille de 3 pouces de focale fait converger la lumière vers la fente d'entrée du spectromètre utilisé.

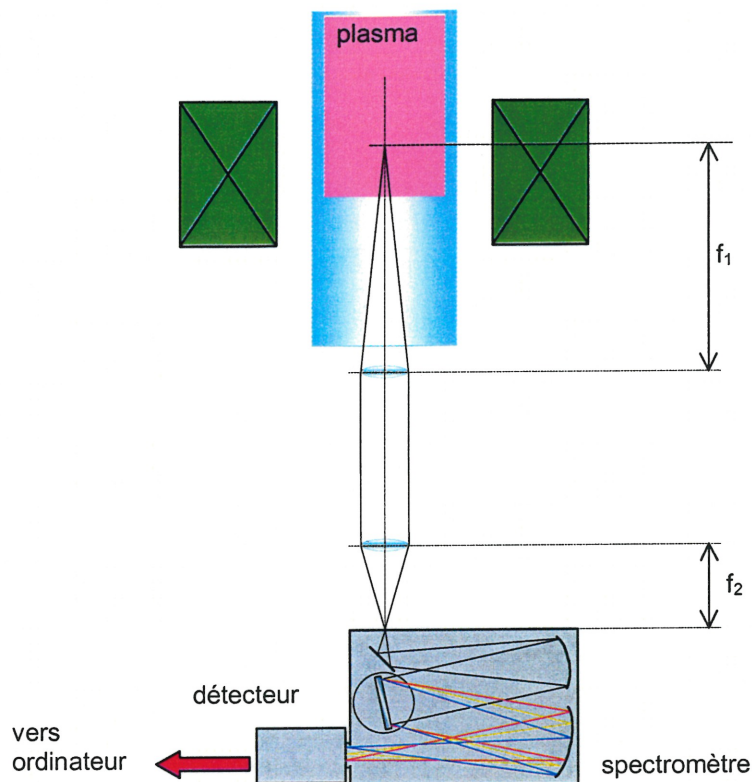


Figure 53 : Montage expérimental utilisé pour la spectrométrie à visée axiale.

### 3.3 CARACTÉRISATION DE LA DÉCHARGE

Avant de décrire à l'aide de la spectrométrie la décharge en présence de pulvérisation, il est approprié de décrire la décharge sans aucune perturbation, ce qui fait l'objet de cette section. La région spectrale d'intérêt pour nos besoins est le domaine entre 200 et 400 nm. Au dessus de 400 nm, les raies intenses de l'argon limitent la détection de raies d'émission caractéristiques des espèces pulvérisées. Pour cette raison, ce domaine spectral n'a pratiquement pas été étudié. Le domaine sous 200 nm est évité pour des raisons techniques (systèmes VUV obligatoires, détecteurs peu sensibles et réseaux peu adaptés). Notons que tous les spectres ont une intensité arbitraire sauf mention du contraire. Les conditions que nous avons déterminé arbitrairement comme standards sont une puissance micro-onde de 389 W, une pression de 2 mTorr, un flux d'argon de 5.0 sccm et le porte-échantillon placé à 12.5 cm du lanceur d'onde.

Avant toutes mesures quantitatives, notons que l'émission de radiation visible se fait principalement à proximité des parois du tube de silice et de sa continuité dans la chambre métallique. Ce maximum d'intensité suit à peu près l'intensité du champ électrique de l'onde de

surface puisque la distance parcourue avant la désexcitation des espèces radiatives est très faible (de l'ordre de la dizaine de  $\mu\text{m}$ ).

### 3.3.1 Influence de la pression

St-Onge [70] a montré que pour un magnétoplasma d'onde de surface à base d'argon, une augmentation de la pression dans la gamme de 1 à 10 mTorr fait augmenter rapidement la densité de l'ion  $\text{Ar}^+$  alors que la température électronique décroît légèrement. Comme l'ion  $\text{Ar}^+$  est créé par impact électronique, nous nous attendons à ce que le comportement des espèces excitées par le même mécanisme soit similaire. Comme notre propre réacteur est pratiquement identique à celui de St-Onge, le comportement de la densité de l'ion  $\text{Ar}^+$  est vraisemblablement analogue<sup>8</sup>. Donc sans porte-échantillon, on s'attend suite à la relation 50, que l'intensité augmente avec la pression.

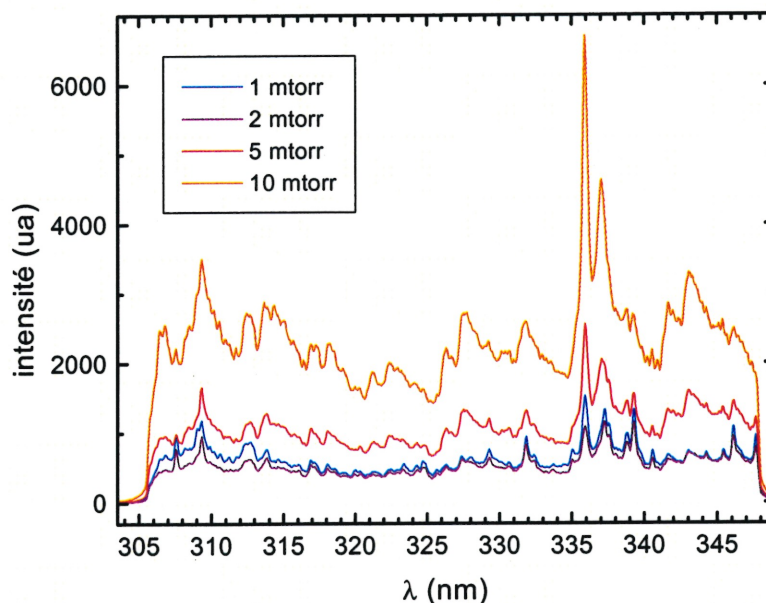


Figure 54 : Effet de la pression sur le spectre entre 305 et 347 nm du plasma d'argon sans pulvérisation. Pression : -- : 1 mTorr, - - : 2 mTorr, - . - : 5 mTorr, - - - : 10 mTorr. Puissance micro-onde 389 W, flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.

La figure 54 montre que c'est effectivement le cas. L'intensité de la raie d'argon neutre  $\text{Ar I}$  à 331.9 nm est 1.4 fois plus forte à 5 mTorr qu'à 1 mTorr et 2.8 fois plus forte à 10 mTorr qu'à 1

<sup>8</sup> Ce qui sera confirmé au chapitre suivant.



mTorr. La figure 55 montre l'évolution de cette même raie en fonction de la pression. Si l'argon est effectivement excité par impact électronique, l'intensité d'une raie de l'argon excité est proportionnelle à la population du niveaux excité.

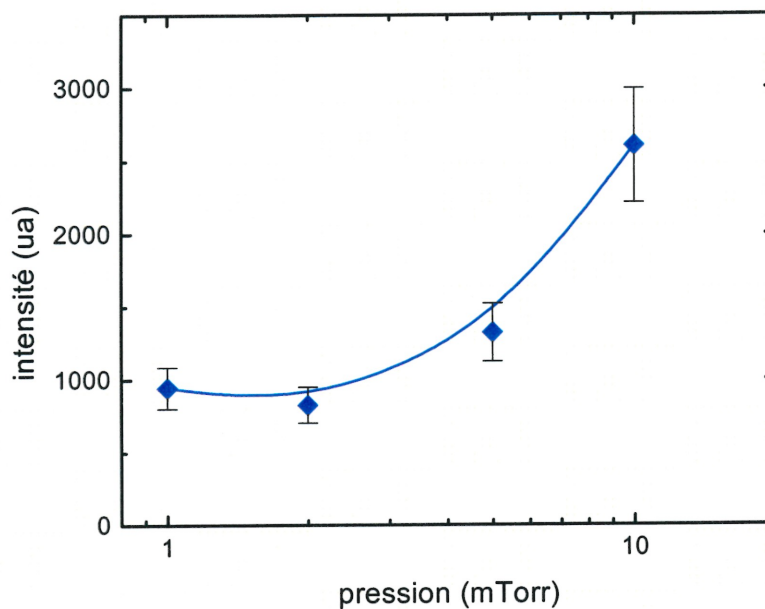


Figure 55 : Évolution avec la pression de la raie Ar I 331.9 nm dans un plasma d'argon sans pulvérisation. Puissance micro-onde 389 W, flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.

Nous avons aussi étudié le comportement du spectre en fonction du débit d'argon (figure 56). Dans le domaine étudié et à pression constante, l'intensité des raies d'émission augmente avec le flux de gaz à l'entrée de la chambre. La raison de ce phénomène n'est pas claire. Une explication plausible est l'effet d'impuretés. En effet, une augmentation du flux d'argon se répercute naturellement en une diminution de la concentration d'impuretés, ce qui se reflète dans les spectres.

Nous avons choisi comme conditions standard, la pression de 2.0 mTorr pour plusieurs raisons. D'abord, cette pression est à peu près au centre de la gamme de pression pour laquelle la décharge est utilisable. Sous 0.8 mTorr, la décharge devient progressivement instable, il en est de même au dessus de 5 mTorr. Aussi, les raies d'argon semblent légèrement plus faible autour de 2 mTorr alors que les raies d'espèces pulvérisées ont un maximum à cette pression. Cette condition semble donc favorable à la détection des analytes.

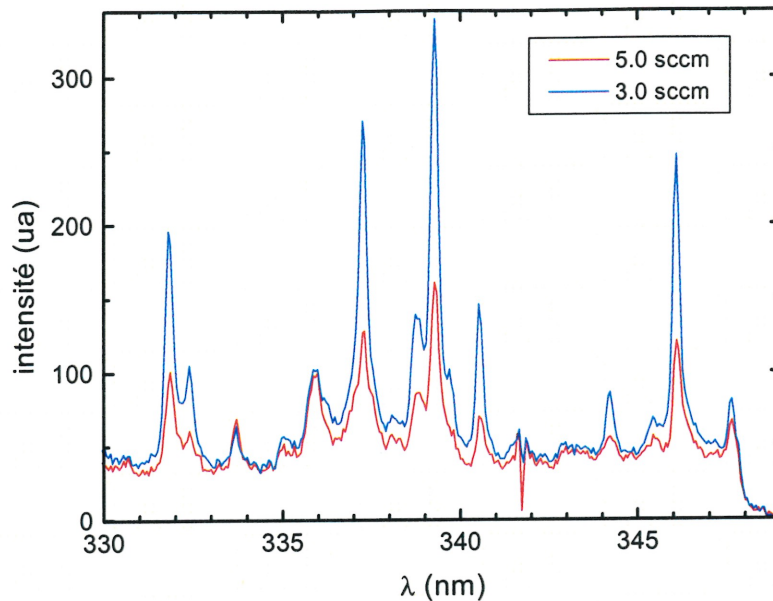


Figure 56 Effet du flux d'argon sur le spectre. Puissance micro-onde 389 W, pression 1 mTorr, sans porte-échantillon, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.

### 3.3.2 Influence de la puissance micro-onde

Aux pressions utilisées, le concept de l'ajout de « tranche » de plasma avec une augmentation de puissance micro-onde n'illustre pas correctement la situation. Plutôt, on doit faire appel au bilan de puissance. En effet, la puissance nécessaire pour maintenir une décharge dans un volume  $V$  avec une densité électronique  $n_e$  est donnée par :  $P = \theta \cdot \bar{n}_e \cdot V$ . Donc si on suppose le volume de plasma constant et que la puissance nécessaire à l'entretien d'un électron dans le plasma  $\theta$ , varie peu avec la densité électronique moyenne  $\bar{n}_e$ , cette dernière quantité sera proportionnelle à la puissance injectée dans le plasma  $P$ . Puisque l'impact électronique est considéré comme le principal mécanisme d'excitation, on s'attend à ce que l'intensité des spectres d'émission augmente à peu près linéairement avec la puissance micro-onde.

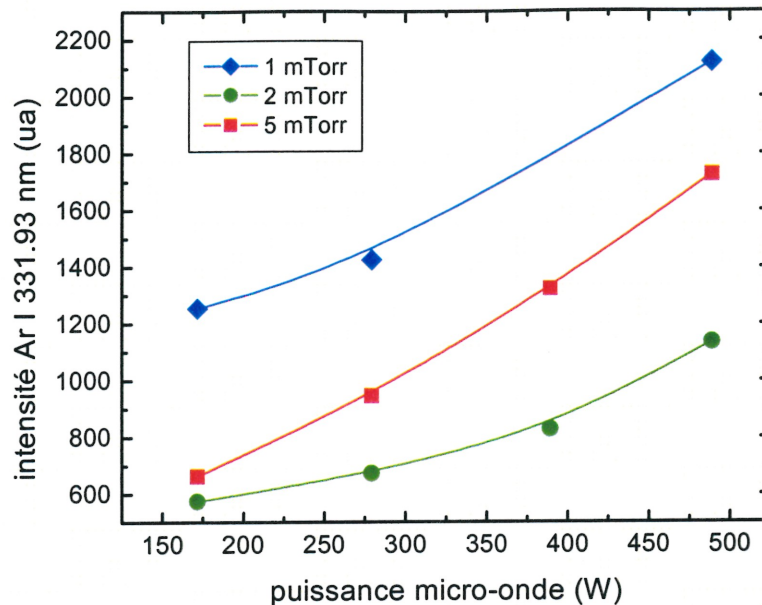


Figure 57 : Effet de la puissance sur l'intensité de la raie Ar I à 331.9 nm. Flux d'argon 5.0 sccm, porte-échantillon à 12 cm du lanceur d'onde, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.

La figure 57 montre bien cette tendance et ce pour 1, 2 et 5 mTorr. En effet, l'intensité de la raie de l'argon neutre Ar I 331.9 nm augmente quasi-linéairement avec la puissance micro-onde. Notons que toutes les raies du spectre présentent ce comportement, ce qui semblerait indiquer que la source principale d'excitation est l'impact électronique. Aussi, la courbe à 2 mTorr est la plus faible, ce qui est en accord avec la figure 55. Nous reviendrons sur ce dernier point plus loin.

### 3.3.3 Effet de la présence d'un porte-échantillon

L'addition d'un porte-échantillon est, on le devine, une perturbation majeure pour le plasma. En effet, nous avons observé que le plasma est légèrement moins stable en présence de porte-échantillon et ce dans l'ensemble des conditions expérimentales. Cette instabilité se manifeste généralement par un moins bon accord d'impédance entre le plasma et le système micro-onde, mais il est aussi possible d'observer à l'œil nu des variations erratiques de la luminosité. Vraisemblablement, ces instabilités observées sont des instabilités de modes : une oscillation entre des modes de nombre d'onde azimutaux différents  $m$  différents (voir section 2.2.1). Bien que l'excitateur favorise le mode  $m = 0$ , il arrive que des modes avec  $m \geq 1$  soit excité lorsque le critère  $fR > 2$  GHz-cm, ce qui est la situation avec notre réacteur.

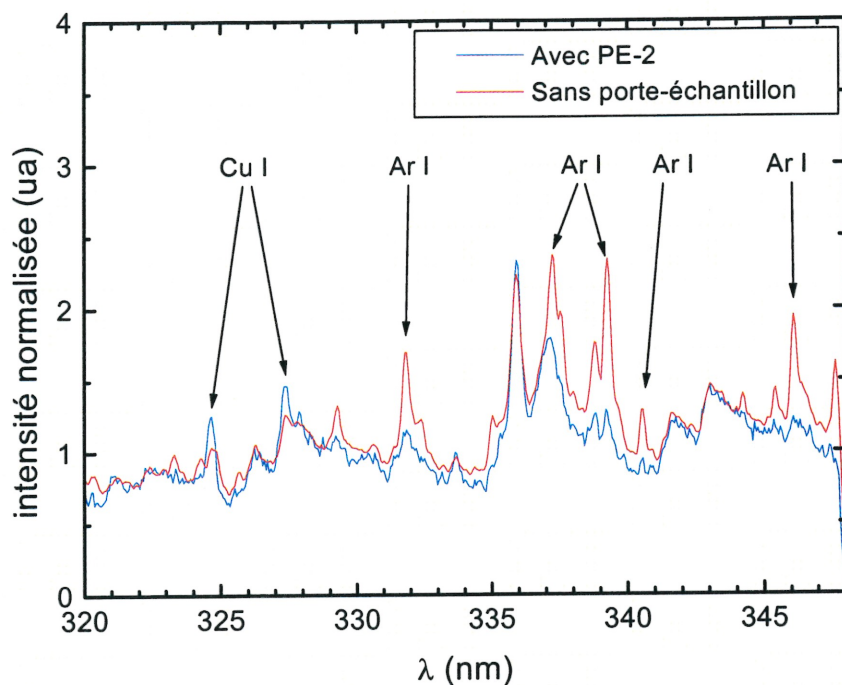


Figure 58 : Spectres avec et sans porte-échantillon. Puissance micro-onde : 340 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, porte-échantillon à 12 cm du lanceur d'onde, sans chambre d'acier, focale du spectromètre : 320 mm.

Quantitativement, cette influence est détectable. La figure 58 montre la région spectrale entre 320 et 348 nm sans porte-échantillon et avec PE-2 placé à 12 cm de l'interstice de lancement du lanceur d'onde de surface. On remarque que les raies d'argon les plus intenses perdent considérablement d'intensité lorsque un porte-échantillon est placé dans le réacteur. Ainsi, en présence du porte-échantillon, la raie de référence de l'argon 331.9 nm n'a plus que 47% de son intensité en absence de plaque. Nous verrons au chapitre 4 si cette baisse d'intensité est attribuable à une chute de densité du plasma ou à une variation de température au voisinage de la surface.



### 3.3.4 Effet de la géométrie de la chambre

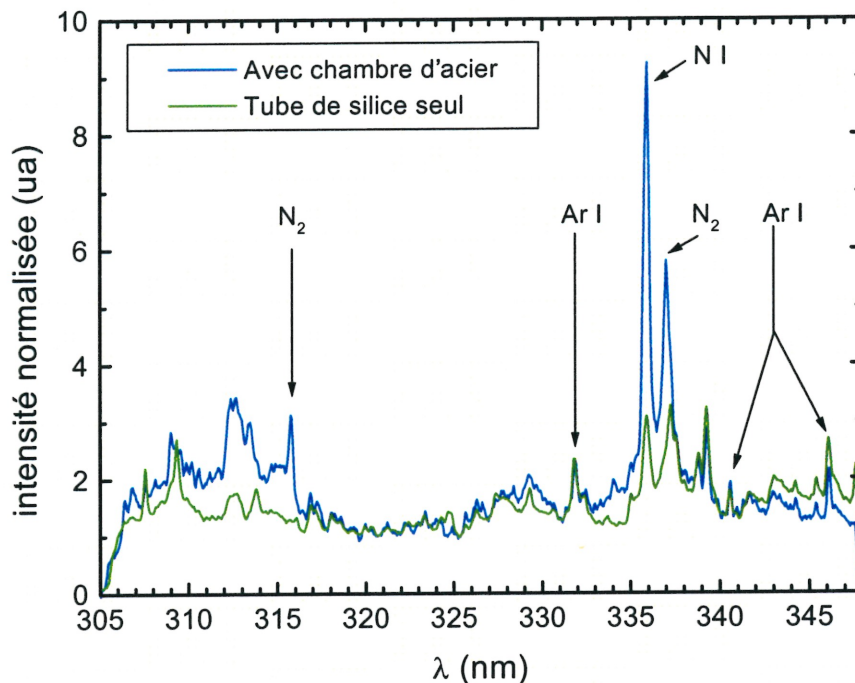


Figure 59 : Comparaison de spectres avec et sans chambre en acier. Puissance micro-onde : 389 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, sans porte-échantillon, focale du spectromètre : 320 mm.

La figure 59 montre deux spectres mesurés dans la région 300 – 350 nm. La différence dans ces deux spectres est l'apparition de bandes moléculaires d'azote et d'une raie d'azote atomique. Les deux bandes correspondant à la transition  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  à 316.0 nm et 337.1 nm. Le spectromètre utilisé pour ces mesures à une focale de 320 mm et ne permet pas de résoudre les raies moléculaires. Cependant, la forme caractéristique des bandes moléculaires est reconnaissable. La présence d'azote dans la décharge est probablement due à des micro-fuites où à des impurités piégées dans les parois. En effet, malgré tous nos soins, l'installation de la chambre métallique s'est faite au prix de l'ajout de nombreux joints toriques entre les différentes composantes. Ces joints additionnels sont autant de possibilités de fuites pratiquement indétectables. Nous remarquons que les spectres illustrés sur les figures 58 et 59 sont différents. Ceci est explicable par la présence de différentes impurités. Dans le cas de la figure 59, la contamination due à l'air est plus importante puisque que la chambre en acier comporte beaucoup plus de joints torique que dans le cas du tube de silice seul (figure 58).

Mis à part ces bandes moléculaires, les modifications apportées à l'enceinte à décharge ne semblent pas profondément perturber le plasma. En effet, les raies d'argon neutre à 331.9, 340.6 nm et 346.1 nm ont toutes un signal net inchangé par la présence de la chambre d'acier. Ceci est à première vue surprenant considérant que dans la région spatiale où le spectre est examiné, les conditions aux frontières sont radicalement différentes. Il faut cependant remarquer qu'à cause du confinement magnétique, ces conditions frontière jouent peu de rôle.

### **3.3.5 Influence de la présence d'impuretés**

Tel que mentionné à la section précédente, la décharge peut être contaminée par des espèces autres que le gaz plasmagène. Dans une enceinte comme la nôtre, la possibilité de fuites est toujours assez forte. Le contaminant le plus probable est donc bien souvent l'azote et l'oxygène de l'air. Nous avons observé à la figure 59 la présence de bandes moléculaires d'azote. Dans d'autres conditions, des bandes OH ont été observées. La molécule OH provient de la vapeur d'eau qui s'introduit par les micro-fuites ou encore qui se condense sur les parois lorsque le réacteur est ouvert. Une autre catégorie d'espèces pouvant contaminer le plasma sont les molécules complexes provenant de la décomposition des vapeurs d'huile du système de pompage. L'huile de la pompe mécanique (huile d'hydrocarbure) ne devrait pas normalement se retrouver dans la décharge mais l'huile siliconée (DC704) de la pompe à diffusion peut malgré la trappe cryogénique, se retrouver à faible concentration dans la chambre à vide. Dans nos conditions expérimentales, aucune trace de ces molécules ne fut observé par spectroscopie.

La présence d'impuretés est nuisible parce que dans certain cas, ces impuretés ajoutent un fond spectral rendant la détection des raies faibles difficile. Aussi, certains contaminant peuvent être très facilement ionisable ou excitable, ce qui perturberait le bilan de puissance du plasma et par conséquent modifierais ses caractéristiques.

Les espèces les plus nuisibles sont l'azote et la molécule OH. Comme le vide résiduel est généralement de 3 ordres de grandeur plus faible que la pression de travail, on s'attendrait à ce que la concentration maximale de contaminants soit 0.1%, ce qui est vraisemblablement le cas lorsque la décharge n'est pas allumée. Par contre dès l'allumage du plasma, nous avons vu que la chute de tension aux gaines des parois engendre un bombardement des surfaces. Ce bombardement va occasionner un chauffage des parois qui aura pour conséquence d'augmenter l'énergie de surface des particules adsorbées. Selon la nature de ces espèces, il peut y avoir désorption et évaporation dans la décharge de différents composés. Ce mécanisme est généralement tenu responsable de l'apparition des bandes de OH dans la décharge, mais peut aussi concerner l'azote qui pourrait s'être fixé sur les parois de l'enceinte. Cette fixation de l'azote est d'autant plus importante que les parois sont recouvertes de dépôts provenant de la pulvérisation des différentes cibles.

La figure 60 montrant l'évolution temporelle de l'intensité de la tête de bande  $N_2$  permet d'appuyer cette hypothèse. Nous notons qu'environ 20 minutes après l'allumage de la décharge, l'intensité nette de la tête de bande  $N_2$   $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  à 316.0 nm demeure stable. Ce temps correspond approximativement au délai nécessaire à l'obtention d'une température stable sur les parois.

Nous pouvons proposer une technique de nettoyage des parois qui est inspirée de techniques existantes en technologie des couches minces. À pression très faible ( $< 10^{-5}$  Torr), les parois de l'enceinte peuvent être chauffées à l'aide de rubans chauffants. En chauffant pendant une période de temps suffisamment longue, les parois seront débarrassées de toutes les espèces volatiles qui seront expulsées de l'enceinte par le système de pompage. Le réacteur, ainsi débarrassé de ces contaminants provenant de la désorption des parois est prêt pour l'allumage. Pendant le fonctionnement de la décharge, le taux de désorption des parois peut être réduit par leur refroidissement à l'aide d'un système à air forcé ou encore un système à refroidissement liquide. L'efficacité de ces méthodes n'a pu être vérifiée faute d'espace entre les bobines du champ magnétique et les parois de la chambre.

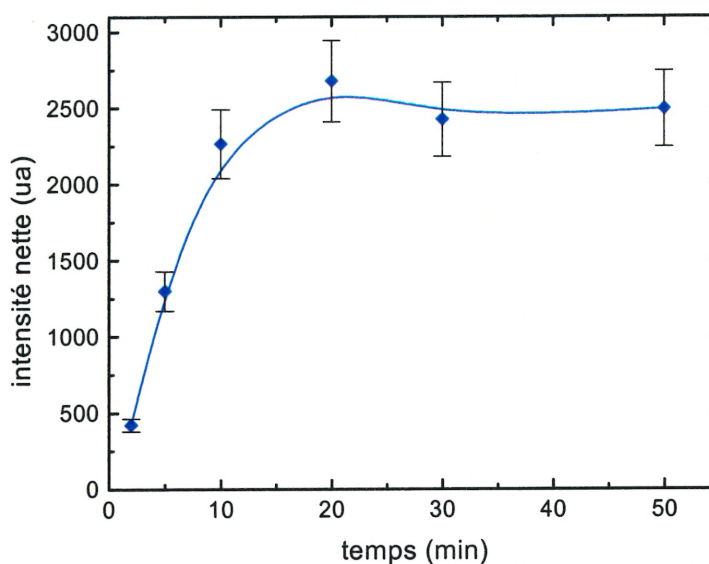


Figure 60 : Intensité nette en fonction du temps de la tête de bande  $N_2$   $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  à 316.0 nm. Puissance micro-onde : 389 W, pression : 2.0 mTorr, flux d'argon : 5.0 sccm, porte-échantillon PE-3 à 13 cm de l'interstice de lancement de l'onde, focale du spectromètre : 320 mm.

## 3.4 CARACTÉRISATION DE LA PULVÉRISATION

La caractérisation de la pulvérisation par spectroscopie d'émission se fait principalement en comparant des raies de l'espèce pulvérisée avec des raies du gaz plasmagène (Ar). De ces analyses, on peut estimer le taux de pulvérisation (§3.4.1), étudier l'influence de la tension de polarisation en plus des autres paramètres de la décharge (§3.4.2).

Encore une fois ces études spectroscopique sont relatives, c'est-à-dire que seule la variation des intensités spectrales ainsi que la comparaison de plusieurs raies nous intéressent.

Dans les pages qui suivent, sauf mention du contraire, les conditions standards sont définies comme suit : puissance micro-onde de 389 W, pression de 2.0 mTorr, flux d'argon de 5.0 sccm, le porte-échantillon PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde, avec la chambre d'acier inoxydable et le spectromètre de 320 mm de focale.

### 3.4.1 Évaluation du taux de pulvérisation par spectroscopie

L'observation de raies d'émission correspondant au matériau de la cible pulvérisée révèle qu'effectivement, il y a pulvérisation dans notre réacteur. Par exemple, la figure 61 montre le spectre d'émission du plasma lors de la polarisation à 144 V avec un courant continu de 25 mA d'un échantillon de Cu monté sur PE-2. Notons que les raies les plus intenses sont tronquées par la saturation du détecteur (environ 15000 comptes par acquisition de données au maximum). Une échelle logarithmique a été choisie pour que les raies les moins intenses soient visibles. La plupart des raies importantes sur cette figure sont des raies d'émission atomique du cuivre neutre. Deux raies d'argon sont aussi visibles, mais elles sont très faibles par rapport aux raies intenses du cuivre.

La figure 61 révèle qu'il y a effectivement pulvérisation d'un échantillon placé sur un porte-échantillon polarisé par rapport au plasma. Par contre, nous n'avons aucune idée de la quantité absolue de matière pulvérisée se retrouvant dans la décharge. En fait, nous savons qu'il est impossible à l'aide de seules mesures de spectroscopie d'émission de trouver la concentration exacte mais en couplant ces mesures à des mesures du courant dans le circuit de polarisation, il sera possible d'estimer la variation approximative du taux de pulvérisation. Nous décrivons cette méthode à la section 4.2.3 du chapitre 4.

Dans la présente section, nous présenterons des résultats expérimentaux basés uniquement sur la spectroscopie. Souvent dans les sections suivantes, on présentera le rapport d'une raie d'émission de l'espèce pulvérisée avec une raie atomique de l'argon. Comme l'intensité des raies d'argon est reliée d'une manière complexe aux paramètres de la décharge, elle joueront le rôle de raies de références.

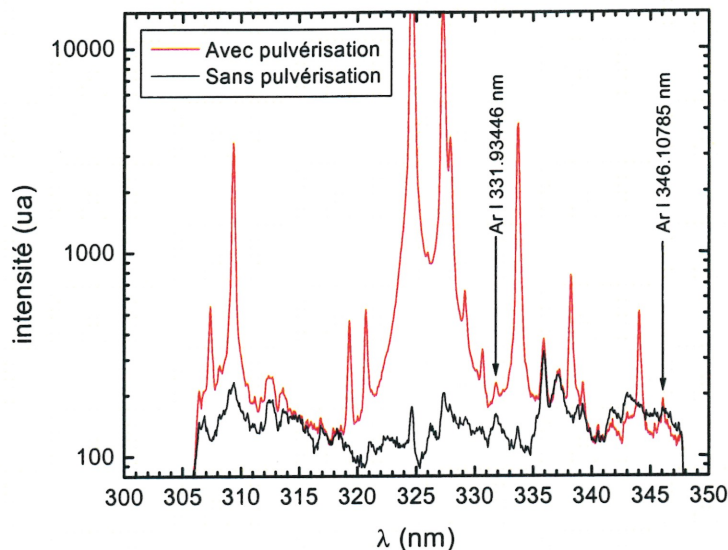


Figure 61 : Spectre d'émission de la décharge lors de la polarisation d'un échantillon de cuivre à 144 V avec un courant de 25 mA. Sans chambre d'acier, conditions standards.

### 3.4.2 Influence de la tension de polarisation

#### 3.4.2.1 Pulvérisation du cuivre

Les figures 62 et 63 représentent l'évolution en fonction de la tension de polarisation de différentes raies d'émission du Cu et de l'Al.

Dans le cas de la pulvérisation du Cu, la raie de l'argon neutre a une intensité constante (la variation est contenue dans l'incertitude sur l'intensité) et les raies du cuivre sont fortement affectées par la tension de polarisation. En effet, la raie à 327.4 nm correspondant à la transition du niveau à 3.79 eV ( $4p^2P^o$  [105]) au fondamental ( $4s^2S$ ) gagne plus de deux ordres de grandeur en intensité entre 0 et 200 V. La raie à 333.8 nm ( $4p^4F^o$  : 5.10 eV  $\rightarrow$   $4s^2D$  : 1.39 eV) est plus faible mais son comportement est très similaire à la raie de résonance et ce, malgré le fait que le niveau supérieur des deux transitions soit différent. L'augmentation de la tension de polarisation fait vraisemblablement augmenter de façon considérable la densité de cuivre dans le plasma, ce qui est en accord avec des observations faites par d'autres chercheurs [106].



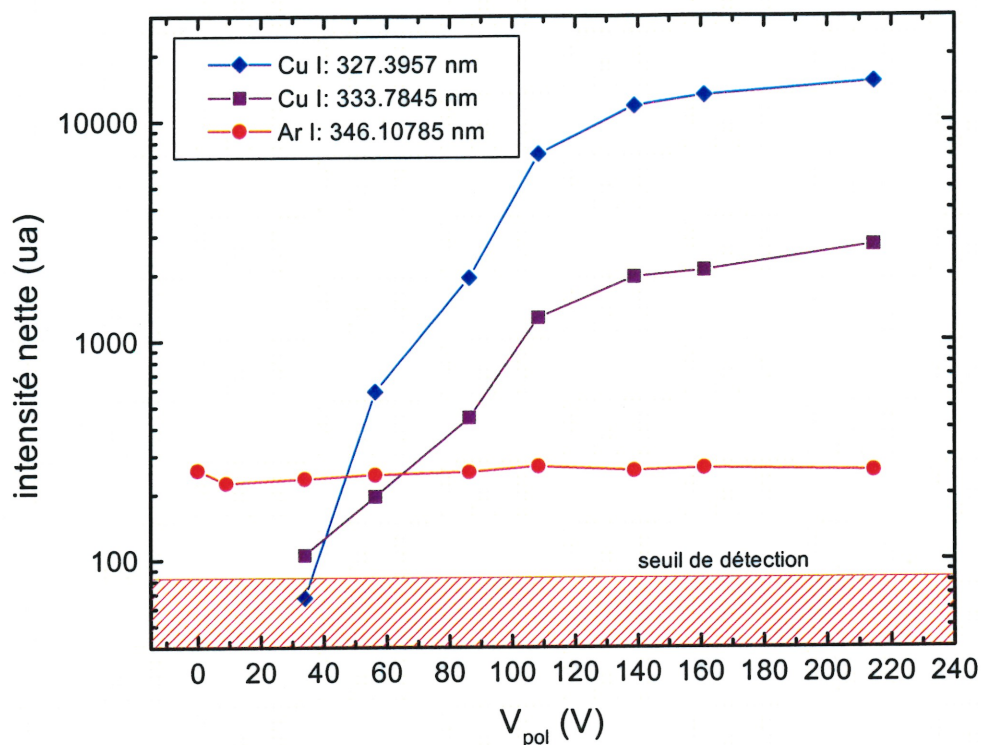


Figure 62 : Intensité des raies d'émission du Cu neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que de la raie Ar neutre à 346.10785 nm en fonction de la tension de polarisation. Conditions standards.

Nous remarquons qu'à partir d'environ 110 V, la croissance des raies du Cu se fait moins rapidement. De la relation 52, on a vu que l'intensité de l'émission d'une raie atomique de l'espèce pulvérisée dépend en plus de la température électronique, de la densité ionique et de l'énergie de bombardement des ions. Pour expliquer la diminution de la pente de l'intensité spectrale des raies du cuivre à la figure 62, on peut proposer comme hypothèse une chute de la température électronique, une baisse de la densité ionique, une variation non linéaire de l'énergie de bombardement avec la tension de polarisation ou encore une combinaison de ces facteurs. La raison exacte de ce phénomène ne peut bien sûr qu'être hypothétique tant que d'autres mesures ne sont pas disponibles (chapitre 4).

### 3.4.2.2 Pulvérisation de l'aluminium

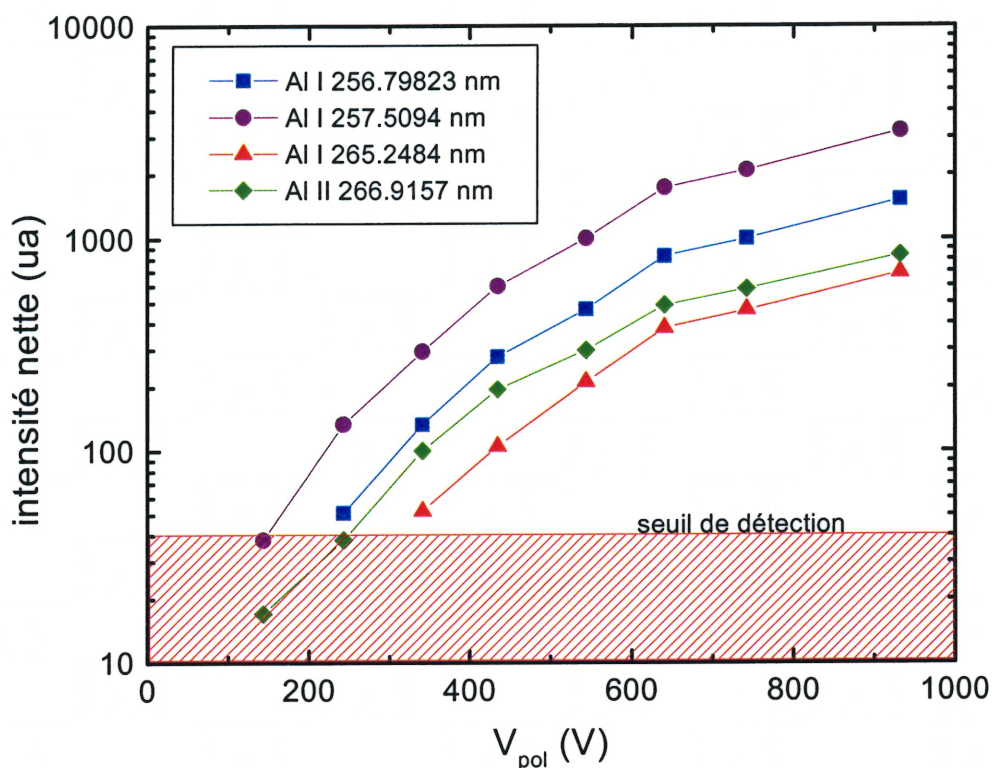


Figure 63 : Intensités des raies d'émission de l'aluminium neutre (256.8, 257.5 et 265.2 nm) et ionisé (266.9 nm) en fonction de la tension de polarisation. Conditions standards.

La pulvérisation de l'aluminium entraîne l'apparition de nombreuses raies de l'Al neutre et ionisé. Par contre, entre 110 et 300 nm, il n'y a aucune raie d'émission de l'argon alors qu'au dessus de 300 nm [105, 107], les raies de l'Al neutre et ionisé entrent en interférence avec celles de l'Ar. Pour cette raison, une comparaison de la variation d'intensité avec la tension de polarisation de l'Al et de l'Ar n'est pas présentée dans le cadre de notre travail. Sur la figure 63, les raies d'émission de l'aluminium augmentent de manière monotone avec la tension. On notera que l'intensité des raies augmente beaucoup plus lentement que dans le cas du cuivre. Ceci est une conséquence directe de la différence de rendement de pulvérisation. En effet, le rendement de pulvérisation du cuivre est toujours plus grand que celui de l'aluminium d'au moins un facteur 2 lorsque bombardé par des ions avec des énergies entre 100 et 1000 eV [33]. On remarque aussi que la croissance de l'intensité des différentes raies est moins rapide au fur et à mesure que la tension de polarisation

croît. De plus, l'intensité varie de la même façon pour toutes les raies de l'aluminium neutre, ce que nous avons déjà remarqué pour les raies du cuivre. De ces mesures, on peut conclure sans grands risques d'erreurs que la quantité d'aluminium pulvérisée augmente avec la tension de polarisation. Puisque le rendement de pulvérisation de l'aluminium est plus faible que celui du cuivre, pour une tension de polarisation donnée, il y a moins d'aluminium que de cuivre pulvérisé dans la décharge. Par contre, de la nature même des mesures par spectrométrie d'émission, on peut difficilement déterminer comment les différents paramètres ( $T_e$ ,  $n_e$ , densité d'espèces pulvérisée) varient. L'étude des différentes raies peut tout de même donner quelques indices sur le comportement de la décharge.

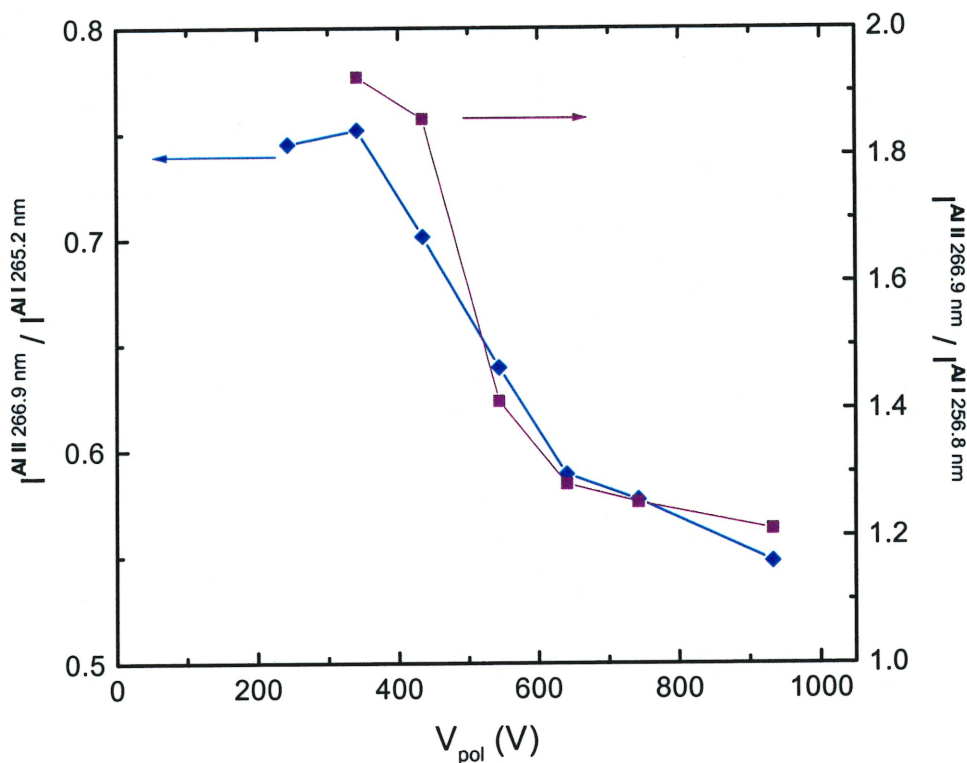


Figure 64 : Rapport de l'intensité nette de la raie ionique à 266.9 nm sur les raies résonnantes à 265.2 et 256.8 nm en fonction de la polarisation. Conditions standards.

Le rapport des intensités entre les différentes raies atomiques est constant sauf à basse tension où les mesures d'intensité sont moins précises, les raies d'aluminium étant noyées par le bruit. Par contre, le rapport de l'intensité de la raie ionique sur les raies résonnantes à 265.2 nm (0 - 4.67 eV /



$3s^2 ({}^1S)3p - 3s^2 ({}^1S)5s$  et  $256.8 \text{ nm}$  ( $0 - 4.83 \text{ eV} / 3s^2 ({}^1S)3p - 3s^2 ({}^1S)3d$ ) varie avec la tension, tel qu'illustré sur la figure 64. Nous avons vu à la section 3.1.2.2 que si l'on suppose que l'impact électronique est le principal mécanisme d'excitation à partir du niveau fondamental, le rapport de l'intensité de deux raies d'émissions est donné par la formule 52. Le rapport d'une raie ionique sur une raie neutre est donc fortement influencé par une variation de température. Selon les présentes observations, on peut supposer que la température électronique devant la cible diminue lorsque la tension de polarisation augmente probablement à cause de l'introduction d'une espèce (Al) dont les seuils d'excitation et d'ionisation sont très inférieurs à ceux de l'argon. Cette diminution de la température électronique serait donc causée par l'augmentation de la densité d'atomes métalliques dans la décharge. La présence dans la décharge d'atomes facilement ionisables génère des mécanismes de perte d'énergie pour les électrons à basse énergie de sorte que globalement la distribution en énergie se déplace vers les faibles énergies. Si l'on pose l'approximation que la distribution est maxwellienne, ceci a pour conséquence d'abaisser la température.

Il a été noté que la présence de vapeurs métallique dans un plasma refroidissait les électrons [108 - 113]. Nous étudierons plus en détail ce sujet à la section 3.5 et au chapitre 4.

### **3.4.3 Influence de la pression**

#### **3.4.3.1 Pulvérisation du cuivre**

La pression, nous l'avons vu à la section 3.3.1, influence la décharge. En effet, une baisse de pression entraîne une baisse de densité ionique dans un magnétoplasma d'argon entretenu par une onde de surface sans la présence de pulvérisation [70, 88]. Cette modification de la pression aura donc vraisemblablement un effet lors de la pulvérisation. Par contre, la nature exacte de cet effet est difficilement prévisible. Sur la figure 55, on a noté que la l'intensité nette de la raie d'argon neutre à  $346.1 \text{ nm}$  augmentait avec la pression. Ceci est probablement dû en partie à une augmentation de la densité des neutres, ce qui a comme conséquence évidente d'accroître la fréquence de collision électron - neutre.

La figure 65 montre maintenant la variation d'intensité nette de deux raies du cuivre et une d'argon à fin de comparaison. Notons que les incertitudes sur l'intensité sont d'au moins 20% ce qui explique les petites variations d'intensité. Ici, le phénomène qui nous intéresse est plutôt la chute d'intensité importante entre 1 et 2 mTorr. Dans nos conditions expérimentales, la position en pression de cette chute est indépendante de la tension de polarisation. Cette chute est observable pour toutes les raies du cuivre étudiées et curieusement aussi pour les raies d'argon. En effet, on s'attendrait à ce que la raie d'argon gagne en intensité comme sur la figure 55 alors que nous observons le contraire lorsqu'un échantillon de cuivre est pulvérisé. La présence de cuivre dans la décharge aurait une influence sur le comportement de la densité ou de la température électronique avec la pression. Encore une fois, les deux raies du cuivre ont un comportement identique et ce

malgré les niveaux d'énergie atomique différents. La baisse d'intensité des différentes raies est assez brusque, ce qui semble assez étonnant.

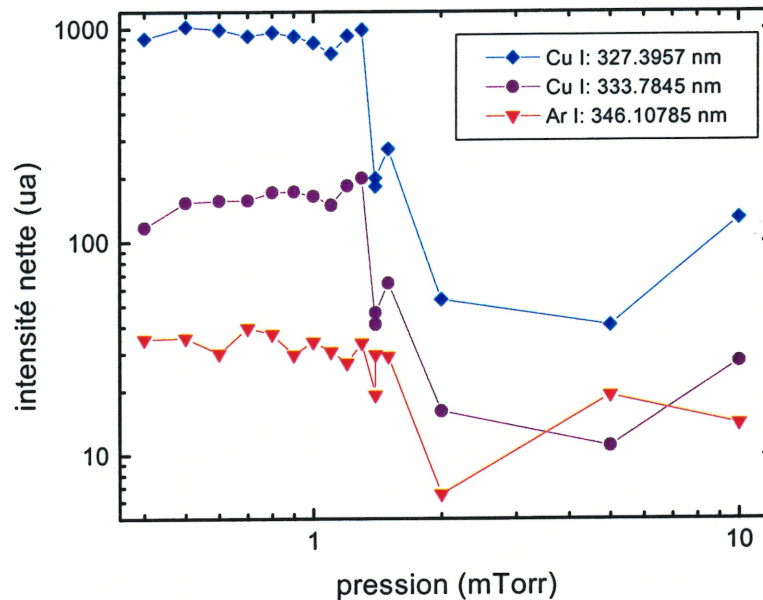


Figure 65 : Intensités des raies d'émission du Cu neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que la raie Ar neutre 346.1 nm en fonction de la pression. Tension continue appliquée par le générateur : 100 V, sans chambre d'acier, spectromètre de 275 mm avec réseau de 1200 traits/mm, conditions standard.

Il est difficile d'expliquer à la seule lumière des mesures d'émission comment la présence de cuivre dans le plasma pourrait affecter directement la densité d'argon excité autrement que par une variation de la température électronique. Comme on suppose que le principal mécanisme d'excitation est l'impact électronique, une baisse de température électronique diminue la création des états excités et par conséquent, l'intensité des raies d'émission. Ces résultats sont donc en accord avec des expériences similaires dans d'autres types de décharges [114].

### 3.4.3.2 Pulvérisation de l'aluminium

La variation de la pression lors de la pulvérisation de l'aluminium produit un effet similaire au cas de la pulvérisation du cuivre lorsque l'on compare l'évolution des raies d'émission. Effectivement, l'intensité des raies chute à mesure que la pression augmente (figure 66). Par contre, comme les raies d'émission de l'Al dans la plage de longueur d'onde étudiée et le rendement de pulvérisation sont plus faibles, nous avons dû utiliser une tension de polarisation beaucoup plus forte que dans le

cas du Cu. On peut supposer avec réserve que le ou les mécanismes responsable de cette chute sont les mêmes que dans le cas du cuivre. En effet, la chute d'intensité des raies ne se fait pas à la même pression que le cuivre. Peut-être un autre mécanisme en est responsable? Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Si l'on suppose que le mécanisme d'ionisation dominant est l'impact électronique, nous pouvons proposer l'hypothèse de la chute de température avec l'augmentation de pression par analogie avec la décharge sans pulvérisation. Il est intéressant de noter que la raie de l'aluminium ionisé ne varie pas exactement comme les raies neutres. Ceci n'est pas surprenant en soi mais en supposant que l'impact électronique est le mécanisme d'excitation et d'ionisation dominant, on s'attendrait qu'une hypothétique baisse de température électronique affecte d'avantage la raie ionique que les raies neutres, surtout en considérant le fait que le niveau le plus peuplé est vraisemblablement le fondamental neutre (la probabilité d'ionisation à partir d'un niveau excité est faible [107]).

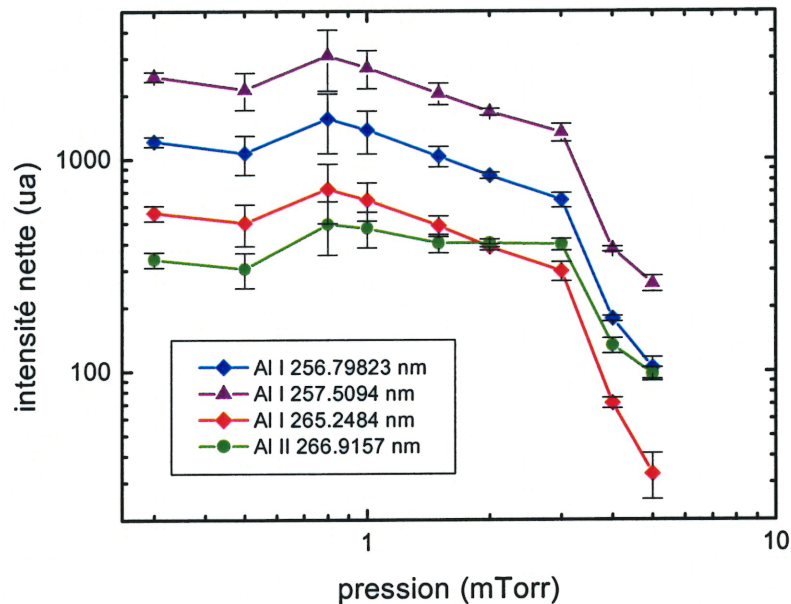


Figure 66 : Intensité des raies d'émission de l'Al neutre (256.8, 257.5 et 265.2 nm) et ionisé (266.9 nm) en fonction de la pression. Tension continue appliquée par le générateur : 600 V, conditions standards.

La figure 67 illustre les niveaux atomiques et ioniques en jeu. Il est à noter que la probabilité de transition du niveau ionique  $3s3p$  vers le niveau fondamental ionique  $3s^2$  est considérablement plus forte que la probabilité pour la transition  $3s^2(1S)3p - 3s^2(1S)5s$  pour l'espèce neutre.

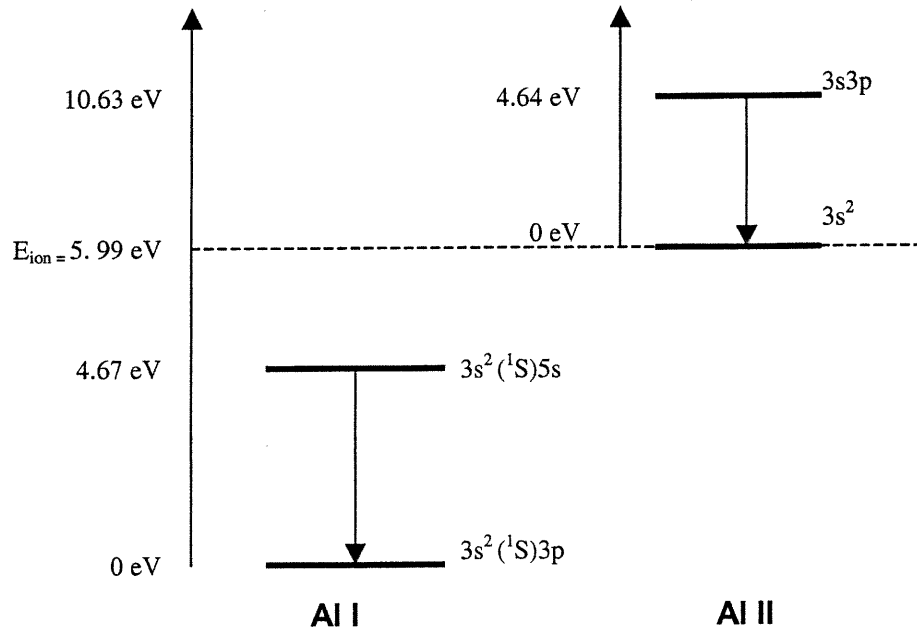


Figure 67 : Niveaux atomiques et ioniques de l'aluminium.

La figure 68 montre le rapport d'intensité de la raie ionique avec une raie neutre. Rappelons que ce rapport de raie n'est pas directement proportionnel au rapport des densités des niveaux ionique et atomique. Ce rapport augmente régulièrement avec la pression. Ceci a déjà été observé pour la pulvérisation du Cu dans un réacteur RCE [114]. Ce comportement avec la pression est cependant difficile à expliquer. Normalement, si les niveaux sont excités par impact électronique sur le fondamental (voir section 3.1.2.2.), on s'attendrait à ce que l'intensité de la raie ionique soit beaucoup plus sensible que la raie neutre à la variation de température électronique avec la pression et que le rapport illustré sur la figure diminue. L'émission de la raie ionique diminue moins rapidement que l'émission des raies neutres, ce qui suggère une augmentation de la température mais semble contradictoire avec la figure 66. Se pourrait-il qu'il y ait ionisation par résonance à l'aide des niveaux métastables de l'argon (il y existe un groupe de niveau métastables autour de 11 eV)? Ces hypothèses sont à vérifier et font l'objet de la section 3.6 mais à ce point dans notre discussion, on ne peut que constater que à l'aide des figures 66 et 68, qu'il y a une augmentation de la fraction d'ions  $Al^+$  avec la pression.



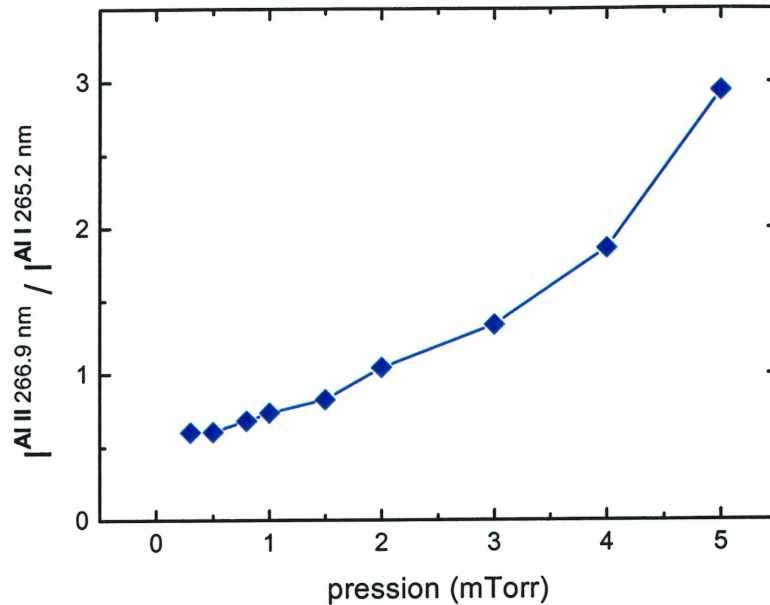


Figure 68 : Rapport de l'intensité nette de la raie ionique à 266.9 nm sur les raies résonnantes à 265.2 en fonction de la pression. Conditions standards.  $V_{pol} = 550 \text{ V}$

### 3.4.4 Évolution temporelle des spectres

En général, pour éviter de trop contaminer l'enceinte à décharge et déposer une couche de matière pulvérisée sur les hublots, la mesure du spectre se fait en quelques secondes, à la suite de quoi la tension de polarisation est coupée. Nous avons néanmoins mesuré l'évolution temporelle de raies d'espèces pulvérisées telles que le cuivre ou l'aluminium.

Nous avons observé que l'intensité des raies augmente avec le temps pour finalement atteindre un plateau au bout de 1 à 2 minutes. Une explication possible est la pulvérisation d'une couche réfractaire à la surface de la cible (un oxyde métallique par exemple). À mesure que cette couche disparaît, le flux d'atomes augmente et conséquemment, le signal mesuré devient plus intense. À titre d'exemple, avec un courant ionique de 20 mA, il faut environ 9 minutes pour pulvériser une couche 100 Å d'aluminium (quelques dizaines de monocouches). Une autre hypothèse à considérer est l'atteinte d'un équilibre entre l'atomisation d'atomes de la cible et leurs pertes par pompage.

Lors d'applications comme l'analyse de matériaux, la mesure de signal se fera préférablement lorsque l'émission est à son maximum pour bien sur maximiser la sensibilité de la méthode. Par contre, pour nos besoins immédiats, on préférera minimiser la contamination et le dépôt en réduisant la durée de la pulvérisation pour ne pas fausser les mesures.

## 3.5 PULVÉRISATION EN POLARISATION RF

### 3.5.1 Polarisation RF d'échantillons métalliques

En plus de la polarisation en courant continu, la polarisation par radiofréquence a été étudiée. Tel qu'on l'a étudié au chapitre 2, l'application de radiofréquences à une surface plongée dans une plasma va faire apparaître une tension d'autopolarisation à surface. Cette tension va accélérer les ions vers la surface qui servira de cible. Ces ions, en bombardant la cible, vont la pulvériser et des atomes de la cibles seront éjectés dans le plasma. Une fois dans le plasma, la situation est identique au cas en courant continu.

La figure 69 montre l'intensité nette des raies de cuivre et de l'argon en fonction de la puissance de polarisation. Comme le comportement des raies est similaire au cas de la tension en courant continu (figure 62), ceci indique que la tension d'autopolarisation est directement proportionnelle à la puissance RF, ce à quoi on s'attendait (§2.3.2). Les raies du cuivre augmentent très rapidement avec la puissance RF si bien que le détecteur sature. Ceci explique le peu de données sur la figure 69. Il semble évident que la quantité de cuivre pulvérisé dans la décharge augmente de façon monotone avec la puissance RF.

L'intensité relative de la raie ionique d'argon décroît avec la puissance. Le rapport de cette raie ionique avec une raie neutre est illustré à la figure 70. La décroissance observée indique que l'efficacité de l'excitation de l'ion argon par rapport à l'argon neutre diminue quand la puissance RF croît ce qui peut s'expliquer par une diminution de la température électronique par l'introduction de vapeurs métalliques.

Notons qu'ici, les observations ont été faites lorsque le réacteur était dans sa première configuration, c'est à dire sans chambre métallique. En effet, en présence de la chambre métallique aucune raie d'émission du cuivre ou d'autres espèces n'a été détectée ce qui semble indiquer l'absence de pulvérisation. L'explication de ce phénomène est pour l'instant inconnue. Il se pourrait que l'établissement d'une tension d'autopolarisation suffisante ne s'établisse pas dans ce cas, comme cela a déjà été signalé pour les plasmas ECR.

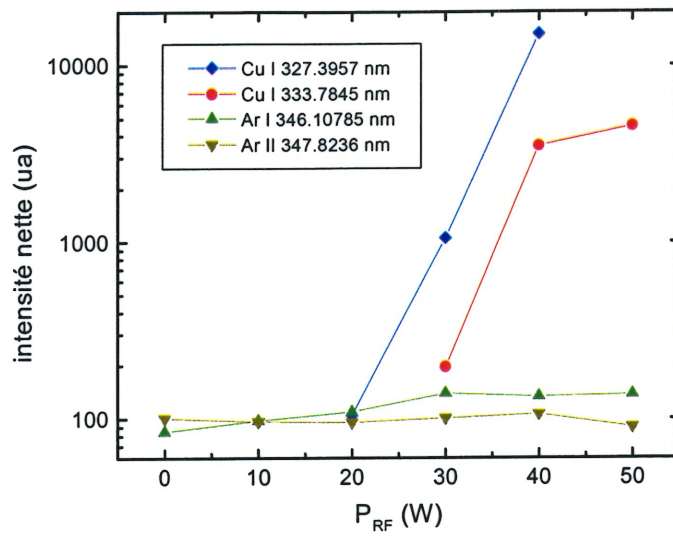


Figure 69 : Intensité nette des raies d'émission du cuivre neutre à 327.4 nm et 333.8 nm ainsi que la raie argon neutre à 346.1 nm et ionisé à 347.8 nm en fonction de la puissance de polarisation RF. Sans chambre d'acier, spectromètre de 275 mm avec réseau de 1200 traits/mm, conditions standard.

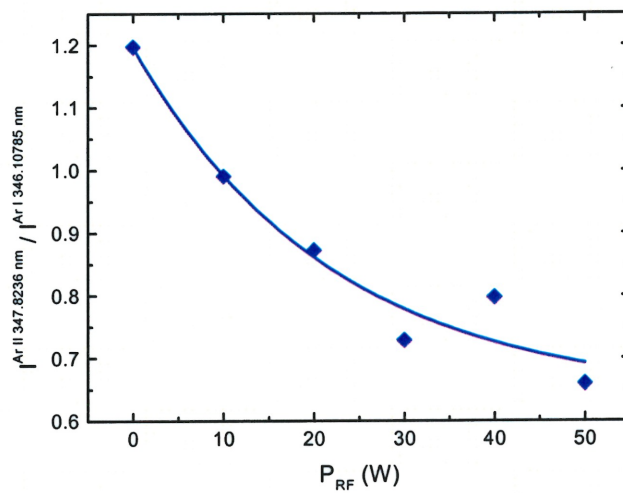


Figure 70 : Rapport d'intensité nette de la raie argon ionisé à 347.8 nm sur la raie neutre à 346.1 nm en fonction de la puissance de polarisation RF lors de la pulvérisation du cuivre. Conditions identiques à la figure 69.

### 3.5.2 Polarisation RF d'isolants

En plus de rendre possible la pulvérisation d'échantillon métalliques, la polarisation RF doit en principe permettre la pulvérisation d'échantillons isolants. Nous avons vérifié ceci en fixant un échantillon de Pyrex<sup>®</sup> (verre borosilicate) au porte-échantillon. La figure 71 montre trois spectres. Un des spectres est mesuré lorsqu'un signal RF est appliqué à l'échantillon de Pyrex<sup>®</sup>. La raie du silicium neutre à 288.1 nm apparaît lorsque la puissance RF est appliquée. Notons sur la figure 71 que le signal de fond augmente aussi. Ceci est dû à l'apparition d'une décharge secondaire entretenue par le porte-échantillon. En effet, il a été observé qu'une décharge pouvait être entretenue par la polarisation RF, la puissance micro-onde étant coupée et le champ magnétique axial maintenu. Par contre, cette décharge secondaire ne peut être amorcée sans la décharge principale et le champ magnétique externe.

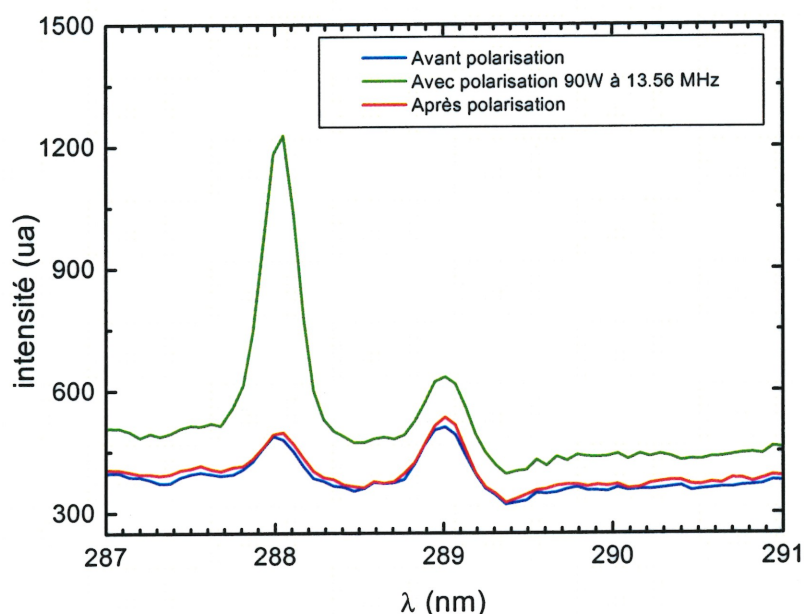


Figure 71 : Spectres d'émission lors de la polarisation RF d'un échantillon de Pyrex.

Il est beaucoup plus difficile de réaliser l'accord d'impédance entre le circuit de polarisation et le porte-échantillon lorsque celui-ci est chargé d'un échantillon isolant. Comme l'échantillon agit comme un élément capacitif additionnel dans le circuit RF, il est probable que la boîte d'accord d'impédance ne soit pas parfaitement adaptée à la polarisation d'isolants bien qu'elle semble l'être pour la polarisation de métaux.



## 3.6 DISCUSSION

Dans cette section, nous tenterons d'apporter des explications permettant de décrire la physique des différents phénomènes observés. Nous prenons soin de rappeler encore une fois, qu'à la seule lumière des mesures spectroscopiques, il est impossible de décrire complètement l'interaction métal-plasma.

### 3.6.1 Baisse de la température électronique

Tel que mentionné plus tôt, il a été observé que l'introduction de vapeurs métalliques refroidit considérablement le plasma [111]. Ce refroidissement est dû à la réduction de l'énergie cinétique des électrons par l'ionisation d'atomes métalliques dont les seuils d'excitation et d'ionisation sont beaucoup plus bas que ceux de l'argon.

Il a été noté par de nombreux auteurs que la densité d'argon neutre excité près d'une cible pulvérisée était réduite par les collisions avec les atomes pulvérisés [115]. Cet effet n'est pas observé dans nos expériences probablement pour des raisons de géométrie. En effet, le cône visible par le détecteur est très majoritairement occupé par un volume à faible concentration de matière pulvérisé, ce qui explique la constance de la raie d'argon sur la figure 62. Le fait que tant lors de la pulvérisation du Cu que de l'Al, les raies neutres aient une évolution identique montre que malgré la baisse probable de température, il y a assez d'énergie dans le plasma pour ioniser les atomes métalliques.

Par contre, la baisse de température électronique est suffisamment importante pour faire diminuer la densité d'argon ionisé, ce qui est clairement visible sur la figure 70. Comme le seuil d'ionisation est relativement élevé, la densité d'argon ionisé dans son état excité est très sensible à la température électronique puisque l'ionisation se fait principalement par impact électronique.

Au chapitre 4, il sera possible de vérifier ceci par des mesures de température électronique et de la fonction de distribution en énergie des électrons.

### 3.6.2 Mécanismes d'excitation et d'ionisation

Les résultats précédents sont difficilement interprétables dans le cadre du modèle d'excitation et d'ionisation propre aux plasmas d'argon à basse pression et haute densité entretenu par des ondes de surfaces. Le mécanisme d'ionisation et d'excitation dominant est l'impact électronique. La hausse de densité électronique et la baisse de température électronique avec la pression sont cohérentes avec ce modèle. Par contre, si l'impact électronique est l'unique responsable de ces mécanismes, une augmentation de la pression qui s'accompagne d'une baisse de température électronique [70, 88] n'aurait pas l'effet noté sur la figure 67, à moins que la diminution de la température ne soit compensée par une augmentation du nombre de collisions électron - neutre.

La baisse de  $T_e$  avec la pression est le résultat d'une diminution de la fréquence des pertes par diffusion. En effet, le plasma s'ajustant aux pertes, compense par une température électronique plus élevée, la perte de particules à basse pression. Dans la cas contraire, une diminution des pertes par une moindre grande diffusion se reflète en une baisse de  $T_e$ .

La plupart du temps, les espèces sont pulvérisées sous forme atomique neutre. Pratiquement tous les ions éjectés de la surface sont capturés par le fort champ électrique régnant dans la gaine. Il est donc important de comprendre la nature exacte des mécanismes d'ionisation de ces atomes dans le plasma. L'ionisation peut se faire par interaction neutre – neutre (excités ou non), ion - neutre ou électron - neutre. Les travaux de certains auteurs semblent montrer que pour les plasmas ayant une densité de l'ordre de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  ou moins, l'ionisation des espèces pulvérisées se fait par le mécanisme de Penning [116, 117] plutôt que par impact électronique, celui-ci ne devenant important que pour des densités électroniques supérieures à  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  [110]. Or nous verrons au chapitre 4 que lors de la pulvérisation, la densité est entre  $10^{10}$  et  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , soit dans le cas intermédiaire entre le régime de Penning et le régime d'impact électronique. Un autre paramètre important dont il faut tenir compte est le rendement de pulvérisation par bombardement de l'ion  $\text{Ar}^+$  et par l'ion du métal. Ces paramètres sont responsables de la quantité de métal présente dans la décharge et vont donc influencer la température et la densité électroniques du plasma.

Il est donc possible que l'ionisation et l'excitation de l'argon soit causé par l'impact électronique, ce qui permet d'expliquer la figure 70. Toutefois, l'excitation et l'ionisation des espèces métalliques qui sont plus facilement ionisables pourraient être contrôlées par le mécanisme de Penning. La réaction de Penning (tableau 3, page 86) se produit seulement lorsque l'énergie (potentiel et cinétique) des atomes d'argon neutre excités est supérieur au potentiel d'ionisation du métal. L'argon a un niveau d'énergie à 11.54 eV. Ce niveau est métastable ce qui offre une forte possibilité de collision avec un atome d'aluminium neutre. L'énergie de 11.54 eV est largement suffisante pour ioniser l'aluminium.

Afin d'obtenir plus d'information sur la décharge en présence de pulvérisation, nous avons mis en place deux diagnostics permettant de mesurer la densité des différentes espèces atomiques. Ces diagnostics sont décrits en annexes à ce chapitre. Ces essais se sont toutefois révélés infructueux, entre autres pour des raisons liées à l'accessibilité optique du réacteur.

### 3.6.3 Modification de la fonction de distribution

Un autre élément est essentiel à la modélisation de l'interaction de la pulvérisation avec le plasma. Il semblerait qu'une augmentation de la densité de métal dans le plasma affecte aussi bien la température que la densité électronique. L'apport de particules métalliques facilement ionisables aura pour effet de maintenir l'équilibre entre l'ionisation et les pertes de particules chargées pour une énergie moyenne de la distribution plus faible que dans l'argon seul. Par ailleurs, la puissance nécessaire pour l'entretien du plasma  $P_p$  est égale au bilan de puissance multiplié par le nombre

total d'électrons,  $\theta N_e$ . Si  $T_e$  diminue, les fréquences d'excitation et d'ionisation diminuent et par conséquent, la puissance nécessaire pour l'entretien d'un électron dans le plasma,  $\theta$  diminue aussi. Comme  $P_\nu$  est gardée constante, le nombre total d'électron  $N_e$  doit augmenter. On peut écrire  $N_e$  comme le produit de la densité électronique moyenne  $\bar{n}_e$  par le volume de plasma. Par suite, si  $N_e$  croît, il en est de même pour  $\bar{n}_e$ .

Si l'on suppose que la distribution en énergie des électrons est maxwellienne, c'est-à-dire de la forme non-normalisée suivante :

$$g_e(E) = \frac{2\pi}{(\pi k T_e)^{3/2}} n_{eo} \sqrt{E} \exp\left(\frac{-E}{k T_e}\right) \quad (56)$$

où  $n_{eo}$  est la densité électronique totale,  $E$  l'énergie électronique en eV,  $kT_e$  la température électronique en eV. Il est important ici de conserver la forme non-normalisée pour étudier l'influence de la variation de  $N_e$  avec la pulvérisation. Pour le cuivre, par rapport à 3 eV, la densité  $n_{eo}$  est 10 fois plus grande à 2 eV et 100 fois plus grande à 1.5 eV [113].

Sur la figure 72, on observe différentes distributions en énergie des électrons pour les conditions de températures mentionnées dans le paragraphe précédent. La déplétion de la queue à haute énergie est visible et montre que l'ionisation et l'émission de l'argon peut effectivement être grandement réduite. Par contre, il est clair qu'il y a suffisamment d'électrons pour ioniser le cuivre et ce même si la température diminue d'un facteur 2. À mesure que cette densité électronique augmente, l'ionisation du cuivre se fait de plus en plus par impact électronique [116], ce qui augmente donc la sensibilité de la densité d'ion cuivre à la température électronique. Des mesures du rapport d'ionisation du cuivre lors de la pulvérisation ont révélé qu'en effet, ce rapport augmente à mesure que le taux de pulvérisation augmente [106, 118].

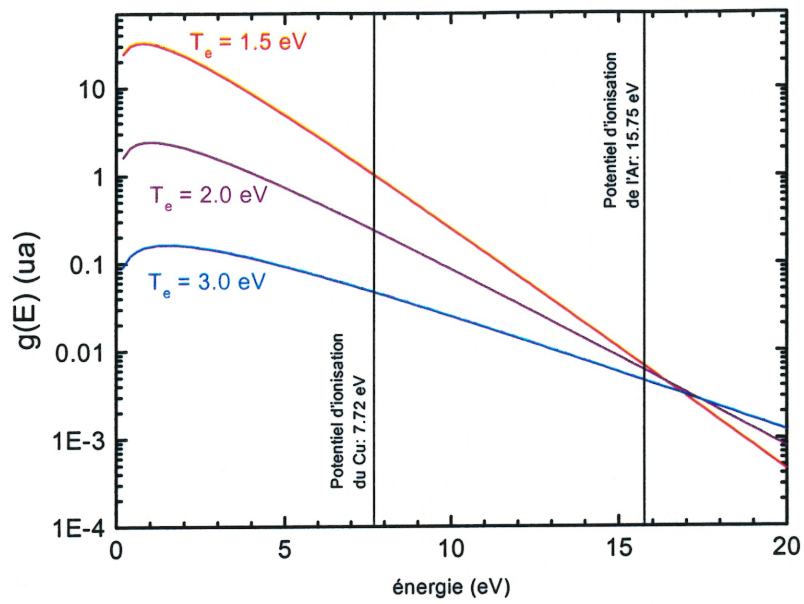


Figure 72 : Distribution maxwellienne pour trois températures dans le cuivre.

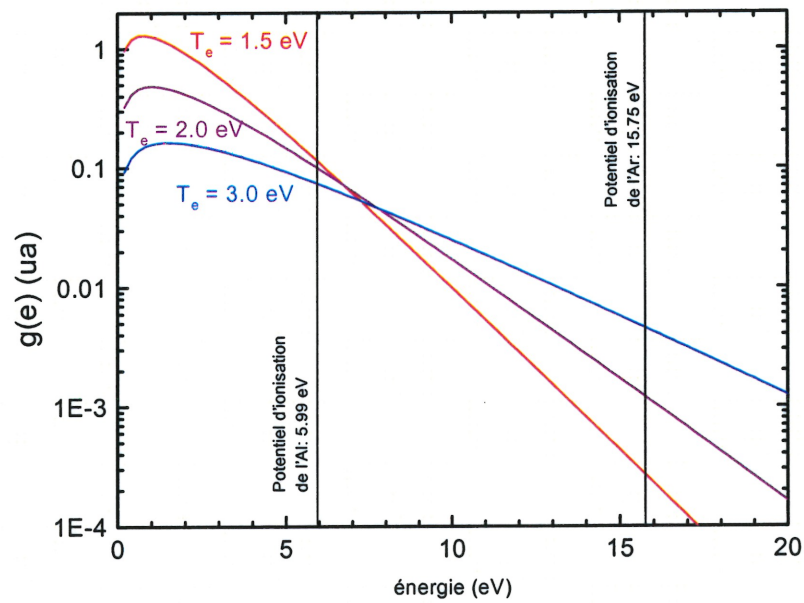


Figure 73 : Distribution maxwellienne pour trois températures dans l'aluminium.

Le cas de l'aluminium serait différent à cause de son plus faible rendement de pulvérisation (au moins deux fois plus faible que celui du cuivre entre 100 et 1000 eV). Ce plus faible taux de pulvérisation se traduit par une plus faible densité d'atomes métalliques dans le plasma et contribue donc moins à la réduction de la température électronique. Par conséquent, la diminution de  $n_e$  est moindre dans le cas de l'aluminium que dans celui du cuivre. La figure 73 montre les distributions en énergie pour les trois mêmes températures électroniques qu'à la figure 72. La densité totale  $n_{e0}$  relative à la température de 3 eV est 4 pour une température 1.5 eV et 2 pour une température électronique de 2 eV [113]. L'effet net de la pulvérisation de l'aluminium est donc d'abaisser la température sans affecter profondément la densité électronique. Comme la hausse de densité est trop faible, le mécanisme d'ionisation principal demeurerait selon [116, 117] l'ionisation de Penning et ne passera pas strictement au régime d'impact électronique comme c'est le cas pour le cuivre.

Comme le mécanisme de Penning pourrait être le mécanisme dominant pour l'ionisation de l'aluminium pulvérisé, la hausse de température hypothétique mentionnée à la section 3.4.3.2 est erronée. En effet, l'augmentation du rapport de la raie ionique sur une raie neutre illustrée à la figure 67 pourrait s'expliquer en partie par la moins grande sensibilité à la variation de température de l'ionisation par collisions argon métastable - aluminium neutre. Une autre contribution à l'augmentation de ce rapport est probablement la baisse de température qui réduit la contribution à l'excitation d'atomes neutres. Ce dernier point est cohérent avec nos observations (figure 66).

### 3.7 RÉSUMÉ

La spectrométrie d'émission atomique nous a permis d'étudier la décharge avec et sans pulvérisation. Comme la spectrométrie d'émission est l'étude de la radiation provenant d'une source, ce diagnostic a l'avantage de ne pas perturber la décharge. De plus, la spectroscopie est simple à mettre en place et procure directement de l'information sur la décharge. Par contre, cette information peut être difficile, voire impossible à interpréter sans l'aide d'une autre technique. En effet, l'intensité d'une raie dépend de plusieurs quantités comme la densité de l'espèce émettrice et la nature exacte des différents mécanismes d'excitation. Malgré ses limites, la spectrométrie s'est avérée être très utile pour comprendre le comportement du plasma et les espèces qui y sont présentes.

L'étude de la décharge seule nous permet de retrouver les résultats attendus lorsque la pression et la puissance micro-onde varient. Nous avons vu aussi qualitativement que la présence d'un porte-échantillon perturbe la décharge. En effet, les raies de l'argon neutre perdent près de la moitié de leur intensité lorsque le porte-échantillon est introduit dans le réacteur. Ceci peut être interprété comme résultant d'une diminution de la densité. Par ailleurs, l'utilisation d'une chambre

en acier inoxydable n'a pas d'influence sur les raies d'argon, ce qui nous laisse croire que le plasma est peu perturbé par cette chambre. Par contre, l'ajout de cette chambre s'est apparemment accompagné par l'introduction de contaminants.

La spectrométrie d'émission nous a aussi permis d'étudier la pulvérisation en mesurant le rayonnement provenant des espèces pulvérisées. L'apparition de raies du cuivre lors de l'application d'une tension de polarisation continue sur un échantillon de ce métal confirme qu'il y a effectivement pulvérisation par les ions du plasma. L'application d'une tension de polarisation semble être un facteur déterminant sur le taux de pulvérisation, ce à quoi on s'attendait. L'accroissement de cette tension fait augmenter la quantité de matière pulvérisée dans le plasma. En ce qui concerne l'aluminium, il est nécessaire d'appliquer à l'échantillon une tension de polarisation beaucoup plus forte que dans le cas du cuivre, ce qui semble indiquer, en accord avec la littérature, que le rendement de pulvérisation de l'aluminium est plus faible que celui du cuivre.

Nous avons observé que l'intensité du signal d'émission varie avec le temps. L'intensité des raies d'émission atomique est généralement maximale après 1 à 2 minutes.

La polarisation RF permet la pulvérisation d'échantillons métalliques et isolants. Par contre, ceci semble n'être possible que dans une chambre diélectrique. Après l'installation de la chambre en acier, aucune trace de pulvérisation fut détectée.

Dans le chapitre suivant, nous nous proposons de vérifier (ou d'infirmer) certaines hypothèses relatives aux phénomènes présents dans le plasma lors de la pulvérisation.

# 4 CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES

## 4.1 INTRODUCTION

L'insuffisance de la spectroscopie d'émission atomique à fournir suffisamment d'information pour comprendre les phénomènes observés lors de la pulvérisation nous a conduit à utiliser d'autres diagnostics. En particulier, l'étude des caractéristiques électriques du plasma peut donner une énorme quantité d'information qui reste inaccessible par les techniques spectroscopiques. Cette étude fait l'objet du présent chapitre.

La spectroscopie est considérée comme un diagnostic non-perturbateur, c'est-à-dire que le plasma n'est pas affecté par la prise de données. Ce n'est généralement pas le cas pour les diagnostics électriques qui perturbent le plasma. Par exemple, le fait de collecter un courant pour étudier le flux de particules chargées engendre un dépeuplement local en espèces chargées. Par ailleurs, l'injection d'une électrode dans un plasma entraîne une perturbation par l'apparition d'une gaine, comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Lors de la mise sur pied de méthodes de mesures électriques, il est essentiel de minimiser la perturbation apportée à la décharge de façon à ce que les quantités mesurées soient représentatives de la réalité. Dans le cas contraire, les quantités mesurées illustreront un état perturbé du système étudié et évidemment, l'intérêt de ces données sera moindre.

Dans ce chapitre, deux diagnostics seront présentés. Le premier est l'étude de la caractéristique courant / tension du porte-échantillon. Ceci n'est pas un diagnostic en tant que tel, mais plutôt l'étude d'informations provenant du circuit de polarisation. Cette méthode ne permet pas de calculer des valeurs quantitatives absolues, mais peut tout de même apporter des informations sur le flux d'ions frappant la surface de la cible.

La deuxième méthode est celle des sondes électrostatiques, aussi connues sous le nom de sondes de Langmuir. Ces sondes fonctionnent un peu comme le porte-échantillon : une tension est appliquée entre une électrode et la masse du réacteur de façon à ce qu'un courant soit collecté. La courbe résultante est en fait une caractéristique courant / tension, mais contrairement à la courbe recueillie à partir du porte-échantillon, divers modèles permettent de déterminer, entre autres, la température électronique et la densité électronique. Nous verrons que ces sondes permettent aussi

de déterminer le rapport de quantité de matière pulvérisée dans la décharge ainsi que la fonction de distribution en énergie des électrons.

Les résultats présentés dans ce chapitre seront comparés avec ceux obtenus au chapitre précédent et nous discuterons des causes possibles des différences entre les résultats. En premier lieu, nous décrirons en détail les méthodes utilisées pour l'acquisition des données et leur analyse.

## 4.2 CARACTÉRISTIQUES COURANT / TENSION DU PORTE-ÉCHANTILLON

### 4.2.1 Dépendance du courant sur la tension de polarisation

Nous avons étudié la polarisation en tension continue à la section 2.3.1. On a vu que lorsqu'une tension est appliquée à une surface en contact avec un plasma, un courant net peut être collecté. Dans un plasma comme le nôtre, la pression est suffisamment faible pour que l'on puisse supposer que les collisions dans la gaine soient négligeables. De plus, la dimension de la gaine est très inférieure à celle de l'électrode. Dans ces conditions, le courant collecté par les surfaces polarisées est limité par la charge d'espace et on peut appliquer la loi de Child-Langmuir (équation 39). On s'attend donc à ce que le courant soit proportionnel à une puissance de la tension de polarisation. Dans la relation de Child-Langmuir, on peut éliminer l'épaisseur de la gaine  $s$  en tenant compte de sa dépendance sur la chute de tension dans la gaine  $V_0$ , qui est approximativement égale à la tension de polarisation,  $V_{pol}$ . Cette dépendance est à peu près égale à la racine carré de  $V_0$ . Donc, de la relation de Child-Langmuir, on peut trouver le courant théorique qui s'exprimera comme :

$$I \approx CV^{1/2} \quad (57)$$

où  $C$  est une constante qui dépend de la surface de la cathode et de la densité du plasma à l'entrée de la gaine. On s'attend aussi à ce que la fraction croissante de matière pulvérisée perturbe d'autant plus le plasma que la tension de polarisation est élevée.



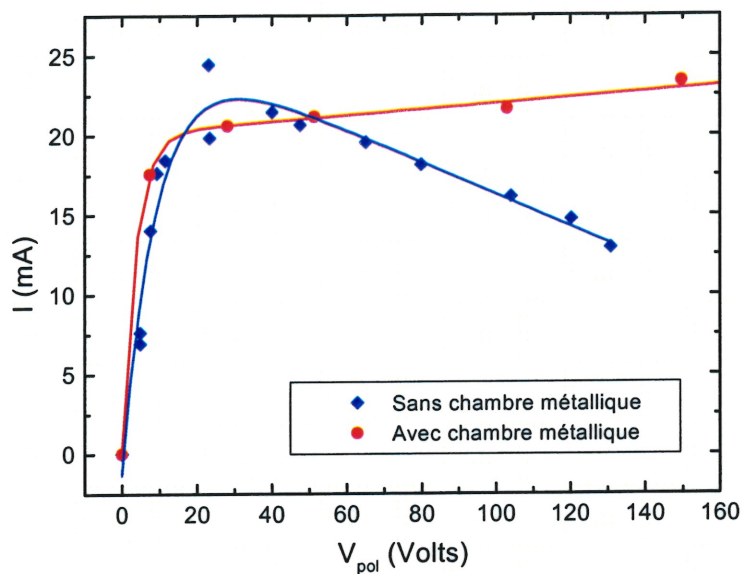


Figure 74 : Courant collecté par la cathode du porte-échantillon avec et sans chambre métallique. Conditions standards : 389 W, 2 mTorr, flux 5 ccm, PE-2 à 13 cm du début de la colonne. Échantillon de Cu. Les lignes ne servent que de guide pour l'œil.

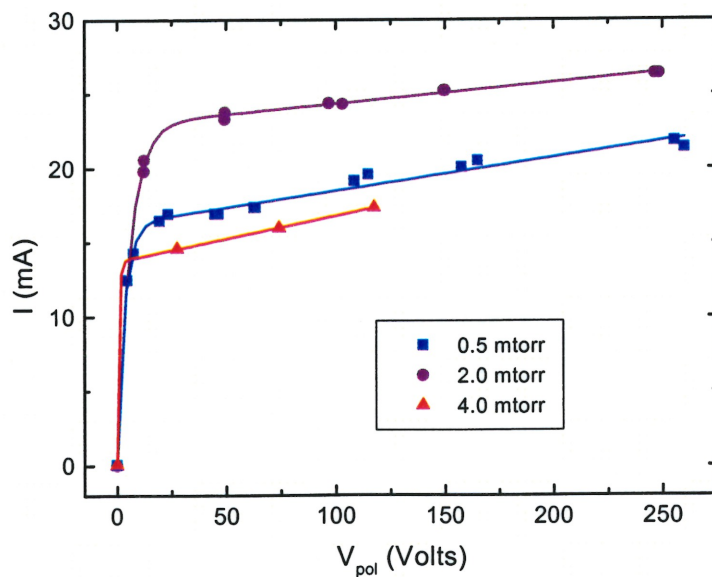


Figure 75 : Courant collecté par la cathode du porte-échantillon pour différentes pressions. Conditions identiques à la figure 74 avec chambre métallique.

La figure 74 illustre la dépendance typique du courant avec la tension de polarisation dans le cas de la pulvérisation du cuivre. La figure 75 montre une série de caractéristiques pour différentes pressions<sup>9</sup>. À basse tension, le courant augmente rapidement et de façon similaire pour les différentes conditions étudiées. À partir de 30 - 40 Volts, la montée abrupte fait place à un régime où l'augmentation se fait moins rapidement voire, en l'absence de chambre métallique, à une diminution du courant avec la tension. Dans tous les cas, ce second régime commence à 30 - 40 Volts et la variation de courant est alors linéaire avec la tension. À forte tension, tous les ions à l'intérieur de la gaine devant la cible sont capturés. Dans ces conditions, le courant est appelé courant de saturation ionique. Nous discuterons davantage du courant de saturation lorsque nous évoquerons les sondes de Langmuir. L'augmentation du courant de saturation ionique avec la tension pourrait correspondre à l'augmentation du volume de la gaine. Par contre, cette hypothèse ne peut expliquer pourquoi la présence ou l'absence de la chambre métallique introduit des différences dans la variation du courant.

À basse tension, dans le premier régime, nous avons déterminé que le courant est donné par la relation empirique suivante (déterminé des données de la figure 74) :

$$I = (4 \pm 1) V_{pol}^{(0.5 \pm 0.1)} \quad (58)$$

Le courant  $I$  est en milliampères alors que la tension de polarisation  $V_{pol}$  est en Volts. Les incertitudes sont assez grandes parce que ces valeurs ont été déterminées à l'aide d'un seul ensemble de données mais le lissage obtenu à partir d'autres séries de données produit le même résultat (à l'intérieur des incertitudes). La relation 58 est en accord avec les prévisions théoriques et on est même porté à croire que le courant est limité par la charge d'espace dans ce premier régime.

À des tensions supérieures, le courant n'est plus en accord avec la loi de Child-Langmuir et le courant ne semble plus limité seulement par la charge d'espace. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ceci. Premièrement, on peut invoquer l'apparition du redépôt d'atomes pulvérisés. En effet, à mesure que le flux d'atomes pulvérisés augmente, la probabilité macroscopique de collisions entre les ions d'argon et les atomes métalliques augmente si bien que la gaine devient de plus en plus collisionnelle. Le résultat net de ces collisions est la baisse de l'énergie cinétique des ions et donc, une baisse du courant. Par ailleurs, les ions frappant la cible engendrent des électrons secondaires qui pourront dans un premier temps créer une charge d'espace diminuant la chute de tension dans la gaine.

La première hypothèse ne peut cependant pas expliquer pourquoi il y a une différence dans la pente dans le second régime lorsque qu'il y a ou non une chambre métallique. Peut-être ceci serait

---

<sup>9</sup> L'effet de la pression sera étudié à la section suivante.

imputable à la présence d'impuretés additionnelles. L'afflux d'électrons secondaires pourrait toutefois être accru par les collisions des ions avec les parois latérales. Une autre hypothèse que nous pouvons proposer est la contribution au courant de la surface de la chambre, qui est à la masse. Sans cette chambre, les courants ionique et électronique ne peuvent circuler qu'entre les électrodes du porte-échantillon, alors que la grande surface de la chambre métallique peut servir d'électrode additionnelle et peut collecter un courant électronique. Nous avons en effet observé que la surface des électrodes en contact avec le plasma détermine en partie le courant collecté par celles-ci. Ceci fut déterminé en comparant les courants collectés par les différents porte-échantillons testés.

#### 4.2.2 Dépendance du courant avec la pression

Nous avons remarqué à la figure 75 qu'au dessus d'une dizaine de Volts, le courant variait en fonction de la pression. Cette dépendance s'avère être assez complexe. Les figures 76 et 77 montrent le courant en fonction de la pression respectivement lors de la pulvérisation du cuivre et de l'aluminium. Dans les deux cas, la tension est choisie de façon à se situer dans le deuxième régime de courant. Il est important de noter qu'à basse pression ( $< 0.5$  mTorr), les mesures de courants sont peu reproductibles et par conséquent moins fiables à cause d'une plus grande instabilité de la décharge. Les mesures de pressions sont aussi moins fiables à cause de la perturbation des jauges par le champ magnétique. L'incertitude sur la pression est estimée à 20% même lorsque mesurée sans champ. Cette incertitude est principalement attribuable à la déviation typique aux jauges capacitives.

On note sur les deux courbes que le courant atteint un maximum à  $2.5 \pm 0.5$  mTorr. Un tel maximum a été observé lors de la gravure du platine par pulvérisation RF [119] et aussi sur la figure 75. Il est aussi intéressant de noter qu'à la figure 66, l'intensité de la raie ionique de l'aluminium présente un léger maximum à peu près à cette pression. Le maximum de courant peut être attribué à deux phénomènes. D'une part, l'augmentation avec la pression de la densité du plasma contribue à accroître le flux. D'autre part, la gaine devant la cathode du porte-échantillon devient de plus en plus collisionnelle, ce qui diminue le flux ionique atteignant l'échantillon et par conséquent le courant. Enfin, il faut mentionner que le flux est déterminé par la densité ionique au bord de la gaine et que celle-ci n'est pas nécessairement égale à la densité dans le corps du plasma. Il est probable que ces différents facteurs s'additionnent pour créer cette dépendance particulière du courant avec la pression. À ce point, ni la densité électronique ni la température électronique n'ont été mesurées et le comportement avec la pression de ces quantités est une simple extrapolation des travaux de St-Onge sur une décharge similaire sans pulvérisation ni même la présence d'un porte-échantillon [70]. Il est donc important de ne considérer le modèle précédent que comme une hypothèse.

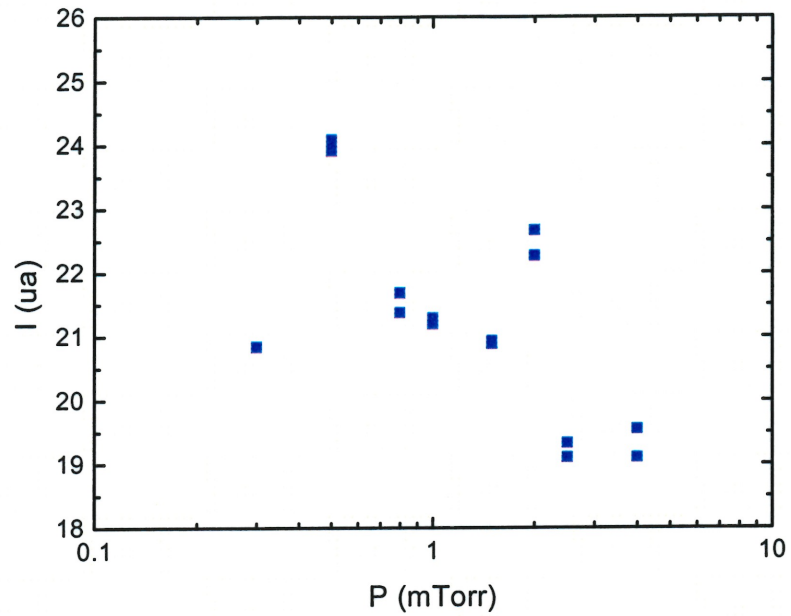


Figure 76 : Courant collecté par le porte-échantillon en fonction de la pression lors de la pulvérisation d'un échantillon de cuivre. Conditions identiques à la figure 74 sauf  $V_{pol} = 110 \pm 10$  Volts.

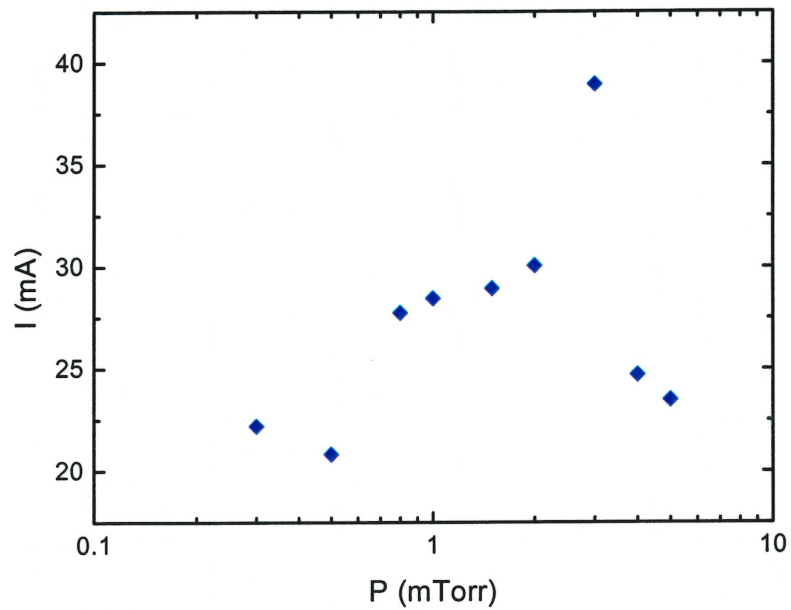


Figure 77 : Courant collecté par le porte-échantillon en fonction de la pression lors de la pulvérisation d'un échantillon d'aluminium. Conditions identiques à la figure 74 sauf  $V_{pol} = 545 \pm 20$  Volts.

### 4.2.3 Estimation du taux de pulvérisation à l'aide des données spectroscopiques

Nous avons déjà mentionné qu'il était difficile de séparer l'effet de la contribution de la température électronique et la densité du plasma à l'émission des raies atomiques. L'intensité de l'émission atomique des espèces pulvérisées est en effet reliée indirectement à  $T_e$  et  $n_e$ . À partir des mesures de courant, on peut se défaire de la contribution de la densité sur l'intensité des raies d'émission. L'intensité des raies d'émission des atomes pulvérisés est donnée par la relation de proportionnalité suivante :

$$I_\lambda \propto \Gamma_{eff} \Pi F(T_e) \quad (59)$$

où  $\Gamma_{eff}$  est le flux effectif de particules chargées sur la cible,  $\Pi$  est le taux de pulvérisation et  $F(T_e)$  est le taux d'excitation de l'espèce pulvérisée observée. Cette dernière quantité, nous l'avons vu au chapitre 3, dépend de la distribution en énergie des électrons et de la section efficace d'excitation par impact électronique (en supposant que ce mécanisme soit le seul important) et peut s'écrire comme :

$$F(T_e) = n_p \langle \sigma v \rangle = n_p \int_0^\infty \sigma v f_e(v) (4\pi v^2) dv \quad (60)$$

où  $n_p$  est la densité de l'espèce pulvérisée,  $\sigma$  est la section efficace d'excitation par impact électronique et  $f_e(v)$  est la distribution en vitesse des électrons. Par ailleurs, le courant collecté par la cathode du porte-échantillon est directement proportionnel au flux  $\Gamma_{eff}$ . Donc, si l'on divise l'intensité d'émission par le courant, on obtient une quantité ne dépendant que du taux de pulvérisation et du taux d'excitation. Si l'on choisit des transitions dont le niveau supérieur a une énergie voisine de l'énergie moyenne de la distribution en énergie des électrons et que ce niveau est principalement peuplé par impact électronique sur le niveau fondamental, le taux d'excitation ne sera que peu sensible aux variations de température électronique et le rapport  $I_\lambda/I$  sera alors à peu près proportionnel au taux de pulvérisation.

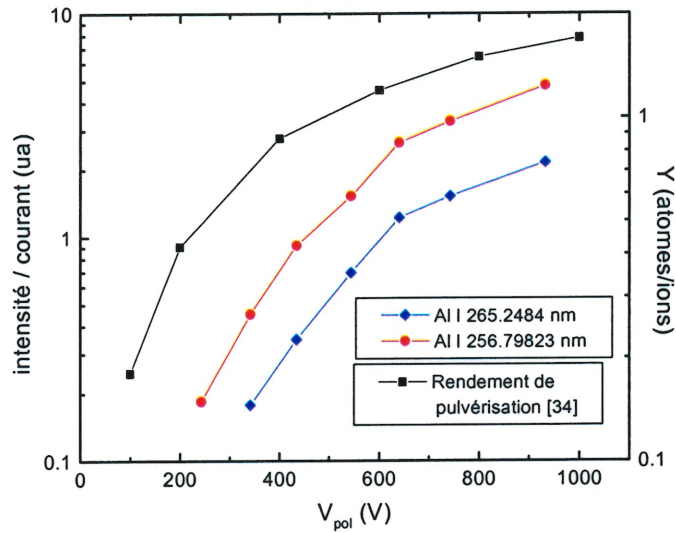


Figure 78 : Rapport de l'intensité des raies à 256.8 nm et 265.2 nm avec le courant collecté par la surface de l'échantillon qui est placé sur la cathode du porte-échantillon comparé avec le rendement de pulvérisation [34]. Conditions habituelles : puissance micro-onde, 389 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; porte-échantillon PE-2 à 13 cm du lanceur d'onde; spectromètre de 320 mm de focale.

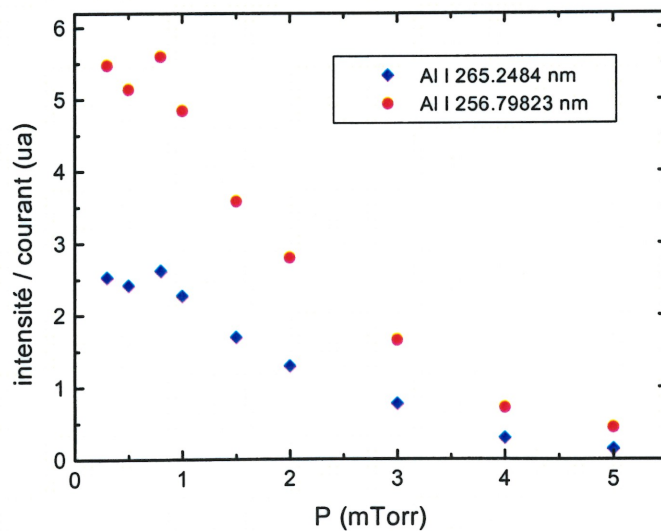


Figure 79 : Rapport de l'intensité de la raie de l'aluminium neutre à 265.2 nm avec le courant collecté par la cathode du porte-échantillon. Conditions habituelles : Tension appliquée par le générateur, 600 V (tension de polarisation moyenne, 550 V).

Les figures 78 et 79 montrent le rapport de l'intensité de raies d'Al I sur le courant en fonction respectivement de la tension de pulvérisation et de la pression. Les raies choisies ont un niveau supérieur de 4.67 eV pour la raie à 265.2 nm et 4.83 eV pour la raie à 256.8 nm et par conséquent, on supposera que le rapport  $I_{\lambda}/I$  est à peu près proportionnel au taux de pulvérisation. En premier lieu, on remarque sur la figure 78 que le comportement de  $I_{\lambda}/I$  est identique (à l'intérieur des incertitudes qui sont de l'ordre 15%) pour les deux raies. De plus, le taux de pulvérisation varie de manière à peu près exponentielle pour les basses tensions. À titre de comparaison, nous avons tracé le rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie (en V) pour l'aluminium bombardé par des ions argon [34]. On remarque que le taux de pulvérisation effectif calculé varie bien comme le rendement de pulvérisation  $Y$ . Ce résultat qui semble étonnant est une conséquence de la faible variation à haute tension du flux d'ions sur la cible (visible à la figure 74 pour des tensions supérieures à 40 - 50 V). Le taux de pulvérisation, qui dépend de ce flux et du rendement est donc essentiellement proportionnel à  $Y$ .

La variation du rapport  $I_{\lambda}/I \approx Y$  avec la pression (figure 79) montre une diminution monotone au dessus de 0.75 mTorr. Si l'on admet, conformément à ce qu'on vient de mentionner, que  $I_{\lambda}/I$  est proportionnel au taux de pulvérisation, la figure 79 indique que ce taux diminue quand la pression augmente. Ceci peut s'expliquer par deux facteurs : (i) la diminution du flux d'ions conséquemment à l'accroissement de la fréquence de collisions dans la gaine et (ii), le redépôt de matière pulvérisée dont on s'attend à ce qu'il croisse avec la pression.

## 4.3 ÉTUDE DU PLASMA PAR SONDE ÉLECTROSTATIQUE

Nous avons vu à la section précédente qu'à la manière de la spectroscopie d'émission atomique, les caractéristiques courant / tension du porte-échantillon ne donnent qu'une partie de l'information. Pour interpréter la dépendance de  $I_{\lambda}$  et de  $I$  sur les paramètres du plasma, il est nécessaire de connaître la densité électronique du plasma,  $n_e$ , et la température électronique,  $T_e$ . Les sondes électrostatiques constituent une méthode de diagnostic permettant de mesurer ces quantités.

### 4.3.1 Description des sondes électrostatiques

La sonde électrostatique, aussi connue comme sonde de Langmuir, fut un des premiers outils employés pour l'étude des plasmas. Sa forme la plus simple est celle d'un fil conducteur introduit dans le plasma, dont on enregistre la caractéristique courant / tension de façon similaire au porte-échantillon. En général, on polarise la sonde de façon à ce que l'on puisse mesurer un courant

complètement attribuable aux ions (saturation ionique) et à l'opposé, un courant uniquement électronique (saturation électronique). Entre ces deux extrêmes, se trouve une transition dont la forme est fortement corrélée à la distribution en énergie des électrons. La rencontre entre cette région de transition et la saturation électronique est plus ou moins brusque. Ce changement de pente est souvent appelé le *coude* ou *knee* en anglais (curieusement, la traduction de *knee* est plutôt genou). Le potentiel correspondant à ce coude est appelé potentiel du plasma et le courant correspondant courant thermique électronique.

Le diagnostic de sonde est l'un des plus utilisés en physique des plasmas. Toutefois, l'interprétation des caractéristiques de sonde est souvent délicate, surtout dans une situation comme la nôtre où un champ magnétique est imposé. Les ouvrages décrivant les sondes de Langmuir sont nombreux [120 - 123] (et articles en référence).

#### 4.3.1.1 Théorie des sondes électrostatiques

Avant d'entrer dans les détails de la théorie, il est important d'étudier l'influence du champ magnétique sur le courant collecté par une électrode. En effet, la présence d'un champ magnétique influence considérablement les mécanismes de collection du courant, ce qui nécessite de prendre certaines précautions.

L'exploitation de la caractéristique de sonde pour les potentiels  $V$  supérieurs au potentiel du plasma (c'est-à-dire dans la région de saturation électronique), où seuls des électrons sont collectés, devient plus difficile en présence d'un champ magnétique. Les électrons étant confinés dans un mouvement hélicoïdal autour des lignes de champ, leur diffusion effective dans la direction perpendiculaire à ces lignes est réduite. Pour des champs élevés, ils ne peuvent atteindre la surface de la sonde que suivant une direction, ce qui entraîne évidemment une baisse du courant collecté. Il existe quelques modèles décrivant le fonctionnement des sondes de Langmuir en présence d'un champ magnétique [120, 124, 125], mais ces modèles sont loin d'être complets. En pratique, on évitera donc d'utiliser le courant de saturation électronique collecté par une sonde en présence de champ magnétique surtout lorsque le rayon de giration cyclotronique (ou rayon de Larmor) de l'électron est comparable ou inférieur au rayon de la sonde. Dans le cas des ions, les effets du champ magnétique ne se font sentir qu'à des intensités plus élevées. Dans notre cas, les rayons de Larmor pour les électrons et les ions sont respectivement de l'ordre de 0.05 mm et 5 mm, tandis que la sonde utilisée a un rayon de 0.25 mm. Donc, nous pouvons donc exploiter de façon fiable le courant de saturation ionique mais par contre, le courant d'électrons est inexploitable. Par ailleurs, certains travaux ont indiqué que lors de l'utilisation d'une sonde cylindrique, les effets du champ magnétique sont diminués lorsque la sonde est positionnée perpendiculairement aux lignes de champ magnétique [126, 127] parce que la surface collectrice de la sonde est exposée aux charges se déplaçant parallèlement au champ magnétique.

Dans les plasmas à basse pression, la température des ions est généralement très inférieure à la température des électrons. Dans ces conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique, le



courant de saturation ionique, noté  $I_+$  (défini par le courant collecté à des polarisations très négatives par rapport au potentiel du plasma) est approximativement proportionnel à  $n_i \sqrt{T_e/m_i}$ , avec la notation habituelle :  $n_i$  est la densité ionique,  $T_e$  est la température électronique et  $m_i$  la masse des ions. Ce résultat est intéressant puisque le courant de saturation ionique dépend non pas de  $T_i$  mais plutôt de  $T_e$  [97]. Ainsi, pour obtenir la densité ionique, il nous suffit de connaître  $T_e$ .

En l'absence d'un champ magnétique et dans les situations où la fonction de distribution d'énergie des électrons est maxwellienne, on peut déterminer la température électronique à partir de la caractéristique de sonde. En polarisant la sonde très négativement par rapport au potentiel du plasma, les électrons sont repoussés par celle-ci. En diminuant le potentiel répulsif, les électrons les plus énergétiques seront collectés jusqu'au potentiel du plasma, où tous les électrons dont la trajectoire intercepte la sonde sont collectés. Cette partie de la courbe, appelée région de transition ou de retardement, suit une fonction exponentielle et, lorsqu'elle est tracée sur une échelle semi-logarithmique, sa pente est égale à  $-1/T_e$ . Si la distribution n'est pas maxwellienne, le concept de température électronique ne s'applique plus. L'analyse de la courbe de sonde fournit alors une énergie moyenne des électrons.

En présence d'un champ magnétique, la situation est différente. Le courant d'électrons étant réduit par le mouvement cyclotronique, cela peut rendre inexploitable la région de transition de la caractéristique de sonde. Les électrons les plus rapides, qui ont un rayon de Larmor plus grand seront les moins affectés. Ceci se traduit par un arrondissement du coude de la caractéristique. Toujours sur un graphique semi-logarithmique, cette partie de la région de transition peut demeurer linéaire et par conséquent, rester exploitable pour la détermination de  $T_e$ . En revanche, la détermination du potentiel du plasma, qui se trouve à la rencontre de la région de transition et la région de saturation électronique demeure empreinte d'une plus forte incertitude à moins que la région de transition ne soit très linéaire. Les figures 80 et 81 montrent une caractéristique de sonde cylindrique typique avec respectivement une échelle linéaire et semi-logarithmique. On remarque la présence du coude identifiant le potentiel plasma,  $\Phi_p$ , et le courant de saturation électronique,  $I_-$ . Comme c'est habituellement le cas pour les sonde cylindriques, on remarque que plutôt qu'être constant, le courant de saturation électronique est à peu près linéaire avec la tension de la sonde. Ceci s'explique par la croissance des dimensions de la gaine de la sonde et par conséquent, une augmentation de la surface effective de collection.

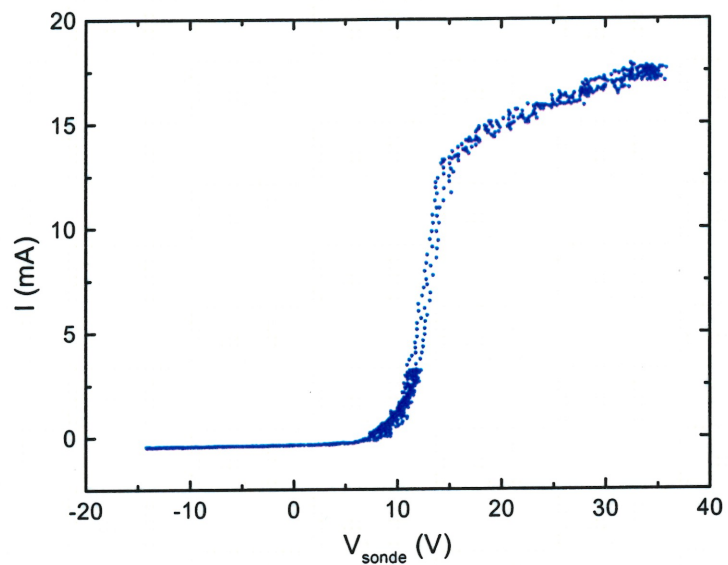


Figure 80 : Courbe caractéristique de sonde typique pour la décharge seule. Puissance micro-onde, 389 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; chambre d'acier; pas de porte-échantillon.

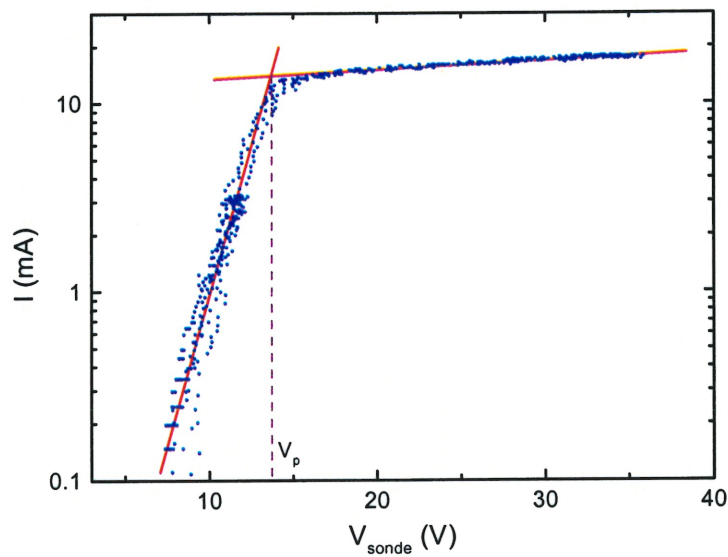


Figure 81 : Courbe caractéristique de sonde typique pour la décharge seule, échelle semi-logarithmique. Conditions identiques à la figure 80.

La masse ionique pour un plasma d'argon seul en présence d'ions une fois ionisés est de 40 uma. Par contre, lors de la pulvérisation de solides, la situation peut devenir plus complexe. En effet, à mesure que la concentration de matière pulvérisée augmente dans la décharge, le flux d'ions frappant les surfaces polarisées devient progressivement riche en ions de la même composition. La masse ionique à prendre en compte dans le calcul de la densité à partir du courant de saturation ionique n'est donc plus simplement la masse de l'argon, mais plutôt, une masse moyenne des ions frappant la sonde. Comme la fraction d'ions provenant de la cible n'est pas connue *a priori*, cette masse moyenne ne peut être prise en compte lors du calcul de  $n_i$ . En prenant comme masse ionique la masse de l'ion argon, on commet donc une erreur qui augmente à mesure que la concentration de matière pulvérisée augmente dans la décharge. Dans le cas du cuivre ( $m_{Cu^+} = 63.546$  uma), l'erreur sur la densité (si le courant ionique net est constant) fait de sorte que la densité est sous-estimée alors que pour l'aluminium ( $m_{Al^+} = 26.982$  uma), la densité sera surestimée. La figure 82 illustre ce fait en montrant pour différents pourcentages de matière pulvérisée, la différence normalisée entre la valeur réelle de la densité ionique et la valeur calculée en ne prenant compte que la masse de l'argon (rappelons que la densité ionique varie comme la racine carrée de la masse ionique). Nous devons donc tenir compte de cette incertitude lors de l'interprétation du résultat des mesures.

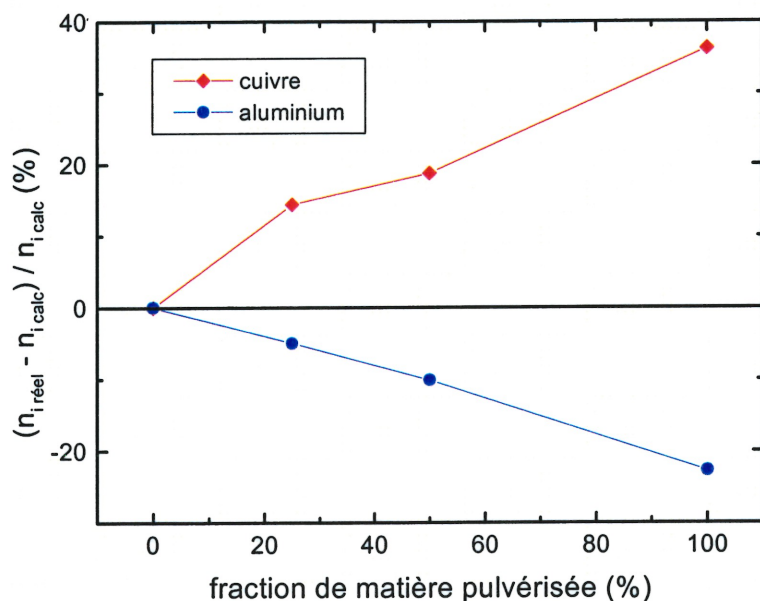


Figure 82 : Différence normalisée entre la valeur réelle de la densité ionique et la valeur calculée en ne prenant compte que la masse de l'argon pour le cuivre et l'aluminium.

### 4.3.1.2 Montage expérimental

Les sondes de Langmuir sont relativement simples tant conceptuellement que techniquement. Tel que mentionné précédemment, la sonde que nous utilisons est en fait un simple filament de platine. Mais la conception de sonde électrostatique utilisée au voisinage d'une source de pulvérisation s'avère plus difficile et pour cette raison, les sondes sont moins utilisées en pulvérisation que dans d'autres applications. Dans le cas de la pulvérisation de métaux, un *pont* peut se former lors du dépôt d'une couche métallique par pulvérisation de l'échantillon entre la pointe de la sonde et la masse de façon à créer un court-circuit. De plus, la surface de collection de la pointe peut être considérablement agrandie, ce qui est plus grave car ce problème peut passer facilement inaperçu, le courant, et par conséquent la densité, étant surestimé. Nous avons donc dû faire appel à un design non-conventionnel basé sur les travaux de Foster *et al.* [128, 129]. Ainsi, plutôt que d'utiliser un seul tube de silice ou de céramique pour isoler électriquement la pointe de la sonde de son support métallique, nous avons employé un ensemble de trois tubes coaxiaux. Le tube de plus petit diamètre étant en retrait de quelques millimètres par rapport à un autre tube de silice, il est pratiquement impossible qu'un dépôt se forme de façon à produire un court circuit ou un contact électrique faussant la mesure de courant, à moins bien sûr que la couche se déposant ne soit plus épaisse que l'espace de garde qui est d'environ 0.5 mm. Dans cette éventualité, les deux tubes de silice internes peuvent être retirés pour un nettoyage de la sonde. Nous avons observé que le flux de matière pulvérisé était assez anisotrope de sorte que la possibilité qu'un dépôt se forme entre le tube de garde et le fil de platine est négligeable.

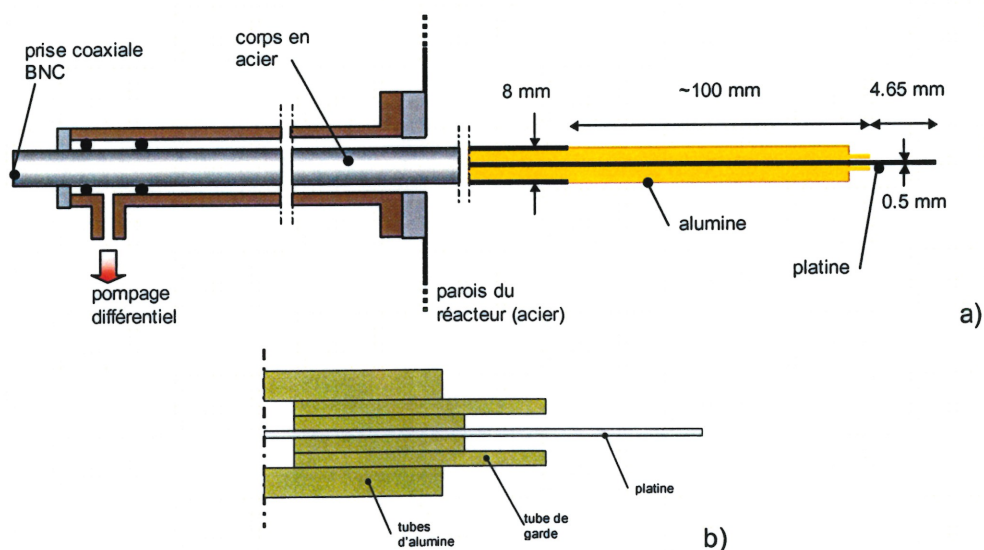


Figure 83 : Schéma de la sonde électrostatique. a) Montage général b) détails de la pointe avec bouclier prévenant la formation de dépôts.



La figure 83 montre le schéma du dispositif. Le fil de platine a un diamètre de 0.5 mm et une partie à découvert de 4.65 mm. Le platine est choisi pour son inertie chimique, mais aussi son excellente conductivité et sa résistance au bombardement électronique. La figure 83b) montre le détail de l'arrangement multitube prévenant les courts-circuits ou les erreurs de mesures de courant. Le corps de la sonde en acier peut être déplacé selon son axe si bien que la section dénudée du fil de platine, endroit où s'effectue la collection du courant, peut être placée à diverses positions radiales. Nous nous servons de cette possibilité pour mesurer des profils radiaux des caractéristiques du plasma. Pour que la sonde puisse être déplacée sans qu'il y ait introduction d'air dans la chambre, un système de joints toriques et de pompage secondaire (différentiel) est utilisé. Pour éviter de surcharger la pompe primaire principale et de contaminer la pompe à diffusion d'huile, une pompe mécanique indépendante est utilisée pour le pompage différentiel.

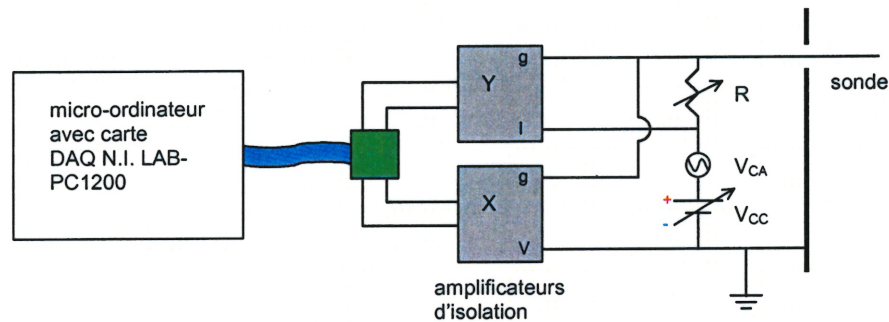


Figure 84 : Schéma du circuit électrique de la sonde et du système d'acquisition.

La sonde est introduite à partir du hublot supérieur de la chambre métallique et le corps de la sonde est placé perpendiculairement aux lignes de champ magnétique. La distance axiale entre la sonde et l'interstice de lancement de l'onde, qui correspond approximativement au début de la colonne de plasma est de 9.9 cm. Le corps de la sonde en acier est en contact électrique avec la paroi du réacteur qui est à la masse. Cette référence est particulièrement appropriée puisque l'anode du porte-échantillon est aussi en contact électrique avec cette masse. Le circuit électrique permettant la mesure du courant en fonction de la tension appliquée est illustrée à la figure 84. Le potentiel appliqué à la sonde varie continûment par l'application d'une tension sinusoïdale  $V_{CA}$  d'une fréquence d'environ 0.1 Hz. Cette fréquence est assez faible pour éviter l'apparition d'hystérésis dû à la capacitance de la sonde. À cette tension sinusoïdale, on superpose une tension continue  $V_{CC}$  permettant de décaler à volonté la sinusoïde de part et d'autre de  $V = 0$ . Ceci permet de balayer des tensions de  $-30$  à  $+30$  V. Le courant est déterminé à partir de la différence de potentiel lue aux bornes d'une résistance variable dont la valeur est mesurée avec une incertitude d'environ 0.1%. Un ordinateur isolé du circuit de sonde par un amplificateur d'isolation,

enregistre les tensions proportionnelles au potentiel appliqué à la sonde et au courant collecté. Comme la carte d'acquisition ne peut mesurer des tensions dont la valeur absolue dépasse 5 V, un diviseur de tension de 10x est intégré dans le circuit de sonde et la résistance variable est réglée de façon à ce que la tension proportionnelle au courant optimise la gamme dynamique sans jamais dépasser  $\pm 5$  V. Le nombre de points mesurés pour une courbe de sonde est fixé à 1000, ce qui donne un échantillonnage suffisant tout en limitant la durée d'une acquisition (qui dure environ 10 sec). Les régions ionique et électronique de la caractéristique sont mesurées en deux temps. Un délai entre les deux mesures est nécessaire pour changer la résistance variable. Ceci ne prend que 2 à 4 secondes, mais dans certains cas, ce délai est suffisamment long pour qu'une instabilité de la décharge se produise, engendrant ainsi une discontinuité entre les deux régions. Dans ce cas, la caractéristique est systématiquement rejetée et la mesure est répétée. Dans toutes les expériences, les caractéristiques sont mesurées au moins deux fois pour minimiser l'erreur statistique associée aux fluctuations du plasma.

À la suite de pulvérisation, la sonde se recouvre d'un dépôt. Une modification de la surface de la pointe par la présence d'impuretés peut s'accompagner d'une modification de la fonction de travail de la pointe de platine et ainsi, fausser les mesures de courant. Ceci se manifeste généralement par une courbe de sonde bruyante et la présence d'un hystérésis important. Pour cette raison, de même que lors de tout contact avec l'air, la sonde est nettoyée par bombardement électronique en appliquant une forte tension positive ( $\sim 30$  V). Les caractéristiques de sonde trop bruyantes pour être fiables ont été rejetées. Il a aussi été vérifié que la présence de dépôt, qui se fait seulement du côté face au porte-échantillon, ne cause ni augmentation du diamètre de la sonde, ni perturbation des mesures par une modification des propriétés de la pointe. En effet, même en présence d'un dépôt important de cuivre, aucun changement de diamètre supérieur à  $10 \mu\text{m}$  n'a pu être mesuré et le fait de pivoter la sonde de  $180^\circ$  sur son axe n'affecte pas les mesures (à l'intérieur des incertitudes de 10%).

#### 4.3.1.3 Méthode d'analyse

Une fois l'acquisition effectuée, la courbe est analysée. Afin de minimiser le temps associé à cette procédure, un programme a été développé pour cette tâche<sup>10</sup>. La procédure d'analyse est la suivante : à partir de la région de saturation ionique, on détermine l'équation d'une droite correspondant à la contribution des ions au courant. Le courant ionique est ensuite soustrait de façon à isoler la contribution électronique au courant. Tel que mentionné ci-dessus, la température électronique est déterminée à partir de la région de transition entre les deux saturations. Le potentiel plasma est déterminé de l'intersection des droites décrivant la région de transition et la saturation électronique. Ceci est illustré à la figure 81 dans ce cas particulier, le potentiel plasma étant d'environ 14 V. Le potentiel flottant correspond quant à lui à un courant nul.

---

<sup>10</sup> Le programme utilisé est Svisual2 version 4.4.

La détermination de la densité nécessite un certain nombre d'hypothèses. Lorsque la gaine est épaisse (longueur de Debye beaucoup plus grande que le rayon de la sonde), la méthode dite *orbitale* donne des résultats satisfaisants. Élaboré par Langmuir et Mott-Smith [130], cette théorie n'est cependant pas applicable en présence d'un champ magnétique. De plus, elle ne tient pas compte de l'existence de la pré-gaine. Bohm *et al.* [97] ont pris la pré-gaine en compte, mais ne traitent pas la distribution de potentiel dans la gaine, ni l'accroissement de l'épaisseur de cette gaine à mesure que la tension de polarisation croît. La méthode numérique de Laframboise [131] qui résout l'équation de Poisson est souvent utilisée [70, 132], mais nous privilégions plutôt la méthode dite ABR (pour Allen, Boyd, Reynolds) [133]. Cette préférence est attribuable à une meilleure estimation de la densité. En effet, la méthode de Laframboise peut parfois surestimer  $n_e$ . L'utilisation de la méthode ABR présuppose que les conditions suivantes soient remplies : effet peu important du champ magnétique, gaine non-collisionnelle, rapport de température ionique sur électronique  $T_i/T_e$  de 0.1. Ces conditions sont à peu près respectées dans nos conditions.

La théorie de Laframboise est essentiellement une résolution numérique de l'équation de Poisson. La théorie ABR prédit, en supposant quelques hypothèse, que le courant de saturation ionique est donnée par la solution, de l'équation suivante :

$$\eta^{1/2} \xi^2 \left[ \exp(-\eta) + 2 \left( \frac{d^2 \eta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\eta}{d\xi} \right) \right] = \frac{I_+}{I_\lambda} \quad (61)$$

où  $\eta = e\Phi/kT_e$ ,  $\xi = r/\lambda_D$ ,  $I_\lambda = (kT_e)^{3/2}/e(2m_i)^{1/2}$ ,  $r$  est la position radiale par rapport à la sonde. Cette équation différentielle peut-être résolue numériquement. Moyennant certaines approximations et en négligeant les dimensions de la gaine, le courant de saturation ionique  $I_+$  peut s'écrire comme :

$$I_+ = 0.61 n_{ep} e \sqrt{kT_e/m_i} A_p \quad (62)$$

où  $n_{ep}$  est la densité électronique dans le corps du plasma, loin de toute perturbations,  $A_p$  est l'aire de la sonde. Dans notre programme d'analyse, une solution numérique de l'équation 61 est utilisée plutôt que la solution approximative (éq. 62).

### 4.3.2 Calcul de la fonction de distribution en énergie des électrons

Une autre quantité pouvant être extraite de la caractéristique de sonde est la fonction de distribution en énergie des électrons. Cette quantité, on l'a vu à maintes reprises est d'une importance capitale. La fonction de distribution en énergie des électrons,  $g_e(E)$ , influence pratiquement toutes les réactions dans un plasma à haute densité et basse pression. En effet, les taux d'excitation et d'ionisation par impact électronique sont fonction de  $g_e(E)$ . Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer cette distribution, une d'elles étant l'analyseur à grille. La

fonction  $g_e(E)$  peut aussi être extraite de la région de transition de la courbe de sonde [134]. De la relation de Druyvesteyn [135],  $g_e(E)$  a pour expression :

$$g_e(E) = \frac{4}{e^3 A_p} \sqrt{\frac{m_e E}{2}} \frac{d^2 I_e}{dV^2} \quad (63)$$

où  $I_e$  est le courant électronique,  $E$  étant l'énergie des électrons définie comme :

$$E = e(V_p - V) \geq 0 \quad (64)$$

La deuxième dérivée du courant électronique peut être déterminée par différentiation numérique. Comme les méthodes de différentiation numérique sont très sensibles au bruit sur les données initiales, les fonctions de distribution en énergie des électrons déterminées par cette méthode sont souvent très bruyantes, particulièrement à haute énergie où le courant électronique est petit, bien que cette région soit de grande importance par son influence sur l'ionisation et l'excitation de l'argon. Le traitement numérique que nous avons employé nécessite des techniques de lissage de données [136]. Ces lissages se font avant et après chacune des dérivées. Le degré de lissage est choisi de façon à ce que la structure fine de la distribution ne soit pas complètement effacée, mais il est néanmoins impossible avec cette méthode d'obtenir des courbes très détaillées. Malgré tout, les fonctions de distributions ainsi déterminées nous seront très utiles pour la compréhension des différents phénomènes présents lors de la pulvérisation de métaux dans la décharge.

### 4.3.3 Étude de la décharge

Tel que nous l'avons fait lors de l'étude spectroscopique, nous avons examiné la décharge sans la pulvérisation dans différentes conditions. Dans un premier temps, ceci permet de situer les caractéristiques de notre réacteur par rapport à celles d'autres décharges.

Sauf mention du contraire, la pression est de 2 mTorr, le flux d'argon de 5.0 sccm, la puissance micro-onde de 389 W et quand il est présent, le porte-échantillon situé à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface. La sonde est positionnée à 9.9 cm de l'interstice de lancement, soit à 2.6 cm de la surface de l'échantillon à pulvériser. Toutes les mesures de sondes sont prises dans la chambre métallique.

#### 4.3.3.1 Influence de la pression

L'influence de la pression sur la température est illustrée sur la figures 85. On remarque que  $T_e$  diminue lorsque la pression augmente, ce qui a été observé par St-Onge dans des conditions



similaires [70] et par Paranjpe *et al.* [137]. Cette décroissance est une conséquence du fait que ce magnétoplasma d'argon est contrôlé par la diffusion.

La dépendance de la densité sur la pression est illustrée sur la figure 86. On observe que  $n_e$  augmente avec la pression sauf à basse puissance où la densité demeure à peu près constante. Cette augmentation de  $n_e$  avec la pression est en accord avec la littérature [70, 138, 139] et traduit une amélioration du bilan de puissance (paramètre  $\theta$ ) résultant de la diminution de  $T_e$  (donc de  $\nu_i$ ).

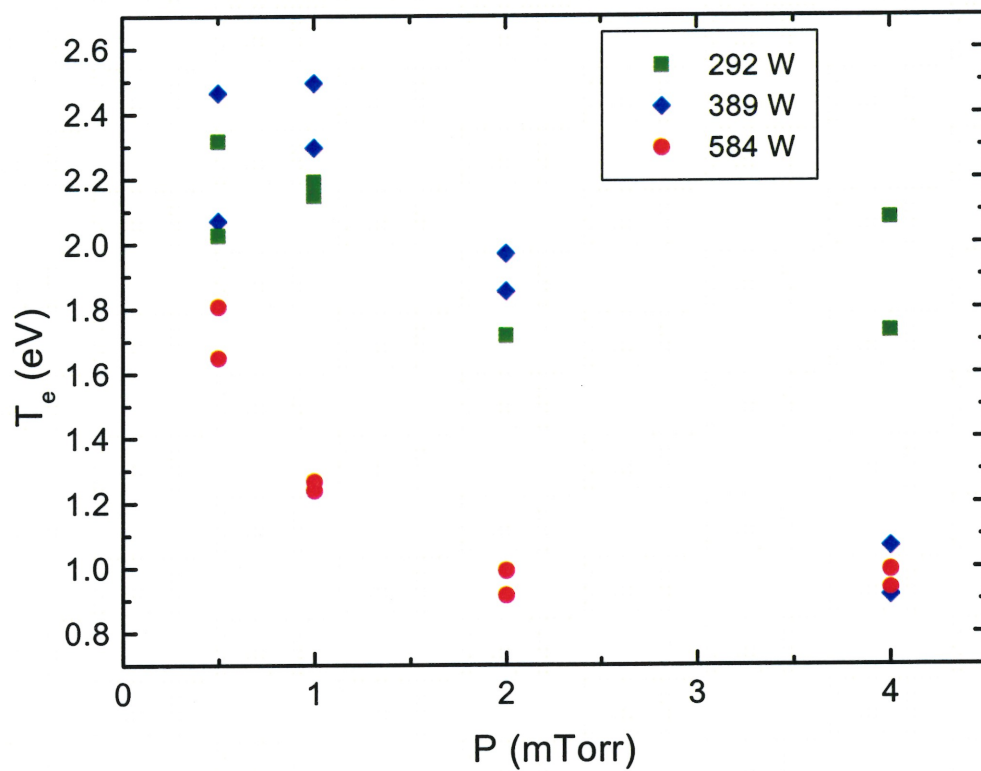


Figure 85 : Température électronique sur l'axe du plasma en fonction de la pression pour différentes puissances micro-ondes. Position axiale : 9.9 cm. Flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon.

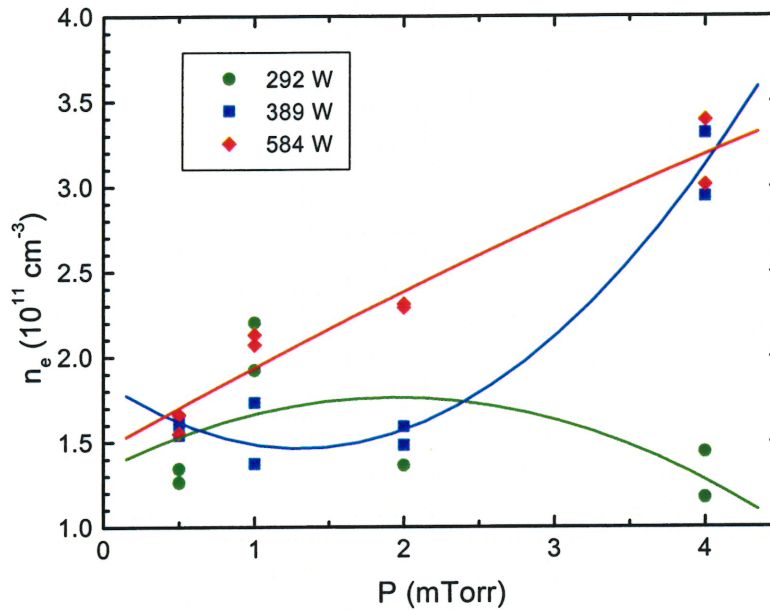


Figure 86 : Densité électronique sur l'axe en fonction de la pression pour différentes puissances micro-ondes. Position axiale : 9.9 cm. Flux d'argon 5.0 sccm, sans porte-échantillon.

Nous remarquons que le cas d'une puissance micro-onde de 292 W semble assez atypique. En premier lieu, il est important de noter qu'à basse puissance, la décharge est moins stable de sorte que les mesures ont un degré d'incertitude plus élevé (de l'ordre de 25% par rapport à 10% pour les autres séries). Cependant, il faut noter que les mesures de sonde sont locales et ne traduisent pas nécessairement le comportement global du plasma.

La figure 87 montre une fonction de distribution en énergie des électrons déterminée à partir d'une courbe de sonde par la méthode décrite à la section 4.3.2.2. La distribution est presque maxwellienne pour les énergies inférieures à 10 eV. La méthode de calcul ne permet pas d'affirmer si les petites oscillations dans cette région sont ou non des artefacts. Le maximum local autour de 12 eV est probablement dû à la méthode parce que sa structure n'est pas reproductible. Par ailleurs, au dessus de 10 eV, la distribution s'écarte d'une maxwellienne pour diminuer assez rapidement. Il est intéressant de noter l'influence de la pression sur la distribution en énergie des électrons. La figure 88 montre quatre distributions déduites de courbes de sonde mesurées à 0.5, 1.0, 2.0 et 4.0 mTorr. On remarque qu'à mesure que la pression augmente, la pente devient de plus en plus grande (en valeur absolue). Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats des calculs de température illustrés à la figure 86 où nous avons montré que  $T_e$  diminue quand la pression

décroît. On remarque que dans tout les cas, le corps de la distribution s'écarte peu d'une maxwellienne.

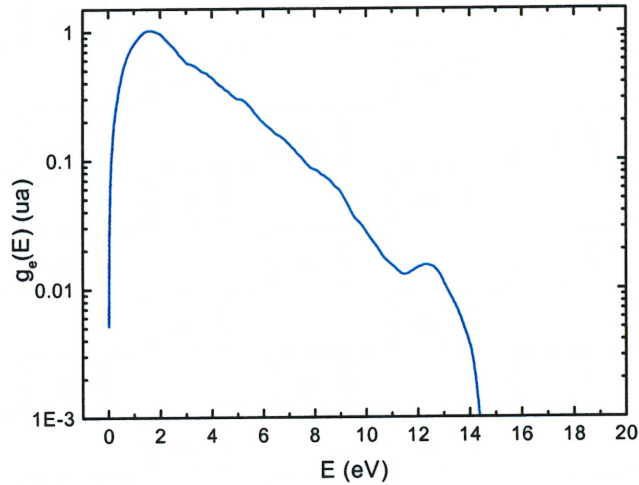


Figure 87 : Fonction de distribution en énergie des électrons. La courbe à été normalisée par rapport au maximum de la distribution. Conditions : 2.0 mTorr; flux d'argon 5.0 sccm; 389 W; sans porte-échantillon.

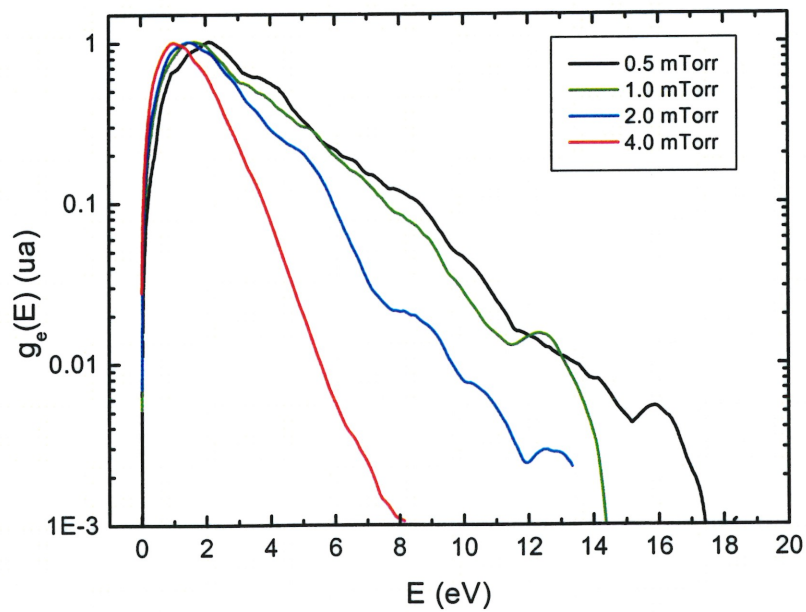


Figure 88 : Fonction de distribution en énergie des électrons. Les courbes ont été normalisées par rapport au maximum de chaque distributions. Conditions : flux d'argon 5.0 sccm; 389 W; sans porte-échantillon.

### 4.3.3.2 Influence de la puissance

Nous avons également étudié l'influence de la puissance micro-onde sur la décharge tel qu'illustré sur la figure 89. On remarque que la température diminue généralement avec la puissance. Or, dans un plasma contrôlé par la diffusion, on s'attend à ce que  $T_e$  ne dépende pas de la densité électronique ou de la puissance. Nous pensons que la diminution observée est due au fait que la valeur de  $T_e$  mesurée est locale et ne représente donc pas une valeur moyenne.

Quant à la densité présentée sur la figure 90, on constate qu'elle augmente avec la puissance, conformément à nos attentes. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné,  $P_\mu = \theta N_e = \theta \bar{n}_e V$ . Dans le cas d'un plasma contrôlé par diffusion, on s'attend à ce que  $\theta$  soit constant (si  $P$  et  $B_0$  le sont). Par conséquent, si  $V$  demeure le même, toute augmentation de  $P_\mu$  entraîne celle de  $\bar{n}_e$ . En principe,  $\bar{n}_e$  devrait varier linéairement avec  $P_\mu$ . L'écart à la linéarité observé à 0.5 mTorr peut s'expliquer par le fait qu'on mesure une valeur locale de  $n_e$  et non sa valeur moyenne  $\bar{n}_e$ .

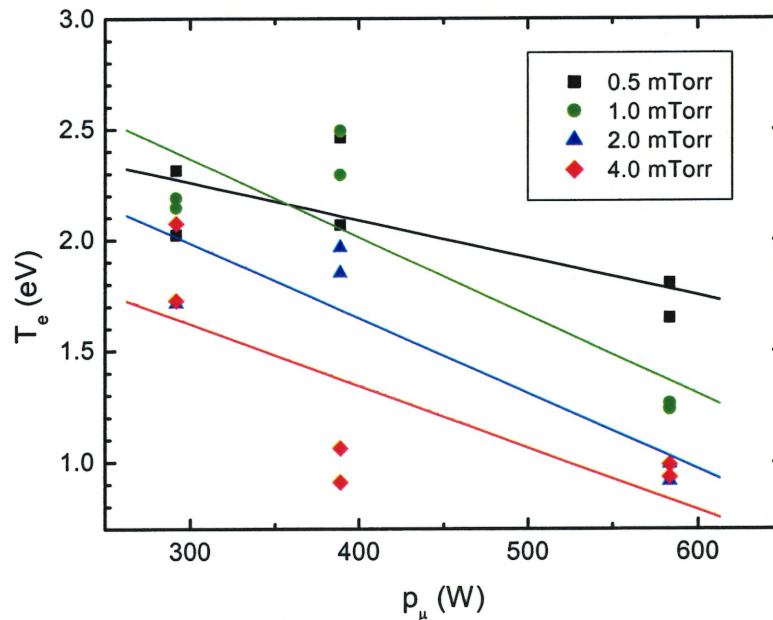


Figure 89 : Température électronique en fonction de la puissance micro-onde pour la décharge seule à différentes pressions. Conditions identiques à la figure 85.



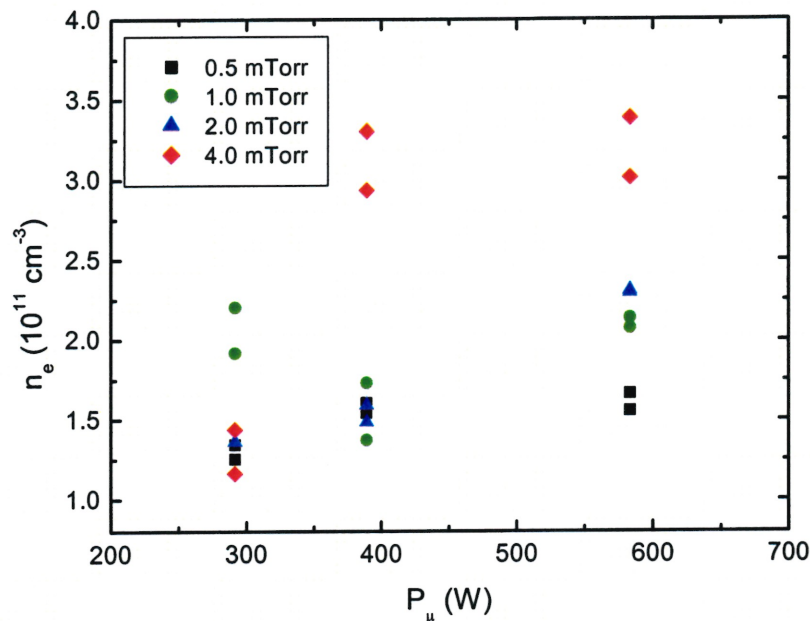


Figure 90 : Densité électronique en fonction de la puissance micro-onde pour la décharge seule à différente pression. Conditions identiques à la figure 85.

#### 4.3.3.3 Profils radiaux de $T_e$ et $n_e$

Les mesures précédentes ont toutes été prises en un point, soit sur l'axe du tube. Rappelons que la position axiale à laquelle les mesures sont effectuées se situe à 9.9 cm de l'interstice de lancement. De plus, ces mesures sont toutes prises à l'intérieur de la chambre d'acier inoxydable à une distance de 7.9 cm de l'extrémité du tube de silice fondue. La sonde utilisée permet cependant de mesurer des profils radiaux. L'incertitude sur la position radiale est d'environ 0.2 cm, mais comme la sonde a une longueur non nulle, il serait plus réaliste d'évaluer cette incertitude à 0.5 cm. De plus, il faut considérer une incertitude systématique sur la position radiale compte tenu de la difficulté de positionner le zéro absolu de la position radiale. L'incertitude totale sur la position de la sonde est donc évaluée à  $\pm 1$  cm

La figure 91 montre le profil radial de la température électronique. On remarque que celle-ci croît à partir de l'axe de la décharge pour atteindre un maximum à  $r \approx 7$  cm. Au delà, la température diminue brutalement. Ce type de profil est compatible avec celui produit par une onde de surface dont l'interface servant de support à la propagation se situe à environ 7 cm de l'axe. Il faut noter que cette position correspond au rayon du tube diélectrique dans lequel l'onde est initiée. On peut donc supposer que dans le tube diélectrique, la température est maximum très près de la paroi et que la structure du profil de température ne subit aucune modification au passage dans la chambre

métallique, même si celle-ci est de plus grand diamètre. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à cause du confinement magnétique, les électrons chauds générés près de la paroi diélectrique sont transportés beaucoup plus rapidement dans la direction axiale que dans la direction radiale.

La figure 92 présente le profil radial de la densité de particules chargée. On remarque que ce profil est assez semblable à celui de la température électronique. Ce résultat est assez surprenant car dans un plasma contrôlé par la diffusion, il est habituel que la densité présente un maximum sur l'axe de la décharge. Dans le cadre d'une modélisation unidimensionnelle du plasma, il est d'ailleurs impossible d'obtenir un maximum de densité ailleurs que sur l'axe. À l'évidence, il s'agit là d'un effet bidimensionnel tel que démontré dans le cadre d'un modèle simple [140, 93].

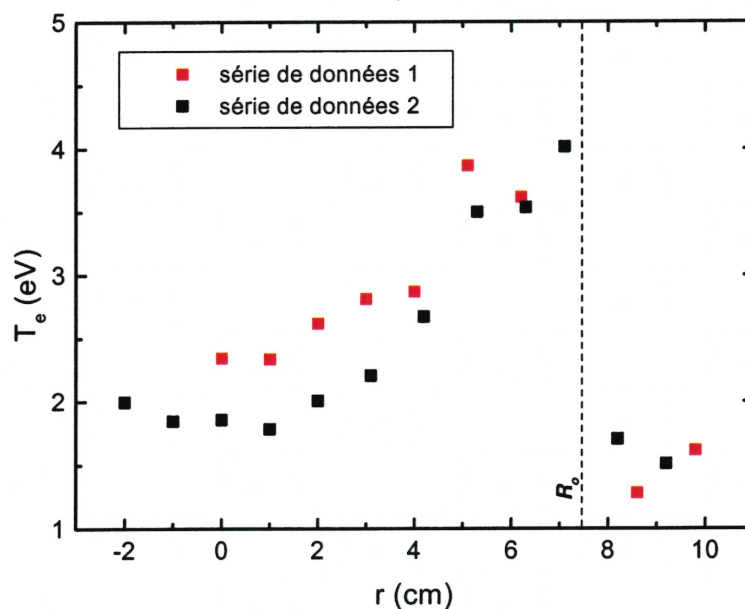


Figure 91 : Profil radial de la température électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions standards : Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; puissance micro-onde 389 W; porte-échantillon PE-2 à 12.5 cm.

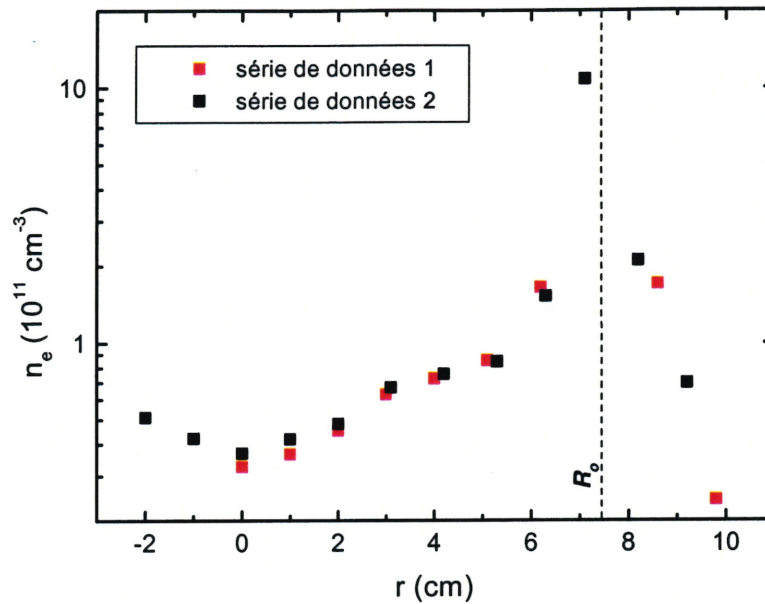


Figure 92 : Profil radial de la densité électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions identiques à la figure 91.

Dans ce contexte, on fait l'approximation que l'ionisation a lieu sur un anneau infiniment mince de rayon  $R_o$ , de sorte que la fréquence d'ionisation  $\nu$  peut être représentée comme une distribution de Dirac,  $\nu(R_o)\delta(r - R_o)$ . On suppose aussi que la variation axiale de  $\nu$  est négligeable. On peut donc écrire l'équation de diffusion en coordonnées cylindriques sous la forme :

$$D_{\parallel} \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + D_{\perp} \left( \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \nu_o^i \delta(r - R_o) = 0 \quad (65)$$

où  $n$  est la densité du plasma (la notation  $n_e$  est temporairement abandonnée pour alléger la notation),  $\nu_o^i$  est la fréquence d'ionisation en  $R_o$ ,  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  sont les coefficients de diffusion dans la direction parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. Cette équation peut être résolue par une méthode de séparation des variables. Le premier terme peut être remplacé par  $-\lambda^2 n$  où  $\lambda$  est la constante de séparation. La solution prend la forme  $n(r,z) = n(r) f(z)$  avec les conditions aux frontières suivantes<sup>11</sup> :  $f(0) = 1$  et  $f(L) = 0$ . On a donc :

<sup>11</sup> On pourrait aussi prendre des conditions différentes :  $f(\text{arrière du plasma}) = 0$  et  $f(L=\text{fin du plasma}) = 0$ .

$$\lambda = \frac{\pi}{2L} \sqrt{D_{\parallel}} \quad (66)$$

On définit les variables sans unités  $u = n/n(0)$  et  $x = r/R_o$  où  $n(0)$  est la densité du plasma sur l'axe. L'équation différentielle sans dimensions devient maintenant :

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{du}{dx} - \frac{\lambda^2}{D_{\perp}} R_o^2 u = -\frac{R_o^2 v_o^i u}{D_{\perp}} \delta(x-1) \quad (67)$$

Les conditions aux frontières radiales sont  $u = 1$  en  $r = 0$  et  $u = 0$  en  $r = R_m$  où  $R_m$  est le rayon de l'enceinte métallique. Pour  $r < R_o$ , la solution de l'équation différentielle (74) est :

$$u(x) = I_o(\rho x) \quad (68)$$

avec

$$\rho \equiv \frac{\lambda R_o}{\sqrt{D_{\perp}}} = \frac{\pi R_o}{2L} \sqrt{\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}} \quad (69)$$

Pour  $r > R_o$ , la solution est :

$$u(x) = A_1 I_o(\rho x) + A_2 K_o(\rho x) \quad (70)$$

où  $I_o$  est la fonction de Bessel modifiée,  $K_o$  la fonction de Bessel modifiée de deuxième ordre et  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes pouvant être déterminées à l'aide de la condition de continuité de  $u$  en  $r = R_m$ .

Le profil radial de densité est donc décrit par les équations (68) et (70). Nos données expérimentales ont été ajustées au moyen de ces deux relations en minimisant le chi carré. La comparaison de la solution du modèle et des données est illustrée à la figure 93. Malgré la grande simplicité du modèle, l'accord est relativement bon entre le lissage et les données expérimentales. Sans le point à 7.1 cm, l'accord est presque parfait mais comme cette mesure est considérée comme fiable, ce dernier est tout de même considéré dans la minimisation de  $\chi^2$ . Dans nos conditions, lorsque toutes les valeurs expérimentales sont prises en compte, nous calculons  $\rho = 4.86$  et avec une longueur de colonne limitée par le porte-échantillon ( $L = 12.5$  cm), ceci donne un rapport des coefficients de diffusion,  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  à peu près égale à 30. On s'attend à ce que  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  diminue lorsque la pression croît parce que le libre parcours moyen diminue. St-Onge *et al.* l'ont d'ailleurs vérifié dans un plasma de  $SF_6$  [140].



Ce modèle et son bon accord avec les données expérimentales démontrent à quel point la diffusion axiale est importante. Les pertes de particules chargées se font donc principalement par les extrémités de la colonne de plasma. Une autre conclusion importante que l'on peut tirer de ce modèle est que l'on peut considérer que l'ionisation se fait majoritairement sur une zone cylindrique assez mince correspondant au prolongement de l'interface tube diélectrique-plasma.

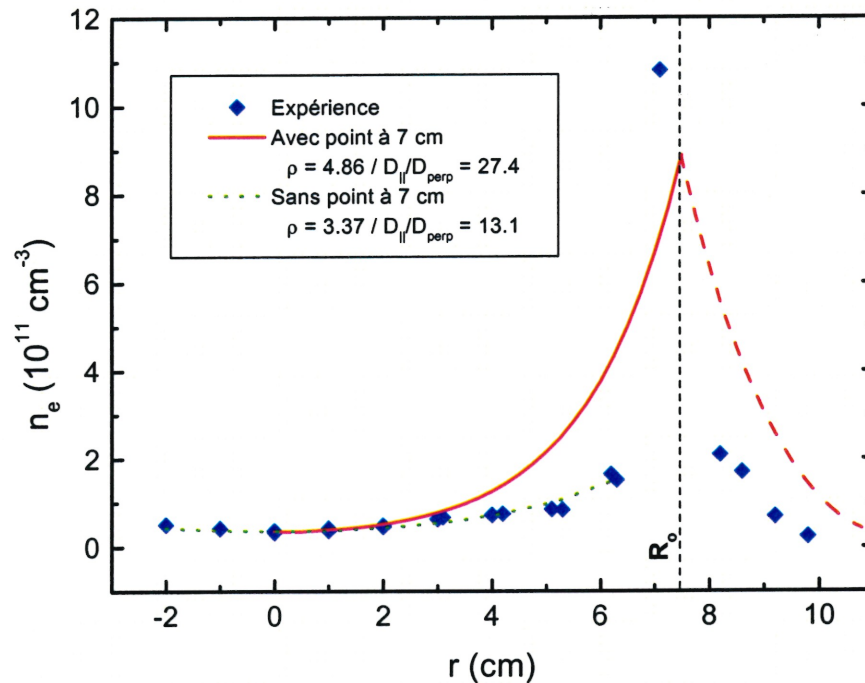


Figure 93 : Comparaison du profil de densité expérimental (points) et d'un lissage basé sur le modèle diffusionnel (ligne pleine). Conditions expérimentales identiques à la figure 91.

#### 4.3.3.4 Influence de la présence d'un porte-échantillon

Il a été observé au chapitre précédent que l'introduction du porte-échantillon constitue une perturbation majeure de la décharge. En effet, l'importance de la surface du porte-échantillon augmente les pertes par diffusion axiale de particules en diminuant la longueur physique de la colonne de plasma. Ceci a une influence directe sur la puissance nécessaire pour entretenir la décharge caractérisée par le paramètre  $\theta$  (puissance nécessaire pour entretenir une paire ion-électron dans la décharge. Voir §2.2). Quand le plasma est uniquement contrôlé par la diffusion axiale,  $\theta$  est à peu près proportionnel à l'inverse du carré de la longueur de la colonne et dans ces

conditions,  $\bar{n}_e$  est approximativement proportionnel à la longueur de la colonne de plasma. Comme la distance entre le début de la colonne de plasma et le porte-échantillon est assez courte (12.5 cm), on s'attend à ce que l'introduction du porte-échantillon se traduise par une baisse significative de la densité. Le phénomène est confirmé sur la figure 94 qui montre, pour différentes puissances micro-onde, la densité avec et sans porte-échantillon. Le porte-échantillon utilisé ici est PE-2 qui rappelons-le, est constitué de deux électrodes circulaires concentriques et coplanaires. Pour ces mesures, PE-2 est placé à sa position habituelle de 12.5 cm par rapport à l'interstice de lancement. Pour toutes les puissances micro-ondes, la densité en présence du porte-échantillon est plus faible. En moyenne cette différence est d'un facteur 5 ce qui devrait correspondre à une diminution d'un facteur 5 la longueur du plasma. Notons qu'en présence du porte-échantillon, la densité électronique varie très peu avec la puissance. Cependant, il ne faut pas oublier encore une fois que la densité est mesurée localement au voisinage du porte-échantillon.

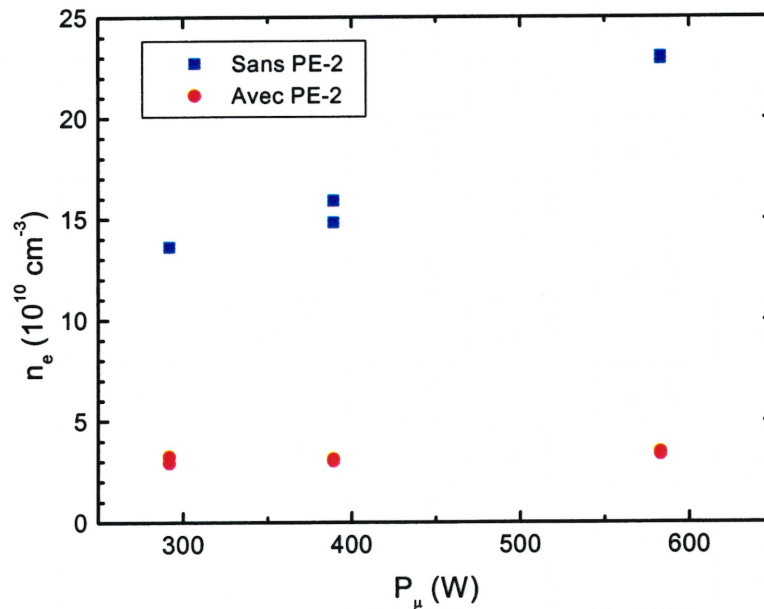


Figure 94 : Comparaison de la densité électronique avec et sans la présence de porte-échantillon pour différentes puissances micro-onde. Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; sonde à  $r = 0$  cm (sur l'axe); PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface.

La température électronique est également affectée par la présence du porte-échantillon. La figure 95 montre  $T_e$  en fonction de la puissance micro-onde avec et sans porte-échantillon. Dans les deux cas, la chute de température avec la puissance micro-onde est toujours présente tel que

noté à la section 4.3.3.2. De plus, on observe qu'en présence du porte-échantillon, la température électronique croît d'environ un facteur 2. L'augmentation de la température s'explique uniquement par l'accroissement des pertes axiales. Les pertes étant proportionnelles au coefficient de diffusion axial et de l'inverse du carré de la longueur de la colonne, une diminution de la longueur par l'addition du porte-échantillon augmente donc les pertes.

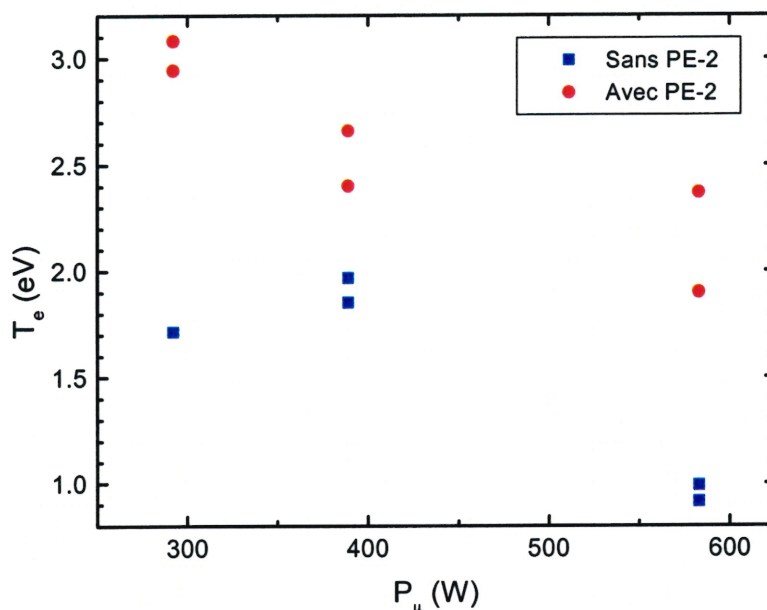


Figure 95 : Comparaison de la température électronique avec et sans la présence de porte-échantillon pour différentes puissances micro-onde. Conditions identiques à la figure 94.

#### 4.3.4 Étude de la pulvérisation

Nous avons montré à la section 4.3.3 que notre réacteur présentait un comportement typique des magnétoplasmas à basse pression et à haute densité entretenu par une onde de surface. Ces résultats de mesures sans pulvérisation nous serviront de base lors de la pulvérisation. À partir des calculs du potentiel plasma  $\Phi_p$  et du potentiel flottant  $\Phi_f$ , déterminés des courbes de sonde, nous avons aussi remarqué que la chute de tension de la gaine ne dépasse jamais 20 V, ce qui est en dessous du seuil de pulvérisation de la plupart des solides et confirme donc le rôle essentiel de la polarisation de la cible. Nous avons remarqué au chapitre 3 que sans cette polarisation, aucune pulvérisation était observable par spectroscopie.



Nous avons aussi vu au chapitre 3 que la décharge semble assez perturbée par l'introduction de matière pulvérisée. Nous avons posé un certain nombre d'hypothèses quant à l'effet de cette matière sur le comportement de la décharge. Le but de la présente section est de confirmer certaines hypothèses grâce aux informations obtenues sur le plasma.

#### 4.3.4.1 Influence de la tension de polarisation

Les mesures de spectrométrie ont révélé que la densité d'atomes et d'ions de matière pulvérisée augmente tel qu'attendu avec la tension de polarisation. À partir des observations obtenues, nous avons posé l'hypothèse qu'à mesure que la concentration d'espèces métalliques augmente dans la décharge, les électrons se refroidissent. Ce refroidissement devrait être observable par des mesures de sondes. Par ailleurs, on s'attend à ce que l'augmentation de la densité de matière pulvérisée s'accompagne d'une hausse de densité. Cette hausse devrait être plus importante dans le cas du cuivre que dans le cas de l'aluminium car dans le premier cas, le rendement de pulvérisation est plus élevé.

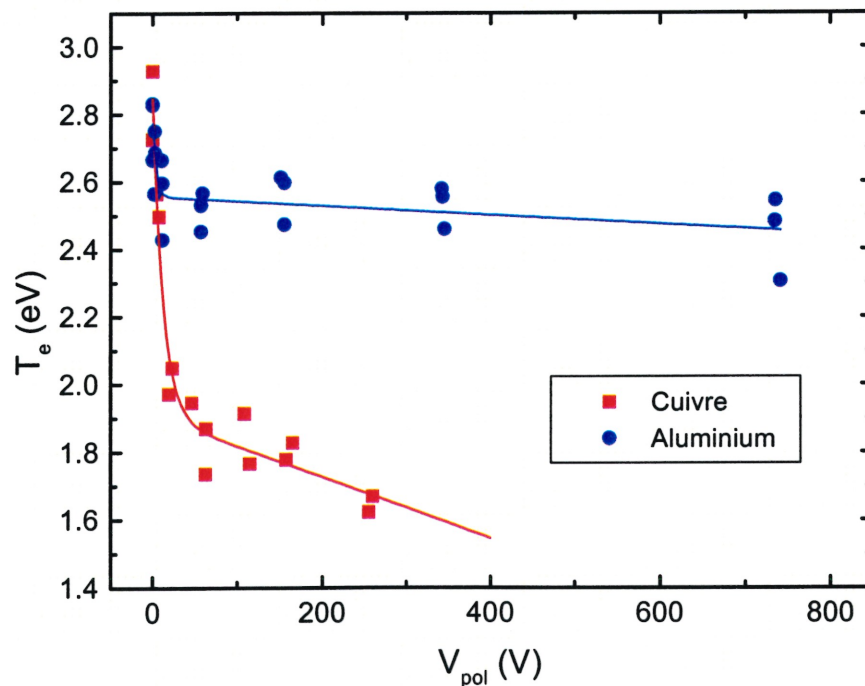


Figure 96 : Température électronique sur l'axe en fonction de la tension de polarisation appliqué à un échantillon de cuivre et d'aluminium. Pression, 2.0 mTorr; puissance micro-onde, 389 W, PE-2 à 12.5 cm.

La figure 96 montre l'évolution de la température électronique en fonction de la tension de polarisation appliquée à un échantillon de cuivre et d'aluminium. Après une chute initiale importante à basse tension, la température diminue par la suite de façon à peu près linéaire au dessus d'environ 50 V. Notons que cette transition se situe dans la même région que le changement de régime du courant cathodique du porte-échantillon (§4.2.1). Il est possible que la brutale chute de  $T_e$  à basse tension soit due à la proximité de la sonde et du porte-échantillon. La baisse de température électronique a été observée par plusieurs équipes [111, 141]. On note que le refroidissement des électrons est beaucoup plus important dans le cas du cuivre. Rappelons que le cuivre a un rendement de pulvérisation au moins deux fois plus élevé que l'aluminium. Mais lorsque l'on compare la température à 200 V pour le cuivre et à 500 V pour l'aluminium, où les rendements de pulvérisation sont à peu près égaux, on remarque que la température est toujours beaucoup plus faible pour le cuivre. Autrement dit, le cuivre refroidit davantage le plasma que l'aluminium, ce qui doit tenir à sa section efficace d'ionisation par impact électronique qui devrait être plus élevée que celle de l'aluminium. Nous n'avons cependant pas pu trouver la section efficace d'ionisation de l'aluminium dans la littérature

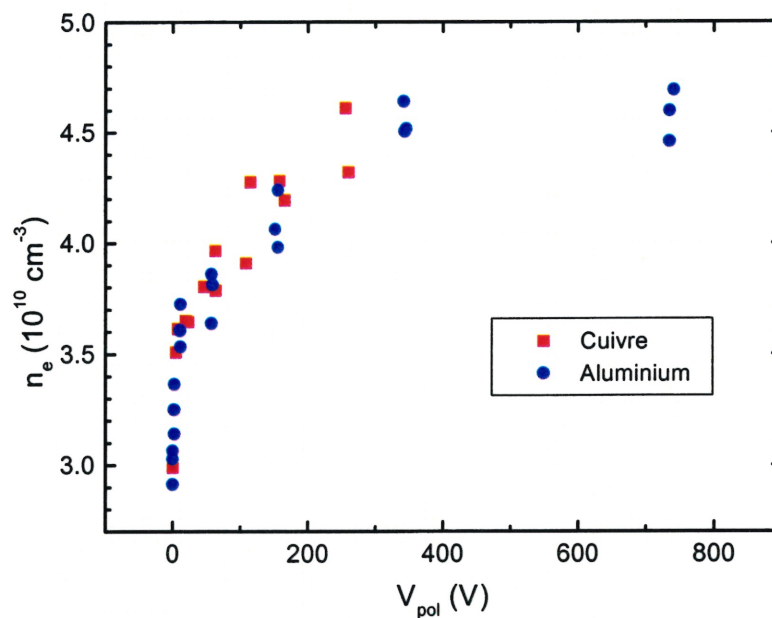


Figure 97 : Densité électronique sur l'axe en fonction de la tension de polarisation appliquée à un échantillon de cuivre et d'aluminium. Conditions identiques à la figure 96.

Le comportement de la densité électronique est lui aussi assez bien décrit par le modèle qualitatif basé sur les mesures spectroscopiques. L'évolution de  $n_e$  illustrée à la figure 97 montre que la densité augmente avec la tension de polarisation aussi bien pour le cuivre que pour l'aluminium. Cette augmentation est due à l'accroissement du taux d'ionisation de la matière pulvérisée lequel est proportionnel à la quantité de matière pulvérisé. En effet, à mesure que des atomes de métal se retrouvent dans la décharges, ils peuvent être ionisé à travers différents mécanismes collisionnels<sup>12</sup>. Comme les seuils d'ionisation de l'aluminium et du cuivre sont beaucoup plus bas que celui de l'argon, ces atomes sont facilement ionisés (section efficace élevée à basse énergie, i.e. inférieur à 10 eV). Ceci se traduit par l'augmentation de la densité du plasma. Par contre, contrairement à nos attentes, l'augmentation de la densité n'est pas plus importante dans le cas du cuivre que dans le cas de l'aluminium.

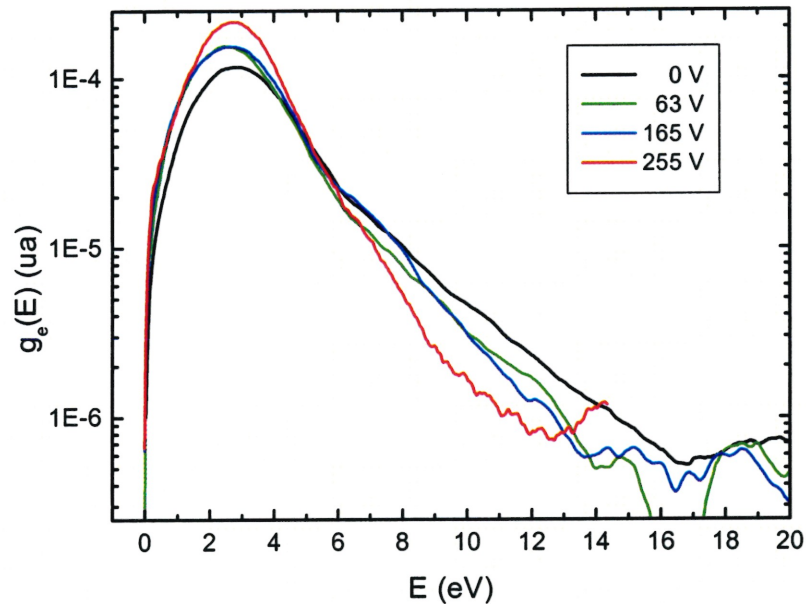


Figure 98 : Fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes tensions de polarisations appliquées à une cible de cuivre. Pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm; puissance micro-onde, 389 W, PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface.

À partir des caractéristiques  $I/V$  de la sonde, nous avons déterminé la fonction de distribution en énergie des électrons selon la méthode numérique présentée précédemment. Malheureusement, ce traitement s'avère assez bruyant et seul les variations importantes sont perceptible. Au dessus

<sup>12</sup> Nous avons discuté des mécanismes d'ionisation à la section 3.6.2.

d'environ 12 eV, le niveau de bruit devient très élevé. La figure 98 montre ces distributions pour différentes tensions de polarisation appliquée à une cible de cuivre et par conséquent, différentes concentrations de métal dans le plasma. Il faut noter que la différence de concentration de Cu dans le plasma lorsque la tension de polarisation est 63 et 165 V est modeste par rapport à celle associée à une tension de 255 V à cause de l'augmentation quasi exponentiel du rendement de pulvérisation dans ce domaine d'énergie. Ceci explique le peu de différence entre les deux courbes. Contrairement aux figures similaires présentées précédemment (§4.3.3.1), les fonctions n'ont pas été normalisées pour refléter les variations absolues de densité (aire sous la courbe). À  $V_{pol} = 0$  V, la distribution approche une maxwellienne sauf pour un léger changement de pente vers 5 eV. Notons aussi que la partie à haute énergie des distribution est assez bruyante à cause d'une part de la différentiation numérique et d'autre part de la qualité des caractéristiques de sonde. Pour cette raison, seul l'aspect général des courbes de la figure 98 doit être considéré. On constate d'abord que la distribution semble légèrement s'écarter d'une maxwellienne. La pente devient de plus en plus négative à mesure que la tension de polarisation augmente, ce qui est compatible avec la diminution de température indiquée précédemment (figure 96) et prédite à la section 3.6.1 du chapitre 3. Ce refroidissement, rappelons-le est une conséquence de l'ionisation du cuivre dans la décharge. À partir de 8 eV, il y a un dépeuplement appréciable de la distribution à mesure que la polarisation augmente. Ce dépeuplement de la queue de la distribution est vraisemblablement une conséquence directe de l'introduction de cuivre dans la décharge puisque le seuil d'ionisation de ce métal est à 7.72 eV. La conséquence de cette diminution de la population d'électrons énergétiques a bien sûr des conséquences importantes sur la décharge, la première conséquence étant bien entendu une diminution du taux d'ionisation de l'argon. Aussi, une autre prévision du modèle de notre décharge est observé : une augmentation de la densité d'électrons à basse énergie (§4.6.3). Ces électrons *froids* sont le résultat de l'ionisation par impact électronique des atomes de cuivre.

La fonction de distribution en énergie des électrons a aussi été déterminée pour l'aluminium. Elle est illustrée à la figure 99 pour différentes tensions de polarisation. Encore une fois, ces fonctions n'ont pas été normalisées. Aussi, tel que remarqué précédemment, au dessus d'environ 12 eV, le niveau de bruit associé à la méthode numérique est très élevé. Le « trou » autour de 14 eV est un artefact numérique. À première vue, le comportement de la décharge lors de la pulvérisation de l'aluminium n'est pas radicalement différent du cas du cuivre. À l'intérieur de l'incertitude de la méthode numérique, les quatre distributions sont maxwelliennes et la pente négative est à peu près identique pour chacune des tension de polarisation sauf celle à 735 V qui est légèrement plus grande. Ceci signifie que la température électronique est peu affectée dans le cas de la pulvérisation de l'aluminium par comparaison à la pulvérisation du cuivre. De plus, on remarque qu'on n'observe plus le dépeuplement sélectif de la queue de la distribution. Cette moins grande sensibilité de  $T_e$  et l'absence d'augmentation de la densité d'électrons froids est en accord avec nos hypothèses du chapitre 3 (l'aluminium est ionisé principalement par le mécanisme de Penning). Malheureusement, les données de sondes ne permettent pas de comparer la région à haute



énergie des distribution expérimentales avec celles calculées à partir du modèle simple présenté au chapitre 3 (figures 72 pour le cuivre et 73 pour l'aluminium). Malgré tout, l'accord avec cette description est assez satisfaisant et les conclusions du chapitre précédent sont confirmées par nos mesures de sondes.

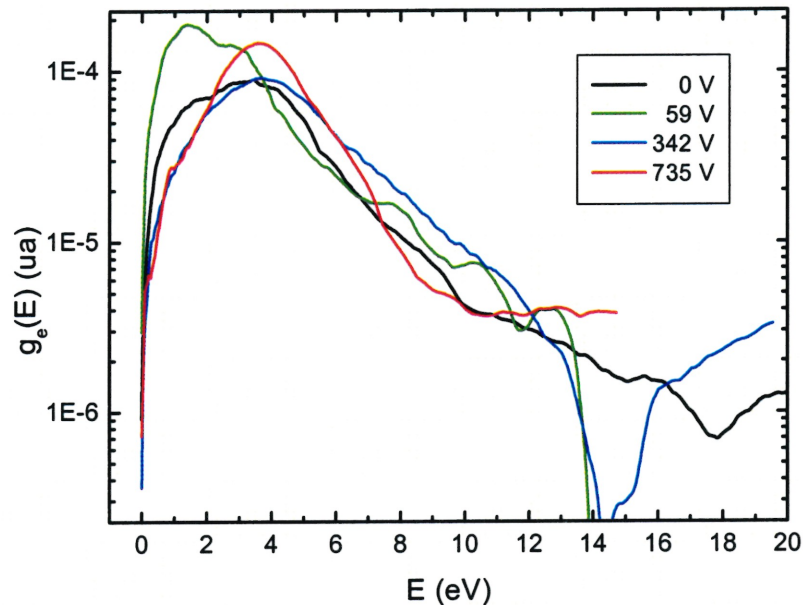


Figure 99 : Fonctions de distribution en énergie des électrons pour différentes tensions de polarisations appliquées à une cible d'aluminium. Conditions identiques à la figure 98.

#### 4.3.4.2 Influence de la pression

Nous avons vu que sans pulvérisation, la densité augmente avec la pression à cause de la diminution de  $\theta$  qui résulte de l'accroissement de la fréquence d'ionisation. La température électronique quand à elle, diminue. Dans le cas de la pulvérisation du cuivre et de l'aluminium, les mesures ont été prises à des tensions de polarisation fixes (150 V au générateur de tension continue). En fait, il est impossible de contrôler directement la tension de polarisation puisque cette quantité dépend du potentiel flottant. Pour les deux métaux, la tension de polarisation moyenne appliquée est d'environ 110 V.

La figure 100 montre  $T_e$  en fonction de la pression lors de la pulvérisation d'une cible de cuivre et d'aluminium. Le comportement de la température est différent pour les deux métaux. Dans les deux cas on observe d'abord une chute à peu près exponentielle de  $T_e$ , mais alors que cette tendance se poursuit dans le cas du cuivre, la température électronique de l'aluminium subit une



légère remontée à partir 1.5 mTorr. Cette légère hausse de température pourrait expliquer en partie la figure 66 qui montre que l'intensité de la raie d'émission de l'ion  $Al^+$  diminue moins rapidement avec la pression que les raies d'espèces neutres<sup>13</sup>. En effet, nous avons spéculé qu'à haute concentration, l'aluminium neutre pourrait être ionisé par le mécanisme de Penning. Comme les collisions Penning n'impliquent pas d'électrons, le mécanisme ne dépend pas de  $T_e$ . Si par contre, l'excitation de l'aluminium se fait par impact électronique,  $T_e$  devrait fortement influencer l'intensité de la raie correspondante. Or, on note que dans le cas de l'aluminium, l'intensité des raies varie beaucoup moins brusquement que dans le cas du cuivre (possiblement à cause du redépôt, voir section 4.2.3.).

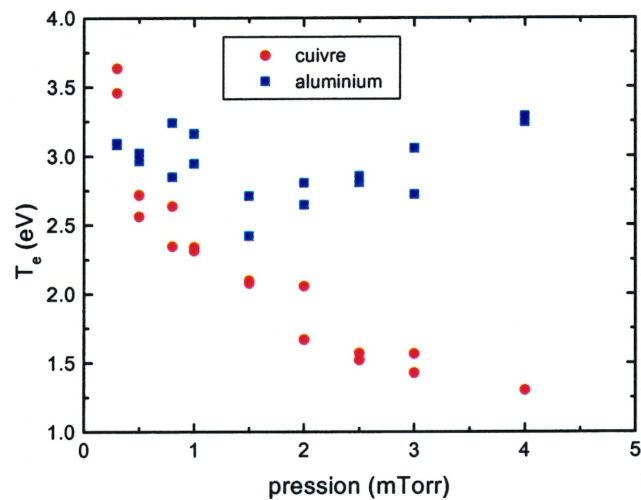


Figure 100 : Température électronique en fonction de la pression lors de la pulvérisation du cuivre et l'aluminium à une tension de polarisation moyenne de 110 V. Puissance micro-onde, 389 W; flux d'argon. 5.0 sccm, PE-2 à 12.5 cm de l'interstice de lancement.

La figure 101 montre l'évolution de la densité dans les mêmes conditions que la figure 100. Encore une fois le cuivre et l'aluminium se comportent très différemment. La densité électronique lors de la pulvérisation du cuivre augmente très fortement entre 0.3 et 4 mTorr. Cette augmentation est même beaucoup plus importante que lorsqu'il n'y a pas de pulvérisation, ce qui indique que cette hausse de densité ne peut être attribué seulement à l'augmentation de la densité d'argon neutre et l'augmentation de la fréquence d'ionisation de l'argon qu'elle occasionne. En effet, cette augmentation supplémentaire est la conséquence directe de l'ionisation par impact électronique

<sup>13</sup> L'aluminium est pulvérisé à environ 550 V sur la figure 70.

des atomes de cuivre pulvérisés. Dans le cas de l'aluminium, la faible dépendance à basse pression de la densité électronique avec la pression est vraisemblablement une conséquence du faible taux de pulvérisation de l'aluminium par rapport au cuivre à cette tension de polarisation.

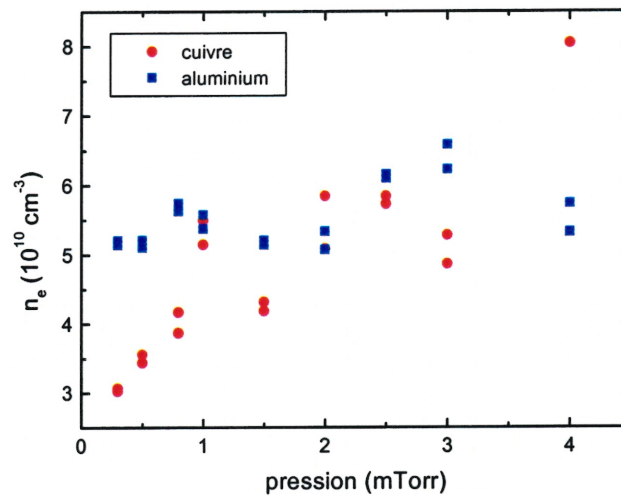


Figure 101 : Densité électronique en fonction de la pression lors de la pulvérisation du cuivre et l'aluminium à une tension de polarisation moyenne de 110 V. Conditions identiques à la figure 100.

#### 4.3.4.3 Profils radiaux de $T_e$ et $n_e$

À la section 4.3.3.3, nous avons étudié la variation de la densité et de la température électronique. Nous avons procédé aux mêmes mesures lors de la pulvérisation du cuivre. La figure 102 montre le profil radial de  $n_e$  avec et sans pulvérisation. Pour une position radiale donnée, les mesures sans pulvérisation sont acquises immédiatement avant les mesures faites lors de l'application de la tension de polarisation.

Le profil de densité est pratiquement identique avec et sans pulvérisation. Cependant, la densité est légèrement supérieure pour  $r \leq 2$  lorsqu'une tension de polarisation est appliquée. Il est intéressant de noter que cette hausse se limite à peu près au rayon de la cible. Cette hausse de densité est vraisemblablement causée par la présence dans cette région d'atomes de cuivre provenant de la pulvérisation de la cible. Nous avons remarqué précédemment qu'une augmentation de la densité d'atomes de cuivre s'accompagne d'une hausse de la densité électronique et d'une baisse de température. Cette augmentation de  $n_e$  est une conséquence de l'ionisation du cuivre par impact électronique. La figure 103 montre justement le profil radial de température électronique dans les mêmes conditions.  $T_e$  diminue légèrement en face de la cible

( $r < 2$  cm). Il faut se rappeler que l'incertitude sur  $n_e$  et  $T_e$  est d'environ 10%. Donc les observations faites ici sur ces mesures doivent être considérées avec précaution.

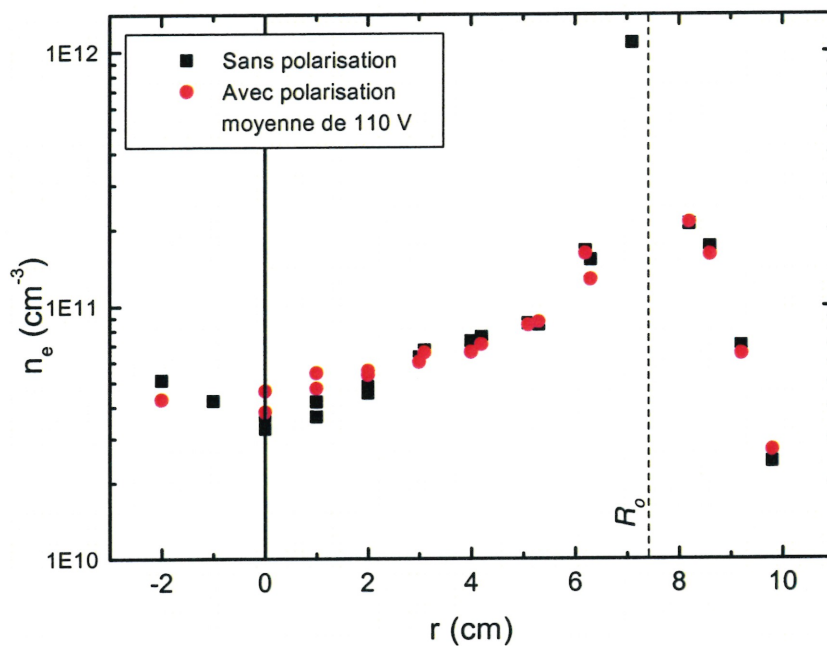


Figure 102 : Profil radial de la densité électronique en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondu. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Échantillon de cuivre. Conditions identiques à la figure 91. Incertitude : 10%.

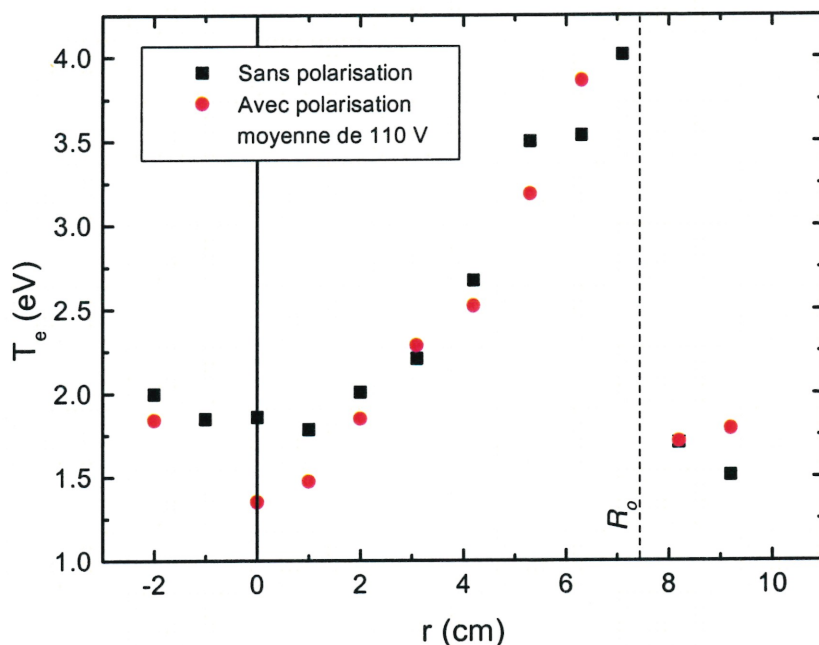


Figure 103 : Profil radial de la température électronique sans pulvérisation en présence du porte-échantillon. Le trait pointillé représente la position correspondant au rayon du tube de silice fondue. Deux séries de données sont présentées pour montrer la reproductibilité des mesures. Conditions identiques à la figure 91. Incertitude : 10%.

L'augmentation locale de la densité et la diminution dans la même région de la température électronique est en accord avec nos résultats précédents. Ces mesures radiales révèlent l'étendue radiale des atomes de cuivres pulvérisés. En effet, les atomes de cuivre ne se répartissent pas uniformément dans la décharge. Si tel était le cas, l'augmentation de densité et la diminution de température se feraient uniformément sur tout le rayon de la décharge. Or, seule la région face à l'échantillon de cuivre montre ces caractéristiques trahissant la présence de vapeur métallique. La présence de dépôt métallique sur les parois de la chambre après la pulvérisation d'une cible métallique révèle que malgré la présence du maximum de densité immédiatement devant la cible, la vapeur métallique se retrouve jusque sur les parois mais avec une densité trop faible pour faire augmenter  $n_e$  et baisser  $T_e$ . Des traces de cuivre provenant de la pulvérisation d'un échantillon de ce métal ont été trouvées sous la forme d'une couche mince sur les parois du tube de silice fondue près de l'interstice de lancement. Nous pouvons donc postuler que la distribution du flux d'atomes pulvérisés est suivant la forme de Knudsen (équation 2). Pour vérifier ceci, il faudrait mesurer d'autres profils radiaux à différentes distances de la cible pour cartographier en détail l'étendue de la



vapeur de cuivre. Il faut aussi prendre en considération que la densité mesurée par la sonde représente la densité des ions du plasma et non la densité d'espèces neutres. Pour cette raison, il est probable que la densité des ions  $\text{Cu}^+$  qui est plus ou moins proportionnelle à l'augmentation de densité sur les profils radiaux, ait une étendue spatiale différente de l'étendue des espèces pulvérisées neutres. Comme nous avons montré que le coefficient de diffusion parallèle au champ magnétique est plus grand que le coefficient de diffusion perpendiculaire à ce même champ, on peut s'attendre à ce que la distribution spatiale des ions  $\text{Cu}^+$  soit plus étroite que la distribution d'atomes de Cu lesquels ne sont pas soumis au confinement.

## 4.4 EVALUATION DE LA SOURCE DE PLASMA POUR L'ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Jusqu'ici, notre discussion a porté principalement sur la compréhension de l'effet de la pulvérisation sur la décharge. Ces travaux constituent l'essentiel de notre travail. Il nous reste néanmoins à exposer les résultats de quelques travaux préliminaires portant sur l'application du réacteur à l'analyse élémentaire. Nous verrons également que les propriétés du plasma le rendent potentiellement intéressant pour d'autres applications telles que le dépôt de couches minces. Il faut par ailleurs noter que ce type de plasma s'est avéré adéquat pour la gravure nanométrique de couches minces [119].

### 4.4.1 Type d'analyse

Il existe un grand nombre de techniques permettant d'analyser des matériaux. Dans ce travail, nous nous intéressons aux méthodes d'analyse élémentaire ayant pour objectif premier de déterminer la composition élémentaire d'un solide. Les méthodes physiques d'analyse des surfaces ou du solide (Ellipsométrie, Raman, XPS, LEEDS, etc.), bien que très performantes et fort utiles pour de nombreuses applications, diffèrent de l'analyse élémentaire au sens où nous l'employons ici. Les méthodes chimiques traditionnelles basées sur la mise en solution d'un solide permettent avant tout une analyse *moyenne* de la composition de l'échantillon. On parle alors d'analyse globale (bulk analysis) par opposition à une analyse plus locale ou ponctuelle comme celle fournie par le LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy) qui permet d'analyser une zone d'environ  $1 \text{ mm}^2$  ou moins de la surface d'un solide.

La pulvérisation par plasma, soit par une décharge comme la nôtre ou par décharge lumineuse, permet d'effectuer des analyses globales de la composition élémentaire des couches pulvérisées. Ces couches sont assez minces, soit quelques  $\mu\text{m}$  selon la durée de la pulvérisation et des conditions de plasma discutées précédemment. En suivant la variation du signal en fonction du

temps, on peut analyser la variation de la composition de diverses couches à partir de la surface. Ceci peut être utile si l'on cherche à déterminer la variation de la concentration d'un élément en fonction de la distance par rapport à la surface du solide.

Le mode de détection pour ce type d'analyse élémentaire peut être soit la spectroscopie d'émission atomique, ce qui fut le cas pour nos travaux, ou encore la spectrométrie de masse.

#### **4.4.2 Essais d'analyses**

La pulvérisation par plasma couplée à la spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Qualitativement, il suffit d'identifier les raies atomiques ou ioniques d'un spectre d'émission provenant de la décharge lors de la pulvérisation d'un échantillon inconnu pour en trouver les composantes. Bien que ces analyses procurent des informations utiles, elles ne fournissent qu'une indication de la concentration des différentes composantes de la cible. Les essais que nous avons fait ici sont des tentatives d'analyse quantitative où à une longueur d'onde donnée spécifique à un analyte, l'intensité d'émission est reliée à la concentration.

##### **4.4.2.1 Conditions expérimentales**

Différents matériaux ont été pulvérisés : de l'acier inoxydable, du laiton, tous deux de qualité industrielle ainsi que des alliages Al-Zn de concentrations connues fournis par un fabricant d'alliages d'aluminium. Pour cette étude, le porte-échantillon PE-3 est utilisé de façon à pouvoir pulvériser des échantillons de manière séquentielle tout en minimisant la contamination de l'enceinte par l'air ambiant. La préparation des échantillons demande un soin particulier. Bien que nous n'ayons pas tenté d'évaluer la limite de détection du système, chaque échantillon a subi une procédure de nettoyage. Tout d'abord, les échantillons sont taillés de façon à s'ajuster parfaitement à la face de la cathode du porte-échantillon PE-3. Les échantillons ont un diamètre de 25.4 mm (1 pouce) avec une épaisseur variant entre 0.1 et 1 mm. Une fois taillés, les échantillons sont polis à l'aide de papier d'émeri et nettoyés dans un bain à ultrasons avec de l'acétone ou du méthanol. Pour enlever toute poussière et surtout toute condensation, les échantillons sont séchés par un jet d'air comprimé sec. Ils sont fixés aux cathodes de PE-3 par une laque d'argent colloïdale assurant un bon contact thermique et électrique. Une fois la laque séchée, le porte-échantillon est nettoyé à l'aide d'acétone et de méthanol et séché à l'aide d'air comprimé sec. Il est ensuite chargé dans le réacteur et laissé sous vide pour un minimum de 8 heures afin de minimiser la présence de contaminants volatils dans l'enceinte.

Pour tous les essais d'analyse, la puissance micro-onde est de 350 W, la pression de 2.0 mTorr et le débit d'argon de 5.0 sccm. Le porte-échantillon est placé à 12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface. Le spectromètre utilisé pour ces essais est le Czerny-Turner de 270 mm de focale décrit à la section 3.2.1.

Pour la collecte des mesures, nous avons procédé de la façon suivante pour tous les essais. Avant chaque pulvérisation, nous avons enregistré un spectre de la région spectrale d'intérêt. Ceci a pour but de mesurer un blanc, c'est-à-dire une courbe de référence. Ce blanc permet en principe de soustraire du spectre d'analyse toute contribution non reliée à la pulvérisation de l'échantillon. Cette façon de faire est fort utile dans notre cas puisque qu'elle permet de vérifier si un effet de mémoire (présence de raies résiduelles d'éléments pulvérisés précédemment) est présent. Immédiatement après la mesure du blanc, la tension de polarisation est appliquée à l'échantillon et le spectre est enregistré.

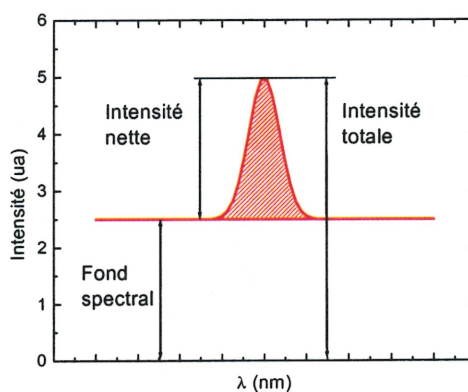


Figure 104: Définition des quantités

Les spectres sont analysés en mesurant le signal net. Celui-ci est défini comme étant l'intensité totale moins le fond spectral tel que l'illustre la figure 104. Dans nos conditions expérimentales, le fond spectral n'est pas un continuum, mais plutôt une succession de petites raies du plasma que le spectromètre n'arrive pas à résoudre ainsi que du bruit lié au système de mesure. Dans ce chapitre, nous utilisons les intensités intégrées (l'aire sous la courbe de la raie) plutôt que la hauteur du pic de la raie.

#### 4.4.2.2 Comparaison directe

L'analyse quantitative est une méthode de mesure relative qui nécessite un étalonnage. Tel que décrit au chapitre 1, on relie l'intensité d'une raie à la concentration absolue par une relation d'étalonnage préalablement établie par la mesure d'intensité lors de la pulvérisation d'échantillons de concentrations connues. Habituellement, cette relation n'est pas linéaire en fonction de la concentration.

Des essais d'étalonnage ont été faits [142]. Nous avons effectué une comparaison directe du signal provenant de l'aluminium lors de la pulvérisation d'alliages de Zn-Al. Les caractéristiques des alliages utilisés sont regroupées dans le tableau 4.

Alliage	Pourcentage de Zn	Pourcentage de Al
3C	68.6	30
6C	90	10
8C	99	1

Tableau 4 : Composition des échantillons pour analyse quantitative par étalonnage externe et interne

Les raies d'émission étudiées sont les raies Al I à 396.152 nm et Zn I à 334.502 nm. Notons que les intensités de ces raies ne peuvent être mesurées simultanément avec le spectromètre utilisé (270 mm de distance focale). Un déplacement de la longueur d'onde d'observation du spectromètre est nécessaire à cause de la faible plage couverte par la barrette de photodiodes. Ce déplacement introduit un délai d'environ 30 secondes entre les mesures. La visée optique se fait sur l'axe de la décharge qui coïncide avec celui du porte-échantillon. La puissance injectée au plasma est 389W, la pression est de 2 mTorr, le flux d'argon est de 5.0 sccm et le porte-échantillon est à 12.5 cm de l'interstice de lancement. La tension de polarisation est de 600 V au générateur de tension ( $V_{pol} \approx 550$  V) et la mesure est répétée 3 fois pour chaque échantillon.

On remarque d'abord sur le tableau 5 un effet de mémoire important pour le zinc. En effet, contrairement à l'aluminium, le zinc semble se fixer facilement sur les parois de l'enceinte et de plus, ce métal désorbe aisément dans nos conditions expérimentales. Ainsi, longtemps après la pulvérisation de ces alliages, des raies d'émissions de Zn sont encore détectées jusqu'à ce que les parois du réacteur soient soigneusement nettoyées. L'effet de mémoire est beaucoup moins important dans le cas de l'aluminium, ce qui est attribuable au moins en partie à son faible taux de pulvérisation et donc à sa faible concentration dans la décharge. Cet effet de mémoire est le point négatif de notre système du point de vue de l'analyse de matériaux puisqu'il laisse des traces spectrales pouvant fausser les résultats de mesures. Notons que ce problème n'est pas propre à ce plasma en particulier, mais est caractéristique des méthodes d'analyse directe en général. À partir des données du tableau 5, il est possible de déterminer la relation d'étalonnage. Les figures 105 et 106 montrent respectivement la courbe d'étalonnage de l'aluminium et du zinc.



Échantillon	Signal net			
	Al I 396.2 nm		Zn I 334.5 nm	
	Avant pulvé. – Blanc	Pendant pulvé.	Avant pulvé. – Blanc	Pendant pulvé.
3C	1 ± 1	976 ± 9	8 ± 1	1605 ± 8
3C	7 ± 2	930 ± 10	138 ± 2	1680 ± 21
3C	6 ± 3	976 ± 8	650 ± 14	1820 ± 22
6C	2 ± 1	618 ± 9	25 ± 1	>3886
6C	7 ± 2	660 ± 11	78 ± 1	3320 ± 34
6C	5 ± 2	681 ± 9	674 ± 7	3850 ± 34
8C	5 ± 1	78 ± 2	116 ± 3	6060 ± 86
8C	4 ± 2	93 ± 3	1000 ± 18	6470 ± 33
8C	5 ± 1	93 ± 1	1920 ± 10	6690 ± 28

Tableau 5 : Signal net des différentes raies lors de la pulvérisation dans un ordre aléatoire d'échantillons d'alliages de Zn-Al (le signal net pendant la pulvérisation n'est pas soustrait du signal avant la pulvérisation). Les incertitudes correspondent à l'incertitude sur l'air sous les courbes des raies.

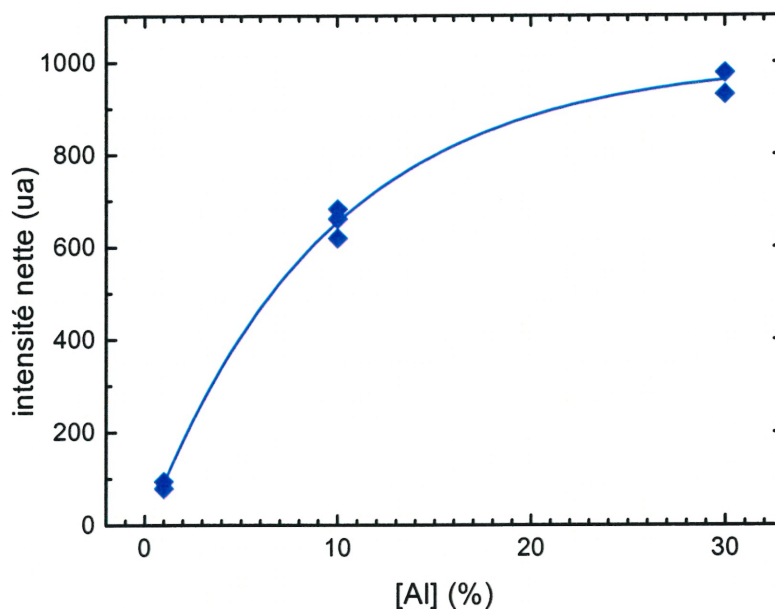


Figure 105 : Courbe d'étalonnage pour l'aluminium. Micro-ondes, 350 W; pression, 2.0 mTorr; flux d'argon, 5.0 sccm, polarisation des trois échantillons à la tension moyenne de 550 V, PE-3 à 12.5 cm de l'interstice de lancement.

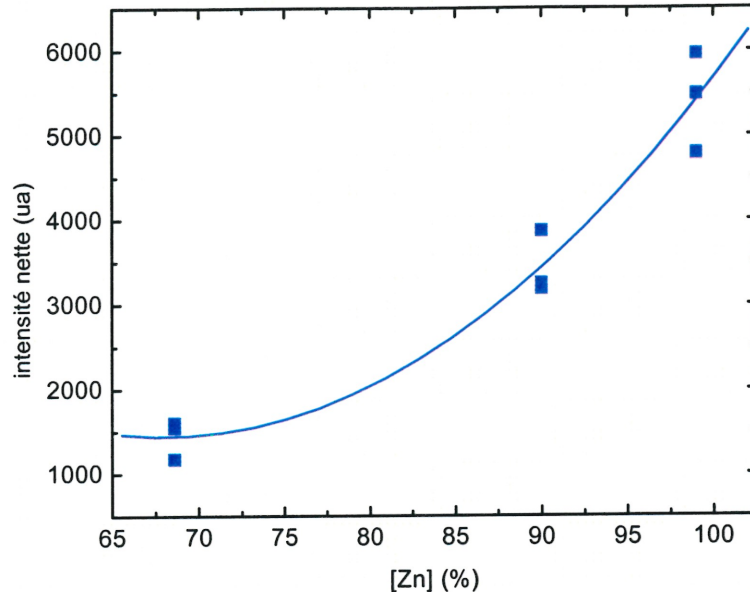


Figure 106 : Courbe d'étalonnage pour le zinc. Conditions identiques à la figure 105. Blanc soustrait du signal net.

Nous remarquons que la relation d'étalonnage n'est linéaire dans aucun des cas. Pour l'aluminium, l'augmentation de l'intensité d'émission avec la concentration va en diminuant alors que c'est le contraire pour le zinc. Le fait que l'intensité des raies de ces deux espèces ne varie pas linéairement avec leur concentration peut être dû à la nature des mécanismes d'excitation. En effet, comme nous l'avons observé aux chapitres 3 et 4, la présence d'une espèce métallique dans le plasma a une forte influence sur la température et la densité électroniques. Or, le zinc, tout comme le cuivre a des niveaux atomiques très bas dans le diagramme de Gotrian. On peut donc postuler que comme le cuivre, le zinc refroidit moins les électrons que l'aluminium, ce qui pourrait expliquer le comportement observé sur les deux figures précédentes.

On constate que les deux courbes sont complémentaires, c'est-à-dire que la somme des intensités des signaux pour les deux espèces pour un échantillon donné (par exemple, l'intensité pour l'aluminium à 10% plus celle du zinc à 90%) est à peu près constante. Ceci nous indique que l'utilisation d'un étalonnage interne, ou direct serait avantageux.

#### 4.4.2.3 Étalonage interne

Pour tester l'impact qu'aurait une approche d'étalonnage interne, connaissant la concentration du zinc, on peut se servir du signal net de ce dernier pour normaliser celui de l'aluminium. Habituellement, on préfère un échantillon interne ayant un comportement spectral similaire à celui

de l'analyte mais dans notre cas, on choisit l'élément de la matrice comme échantillon interne. La figure 107 montre le résultat de cette normalisation à partir des données précédentes.

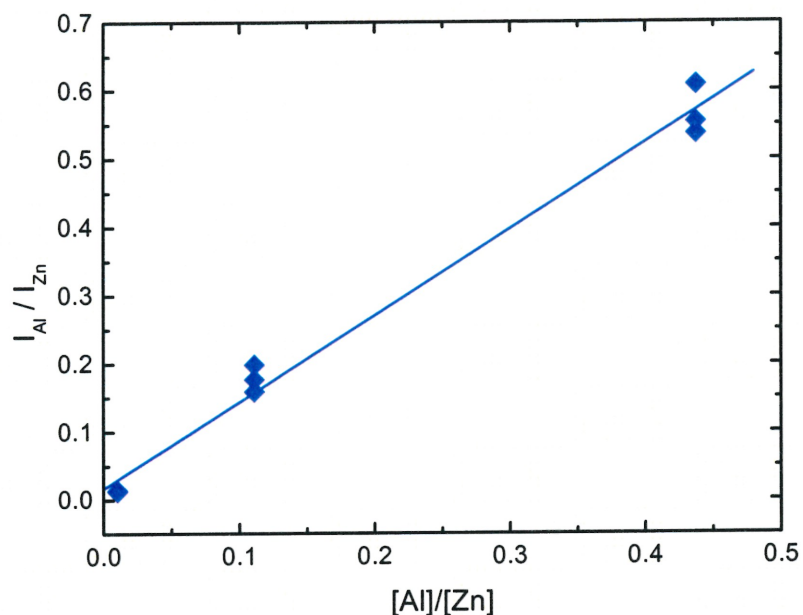


Figure 107: Relation d'étalonnage pour l'aluminium avec étalon interne de zinc. Conditions identiques à la figure 105.

La figure 107 montre une relation d'étalonnage davantage linéaire que celles obtenues à la section précédente. L'utilisation d'un étalon interne améliore les résultats d'analyse obtenus avec le réacteur en compensant pour les variations possibles des taux d'excitation qui dépendent de la température électronique.

À la lumière de ces résultats, nous recommandons l'utilisation de l'étalonnage direct pour les essais d'analyse avec notre réacteur. Bien que cette méthode ait des inconvénients, comme la nécessité de connaître avec assez d'exactitude la concentration de l'étalon ou encore son ajout artificiel avant l'analyse, les résultats nous semblent plus fiables que ceux obtenus par étalonnage externe direct.

#### 4.4.3 Suggestions pour l'optimisation

Sur la base des connaissances que nous avons acquises dans nos travaux, nous pouvons déterminer les conditions optimales pour l'analyse par spectrométrie par émission atomique ou de masse.

En SEA, on cherche à maximiser la concentration d'espèces excitées (neutre et / ou ionique). Ceci se fait principalement en maximisant la tension de polarisation. En outre, un autre paramètre ayant une influence directe sur la concentration d'analytes excités est la pression. En général, celle-ci sera minimisée ou ne sera pas supérieure à 3 mTorr.

En ce qui a trait à l'analyse par spectrométrie de masse, on cherche à maximiser la densité ou la concentration d'ions (idéalement simplement ionisés) de l'analyte. Encore une fois, ceci se fait en maximisant la tension de polarisation. La pression optimale est plus difficile à déterminer. Minimiser la pression maximise le taux de pulvérisation mais pas nécessairement le taux d'ionisation. Si l'on considère la figure 68 qui montre le rapport de l'intensité d'une raie provenant de l'Al II sur celle d'une raie de l'Al I en fonction de la pression, on est porté à croire que le taux d'ionisation de l'espèce pulvérisée (ici l'aluminium) augmente avec la pression. La pression optimale est vraisemblablement un compromis et se situe probablement au centre de notre gamme de pressions utiles, soit entre 1 et 3 mTorr.

La recommandation d'utiliser une tension de polarisation la plus élevée possible doit être considérée avec précautions. En effet, nous avons constaté qu'une tension de polarisation trop élevée avait tendance à endommager le porte-échantillon par pulvérisation des pièces avoisinantes de la cathode comme les bagues isolantes. Lorsqu'elles sont pulvérisées, ces bagues contaminent la décharge et tendent à recouvrir le porte-échantillon d'une couche isolante, ce qui réduit considérablement son efficacité. Pour cette raison d'ailleurs, nous recommandons que les électrodes du porte-échantillon soient repolies à chaque changement d'échantillon. Un autre inconvénient d'utiliser de fortes tensions de polarisation sur de longues périodes de temps est l'apparition d'effet mémoire du type de celui mentionné précédemment. L'apparition d'atomes du matériau de la cible en l'absence de polarisation est due à la désorption d'atomes condensés sur les parois lorsque celles-ci s'échauffent sous l'effet du bombardement ionique. Cet effet n'est pas le même pour tous les matériaux : il n'est pas significatif pour l'aluminium, mais est par contre visible pour le zinc après une pulvérisation de seulement quelques secondes. Tel que proposé au chapitre 2, une solution envisageable est de chauffer les parois lorsque le système est pompé au vide résiduel pour favoriser au maximum la désorption et d'ensuite refroidir les parois lors de la pulvérisation pour éviter que les espèces adsorbées ne désorbent des parois de la chambre. Une solution plus simple, mais moins efficace a été testée. En retirant le porte-échantillon, une décharge est maintenue pendant une longue période de temps (typiquement 60 minutes) en variant le profil de champ magnétique afin que les parois soient bombardées par les ions. Ceci réduit la quantité d'impuretés dans les décharges subséquentes. L'emploi d'un gaz réactif tel que l'oxygène pourrait améliorer ce nettoyage, mais cette possibilité n'a pas été testée.

Si l'on cherche à créer les conditions optimales, tant pour la SEA que la SM, on couplera le système de mesure sur l'axe. Pour la SEA, l'avantage a été mentionné précédemment (moins de dépôt sur les parois, etc. voir chapitre 3). Pour la spectrométrie de masse, l'avantage est encore plus important. En effet, compte tenu de la géométrie des bobines, il n'y a pas de composante de

champ magnétique radiale au voisinage de l'axe z. Ainsi, un ion voyageant sur cet axe ne subira aucune force magnétique. Coupler un spectromètre de masse pour que les ions collectés voyage dans cet axe va permettre de minimiser le blindage magnétique tout en tirant avantage du maximum de flux de particules pulvérisé qui, rappelons-le, a une distribution de Knudsen. L'utilisation d'une basse pression est aussi un important avantage en SM puisque un spectromètre de masse a une très basse pression interne de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr.

#### **4.4.4 Proposition d'un prototype de système d'analyse élémentaire**

À partir de l'expérience que nous avons acquise, nous proposons un nouveau montage basé sur le réacteur actuel. Ce nouveau système est schématisé à la figure 108. La partie source est pratiquement la même que la source de plasma actuelle. Le diamètre du tube de silice peut être plus petit que le 145 mm de diamètre interne actuel. Avec l'utilisation d'une fréquence d'excitation plus faible comme 200 MHz, le critère  $f \cdot R < 2$  GHz·cm pour favoriser l'excitation du mode fondamental azimutal de l'onde de surface serait respecté. Ceci permettrait de d'accroître la stabilité de la décharge. En effet, à 200 MHz, le champ magnétique sert seulement à confiner le plasma et non au claquage de sorte qu'il peut s'écarter de la valeur de résonance cyclotronique. De plus, dans ce cas, il est possible d'utiliser un lanceur d'onde plus compact. L'utilisation de trois bobines permettrait d'élargir la zone de résonance cyclotronique et surtout de limiter la divergence de la colonne de plasma. La chambre de pulvérisation est aussi semblable à la chambre d'acier actuelle. Nous recommandons que cette chambre soit micro-polie et plaquée de façon à limiter le dégazage des parois. Ces parois devraient aussi pouvoir être chauffées à haute température et refroidies par un circuit de refroidissement. Ceci permettrait de nettoyer convenablement les parois et minimiser leur dégazage lors du fonctionnement de la décharge. Cette chambre doit aussi être munie de hublots de quartz d'aussi grand diamètre que possible pour maximiser l'angle solide de détection optique provenant de la décharge. Au moins deux hublots doivent être utilisés pour des mesures d'absorption atomique ou de fluorescence induite par laser. Cette chambre est séparée de la chambre de pulvérisation par une vanne à plateau. Ceci permet de retirer le porte-échantillon sans que la chambre de pulvérisation ne soit contaminée par l'air ambiant. Idéalement, ce sas aurait son propre système de pompage. Les deux systèmes de pompage devraient comprendre des pompes turbomoléculaires ou encore des pompes cryogéniques afin de minimiser la contamination par les vapeurs d'huile. Notons que le volume total de l'enceinte pourrait être grandement réduit par rapport au volume actuel, ce qui permettrait de minimiser le temps requis pour pomper le réacteur.



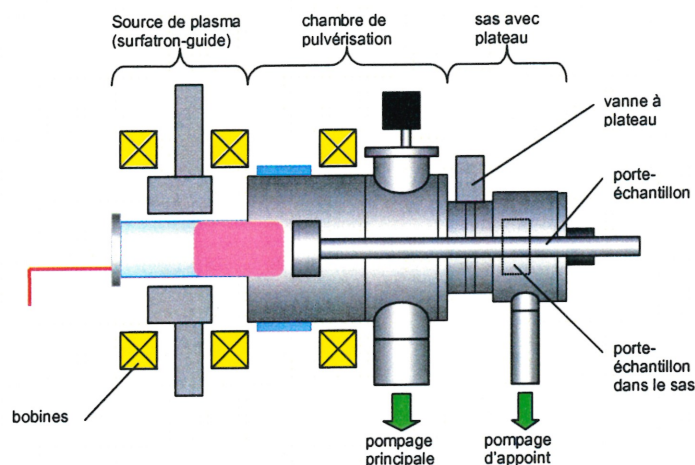


Figure 108 : Schéma d'un prototype de réacteur pour l'analyse de matériaux.

Nous proposons enfin un nouveau porte-échantillon (PE-4) tel qu'illustré à la figure 109. Ce porte-échantillon multiple possède un porte-cathode rotatif qui permet de n'exposer au plasma que l'échantillon à pulvériser. Les autres échantillons sont cachés par un isolant comme du Teflon<sup>®</sup> ou mieux encore, de la céramique. Il est important que seule la cathode à pulvériser soit en contact avec le gaz et la décharge. Pour cette raison, aucun espace n'est laissé devant les cibles qui ne sont pas pulvérisées. Pour minimiser les dommages au porte-échantillon, l'intérieur du bâti où sont logés le mécanisme de rotation et les connections électriques devrait être recouvert de matériaux isolants. Pour réduire la taille de ce prototype de porte-échantillon, aucun refroidissement n'est prévu. Pour cette raison, l'usage de céramique tel que le Macor<sup>®</sup> résistant aux hautes températures est fortement recommandé. Notons que l'échantillon exposé est toujours disposé au même endroit de la décharge et de plus, il est décalé par rapport à l'axe de la décharge et du porte-échantillon de façon à prendre avantage du maximum de densité du plasma et de température électronique à  $r = R_0$ .

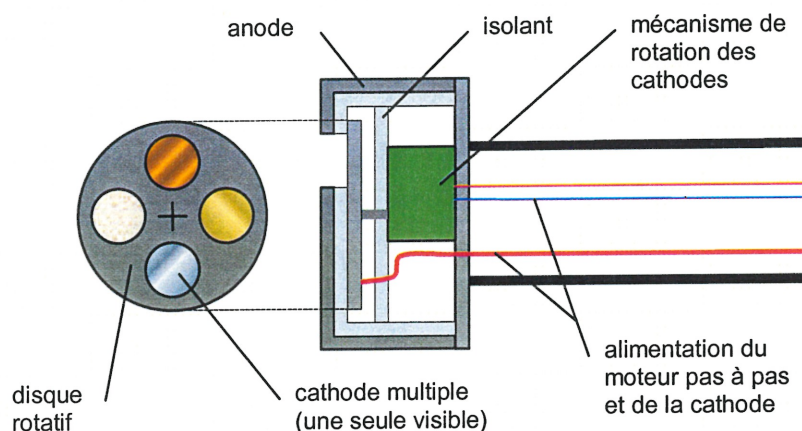


Figure 109 : Schéma d'un prototype de porte-échantillon à cathodes multiples rotatives.

## 4.5 AUTRES APPLICATIONS

Notre réacteur pourrait être utilisé pour d'autres applications que l'analyse élémentaire de matériaux solides. Le fort taux de pulvérisation semble promettre de hauts taux de dépôt pour la fabrication de couches minces ou de revêtements divers. Aussi, il a été montré à l'aide d'un réacteur similaire qu'il est possible de graver des motifs sous-micrométriques. Même si en principe le taux de gravure devrait être à peu près uniforme sur un rayon d'environ 7 cm, l'uniformité sera un point à améliorer. En effet, des essais de gravure ont révélés que la région centrale ( $R < 1$  cm) avait tendance à être surgravée par rapport au pourtour d'une gaufrette de silice circulaire [119, 143].

Pour le dépôt de couches minces, on cherche à maximiser le taux de dépôt qui dépend de la pression, du taux de pulvérisation, des caractéristiques du substrat et du matériau à déposer. On augmente le taux de pulvérisation en augmentant la dimension de la cible puisque ce taux est le produit du rendement de pulvérisation,  $Y$ , du flux ionique  $I_i$  et de l'aire de la cible  $A_c$ . Pour des raisons pratiques, la taille de la cible est généralement limitée de sorte que pour augmenter le flux ionique, il est nécessaire d'optimiser la densité ionique. La pression influence d'un part le taux de pulvérisation, mais aussi le transport de particules pulvérisées. En effet, une basse pression produit généralement des films de densité proche du matériel massif par une diminution de la présence d'inclusions gazeuses. De plus, elle augmente l'effet de *martèlement* de la couche, ce qui accroît sa densité et son adhérence au substrat; par contre elle peut créer des stress de compression. Une variation de la température du substrat lors du dépôt peut grandement modifier la morphologie de la couche mince [45]. Notons que les stress peuvent souvent être contrôlés par un recuit thermique.

Les conditions optimales pour le dépôt par condensation d'atomes sur un substrat dépendent de l'application voulue. Comme on recherche un haut taux de dépôt, on utilisera une tension de polarisation élevée, de l'ordre de 600 V. Pour favoriser la vitesse de formation de la couche, la pression peut être réduite jusqu'à 0.5 mTorr, mais tel que mentionné ci-haut, on peut, au prix d'une vitesse plus faible, utiliser des pressions plus élevées pour minimiser l'apparition de stress dans la couche. Un porte-échantillon multiple comme PE-3 ou le prototype PE-4 pourrait être très utile pour le dépôt de multicouches ou de couches composites.

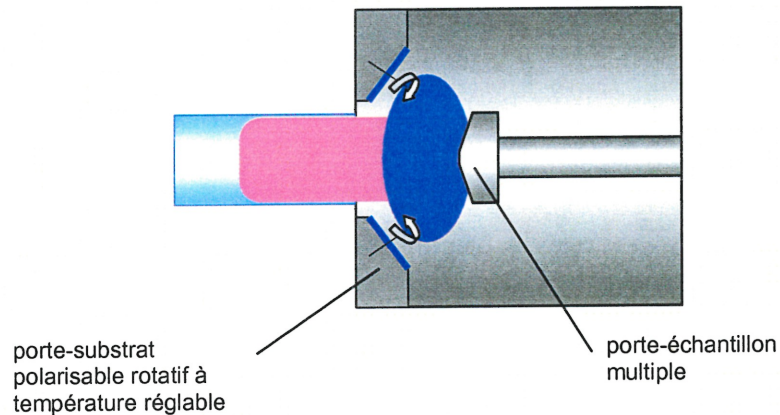


Figure 110 : Schéma d'un prototype de système pour le dépôt basé sur notre réacteur.

Le principal problème pour le dépôt effectué à l'aide de notre système serait probablement l'emplacement du substrat. Le placer en face de la cible créerait sur celle-ci une zone d'ombre qui réduirait considérablement le flux d'ions et par conséquent, le taux de pulvérisation. Une possibilité serait de décaler les substrats par rapport à l'axe de la décharge et les faire tourner sur un porte-échantillon polarisable et chauffable pour uniformiser le taux de dépôt sur la surface du substrat. Ceci est schématisé à la figure 110. La possibilité de polariser le porte-substrat permet de créer un flux d'ions dirigé vers le substrat, ce qui permet de remplir des tranchées étroites par exemple.

## 4.6 RÉSUMÉ

Ce chapitre portant sur les mesures de type électrique nous a permis de compléter l'information apportée par les mesures d'émission atomique. Cette information nous a permis d'acquérir une bonne compréhension des différents phénomènes présents dans le plasma lors de la pulvérisation. Les mesures électriques étant des mesures directes sur les espèces chargées du plasma, l'information est souvent plus facilement interprétable que les mesures de la radiation optique provenant de la décharge.



Nous avons démontré que pour les faibles tensions de polarisation, le courant est régi par la loi de Child-Langmuir. Pour les plus fortes tensions, le courant augmente linéairement avec la tension lorsque le réacteur est muni d'une chambre en acier inoxydable.

À partir des mesures spectroscopiques et de courant, nous avons montré que le taux de pulvérisation de l'aluminium augmente avec la tension de polarisation proportionnellement au rendement de pulvérisation alors qu'il diminue avec la pression. L'augmentation du taux de pulvérisation avec la tension est une conséquence de la dépendance avec l'énergie cinétique des ions bombardant la cible du rendement de pulvérisation alors que la diminution du taux de pulvérisation avec la pression est probablement causée en partie par le redépôt de particules pulvérisées.

Les mesures de sonde électrostatique sans pulvérisation nous ont fourni de l'information sur la décharge seule. Ces données nous ont été fort utiles pour une compréhension ultérieure de l'effet de la pulvérisation de métaux sur la décharge. Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la pression sur la décharge. Il a été observé qu'en accord avec des mesures antérieures sur un réacteur du même type que le nôtre, la densité électronique augmente avec la pression alors que la température diminue. Ceci s'explique par la diminution des pertes de particules chargées qui permet à l'équilibre entre les pertes et les gains d'électrons d'être réalisé à plus faible température électronique. Les mesures de fonctions de distribution en énergie des électrons corroborent cette explication puisque elles montrent qu'à mesure que la pression du gaz plasmagène augmente, la quantité d'électrons ayant une énergie suffisamment élevée pour ioniser l'argon, diminue même si la densité électronique totale augmente.

Des mesures de profils radiaux montrent que la température électronique a un profil semblable à la forme du champ électrique prévue par la théorie des ondes de surface avec un maximum à  $R_0$ , le rayon du tube diélectrique, même lorsque les mesures sont prises dans la chambre métallique. Ceci tient à la présence du champ magnétique axial qui confine les particules chargées et limite fortement leur diffusion radiale. Un modèle diffusionnel simple permet d'évaluer le rapport du coefficient de diffusion parallèle sur le coefficient de diffusion perpendiculaire au champ magnétique à partir du profil de densité. Lorsque le porte-échantillon est placé à sa position habituelle pour la pulvérisation, ce qui limite la longueur avant du plasma à 12.5 cm, le rapport des coefficients de diffusion est d'environ 30 à 2.0 mTorr avec une puissance micro-onde de 389 W, ce qui indique que la décharge est contrôlée par la diffusion axiale.

Le porte-échantillon constitue une perturbation majeure du plasma. Nous avons observé que la densité électronique diminue d'environ un facteur 5 lorsque le porte-échantillon est placé à sa position habituelle, la température augmentant d'un facteur 2.

L'étude de la pulvérisation par les mesures de sondes électrostatique a permis d'arriver aux conclusions suivantes. L'augmentation de la tension de polarisation appliquée à une cible de cuivre ou d'aluminium se traduit en une diminution de la température électronique et en une augmentation de la densité électronique, l'effet étant beaucoup plus important dans le cas du cuivre.

L'augmentation de la densité d'atomes de cuivre provenant de la pulvérisation cathodique d'une cible placée en contact avec le plasma a donc pour conséquence d'augmenter la présence relative d'ion  $\text{Cu}^+$  dans la décharge. La diminution de la température électronique semble indiquer que l'ionisation a lieu par impact électronique. En effet, à cause de l'afflux dans le plasma de matière pulvérisée à faible potentiel d'ionisation, l'équilibre d'ionisation est atteint à plus basse température électronique. Nous avons également noté que la fonction de distribution s'écarte d'une maxwellienne au dessus du potentiel d'ionisation du cuivre et présente moins d'électrons chauds qu'une maxwellienne.

Dans le cas de l'aluminium, l'influence sur la décharge est moindre, ce qui résulte probablement du fait que la concentration d'aluminium est plus faible que celle du cuivre, à cause de son plus faible rendement de pulvérisation.

Quand à l'effet de la pression, on observe que  $T_e$  diminue lorsque que  $P$  croît dans cas du cuivre alors qu'elle demeure à peu près constante dans le cas de l'aluminium.

Ainsi, pour le cuivre, les résultats sont compatibles avec un plasma dont l'ionisation a lieu par impact électronique, comme c'est le cas pour l'argon. Par contre, pour l'aluminium, il semblerait que l'ionisation est dominée par un autre mécanisme indépendant de  $T_e$ . Nous croyons, conformément aux travaux de Coburn et Kay [116, 117] que l'ionisation de Penning pourrait être invoquée compte tenu de la gamme de densité électronique qui caractérise la décharge.

Des mesures de profils radiaux lors de la pulvérisation du cuivre révèlent que la densité électronique augmente devant la cible lors de sa polarisation alors que la température y diminue. Ces mesures révèlent que la concentration de cuivre pulvérisé est maximale immédiatement devant la cible, ce qui est en accord avec la distribution de flux de Knudsen proposé au chapitre 1.

Finalement, nous avons donc pu constater que notre réacteur a le potentiel de pouvoir être utilisé pour l'analyse de matériaux solides. Notre étude est en fait le premier pas dans la conception de l'application de la pulvérisation par un magnétoplasma entretenu par une onde de surface. À ce point, selon l'application, le réacteur devrait être optimisé selon les recommandations de ce chapitre. À première vue, il semblerait que la courbe d'étalonnage soit non-linéaire pour l'aluminium et le zinc à cause de la dépendance des taux d'excitation avec la température électronique. Cette hypothèse devrait cependant être confirmée par des expériences futures.

Dans un premier temps, il serait intéressant d'étendre la base de nos connaissances sur la pulvérisation d'alliages. Ceci permettrait d'une part de mieux connaître l'allure des différentes courbes d'étalonnage données par notre système tout en permettant d'évaluer les caractéristiques comme la sensibilité, la limite de détection ainsi que le rapport signal sur bruit. Une telle étude permettra de mieux comparer notre système à d'autres méthodes comme le GD-SEA et le GD-MS tout en permettant de déterminer le domaine d'application de notre plasma pour l'analyse élémentaire de solides.

Une deuxième étude importante serait permise par le couplage d'un spectromètre de masse. La spectrométrie de masse étant un outil très puissant en chimie analytique, il serait intéressant

d'exploiter cette méthode de détection avec notre système. Une telle étude serait de plus très utile pour raffiner les modèles ébauchés dans les deux chapitres précédents. Pour l'analyse élémentaire, on pourrait s'affranchir des variations de signal propre à la SEA comme les baisses de température électronique causées par l'introduction d'espèces facilement ionisables. Par contre, un problème propre à la SM peut se présenter : le taux d'ionisation varie d'une espèce à l'autre. Par contre, il faut souligner que ce problème n'est pas propre à notre système.

Nous avons aussi pris soin de souligner l'importance de la conception du porte-échantillon. Cette étude nous a en effet permis de comprendre l'influence de la géométrie du porte-échantillon et aussi de l'effet la pulvérisation sur le plasma dans le cadre d'applications comme l'analyse élémentaire. Nous avons proposé, à la lumière des résultats des chapitres précédents, des prototypes de système pour l'analyse élémentaire de matériaux solides et pour le dépôt de couches minces.

## 5 CONCLUSION

Avant de faire la synthèse de nos travaux, prenons soin de rappeler nos objectifs. Dans un premier temps, nous cherchions à établir si effectivement il était possible de pulvériser des matériaux solides par pulvérisation cathodique dans un magnétoplasma entretenu par une onde de surface. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la décharge et l'effet de la pulvérisation de différents matériaux sur celle-ci. Le dernier des principaux objectifs de ce projet était de déterminer les conditions idéales pour l'analyse de matériaux par pulvérisation à l'aide d'un plasma à basse pression et haute densité.

### 5.1 PHYSIQUE GÉNÉRALE DES PLASMAS

Suite aux mesures de sondes électrostatiques, il a été possible d'étudier le comportement de la température et la densité électroniques d'un magnétoplasma d'argon entretenu par une onde de surface. Nous avons constaté les points suivants : 1. La température électronique diminue avec l'augmentation de la pression. Ceci est une conséquence de la réduction des pertes de particules chargées. 2. La densité électronique augmente avec la pression. Ce phénomène est une autre conséquence de la diminution des pertes de particules chargés (basse pression,  $0.1 < P < 10$  mTorr et haute densité,  $n_e > 10^{11}$  cm<sup>-3</sup> sans porte-échantillon).

Nous avons aussi effectué l'étude de la variation radiale des propriétés du magnétoplasma. Les profils radiaux de température et densité électroniques montrent un maximum à la position radiale correspondant au rayon du cylindre diélectrique où est générée l'onde de surface. Cette observation nous permet d'arriver à la conclusion suivante : le champ magnétique diminue fortement le coefficient de diffusion radial. Un modèle simple a permis de déterminer qu'en présence d'un porte-échantillon, le coefficient de diffusion axial était environ 25 fois plus grand que le coefficient de diffusion radial.

Plonger un porte-échantillon dans le plasma constitue une perturbation majeure de la décharge. La densité diminue de pratiquement un ordre de grandeur lorsque le porte-échantillon est positionné à son emplacement habituel (12.5 cm de l'interstice de lancement de l'onde de surface). Par contre, dans ces mêmes conditions, la température électronique augmente.

## 5.2 CARACTÉRISATION DE LA PULVÉRISATION

Il a été confirmé par des mesures de spectroscopie d'émission atomique qu'une cible en contact avec un plasma ne peut être pulvérisée sans l'application d'une tension de polarisation continue. Par contre, dès qu'une cinquantaine de volts est appliquées, des raies d'émission du matériau de la cible sont détectées, trahissant une pulvérisation de l'échantillon placé sur le porte-échantillon.

À partir des mesures d'émission atomique et de courant, nous avons montré que le taux de pulvérisation dépendait principalement du rendement de pulvérisation. En effet, la dépendance en énergie de ces deux quantités est identique à un facteur multiplicatif près.

Le taux de pulvérisation varie aussi avec la pression de la décharge. Il diminue exponentiellement avec la pression. L'explication probable de cette diminution est le redépôt dû aux collisions entre les atomes pulvérisés et les ions bombardant la cible.

Nous avons aussi démontré qu'il était possible de pulvériser un métal ou un isolant par l'application d'une polarisation RF. Par contre, il nous a été impossible de le faire à l'intérieur d'une enceinte métallique.

## 5.3 EFFET DE LA PULVÉRISATION SUR UN MAGNÉTOPLASMA ENTRETENU PAR UNE ONDE DE SURFACE

La pulvérisation de métaux affecte le plasma de façon très importante. L'étude de l'effet de la pulvérisation sur le plasma a permis d'arriver aux conclusions suivantes :

Une augmentation de la densité d'atomes métalliques se traduit par une diminution de la température électronique. Ceci est confirmé à la fois par les mesures directes de température par sonde électrostatique et par les mesures de spectrométrie d'émission atomique. Ce refroidissement est attribuable à l'afflux dans le plasma d'atomes métalliques à faible seuil d'ionisation. L'importance du refroidissement dépend de la quantité de métal pulvérisé présent dans le plasma et de la nature du métal. Ainsi, le plasma est davantage refroidi par le cuivre que par l'aluminium, ce qui s'explique par le rendement de pulvérisation différent des deux métaux.

Un autre effet de l'augmentation de la densité de métal pulvérisé est l'augmentation de la densité électronique qui est une conséquence de l'amélioration du bilan de puissance.

Enfin, la pression est un autre paramètre important de la décharge qui influence la pulvérisation. L'effet de l'augmentation de la pression se manifeste différemment lors de la pulvérisation du cuivre et de l'aluminium. Pour le cuivre, la température diminue régulièrement avec la pression croît alors qu'elle demeure à peu près constante pour l'aluminium. Ceci tendrait à montrer que l'aluminium perturbe moins l'équilibre de la décharge que le cuivre principalement à cause du plus faible

rendement de pulvérisation du premier et aussi à la présence possible de mécanismes d'excitation et d'ionisation différents.

## 5.4 ANALYSE DE MATÉRIAUX ET AUTRES APPLICATIONS

Nous avons répertorié les conditions idéales pour l'analyse de matériaux. L'avantage majeur de notre système est sans aucun doute la pression de fonctionnement. En plus des avantages pratiques, comme une contamination moindre, moins d'interférences spectrales, une plus grande facilité de couplage avec un spectromètre de masse, l'utilisation d'une pression inférieure à 1 mTorr favorise la pulvérisation et l'émission atomique. Ces deux derniers points font de notre réacteur un candidat intéressant pour l'analyse de matériaux solides. Il serait intéressant de mener certaines expériences pour approfondir nos connaissances sur l'analyse de solides par un plasma comme le notre. D'une part, on pourrait pulvériser d'avantages d'alliages pour mieux définir la relation d'étalonnage de notre système pour un matériau donné lors d'analyse par spectrométrie d'émission atomique. Aussi, il serait intéressant d'évaluer les limites de détection ainsi que les autres paramètres d'importance en analyse élémentaire afin de mieux comparer notre système aux autres existants. Selon nous, des essais d'analyse par spectrométrie de masse sont essentiels à l'évaluation du potentiel de notre réacteur. En effet, pour des raisons mentionnées précédemment (entre autre pour des raisons d'interférences spectrales), les données ainsi recueillies seront plus facilement analysables et moins d'hypothèses seront nécessaires pour l'obtention d'analyses.

À la lumière de nos travaux, nous croyons que sans améliorer notre compréhension de l'interaction entre la matière pulvérisée et le plasma, nos efforts de développement d'un système d'analyse basé sur un magnétoplasma entretenu par une onde de surface seront limités à la détermination de relations empiriques.

En plus de l'analyse élémentaire, notre réacteur a un grand potentiel pour d'autres applications de la pulvérisation par plasma. En effet, les hauts taux de pulvérisation et la très basse pression qu'il est possible d'atteindre pourraient permettre de déposer des couches minces dans des conditions favorables. Il serait intéressant de faire des essais de dépôts sur des substrats industriels comme des gaufres de silices ou encore des verres optiques (borosilicates, silice fondue, etc.). Aussi, une étude approfondie des taux de dépôts possibles pourrait permettre de révéler l'éventuel potentiel commercial d'un système à dépôt basé sur un réacteur à magnétoplasma entretenu par une onde de surface. L'avantage incontestable d'un tel système est son contrôle indépendant du taux de dépôt par l'ajustement de la tension de pulvérisation ainsi que la possibilité d'opérer à des pressions habituellement hors de portée pour des systèmes à pulvérisation par plasma.

Nous souhaitons que nos travaux puissent être utiles au développement d'applications futures de la pulvérisation par plasma. Nous croyons en effet que ces travaux sont un premier pas dans la réalisation de nouvelles applications des magnétoplasmas entretenus par une onde de surface pour des domaines aussi variés que l'analyse élémentaire, le dépôt et la gravure de couches minces.

## 6 ANNEXE : AUTRES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

### 6.1 FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

#### 6.1.1 Description

La technique de la fluorescence induite par laser (FIL) emploie un laser, habituellement un laser à colorant pour exciter une résonance entre un niveau électronique inférieur et un niveau excité. Un laser synthonisable doit habituellement être pompé par un laser comme un laser  $N_2$ , Nd-YAG, à excimère, un laser à lampe-flash ou, dans le cas de lasers continus, un laser  $Ar^+$  ou  $Kr^+$ . L'utilisation d'un laser à colorant permet d'exciter sélectivement certaines transitions. Ceci permet donc, en observant le signal provenant de la désexcitation de quantifier relativement, ou plus difficilement, quantitativement, la population d'un niveau particulier. En effet, moyennant certaines précautions, l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à la population du niveau de départ, tel qu'illustré sur la figure 111.

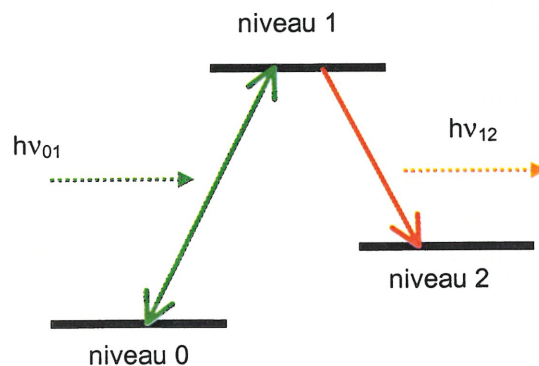


Figure 111 : Diagramme énergétique des transitions impliquées lors de la fluorescence induite par laser.



La nature même de ce diagnostic fait de la FIL un outil très sélectif, sensible et exempt aux interférences. On trouvera dans de nombreux ouvrages une description complète de la FIL et son application à la physique des plasmas [88, 103, 144, 145]. L'utilisation de cette méthode de diagnostic n'a pas été couramment utilisée pour la pulvérisation de métaux et la littérature scientifique est pratiquement muette sur le sujet.

Nous avons tenté d'utiliser ce diagnostic pour répondre à certaines questions soulevées par l'étude par spectroscopie d'émission atomique. Comme on s'intéresse d'abord à la quantité de matière pulvérisée, le niveau atomique d'intérêt est le fondamental. La transition étudiée est l'excitation résonnante entre le fondamental de l'aluminium :  $3s^2(^1S)3p$  et le niveau  $3s2(1S)5s$  à 4.67 eV (en couplage LS, cette transition met en jeu les termes  $^2P^o$  et  $^2S$  respectivement). Comme cette transition est pompée optiquement par des photons à 265.2484 nm, il faut par exemple utiliser un doubleur de fréquence laser (cristaux de KDP exploitant un effet non-linéaire) pour étendre la gamme d'émission du laser à colorant qui ne peut émettre des photons ayant une plus faible longueur d'onde que le laser pompe, ici 308 nm. Une autre option, celle que nous avons retenue est d'utiliser l'excitation multiphotonique. Ce phénomène est illustré à la figure 112. À partir du niveau fondamental, le système est excité à un niveau dit *virtuel* dont la durée de vie est très courte comparativement aux autres niveaux. Si le flux de photon est suffisamment élevé pour qu'un photon irradie l'atome avant que le niveau virtuel ne se désexcite, il peut y avoir excitation au niveau supérieur. Comme le système laser utilisé est très puissant, la quantité de photons devrait être amplement suffisante. Il y a ensuite désexcitation et un photon ayant une énergie caractéristique est émis.

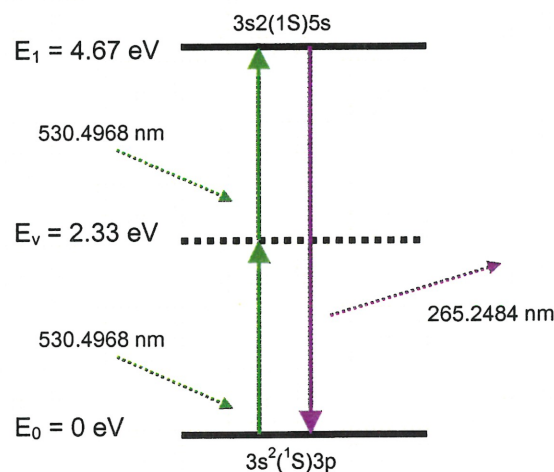


Figure 112 : Diagramme énergétique illustrant l'excitation multiphotonique de la transition électronique  $3s^2(^1S)3p \rightarrow 3s2(1S)5s$  de l'aluminium.

Dans notre cas, le pompage du système atomique se fait par deux photons de 530.4968 nm et l'observation à 265.2484 nm (ces transitions sont optiquement possibles puisque elles ont été observées précédemment : §3.4.2.2). Notons que la résolution spectrale est donnée par le laser et non par le système d'acquisition du signal qui est simplement un spectromètre de 200 mm de focale avec un tube photomultiplicateur dont les données sont acquises de façon synchrone avec le pulse laser. La figure 113 illustre ce dispositif.

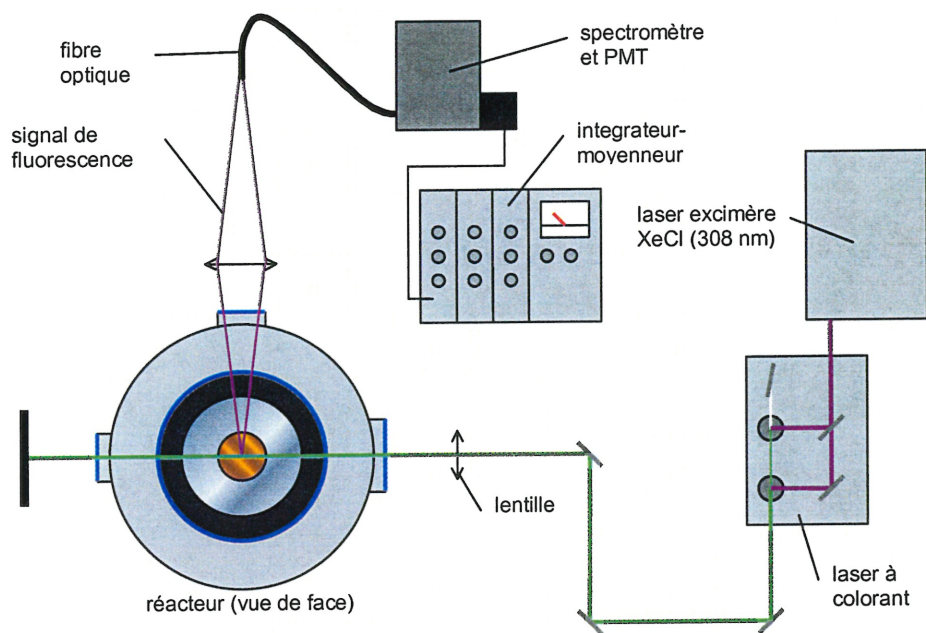


Figure 113 : Montage utilisé pour les essais de fluorescence induite par laser.

### 6.1.2 Résultats

Avant de procéder directement à des essais de détection des niveaux d'aluminium, nous avons tenté d'observer la fluorescence de l'argon ionique métastable. Comme nous cherchions par cette procédure, à optimiser le système optique et électronique, le colorant du laser utilisé doit être le même pour la détection de l'argon et l'aluminium (en l'occurrence, le Coumarin 525). Le niveau de départ de l'argon ionique est  $3s^2 3p^4 (^3P)4s$  (terme  $^2P$ ,  $J = 1/2$ ) avec une énergie de 17.26583 eV, le niveau supérieur est  $3s^2 3p^4 (^3P)4p$  (terme  $^4D^o$ ,  $J = 3/2$ ) à 19.61031 eV. Cette transition est pompée à 528.6895 nm. La fluorescence s'observe par l'émission de photons à 742.8574 nm lors de la désexcitation au niveau  $3s^2 3p^4 (^3P)3d$  (terme  $^2P$ ,  $J = 1/2$ ) à 17.94131 eV.

Malgré de nombreux essais dans différentes conditions, aucune fluorescence n'a pu être observé, même à basse pression (0.1 mTorr) où la désexcitation collisionnelle (quenching) de l'Ar<sup>+</sup> ne devrait pas être importante. Des essais directement sur les niveau de l'aluminium ont aussi été fait, sans succès.

La raison la plus probable pour laquelle aucun signal de fluorescence n'a put être observé est le trop faible angle de collection du signal. En effet, l'installation de la chambre métallique entraîne la diminution du flux de radiation pouvant sortir de la chambre. Le diamètre des hublots joue en effet le rôle d'un diaphragme limitant l'angle solide du cône de collection de signal. Le demi-angle du cône dans cette situation n'est de 5.3° ce qui fait que seulement environ 0.2% du signal de fluorescence total est collecté (en supposant que grossièrement l'isotropie de l'émission). L'utilisation du hublot rectangulaire augmente légèrement l'angle solide à 0.6% de l'angle solide total. Le cône est limité maintenant par la lentille et les bobines. Ceci n'est toujours pas suffisamment pour observer la trace du signal de fluorescence.

Si la cause de cette absence de signal est bien l'étroitesse du cône de collection, il n'y a pas vraiment de solution autre que d'utiliser des plus grands hublots avec une lentille de grand diamètre ce que nous n'avons pas fait faute de temps.

## 6.2 ACTINOMÉTRIE

### 6.2.1 Description

Une autre technique spectroscopique qui à été étudiée est l'actinométrie. Cette méthode aujourd'hui assez bien connue, à été développée indépendamment par Coburn et Chen [146] et par D'Agostino *et al.* [147].

Nous avons vu précédemment que l'intensité d'une raie d'émission d'un atome excité du niveau fondamental par impact électronique est proportionnelle à la concentration d'atomes dans cet état, à la densité électronique et de la section efficace d'excitation qui est fonction de  $T_e$ . Comme la densité électronique et la distribution en énergie sont souvent mal connues, on cherche à s'affranchir de ces inconnues en mesurant le rapport d'une raie de l'espèce dont on veut connaître la densité avec celle d'une raie d'un actinomètre (gaz ayant des niveaux d'énergie similaires à celui de la première espèce). Ce dernier gaz est introduit dans la décharge en petite quantité connue. Moyennant le respect de certaines hypothèses, à savoir :

1. L'excitation des atomes doit se faire directement à partir du niveau fondamental;
2. La désexcitation des atomes est purement radiative;
3. La section efficace d'excitation des deux atomes doit être de forme similaire et de seuil voisin

Le rapport des intensités des raies est proportionnel au rapport des concentrations. Les niveaux atomiques des métaux ont une énergie plus faibles que la plupart des gaz pouvant être utilisés comme actinomètres. Le xénon est le gaz rare ayant les niveaux les plus faible.

Pour des raisons pratiques, nous cherchons aussi à observer des raies ayant une longueur d'onde similaire pour éviter de devoir balayer le spectromètre sur une plage spectrale. Ceci est nécessaire pour nous assurer que les fluctuations du plasma n'affecterons pas les mesures.

Notons qu'à notre connaissance, l'actinométrie n'a jamais été utilisée pour étudier la pulvérisation de métaux par plasma.

## 6.2.2 Résultats

Tel que mentionné précédemment, les niveaux excités des métaux neutres sont très peu énergétiques. Il est donc nécessaire de trouver des transitions mettant en jeux des niveaux élevés pour les métaux étudiés et des niveaux faibles pour l'actinomètre. Pour le cuivre un niveau excité potentiel était le niveau  $3d^9 4s(1D)5s$  (terme  $2D$ ) ayant une énergie de 8.32464 eV. Ce niveau se désexcite en émettant des photons ayant une longueur d'onde de 899.62 nm en retombant au niveau  $3d^9 (2D)4s4p(1P^o)$  (terme  $2F^o$ ) à 6.946831 eV.

Avant de choisir un actinomètre, il faut pouvoir détecter l'émission de cette raie. Ceci s'est avéré impossible même en amplifiant le signal avec le détecteur à photodiodes. L'intensité de la raie est vraisemblablement trop faible pour être détectée. D'autre transitions mettant en jeu des niveaux à haute énergie ont été recherchées sans succès.

Nous avons aussi tenté d'utiliser l'actinométrie avec l'aluminium et le fer mais encore une fois, l'inexistence de niveaux atomiques convenables ou de raies suffisamment intenses pour être mesurées efficacement rend ce diagnostic impossible à utiliser avec l'équipement à notre disposition. Peut-être un spectromètre à plus grande résolution couplé à un détecteur très sensible dans le rouge permettrait de mesurer des raies faibles comme celle à 899.62 nm du cuivre. Dans ce cas, en utilisant l'argon (qui est déjà utilisé comme gaz plasmagène) ou mieux encore, le xénon comme actinomètre, l'actinométrie devrait probablement être une méthode de diagnostic utilisable pour l'étude de la pulvérisation de métaux par plasma.

## 7 BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Behrisch *et al.*, *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics Vol. 47*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [2] W. R. Grove, *Philos. Mag.* **5**, 203 (1853).
- [3] J. P. Gassiot, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **148**, 1 (1858).
- [4] E. Goldstein, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **4**, **228**, 237 (1902).
- [5] J. Puluj, *Sitzungsber. d. Wiener Akad. Wiss.* **81**, 864 (1880).
- [6] W. Hittorf, *Ann. Phys. (Leipzig)* **20**, 705 (1883).
- [7] W. Hittorf, *Ann. Phys. (Leipzig)* **21**, 90 (1884).
- [8] G. Granquist, *Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh.* **54**, 575 (1897).
- [9] G. Granquist, *Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh.* **55**, 709 (1898).
- [10] J. Stark, *Die Elektrizität in Gasen* (Barth, Leipzig 1902).
- [11] J. Stark, *Z. Electrochem.* **14**, 752 (1908).
- [12] J. Stark, *Z. Electrochem.* **15**, 509 (1909).
- [13] A. v. Hippel, E. Blechschmidt, *Ann. Phys. (Leipzig)* **80**, 672 (1926).
- [14] A. v. Hippel, E. Blechschmidt, *Ann. Phys. (Leipzig)* **81**, 999, 1043 (1926).
- [15] A. v. Hippel, E. Blechschmidt, *Ann. Phys. (Leipzig)* **86**, 1006 (1928).
- [16] K. H. Kingdon, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **20**, 107 (1922).
- [17] K. H. Kingdon, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **21**, 210 (1923).
- [18] K. H. Kingdon, I. Langmuir, *Phys. Rev.* **22**, 148 (1923).
- [19] R. Seeliger, K. Sommermeyer, *Z. Phys.* **93**, 692 (1935).
- [20] R. Seeliger, K. Sommermeyer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 481 (1936).
- [21] R. Seeliger, K. Sommermeyer, *Z. Phys.* **119**, 482 (1942).
- [22] G. K. Wehner, *Phys. Rev.* **102**, 690 (1956).
- [23] F. Keywell, *Phys. Rev.* **87**, 160 (1952).
- [24] F. Keywell, *Phys. Rev.* **97**, 1611 (1955).
- [25] D. E. Harrison, *Phys. Rev.* **102**, 1473 (1956).

- [26] D. E. Harrison, *Phys. Rev.* **105**, 1202 (1957).
- [27] D. E. Harrison, *J. Chem. Phys.* **32**, 1336 (1960).
- [28] O. Almén, G. Bruce, *Nucl. Instrum. Methods* **11**, 257, 279 (1961).
- [29] P. K. Rol, J. M. Fluit, J. Kistemaker, *Physica* **26**, 1000 (1960).
- [30] R. S. Pease, *Rendiconti della Scuola Internazionale di Fisica « Enrico Fermi », Corso XIII*, 158 (1960).
- [31] N. Bohr, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **18**, No. 8 (1948).
- [32] R. Behrisch, *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics Vol. 47*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1981), chap 1.
- [33] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, *Atom. Data and Nucl Data tables* **31**, 1, (1984).
- [34] Y. Yamamura, H. Tawara, *Atom. Data and Nucl Data tables* **62**, 149, (1996).
- [35] H. H. Andersen, H. L. Bay, *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics Vol. 47*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1981), chap 4.
- [36] H. E. Rosendaal, *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics Vol. 47*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1981), chap 5.
- [37] R. Behrisch *et al.*, *Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied Physics Vol. 52*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [38] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383, (1969).
- [39] P. Sigmund, *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics Vol. 47*, édité par R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1981), chap 2.
- [40] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, *Ion - solid interactions: Fundamentals and applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [41] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **187**, 768, (1969).
- [42] Y. Yamamura, N. Itoh, *Ion Beam Assisted Fil Growth*, édité par T. Itoh, (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [43] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, (Academic Press, Boston, 1992).
- [44] J. Fu, P. Ding, F. Dorleans, Z. Xu, F. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2830, (1999).
- [45] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing*, (Wiley Interscience, New York, 1994).
- [46] D. M. Manos, D. L. Flamm, *Plasma Etching, an Introduction*, (Academic Press, Boston, 1989).
- [47] J. W. Coburn, H. F. Winters, *J. Appl. Phys.* **50**, 3189, (1979).
- [48] S. Delprat, M. Chaker, J. Margot, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4488, (1999).
- [49] J. D. Cobine, *Gaseous Conductor*, (Dover, New York, 1958).
- [50] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing*, (Wiley Interscience, New York, 1994), chapitre 14.

- [51] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing*, (Wiley Interscience, New York, 1994), chapitre 11.
- [52] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing*, (Wiley Interscience, New York, 1994), chapitre 13.
- [53] J. Musil, F. Zacek, *Plasma Phys.* **12**, 17 (1970).
- [54] J. Musil, F. Zacek, *Plasma Phys.* **13**, 471 (1970).
- [55] R. W. Boswell, *Phys. Lett.* **33A**, 457, (1970).
- [56] P. Zhu, R. W. Boswell, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2805, (1989).
- [57] F. F. Chen, *Plasma Phys. and Cont. Fus.* **33**, no. 4, 339, (1991).
- [58] R. W. Boswell, *Plasma Phys. and Cont. Fus.* **26**, no. 10, 1147, (1984).
- [59] J. L. Delcroix, A. Bers, *Physique des Plasmas, tome 2*, (InterÉdition / CNRS Édition, Paris, 1994).
- [60] A. J. Perry, D. Vender, R. W. Boswell, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, no. 2, 310, (1991).
- [61] C. Plamondon, *Développement d'une décharge lumineuse pour l'analyse de solides, Mémoire de maîtrise*, Université de Montréal, (1991).
- [62] J. W. Coburn, E. Kay, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 350, (1971).
- [63] F. L. King, W. W. Harrison, *Mass. Spect. Rev.* **9**, 285, (1990).
- [64] W. W. Harisson, K. R. Hess, R. K. Markus, F. L. King, *Anal. Chem.* **58**, no. 2, 341, (1986).
- [65] J. A. C. Broekaert, *Jour. Of Anal. Atomic Spect* **2**, 537, (1987).
- [66] D. C. Duckworth, R. K. Markus, *Anal. Chem.* **61**, no. 17, 1879, (1989).
- [67] D. C. Duckworth, R. K. Markus, *Anal. Chem.* **44**, no. 4, 649, (1990).
- [68] C. Lazik, R. K. Markus, *Spectrochimica Acta* **48B**, no. 14, 1673, (1993).
- [69] S. Coulombe, K. C. Tran, J. Hubert, dans *Element-specific Chromatographic Detection by AES*, (American Chemical Society, 1992), chap. 11.
- [70] L. St-Onge, *Physico-chimie d'un magnétoplasma de SF<sub>6</sub>*, *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, (1996).
- [71] H. Sugai, I. Ghanashev, M. Nagatsu, *Plasma Source Sci. Technol.* **7**, 192, (1998).
- [72] M. Moisan, J. Hubert, J. Margot, Z. Zakrzewski, *Advanced Technologies Based on Wave and Beam Generated Plasmas*, ed. H. Schlüter, A. Shivarova, (Kluwer Academic Publisher, Amsterdam, 1999).
- [73] A. W. Trivelpiece, R. W. Gould, *J. Appl. Phys.* **30**, 1784, (1959).
- [74] D. R. Tuma, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1519, (1970).
- [75] M. Moisan, C. Beaudry, P. Leprince, *Phys. Lett.* **50A**, 125, (1974).
- [76] M. Moisan, C. Beaudry, P. Leprince, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **3**, 55 (1975).
- [77] M. Moisan, Z. Zakrzewski, dans *Microwave Excited Plasmas*, éd. M. Moisan, J. Pelletier, (Elsevier, Amsterdam, 1992), chap 5.

- [78] J. Margot, M. Moisan, dans *Plasma Processing of Semiconductors*, ed. P. F. Williams, (Kluwer Academic Publishers, Pays-Bas, 1997), 187.
- [79] J. Margot, M. Moisan, *J. Plasma Phys.* **49**, 357, (1993).
- [80] J. Margot, M. Moisan, M. Chaker, V. M. M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, G. Sauvé, *J. Appl. Phys.* **66**, 4134, (1989).
- [81] E. Bluem, S. Béchu, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, J. Marec, *J. Phys. D* **28**, 1529, (1995).
- [82] V. M. M. Glaude, M. Moisan, M. Pantel, P. Leprince, J. Marec, *J. Appl. Phys.* **51**, 5693, (1980).
- [83] A. B. Sá, dans *Microwave Discharges, Fundamentals and Applications*, ed. C. M. Ferreira, M. Moisan, 75, (Plenum Press, New York, 1992).
- [84] M. Moisan, A. Shivarova, A. W. Trivelpiece, *Plasma Phys.* **24**, 1331, (1982).
- [85] I. Pérès, M. Fortin, J. Margot, *Phys. Plasmas* **3**, 1754, (1996).
- [86] J. Margot, M. Moisan, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **24**, 1765, (1991).
- [87] I. P. Shkarofski, T. W. Johnston, M. P. Bachynski, *The Particle Kinetics of Plasmas*, (Addison-Wesley, Reading MA, 1966).
- [88] A. Dallaire, *Étude du transport ionique dans un magnétoplasma de haute fréquence au moyen d'une méthode de fluorescence induite par laser, Mémoire de Maîtrise*, Université de Montréal, (1996).
- [89] J. Margot, M. Moisan, dans *Microwave Excited Plasmas*, éd. M. Moisan, J. Pelletier, (Elsevier, Amsterdam, 1992), chap 8.
- [90] I. Pérès, J. Margot, *Plasma Sources Sci. Technol.* **5**, 653, (1996).
- [91] J. L., Delcroix, A., Bers, *Physique des Plasmas, Tome 2*. (InterÉditions/CNRS Éditions, Paris, 1994).
- [92] J. Margot, T. W. Johnston, J. Musil, dans *Microwave Excited Plasmas*, éd. M. Moisan, J. Pelletier, (Elsevier, Amsterdam, 1992), chap 6.
- [93] F. Vidal, T. W. Johnston, J. Margot, M. Chaker, O. Pauna, *IEEE Trans. on Plasma Sci.* **27**, no. 3, 727, (1999).
- [94] M. Moisan, Z. Zakrzewski, *J. Phys. D* **24**, 1025, (1991).
- [95] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 1, 2<sup>ième</sup> édition, (Plenum Press, New York, 1984).
- [96] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Material Processing*, (Wiley Interscience, New York, 1994), chapitre 6.
- [97] D. Bohm, E. H. S. Burhop, H. S. W. Massey, *The Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields*, eds. A. Guthrie, R. K. Wakerling, (McGraw-Hill, New-York, 1949).
- [98] B. N. Chapman, *Glow Discharge Process*, (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- [99] G. S. Anderson, W. N. Mayer, G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **33**, 2991, (1988).
- [100] M. S. Barnes, T. J. Colter, M. E. Elta, *J. Appl. Phys.* **61**, 81, (1986).



- [101] R. A. Gottscho, G. R. Scheller, D. Stoneback, T. Intrator, J. Appl. Phys. **66**, 492, (1989).
- [102] J. W. Coburn, E. Kay, J. Appl. Phys. **43**, no. 12, 4965, (1972).
- [103] V. M. Donnelly, dans *Plasma diagnostics vol. 1 : Discharge parameter and chemistry*, Édité par O. Auciello, D. L. Flamm, (Academic Press Inc., Boston, 1989), Chap. 1.
- [104] A. Corney, *Atomic and Laser Spectroscopy*, (Oxford University Press, Oxford, 1979).
- [105] A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, (Plenum, New York, 1968).
- [106] A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Appl. Phys. **79**, 1279, (1996).
- [107] Collectif. *NIST Atomic Spectra Database*, [http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main\\_asd](http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd) , (NIST, 1999).
- [108] J. J. Gonzalez, M. Bouaziz, M. Razafinimanana, A. Gleizes, Plasma Sources Sci. Technol. **6**, 20, (1997).
- [109] M. Dickson, F. Qian, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 340, (1997).
- [110] J. Hopwood, F. Qian, J. Appl. Phys. **78**, 758, (1995).
- [111] S. M. Rossnagel, J. Hopwood, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 449, (1994).
- [112] S. M. Rossnagel, J. Hopwood, Appl. Phys. Lett. **63**, 3285, (1993).
- [113] Z. J. Radzimski, O. E. Hankins, J. J. Cuomo, W. P. Posadowski, S. Shingubara, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 202, (1997).
- [114] R. L. Rhoades, S. M. Gorbalkin, J. Appl. Phys. **80**, 2605, (1996).
- [115] S. M. Rossnagel, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 19, (1988).
- [116] J. W. Coburn, E. Kay, Appl. Phys. Lett. **18**, 435, (1971).
- [117] E. W. Ekstein, J. W. Coburn, E. Kay, Int. J. Mass Spectrosc. Ion Phys. **17**, 129, (1975).
- [118] C. A. Nichols, S. M. Rossnagel, S. Hamaguchi, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3270, (1996).
- [119] S. Delprat, *Étude de la gravure ionique de matériaux dans un magnétoplasma d'argon, Mémoire de Maîtrise*, INRS Énergie et Matériaux, (1999).
- [120] F. F. Chen, dans *Plasma Diagnostic Techniques*, édité par R. H. Huddleston et S. L. Leonard, (Academic Press, New York, 1965).
- [121] J. D. Swift, M. J. Schwar, *Electrical Probes for Plasma Diagnostics*, (American Elsevier, New York, 1969).
- [122] P. M. Chung, L. Talbot, K. J. Touryan, *Electric Probes in Stationary and Flowing Plasmas : Theory and Applications*, (Springer-Verlag, Berlin, 1975).
- [123] N. Hershkowitz, dans *Plasma Diagnostics*, édité par O. Auciello et D. L. Flamm, (Academic Press, Boston, 1989), Vol. 1.
- [124] P. C. Stangeby, J. Phys. D **15**, 1007 (1982).
- [125] J. Rubinstein et J. G. Laframboise, Phys. Fluids **26**, 3624 (1983).
- [126] J. G. Laframboise, J. Rubinstein, Phys. Fluids **19**, 1900 (1976).

- [127] E. P. Szuszczewicz, P. Z. Takacs, Phys. Fluids **22**, 2424 (1979).
- [128] J. E. Foster, A. E. Wendt, W. W. Wang, J. H. Booske, J. Vac. Sci. Technol. A **16**, no. 4, 2198, (1998).
- [129] J. E. Foster, *communication personnelle*.
- [130] I. Langmuir, H. M. Mott-Smith, Gen. Elec. Rev. **27**, 449, 583, 616, 726 et 810, (1924).
- [131] J.G. Laframboise, Rapport technique No. UTIAS-100, Institute of aero studies, University of Toronto (non publié), (1966).
- [132] M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, A. Kornblit, N. A. Ciampa, J. I. Colonell, J. T. C. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, no. 2, (1999).
- [133] J.E. Allen, R.L.F. Boyd, Proc. Phys. Soc. B **70**, 297, (1957).
- [134] Z. C. Lu, J. E. Foster, T. G. Snogross, J. H. Booske, A. E. Wendt, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, no. 3, 840, (1999).
- [135] M. J. Druyvesteyn, Z. Phys. **64**, 781, (1930).
- [136] K. M. Benhacene-Boudam, *Rapport interne*, Université de Montréal, (1999).
- [137] A. P. Paranjpe, J. P. McVittie, S. A. Self, J. Appl. Phys. **67**, 6718, (1990).
- [138] T. D. Mantei, T. E. Ryle, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 29, (1991).
- [139] H. S. Uhm, H. Y. Chang, J. H. Kim, S. K. Song, Phys. Plasmas **2**, 991, (1995).
- [140] L. St-Onge, J. Margot, M. Chaker, Plasma Sources Sci. Technol. **7**, 154, (1998).
- [141] J. Hopwood, F. Qian, J. Appl. Phys. **78**, 758, (1995)
- [142] K. C. Tran, *Rapport interne*, Université de Montréal, (1999).
- [143] S. Delprat, *communication personnelle*.
- [144] J. Joly, J. Phys. III France **5**, 1089, (1995).
- [145] R. A. Gottscho, T. A. Miller, Pure & Appl. Chem. **56**, no. 2, 189, (1984).
- [146] J. W. Coburn, M. Chen, J. Appl. Phys. **51**, 3134, (1980).
- [147] R. D'Agostino, F. Cramarossa, S. D. Benedictis, G. Ferraro, J. Appl. **52**, 1259, (1981).